



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0103020
(43) 공개일자 2024년07월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/18 (2006.01) C08F 2/22 (2006.01)
C08F 214/26 (2006.01) C08F 292/00 (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01)
C08K 7/24 (2006.01) C08K 7/26 (2006.01)
C08K 9/08 (2006.01) C08L 27/18 (2006.01)
C08L 51/10 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 5/18 (2021.05)
C08F 2/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7019387
(22) 출원일자(국제) 2022년11월10일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년06월11일
(86) 국제출원번호 PCT/KR2022/017655
(87) 국제공개번호 WO 2023/085808
국제공개일자 2023년05월19일
(30) 우선권주장
1020210155996 2021년11월12일 대한민국(KR)

(71) 출원인
엘지전자 주식회사
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대 학교)
(72) 발명자
이준석
서울시 서초구 양재대로 11길 19 LG전자 특허센터
유동주
서울시 서초구 양재대로 11길 19 LG전자 특허센터
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
박병창

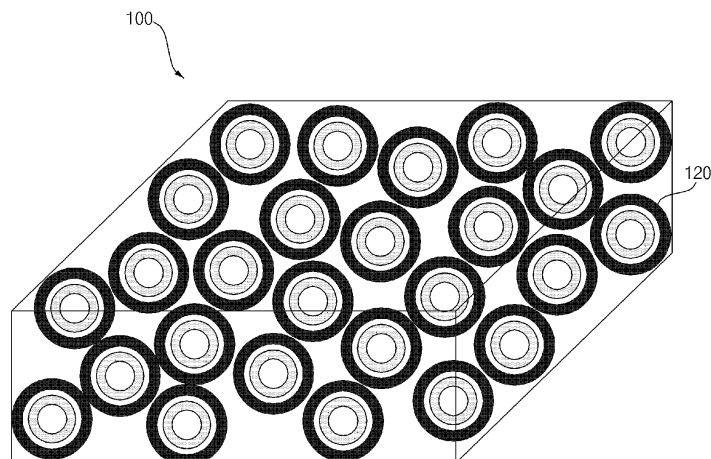
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 복합 필름 및 그의 제조 방법

(57) 요약

본 실시예는 무기 입자 상에 불소 고분자 피막이 형성된 복수의 복합 무기 입자가 소결되어 하나의 면 형상을 이루는 복합 필름을 제공한다. 따라서, 고주파 5G 영역에서 층간 절연체에 복합화되어 신호 손실을 줄일 수 있는 저유전 무기입자 복합 필름을 제공할 수 있다. 이와 같은 저유전 무기입자는 상기 무기입자만으로 구성되는 복합 필름을 통신 기관 소재의 층간 절연체로 사용함으로써 5G 스마트폰 기관 및 IF 케이블에 적용시 유전 특성을 향상시켜 전송 손실을 최소화할 수 있다. 또한, 향후 5G 통신이 활용될 자동차, 건축, IOT 제품으로 확대 적용이 가능하다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08F 214/26 (2013.01)

C08F 292/00 (2013.01)

C08J 3/12 (2021.05)

C08K 3/36 (2013.01)

C08K 7/24 (2013.01)

C08K 7/26 (2013.01)

C08K 9/08 (2013.01)

C08L 27/18 (2013.01)

C08L 51/10 (2013.01)

(72) 발명자

정재열

서울시 서초구 양재대로 11길 19 LG전자 특허센터

조성문

서울시 서초구 양재대로 11길 19 LG전자 특허센터

이진균

인천광역시 연수구 해돋이로84번길 30, 106동 102호

최승수

서울특별시 관악구 호암로 399, 302동 1301호

최민규

경기도 의왕시 갈미로 7, 104동 703호

명세서

청구범위

청구항 1

무기 입자 상에 불소 고분자 피막이 형성된 복수의 복합 무기 입자가 소결되어 하나의 면 형상을 이루는 복합 필름.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 무기 입자는 실리카(SiO_2) 입자인 복합 필름.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 실리카 입자는 중공 실리카 또는 메조포러스 실리카 입자인 복합 필름.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 실리카 입자에 의하여 상기 필름 내에 포함되는 공기의 부피비는 상기 전체 필름 대비 4.8 내지 20.6%인 복합 필름.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 실리카 입자의 기공의 적어도 일부에 상기 불소 고분자가 위치하는 복합 필름.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 불소 고분자는 폴리테트라 플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene; PTFE)인 복합 필름.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 복합 필름은 상기 복합 무기 입자만으로 이루어져 있는 복합 필름.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 복합 필름은 상기 불소 고분자를 더 포함하는 복합 필름.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 불소 고분자는 파우더 형태로 상기 복합 필름의 15w% 미만으로 포함되는 복합 필름.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 불소 고분자는 상기 복합 무기 입자의 코팅층을 형성하는 상기 불소 고분자와 동일한 물질인 복합 필름.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 불소 고분자는 상기 복합 무기 입자의 코팅층을 형성하는 상기 불소 고분자와 서로 상이한 물질인 복합 필름.

청구항 12

제11항에 있어서,

파우더 형태의 상기 불소 고분자는 퍼플루오로알콕시(PFA:perfluoroalkoxy) 수지인 복합 필름.

청구항 13

무기입자를 표면처리 하는 단계;

상기 무기입자를 용매에 분산시키는 단계;

상기 무기입자에 불소화 고분자 피막을 중합시켜 코팅층이 형성된 복합 무기 입자를 형성하는 단계; 및

상기 복합 무기 입자를 분쇄한 뒤, 분쇄된 상기 복합 무기 입자를 몰드 상에 투입하고 가압 소결하여 복합 필름을 제조하는 단계

를 포함하는 복합 필름의 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 무기입자를 표면처리 하는 단계는, 상기 무기입자의 표면을 반응성 실레인(reactive silane)으로 처리하는 것을 특징으로 하는 복합 필름의 제조 방법.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 무기입자를 표면처리 하는 단계는, 상기 무기 입자에 소수성을 부여하는 복합 필름의 제조 방법.

청구항 16

제13항에 있어서,

상기 불소 고분자는 폴리테트라 플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene; PTFE)인 복합 필름의 제조 방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 복합 무기 입자를 형성하는 단계는,

상기 표면 처리된 무기입자와 중합 개시제를 반응기에 투입하는 단계; 및

Tetrafluoroethylene(TFE) 단량체를 투입해 유화중합시키는 단계를 포함하는 복합 필름의 제조 방법.

청구항 18

제13항에 있어서,

상기 무기입자를 용매에 분산시키는 단계는 불소계 유화제를 투입하여 물에 분산시키는 복합 필름의 제조 방법.

청구항 19

제13항에 있어서,

상기 무기입자는 실리카(SiO₂) 입자인 복합 필름의 제조 방법

청구항 20

제19항에 있어서,

분쇄된 상기 복합 무기 입자와 함께 불소 고분자 파우더를 상기 몰드 상에 투입하고 함께 가압 소결하여 복합 필름을 제조하는 복합 필름의 제조 방법.

청구항 21

제20항에 있어서,

상기 복합 무기 입자는 상기 복합 필름의 전체 중량에 대하여 85wt% 이상을 충족하는 복합 필름의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 실시예는 고주파 회로를 위한 기판 분야에 적용 가능한 복합 필름으로서, 구체적으로 불소화 무기입자를 포함하는 복합 필름 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 통신 기술의 발전으로 인터넷 속도가 점점 빨라지며, 5G 환경에서는 기가헤르츠(GHz) 대역을 통한 고속 통신을 사용하게 된다. 5G 표준에 의하면 밀리미터 파장(mm Wavelength)을 가지며, 약 28 GHz 이상의 주파수에 해당한다.

[0003] 통신 모듈 상에서 안테나의 구성은 플렉서블 인쇄 회로 기판 (Flexible Printed Circuit Board; FPCB)을 활용하여 구현되며, FPCB의 재료로서 초내열성 고분자 재료인 폴리이미드가 사용되어 왔다.

