



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0130981
(43) 공개일자 2022년09월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 73/10 (2006.01) C08G 73/12 (2006.01)
C08G 77/26 (2006.01) H01L 27/32 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 73/106 (2013.01)
C08G 73/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0035903
(22) 출원일자 2021년03월19일
심사청구일자 2021년03월19일

(71) 출원인
연세대학교 원주산학협력단
강원도 원주시 흥업면 연세대길 1
(72) 발명자
정찬문
강원도 원주시 판부면 시청로 264, 103동 801호
박형주
경기도 과천시 별양로 180, 811동 1105호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김보정

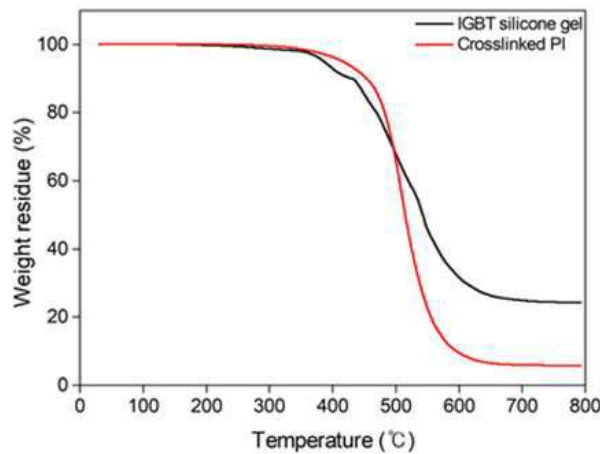
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 가교반응이 가능한 폴리(이미드-실록산)를 이용한 트랜지스터 보호막 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 가교반응이 가능한 폴리(이미드-실록산)를 이용한 트랜지스터 보호막 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 실록산을 포함하는 다이아민 및 다이안하이드라이드를 반응시켜 폴리(이미드-실록산)를 제조하고, 이를 알케닐아이소시아네이트 화합물과 혼합하여 가교반응이 가능한 알케닐 말단 폴리(이미드-실록산)를 제조하며, 이를 가교제 및 촉매와 혼합하여 하이드로실