[0004] 폴리이미드는 안테나 회로 형성 시에, 모노머 조성의 변경을 통해 유전특성을 지속적으로 향상 가능한 장점이 있다.

[0005] 그러나 폴리이미드를 통한 유전 특성 보완에 한계가 다다른 상황이며, 특히고주파 신호의 안테나의 경우 더 낮은 유전특성을 가지는 층간 절연 소재가 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 실시예는 고주파 5G 영역에서 층간 절연체에 복합화되어 신호 손실을 줄일 수 있는 복합 필름 및 그 제조 방법을 제공하고자 한다.

[0007] 또한, 고온에서도 열적으로 안정적이며, 유전율을 줄일 수 있는 무기 복합 필름 및 그 제조 방법을 제공하고자 한다.

[0008] 그리고, 상기 무기 복합체를 주 재료로 적용가능한 수지를 혼합하여 특성이 유사한 다양한 변형예를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 실시예는 무기 입자 상에 불소 고분자 피막이 형성된 복수의 복합 무기 입자가 소결되어 하나의 면 형상을 이루는 복합 필름을 제공한다.

[0010] 상기 무기 입자는 실리카(SiO₂) 입자일 수 있다.

[0011] 상기 실리카 입자는 중공 실리카 또는 메조포러스 실리카 입자일 수 있다.

[0012] 상기 실리카 입자에 의하여 상기 필름 내에 포함되는 공기의 부피비는 상기 전체 필름 대비 4.8 내지 20.6%일 수 있다.

[0013] 상기 실리카 입자의 기공의 적어도 일부에 상기 불소 고분자가 위치할 수 있다.

- [0014] 상기 불소 고분자는 폴리테트라 플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene; PTFE)일 수 있다.
- [0015] 상기 복합 필름은 상기 복합 무기 입자만으로 이루어질 수 있다.
- [0016] 상기 복합 필름은 상기 불소 고분자를 더 포함할 수 있다.
- [0017] 상기 불소 고분자는 파우더 형태로 상기 복합 필름의 15w% 미만일 수 있다.
- [0018] 상기 불소 고분자는 상기 복합 무기 입자의 코팅층을 형성하는 상기 불소 고분자와 동일한 물질일 수 있다.
- [0019] 상기 불소 고분자는 상기 복합 무기 입자의 코팅층을 형성하는 상기 불소 고분자와 서로 상이한 물질일 수 있다.
- [0020] 파우더 형태의 상기 불소 고분자는 퍼플루오로알콕시(PFA:perfluoroalkoxy) 수지일 수 있다.
- [0021] 한편, 실시예는 무기입자를 표면처리 하는 단계; 상기 무기입자를 용매에 분산시키는 단계; 상기 무기입자에 불소화 고분자 피막을 중합시켜 코팅층이 형성된 복합 무기 입자를 형성하는 단계; 및 상기 복합 무기 입자를 분쇄한 뒤, 분쇄된 상기 복합 무기 입자를 몰드 상에 투입하고 가압 소결하여 복합 필름을 제조하는 단계를 포함하는 복합 필름의 제조 방법을 제공한다.
- [0022] 상기 무기입자를 표면처리 하는 단계는, 상기 무기입자의 표면을 반응성 실레인(reactive silane)으로 처리할 수 있다.
- [0023] 상기 무기입자를 표면처리 하는 단계는, 상기 무기 입자에 소수성을 부여할 수 있다.
- [0024] 상기 불소 고분자는 폴리테트라 플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene; PTFE)일 수 있다.
- [0025] 상기 복합 무기 입자를 형성하는 단계는, 상기 표면 처리된 무기입자와 중합 개시제를 반응기에 투입하는 단계; 및 Tetrafluoroethylene(TFE) 단량체를 투입해 유화중합시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0026] 상기 무기입자를 용매에 분산시키는 단계는 불소계 유화제를 투입하여 물에 분산시킬 수 있다.
- [0027] 상기 무기입자는 실리카(SiO₂) 입자일 수 있다.
- [0028] 분쇄된 상기 복합 무기 입자와 함께 불소 고분자 파우더를 상기 몰드 상에 투입하고 함께 가압 소결하여 복합 필름을 제조할 수 있다.
- [0029] 상기 복합 무기 입자는 상기 복합 필름의 전체 중량에 대하여 85w% 이상을 충족할 수 있다.

발명의 효과

- [0030] 상기 해결 수단을 통하여, 고주파 5G 영역에서 층간 절연체에 복합화되어 신호 손실을 줄일 수 있는 저유전 무기입자 복합 필름을 제공할 수 있다.
- [0031] 이와 같은 저유전 무기입자는 상기 무기입자만으로 구성되는 복합 필름을 통신 기판 소재의 층간 절연체로 사용함으로써 5G 스마트폰 기판 및 IF 케이블에 적용시 유전 특성을 향상시켜 전송 손실을 최소화할 수 있다. 또한, 향후 5G 통신이 활용될 자동차, 건축, IOT 제품으로 확대 적용이 가능하다.
- [0032] 또한, 무기입자 표면에 불소계 모노머의 중합과정을 통해 불소화 고분자를 무기입자에 화학적으로 결합시켜 고온에서도 열적으로 안정적이며, 유전율 및 흡습성이 감소한 유/복합 무기 입자를 제공할 수 있다.
- [0033] 또한, 불소화 고분자 피막은 친수성 무기입자에 소수성을 부여하여 흡습성을 낮추고, 불소화 고분자 고유의 낮은 유전특성이 적용되어 피막이 형성된 무기입자 또한 낮은 유전상수를 가질 수 있다.
- [0034] 나아가, 또 다른 실시예에 따르면, 여기에서 언급하지 않은 추가적인 기술적 효과들도 있다.

도면의 간단한 설명

- [0035] 도 1은 본 명세서의 일 실시예에 따른 복합 필름을 나타내는 개념도이다.
- 도 2는 본 명세서의 일 실시예에 따른 복합 필름의 실리카 입자의 일례를 나타내는 개략도이다.
- 도 3은 본 명세서의 일 실시예에 따른 복합 필름의 실리카 입자의 다른 예를 나타내는 개략도이다.
- 도 4는 본 명세서의 일 실시예에 따른 복합 필름의 제조 과정을 나타내는 순서도이다.

도 5는 본 명세서의 일 실시예에 따른 복합 무기입자의 제조 과정을 도식화하여 나타내는 도식도이다.

도 6은 본 명세서의 일 실시예에 따른 복합 무기입자의 사진이다.

도 7은 본 명세서의 일 실시예에 따른 복합 무기입자의 입도 분석을 수행한 것이다.

도 8 및 도 9는 본 명세서의 일 실시예에 따른 복합 무기 입자의 특성을 나타내는 그래프이다.

도 10은 본 명세서의 일 실시예에 따른 복합 필름을 제조하는 과정을 도식화한 도식도이다.

도 11은 도 10의 과정을 통해 제조된 복합 필름의 상면을 촬영한 사진이다.

도 12는 도 11의 복합 필름의 단면을 촬영한 사진이다.

도 13은 도 11의 복합 필름의 다른 실시예에 대한 도식도이다.

도 14는 도 13의 복합 필름의 상면과 비교예의 상면을 촬영한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 이하에서 언급되는 구성요소 앞에 '제1, 제2' 등의 표현이 붙는 용어 사용은, 지칭하는 구성요소의 혼동을 피하기 위한 것일 뿐, 구성요소 들 사이의 순서, 중요도 또는 주종관계 등과는 무관하다. 예를 들면, 제1 구성요소 없이 제2 구성요소만을 포함하는 실시예도 구현 가능하다.
- [0037] 나아가, 설명의 편의를 위해 각각의 도면에 대해 설명하고 있으나, 당업자가 적어도 2개 이상의 도면을 결합하여 다른 실시예를 구현하는 것도 본 명세서의 권리범위에 속한다.
- [0038] 또한, 층, 영역 또는 기관과 같은 요소가 다른 구성요소 "상(on)"에 존재하는 것으로 언급될 때, 이것은 직접적으로 다른 요소 상에 존재하거나 또는 그 사이에 중간 요소가 존재할 수도 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다.
- [0039] 도 1은 본 명세서의 일 실시예에 따른 복합 필름을 나타내는 개념도이다.
- [0040] 도 1을 참조하면, 복합 필름(100)은 무기 입자 상에 불소화 고분자(또는 불소화 고분자) 피막이 형성된 복수의 복합 무기 입자(120)를 다수 포함하여, 이웃한 복수의 복합 무기 입자(120) 사이에 공극이 형성되는 구조로 구성될 수 있다.
- [0041] 이러한 무기 입자(120)는 실리카 입자(SiO_2 ; 122 또는 125)일 수 있다. 일 예로, 실리카 입자는 중공 실리카 또는 메조포러스 실리카 입자일 수 있다.
- [0042] 도 2는 본 명세서의 일 실시예에 따른 복합 필름의 실리카 입자의 일례를 나타내는 개략도이고, 도 3은 본 명세서의 일 실시예에 따른 복합 필름의 실리카 입자의 다른 예를 나타내는 개략도이다.
- [0043] 먼저, 도 2를 참조하면, 무기 입자(120)의 무기입자로서 중공 실리카(122)가 이용된 예를 나타내고 있다. 도 2는 구형 입자의 일부분을 도식적으로 나타내고 있다. 중공 실리카(122)는 구형 입자의 내부에 중공(123)이 위치하는 실리카 입자이다. 중공(123)에는 공기가 채워져 있다.
- [0044] 이러한 중공 실리카(122)의 외측에는 불소화 고분자 피막(121)이 형성될 수 있다. 이러한 불소화 고분자 피막(121)은 중공 실리카(122) 입자의 외측을 전체적으로 코팅한 상태를 이룰 수 있다.
- [0045] 도 2와 같이 중공 실리카(122)는 구형의 내부 공간인 중공(123)에 공기가 채워져 있고, 이 중공(123)의 외측에는 실질적으로 균일한 두께의 실리카(SiO_2) 셸이 위치할 수 있다. 이러한 실리카 셸의 외측에는 불소화 고분자 피막(121)이 실질적으로 균일한 두께를 이루어 위치할 수 있다.
- [0046] 또는, 도 3과 같이 무기 입자(120)는 메조 포러스 실리카(125)일 수 있다. 도 2와 마찬가지로, 도 3은 구형 입자의 일부분을 도식적으로 나타내고 있다. 메조 포러스 실리카(125)는 구형 입자의 내부에 기공(126)이 서로 연결되어 위치하는 형태의 실리카 입자이다.
- [0047] 자연 상태의 메조 포러스 실리카(125)의 기공(126)에는 공기가 채워져 있을 수 있으나, 본 명세서의 일 실시예에 따라 무기 입자(120)로 이용된 메조 포러스 실리카(125)의 기공(126)에는 불소화 고분자 피막(124)에 연결된 불소화 고분자가 위치할 수 있다.
- [0048] 즉, 메조 포러스 실리카(125)의 기공(126)에는 불소화 고분자 피막(124)의 형성 과정에서 불소화 고분자가 적어도 일부분에 채워져 있을 수 있다. 도 3에서는 메조 포러스 실리카(125)의 기공(126)의 전체에 불소화 고분자가

채워진 상태를 도시하고 있다.

- [0049] 일 예로, 불소화 고분자 및 불소화 고분자 피막(121, 124)는 폴리테트라 플루오로에틸렌 (Polytetrafluoroethylene; PTFE)일 수 있다.
- [0050] 일 예로, 복합 필름(100)은 복수의 무기 입자(120)가 알갱이 또는 분말의 형태로 서로 균혀져 하나의 모체를 형성할 수 있다.
- [0051] 이러한 불소화 고분자 피막(121)은 복합 필름(100)의 유전률 및 흡습성 중 적어도 어느 하나를 감소시키기 위한 것이다.
- [0052] 위와 같이 무기 입자로서 실리카 입자(122)가 사용된 경우, 실리카 입자(122)에 의하여 복합 필름(100) 내에 포함되는 공기의 부피비는 전체 필름(100) 대비 4.8 내지 20.6%일 수 있다.
- [0053] 일 예로 무기 입자(120)의 크기는 100 내지 1000 nm일 수 있다. 여기서 무기 입자(120)의 크기는 무기 입자(120)의 직경을 의미할 수 있다.
- [0054] 무기 입자(120)의 크기가 100 nm보다 작을 경우에는 불소화 고분자의 코팅 후 입자 응집 현상이 커져 두께 불균형이 발생할 수 있다.
- [0055] 또한, 무기 입자(120)의 크기가 1000 nm보다 클 경우에는 복합 필름(100)을 일반적으로 많이 사용되는 인쇄 회로 기판 소재용 복합 필름의 두께(일례로, 25 μm 또는 50 μm)로 제조 시 박막의 표면상태가 불균일하게 형성될 수 있다.
- [0056] 한편, 불소화 고분자 피막(121, 124)의 두께는 10 내지 60 nm일 수 있다.
- [0057] 복합 필름(100)의 제조 시 사용되는 계면활성제, 개시제, 불소 단량체의 함량에 따라 불소화 고분자 피막(121, 124)의 코팅 두께는 달라질 수 있다.
- [0058] 이때, 불소화 고분자 피막(121, 124)의 코팅 두께가 10 nm보다 작을 경우, 실리카의 흡습율을 저감시키는 효과가 현저히 감소할 수 있다. 또한, 불소화 고분자 피막(121, 124)의 코팅 두께가 60 nm보다 클 경우, 과도한 중합반응으로 인해 불소끼리만 중합되어 생성되는 호모폴리머의 양이 증가할 수 있다. 아울러 무기 입자(120)의 응집이 발생하는 정도가 커질 수 있다.
- [0059] 한편, 불소화 고분자 피막(121, 124)의 함량은 무기 입자(120) 전체의 10 내지 30 중량비(wt. %)에 해당할 수 있다. 통신 기술의 발전으로 인터넷 접속 속도가 점점 빨라지면서 5G 표준에 의하면 밀리미터 파장(mm Wavelength)을 가지며, 이는 대략 28 GHz 이상의 주파수에 해당한다.
- [0060] 지금까지 FPCB의 재료로서 초내열성 고분자 재료인 폴리이미드가 사용되어 왔으나, 폴리이미드는 유전 손실이 커 전송 손실이 커진다는 문제가 있다.
- [0061] 따라서, 본 실시예에 의하면, 고주파 5G 영역에서 층간 절연체에 복합화되어 신호 손실을 줄일 수 있는 저유전 고분자-무기물 복합 무기 입자(120)를 활용한 분복합 필름(100)을 제공할 수 있다.
- [0062] 이와 같은 복합 무기 입자(120)는 폴리이미드를 내에 분산되는 필러로서 적용되지 않고, 단독으로 사용하거나 주 재료로 사용하여, 폴리이미드의 적용을 배제함으로써 유전특성을 향상시켜 전송 손실을 최소화할 수 있다. 또한, 향후 5G 통신이 활용될 자동차, 건축, IOT 제품으로 확대 적용이 가능할 것으로 기대될 수 있다.
- [0063] 이상과 같이, 본 실시예에 의하면, 무기입자 표면에 불소계 모노머의 중합과정을 통해 불소화 고분자를 무기 입자에 화학적으로 결합시켜 고온에서도 열적으로 안정적이며, 유전율 및 흡습성이 감소한 유/무기 복합 무기 입자(120)를 제공할 수 있다.
- [0064] 또한, 이러한 복합 무기 입자(120)를 단독으로 적용하거나, 주 재료로 적용함으로써, 이러한 특성을 가지는 복합 필름(100)을 제조할 수 있다.
- [0065] 도 4는 본 명세서의 일 실시예에 따른 복합 필름의 제조 과정을 나타내는 순서도이다. 또한, 도 5는 본 명세서의 일 실시예에 따른 무기 입자의 제조 과정을 도식화하여 나타내는 도식도이다.
- [0066] 이하, 도 4 및 도 5를 참조하여, 본 명세서의 일 실시예에 따른 복합 필름의 제조 과정을 자세히 설명한다.
- [0067] 이러한 제조 과정에 의하면, 무기입자(일례로, 실리카 입자) 표면에 불소계 모노머의 중합과정을 통해 불소화 고분자를 무기입자에 화학적으로 결합시켜 무기 입자(120)를 제조하고, 이 무기 입자(120)를 폴리아미산 용액과

혼합하여 복합 폴리이미드 박막을 제조할 수 있다.

- [0068] 이하, 무기입자는 실리카 입자인 경우를 예로 들어 설명한다. 즉, 이하의 설명에서 무기입자는 실리카 입자를 의미할 수 있다. 그러나 본 명세서는 여기에 제한되지 않음은 물론이다.
- [0069] 일반적으로 중공 실리카 또는 다공성 무기입자는 친수성을 가지므로, 저유전 율을 활용한 기관 재료로 사용할 경우 흡습성이 커지는 단점을 가질 수 있다. 본 실시예에 의하면, 이러한 단점을 극복하기 위해 중공 실리카 또는 다공성 무기입자의 표면에 불소화 고분자 피막을 형성할 수 있다.
- [0070] 이와 같은 불소화 고분자 피막이 형성된 무기입자를 소결(sintering)하여 필름을 형성하는 과정에서 400 °C에 이르는 높은 온도에서의 열처리 과정(imidization 공정)이 필요할 수 있다. 이때 불소화 고분자 피막은 높은 열적 안정성을 기반으로 무기입자 표면에 결합되어 위에서 설명한 바와 같은 언급한 낮은 유전상수 및 낮은 흡습성을 유지할 수 있다.
- [0071] 도 4 및 도 5를 참조하여 본 명세서의 일 실시예에 의한 복합 필름의 구체적인 제조 과정을 설명하면 다음과 같다.
- [0072] 먼저, 무기 입자(120)로서 사용될 무기입자를 표면처리 하는 단계(S10)가 수행될 수 있다. 이러한 무기입자의 예로서 실리카 입자(122)를 이용할 수 있다.
- [0073] 도 5를 참조하면, 표면처리가 이루어지기 전의 실리카 입자(SiO_2)에는 하이드록시기(hydroxy group, 또는 히드록시기)가 부여된 상태일 수 있다.
- [0074] 하이드록시기는 작용기끼리 수소결합이 가능한 것이 큰 특징인데, 수소결합에 의하여 물과 친화성을 띠게 될 수 있다.
- [0075] 실시예에 의하면, 이러한 무기입자를 표면처리 하는 단계(S10)는, 무기입자의 표면을 반응성 실란(reactive silane)으로 처리하는 단계를 포함할 수 있다. 무기입자를 표면처리 하는 단계(S10)는, 무기입자(122)에 소수성을 부여할 수 있다.
- [0076] 무기입자(122)를 표면처리 하는 단계(S10)는, 기공을 가지는 실리카 또는 무기입자 표면을 비닐 (vinyl)기 또는 메타크릴레이트(methacrylate)기 가지는 반응성 실란(reactive silane)으로 처리할 수 있다 (비닐 및 메타크릴레이트 실란 처리).
- [0077] 즉, 기공을 가지는 실리카 또는 무기입자를 methanol, tetrahydrofuran, ethanol, dichloromethane 등 유기용제에 투입한 후, Vinyl silane(vinyl triethoxysilane, 3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate 등)을 투입하여 표면에 실란(silane) 처리를 행할 수 있다.
- [0078] 이로 인하여 불소화 고분자(일례로, PTFE)의 유화중합 시 실리카 입자와 TFE 단량체 사이의 상용성을 확보할 수 있고, 더불어 실리카 입자의 표면에 anchoring site를 구축할 수 있다.
- [0079] 불소화 고분자는 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene; PTFE)일 수 있다.
- [0080] 다음, 표면처리된 무기입자를 용매에 분산시킨다(S20).
- [0081] 여기서 용매는 물일 수 있다. 즉, 표면처리된 무기입자를 용매에 분산시키는 과정은 수분산 과정일 수 있다.
- [0082] 이러한 무기입자를 용매에 분산시키는 단계(S20)는 불소계 유화제를 투입하여 무기입자를 물에 분산시킬 수 있다.
- [0083] 구체적으로, 비닐 실란(Vinyl ilane) 처리된 실리카 입자(일례로 중공 실리카)를 PTFE의 유화중합에 사용되는 소량의 불소계 유화제에 투입하여 물에 분산시킬 수 있다. 즉, 중공 실리카 및 불소계 유화제를 탈이온수(Di-water)에 투입하고 소니케이터를 이용하여 실리카 입자를 수분산시킬 수 있다.
- [0084] 여기서, 불소계 유화제는 PFOA(Perfluorooctanoic acid), Perfluoro-3,6,9-trioxadecanoic acid, Perfluoro(2,5-dimethyl-3,6-dioxanonoic acid 등을 이용할 수 있다. 이때, 암모니아 수용액을 첨가하여 Ph 7로 조정 가능하다.
- [0085] 이후, 무기입자에 불소화 고분자 피막을 중합시켜 복합 무기 입자(120)를 형성할 수 있다(S30).
- [0086] 예시적인 실시예에 의하면, 복합 무기 입자(120)를 형성하는 단계(S30)는, 표면 처리된 무기입자(122)와 중합개시제를 반응기에 투입하는 단계 및 Tetrafluoroethylene (TFE) 단량체를 투입해 유화 중합시키는 단계를 포함

할 수 있다.

[0087] 비닐 실란(Vinylsilane) 처리된 무기입자와, 중합 개시제(Ammonium persulfate; APS)를 고압 반응기에 투입하고 일정 온도(예로, 80℃)로 승온시킨다.

[0088] 이후, 가스제거 과정(Degassing)을 진행한 후 기체 상의 tetrafluoroethylene(TFE) 단량체를 투입하여 유화중합을 진행하도록 교반한다.

[0089] 유화중합 결과물에서 불소화 고분자 피막(121)이 형성된 실리카 입자(122)는 스스로 상 분리되어 회수가 가능할 수 있으며, 압력이 0.76bar만큼 감소하면 교반을 멈추고 온도를 상온으로 낮추게 된다.

[0090] 이때, 복합 무기 입자(120)를 여과 공정을 통해 회수하고 정제수로 충분히 세척하여 낮은 압력 및 100℃에서 24 시간 동안 건조를 진행한 후 회수한다.

[0091] 이와 같은 과정을 통하여 불소화 고분자 피막(121)이 형성된 복합 무기 입자(120)를 제조할 수 있다.

[0092] 다음, 이와 같이 유화중합을 통하여 제조된 불소화 고분자 피막(121)이 형성된 복합 무기 입자(120)를 이용하여 복합 필름을 제조할 수 있다(S40).

[0093] 이하, 구체적인 실시예를 각 단계별로 자세히 설명한다.

[0094] <실시예 1>

[0095] **표면 처리된 중공 실리카 제조**

[0096] 유기용제에 분산된 기공을 가지는 메조포러스 실리카 또는 중공 실리카 분산액을 용기(플라스크)에 투입하고, 에탄올(ethanol)과 정제수를 함께 투입하여 균일한 분산상을 얻기 위해 1시간 동안 교반 및 20분 동안 초음파 분산(ultrasonication)을 진행하였다. 이때, 중공 실리카 분산액 내의 중공 실리카는 20wt/vol%를 충족하며, 상기 중공 실리카 분산액과 에탄올과 정제수의 부피비는 6:2:2를 충족할 수 있다.

[0097] 이후, 상기 혼합 분산액에 혼합 분산액에 암모니아 수용액과 3-(trimethoxy silyl) propyl methacrylate을 첨가하여 상온에서 24 시간 동안 교반한다. 이때, 부피 기준, 혼합 분산액과 암모니아 수용액과 실란 화합물은 10 : 1 : 1을 충족한다.

[0098] 암모니아 수용액이 포함된 혼합 분산액을 감압 증류로 용제를 제거하고, 남은 중공 실리카 잔유물을 정제수에 재분산한 후 여과 과정을 거쳐 회수한 후, 여과된 입자는 헥산(hexane)으로 추가 세척할 수 있다.

[0099] 이후 회수된 중공 실리카는 감압조건, 100℃에서 24 시간 동안 건조하여 표면 처리를 완료한다.

[0100] **유화중합 전 표면 처리된 중공 실리카 수분산 용액 제조**

[0101] 용기(비커)에 증류수와 불소계 유화제를 투입한 후, 암모니아 수용액을 적량 첨가하여 pH 7로 조정한다. 일 예로, 증류수 500 mL에 perfluoro(2,5-dimethyl-3,6-dioxanonanoic acid 1 g을 투입하고 암모니아 수용액을 적량 첨가하여 pH 7로 조정가능하다. 이때, 상기 제조된 불소화 수용액 내에 상기 표면처리된 중공 실리카 10g을 투입하고, 균질기(Homogenizer)를 이용하여 침전되어 가라앉은 입자가 없을 때까지 분산시켜 수분산 용액을 제조하였다.

[0102] **불소화 고분자 피막이 형성된 중공 실리카 제조**

[0103] 앞서 제조된 기공을 가지는 실리카 또는 중공실리카 입자 분산액과 개시제인 ammonium persulfate를 0.48g 추가하여 고압반응기에 투입한 후 200 rpm으로 교반하였다.

[0104] 잔존 산소를 제거하기 위해 N₂ bubbling 과정을 20 분 동안 진행하여 반응기 내부를 질소 조건으로 치환하고, 진공 펌프를 이용하여 감압 상태를 형성하였다.

[0105] 또한, 추가적인 degassing을 위해 N₂, TFE(tetrafluoroethylene) 가스 조건으로 반응기를 치환하고 감압 상태로 만들어주는 과정을 진행하였다.

[0106] 반응기 온도를 80℃, 교반 속도를 500 rpm으로 올린 후 기체상의 TFE(tetrafluoroethylene) 단량체를 투입하고, 교반하여 반응을 시작하였다.

[0107] 이후, 반응기 내의 TFE(tetrafluoroethylene) 단량체의 압력이 1.52 bar로 떨어질 때까지 중합을 진행하고, TFE 가스를 배기시킴으로써 반응을 종결하였다.

- [0108] 중합체가 침전된 용액을 상온까지 냉각시킨 후 복합 무기 입자를 여과하여 회수하여 정제수로 충분히 세척한 뒤, 낮은 압력 및 100 °C에서 24 시간 건조하여 불소화 고분자가 코팅된 기공을 가지는 실리카 또는 중공 실리카를 수득하였다.
- [0109] 본 실시예의 제조 방법에 의하면, 기공을 가지는 실리카 또는 무기입자 표면에 불소화 고분자 피막이 코팅된 복합 무기 입자(120)가 형성될 수 있다.
- [0110] 즉, 친수성을 가지는 실리카 또는 무기입자 표면에서 불소화 고분자 중합과정을 통해 피막을 형성할 수 있다.
- [0111] 불소화 고분자 피막은 친수성 무기입자에 소수성을 부여하여 흡습성을 낮추고, 불소화 고분자 고유의 낮은 유전 특성이 적용되어 피막이 형성된 복합 무기 입자(120)도 낮은 유전 상수를 가질 수 있다.
- [0112] 도 6 내지 도 9를 참고하면 본 실시예에 따른 복합 무기 입자(120)의 특성을 확인 가능하다.
- [0113] 도 6은 본 명세서의 일 실시예에 따른 복합 무기입자의 사진이고, 도 7은 본 명세서의 일 실시예에 따른 복합 무기 입자의 입도 분석을 수행한 것이며, 도 8 및 도 9는 일 실시예에 따른 복합 무기 입자의 특성을 나타내는 그래프이다.
- [0114] 도 6은 불소화 고분자 피막이 없는 중공 실리카와 불소화 고분자 피막이 형성된 본 실시예의 복합 무기 입자의 SEM 사진 및 TEM 사진을 비교한 것이고, 도 7은 불소화 고분자 피막이 없는 중공 실리카와 불소화 고분자 피막이 형성된 본 실시예의 복합 무기 입자의 입도 분석을 통해 피막 형성됨을 확인한 것이다.
- [0115] 도 6을 참고하면, SEM 사진과 TEM 사진을 통해 중합 전 중공 실리카와 제조된 PTFE-중공 실리카 복합 무기 입자를 관찰하면, PTFE 고분자가 중합 과정을 통해 실리카 무기 입자 표면에 부착되어 있는 것이 확인가능하다.
- [0116] 또한, 도 7과 같이, 중공 실리카 및 PTFE-중공 실리카 복합입자를 에탄올에 분산시켜 dynamic light scattering (DLS) 기법을 이용한 입도 분석을 진행한 결과를 검토하면, 중합 전 중공 실리카의 입자 크기(a)가 약 424 nm에서 불소화 고분자인 PTFE 중합 후 복합 무기 입자의 입자 크기(b)가 약 496 nm로 증가하는 것을 볼 수 있다.
- [0117] 도 8 및 도 9를 참고하면, 도 8은 불소화 고분자 코팅되지 않은 중공 실리카와 본 실시예의 PTFE-중공 실리카에 대하여, 중공 실리카와 PTFE-중공 실리카를 KBr과 함께 펠릿 형태로 제작하여 FT-IR을 통해 구조 분석을 진행한 것이다.
- [0118] 도 8을 참고하면, 불소화 고분자와의 중합 전인 중공 실리카(a)에 대하여는 470, 810, 1100 cm⁻¹에서 Si-O-Si, Si-O peak만 나타나는 반면 PTFE-중공 실리카(b)는 639, 1155, 1213 cm⁻¹에서 -CF₂, -CF₃ peak가 검출되어 PTFE가 코팅되어 있음을 확인할 수 있다.
- [0119] 또한, 도 9는 불소화 고분자 코팅되지 않은 중공 실리카와 본 실시예의 PTFE-중공 실리카에 대하여, 불소화 고분자 코팅되지 않은 중공 실리카와 본 실시예의 PTFE-중공 실리카를 파우더(powder) 형태로 제작하여, XPS 측정을 통해 조성 원소 분석을 진행한 것이다.
- [0120] 도 9를 참고하면, 중합 전의 중공 실리카(a)에는 C1s, O1s, Si2p peak만 보이는 반면 회수된 PTFE-중공 실리카 복합 입자(b)는 F1s가 추가적으로 검출되는 것을 확인할 수 있다. 따라서, 회수된 PTFE-중공 실리카 복합 입자(b)는 PTFE이 피막되어 있는 것으로 판단 가능하다.
- [0121] 이와 같이, 불소화 고분자가 코팅되어 있는 복합 무기 입자(120)를 도 4와 같이 가공하여 복합 필름(100)으로 제조가능하다.
- [0122] 이하에서는 도 10 내지 도 12를 참고하여 도 4의 복합 필름(100)을 설명한다.
- [0123] 도 10은 본 명세서의 일 실시예에 따른 복합 필름을 제조하는 과정을 도식화한 도식도이고, 도 11은 도 10의 과정을 통해 제조된 복합 필름의 상면을 촬영한 사진이며, 도 12는 도 11의 복합 필름의 단면을 촬영한 사진이다.
- [0124] 도 10을 참고하면, 앞서 <실시예 1>에서 제조된 PTFE-중공 실리카 복합 무기 입자(120)를 막자 사발 또는 볼 밀링(ball milling) 기기에 투입하고 곱게 분쇄한다, 이와 같이 분쇄된 PTFE-중공 실리카 복합 입자 파우더를 기판 몰드(200)에 투입하고, 유압 프레스를 통해 기관 형태로 제작할 수 있다.
- [0125] 몰드(200)를 통해 제작된 기관은 열 로(heating furnace) 내에서 360°C 에서 4시간 동안 소결(sintering) 공정을 거쳐 복합 필름(100)으로 제조 가능하다.
- [0126] 이와 같은 고압 고온 프레스 및 소결 공정을 통해 다른 수지의 유입 없이 상기 PTFE-중공 실리카 복합 무기 입

자(120)만으로 이루어진 복합 필름(100)이 제조 가능하다.

[0127] 이와 같은 복합 필름(100)은 도 11과 같이, 유백색의 색을 띠며 무기 입자(122) 표면에 형성된 불소화 고분자 피막(121)이 높은 열적 안정성을 가지고 있어 높은 열처리 온도에서도 안정적으로 입자 표면의 결합상태 유지하여 특성의 손실이 발생하지 않는다.

[0128] 또한, 도 12의 단면 TEM 사진을 참고하면, Microtoming을 통하여 기관을 절단하고 단면을 cross section TEM을 통해 관찰한 결과 다양한 배열의 TEM 사진에서 중공 구조 및 복합 무기 입자 사이의 공극이 관찰 가능하다.

[0129] 따라서, 고온의 소결 공정에서도 불소화 고분자 피막(121)이 분리되지 않고 결합 상태를 유지하는 것으로 보인다.

[0130] 이와 같은 복합 필름(100)은 다른 수지의 유입 없이 상기 불소화 고분자 피막된 복합 무기 입자(120)끼리의 압착 및 소결에 의해 필름으로 제조 가능하다.

[0131] 이와 같이 형성된 복합 필름(100)은 종래 많이 적용되는 산화 실리콘보다 더 낮은 유전 특성을 가질 수 있다.

표 1

	1Gz	3.1Gz	5.2Gz	7.3Gz	9.4Gz
비교예 1-SiO ₂	4.43	4.43	4.43	4.43	4.42
비교예 2-PTFE	2.03	2.03	2.03	2.03	2.03
실시예 1	1.82	1.81	1.81	1.81	1.81
실시예 2	1.84	1.80	1.78	1.77	1.76

[0133] 표 1은 다양한 주파수에서의 유전 상수를 Microwave Dielectrometer (제조사 : AET Japan)를 이용하여 측정한 것이다.

[0134] 비교예 1은 전자기기의 회로 기관 또는 반도체 소자 등에 유전층 또는 절연층으로 많이 사용되는 산화 실리콘에 대한 다양한 주파수에서의 유전 상수를 측정한 것이다.

[0135] 비교예 2는 본 실시예에서 코팅층으로 적용되는 불소화 고분자 수지인 PTFE 만으로 구성된 수지층으로서, 이 또한 절연층으로 적용 가능하여 이에 대한 유전 상수를 측정한 것이다.

[0136] 실시예 1은 본 발명의 <실시예 1>에 의해 제조된 복합 필름에 대하여 다양한 주파수에서의 유전 상수를 측정한 것이다.

[0137] 실시예 2는 본 발명의 <실시예 1>에서 표면 처리 공정(S10)을 생략하고 수분산부터 진행한 PTFE-중공 실리카 복합 입자(120)를 도 4의 이후 공정과 같이 복합 필름(100')을 형성한 것이다.

[0138] 실시예 1과 실시예 2에서의 복합 필름(100)에서 실리카인 비교예 1보다 매우 낮은 유전 상수를 갖는 것을 확인할 수 있다. 또한 PTFE 수지만으로 구현되는 필름에 비하여 내부 중공이 형성됨으로써 더 낮은 유전 상수를 확보할 수 있다.

[0139] 이와 같은 유전 상수는 주파수가 높아짐에도 불구하고 유의미한 상승을 보이지 않고, 소정 범위 내의 변화를 보임으로써 더 높은 주파수에 기반하는 무선 통신 시스템 하의 안테나 등과 같은 회로기관의 유전층에 적용하더라도 낮은 유전율을 보장할 수 있다.

[0140] 한편, 본 실시예에서는 도 13 및 도 14와 같은 실시예의 변형이 가능하다.

[0141] 도 13은 도 11의 복합 필름의 다른 실시예에 대한 도식도이고, 도 14는 도 13의 복합 필름의 상면을 촬영한 사진이다.

[0142] 도 13을 참고하면, 본 발명의 변형예로서, 도 4에서의 PTFE-중공 실리카 복합 무기 입자(120)가 형성된 후, 이를 불소화 수지와 함께 몰드에서 기관 형태로 제작한다.

[0143] 변형예 1

[0144] 구체적으로, PTFE-중공 실리카인 복합 무기 입자(120) 0.45 g과 PTFE 파우더 0.05 g을 함께 막자 사발 또는 볼 밀링(Ball milling) 기기에 투입하여 곱게 분쇄한다.

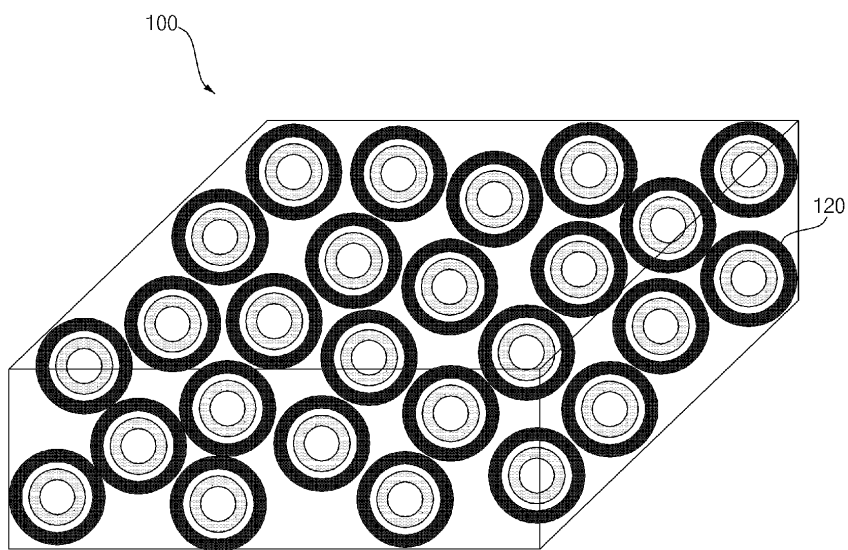
- [0145] 곱게 분쇄된 PTFE-중공 실리카와 PTFE 파우더를 몰드(200)에 투입하고, 유압프레스를 통해 압착하여 복합 기판 형태로 제작한다.
- [0146] 이와 같이 제작된 복합 기판을 열 로(heating furnace)에 넣어 360 ℃에서 4 시간 동안 소결 (Sintering) 공정을 진행하여 균질으로써 변형예 1의 복합 필름(100A)이 형성된다.
- [0147] 이때, 적용되는 불소화 수지는 복합 무기 입자(120)의 코팅층으로 적용되는 PTFE일 수 있으나, 이와 달리 PFA(perfluoroalkoxy) 수지를 적용하여 복합 필름(100B)을 제조할 수 있다.
- [0148] 이때, PFA 수지가 적용될 때에도 PTFE 수지와 같이 전체에 대하여 10% 정도의 중량%를 차지하도록 적용가능하다.
- [0149] 따라서, 복합 필름(100A, 100B)의 대부분의 구성 요소는 불소화 고분자 코팅된 복합 무기입자로 구성되며, 10w% 내외만이 불소화 고분자 파우더로 구성될 수 있다.
- [0150] 이와 같이 포함되는 추가적인 불소화 고분자 파우더는 소결 시에 각 복합 무기 입자(120) 사이의 공극을 메꿈으로써 불소화 고분자 고유 특성인 내열성 및 낮은 열팽창계수를 유지할 수 있다.
- [0151] 도 14를 참고하면, 도 14a는 비교예 1과 같이 PTFE-중공 실리카 복합 입자 0.45 g과 PTFE 파우더 0.05 g을 혼합하여 제조한 복합 필름(100A)을 촬영한 것이고, 도 14b는 표 1의 비교예 2에 기재되어 있는 PTFE 수지만으로 제조한 복합 필름을 촬영한 것이다.
- [0152] 도 14a와 도 14b를 함께 비교할 때, PTFE 수지만으로 제조한 복합 필름이 더 진한 색을 띄게 되며 PTFE 수지 사이에 복합 무기 입자(120)가 고르게 분산되어 있는 것을 알 수 있다.
- [0153] 이와 같이 변형예에서는 전체 중량의 10%정도의 불소화 고분자 파우더를 혼합하여 복합 필름을 형성할 수 있음을 제시하였으며, 이와 같은 수치는 복합 무기 입자 사이의 공극을 메우면서 복합 무기 입자(120)의 특성에 의한 낮은 유전율을 유지하면서도 불소화 고분자의 특성인 낮은 열팽창계수를 유지할 수 있는 범위에 준한다.
- [0154] 따라서, 불소화 고분자 파우더가 15w%를 초과하지 않는 범위를 충족한다.
- [0155] 따라서, 본 실시예에서는 복합 무기 입자(120)가 전체 필름(100)의 85w% 이상 100% 이하를 충족하도록 포함될 수 있다.
- [0156] 이와 같은 복합 무기 입자(120)를 주 재료로 구현된 복합 필름(100)의 경우, 인쇄회로기판의 절연층, 또는 유전층으로 적용 가능하다.
- [0157] 이와 같은 복합 필름(100) 상에 회로 패턴이 형성된 인쇄 회로 기판은 저 유전율, 저 유전 손실, 저 열팽창계수를 달성할 수 있다.
- [0158] 이상의 설명은 본 명세서의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 명세서가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 명세서의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다.
- [0159] 따라서, 본 명세서에 개시된 실시예들은 본 명세서의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 명세서의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다.
- [0160] 본 명세서의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 명세서의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

부호의 설명

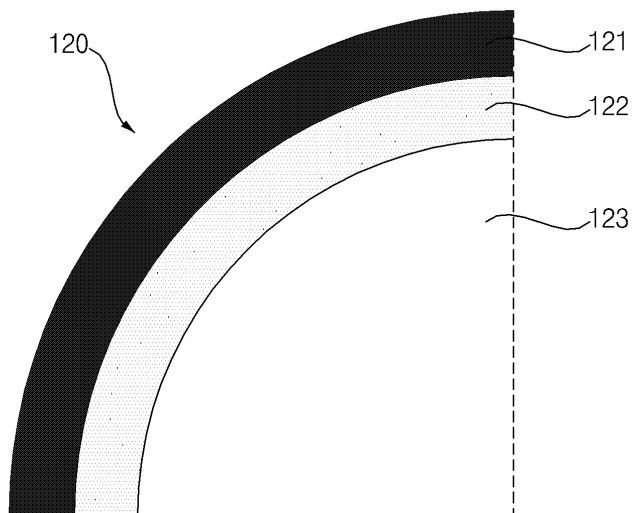
- [0161] 100: 복합 필름
120: 복합 무기 입자
121: 불소화 고분자

도면

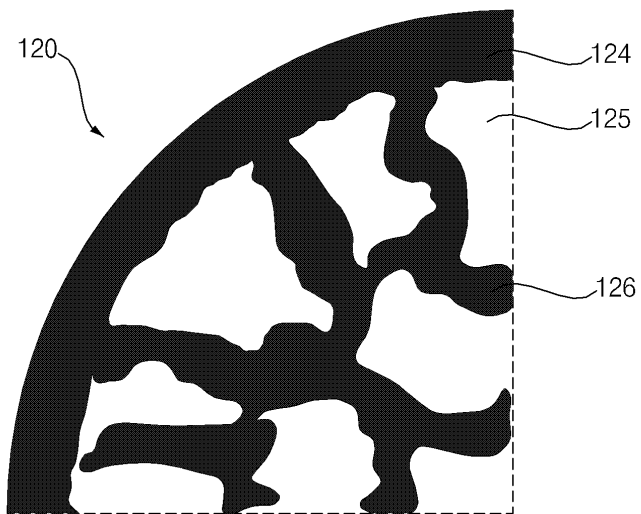
도면1



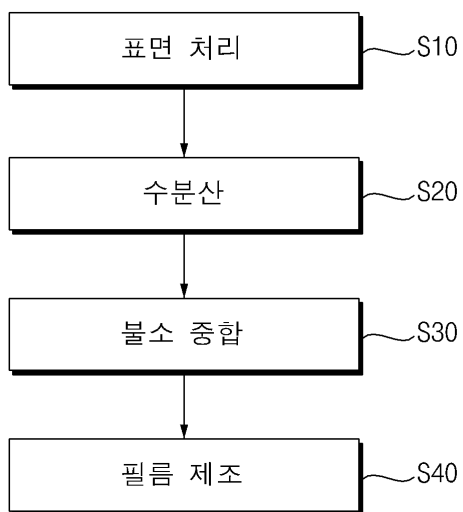
도면2



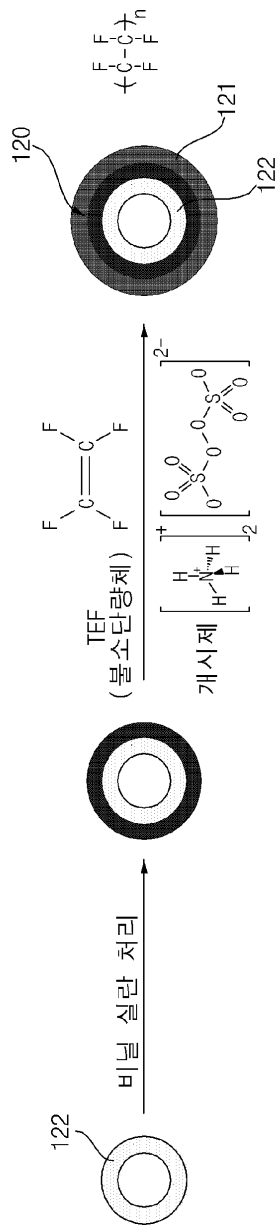
도면3



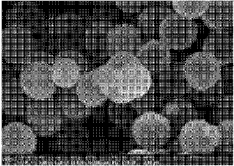
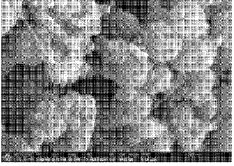
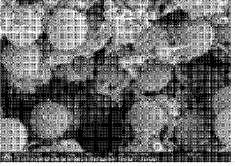
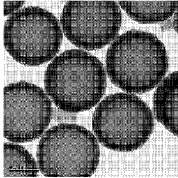
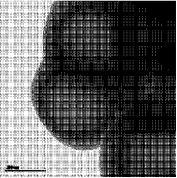
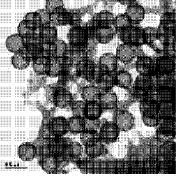
도면4



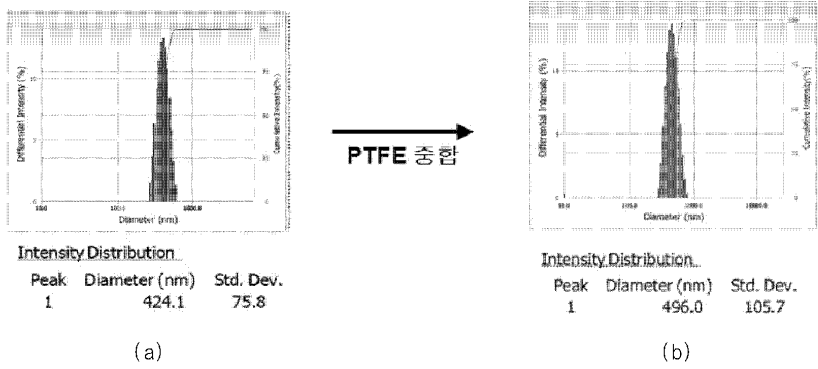
도면5



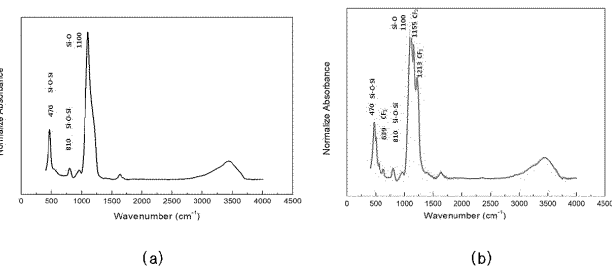
도면6

	중공 실리카	PTFE-중공 실리카	
SEM			
TEM			

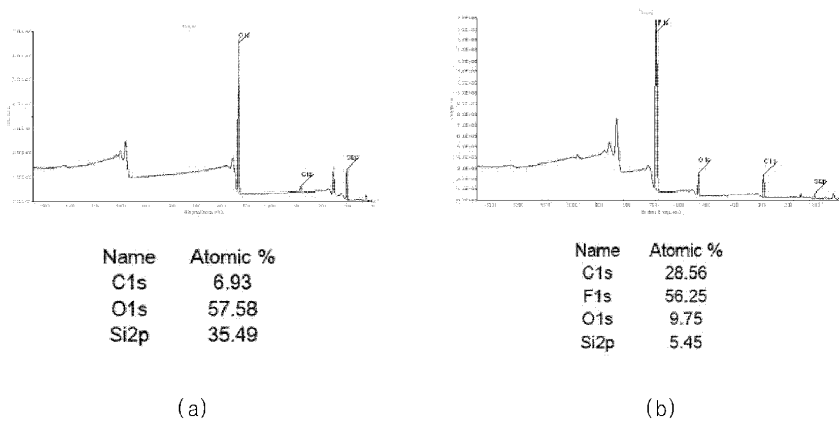
도면7



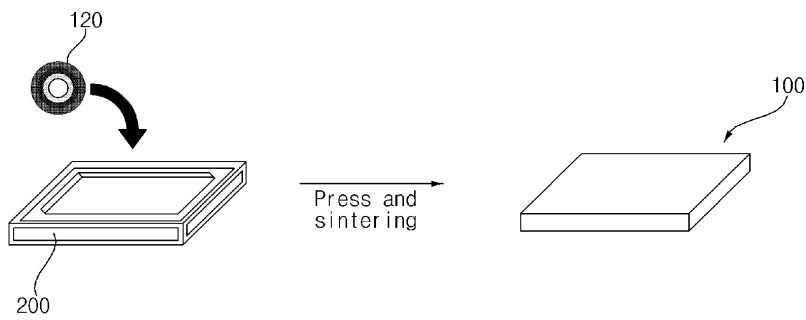
도면8



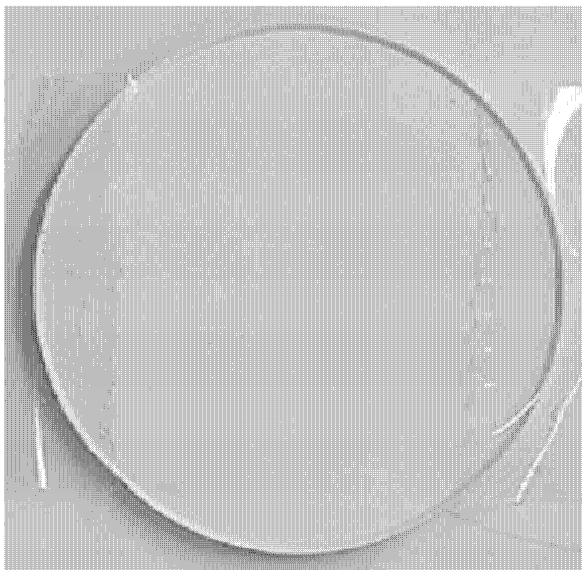
도면9



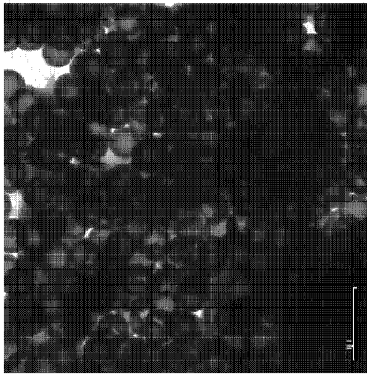
도면10



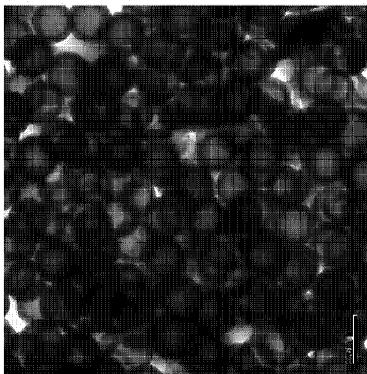
도면11



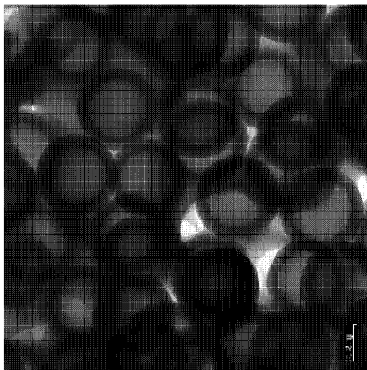
도면12



(c)

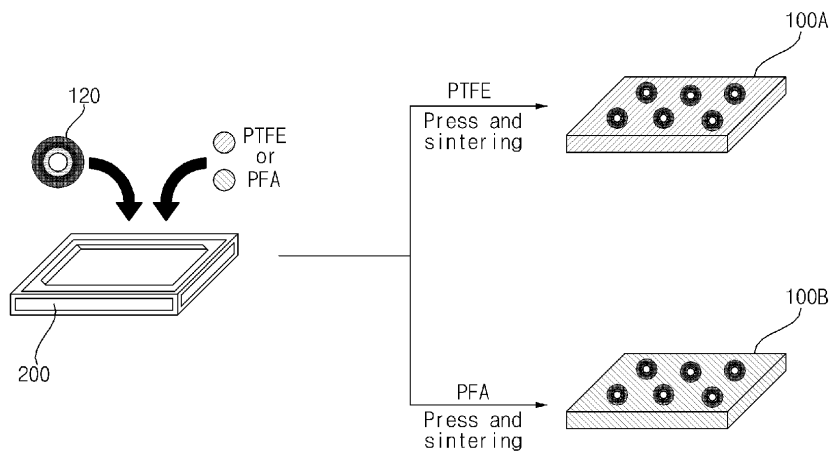


(b)

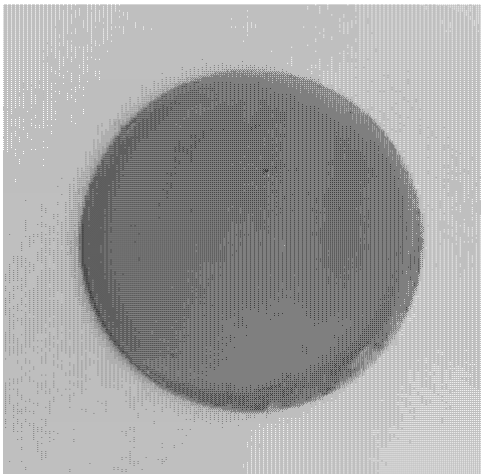


(a)

도면13



도면14a



도면14b

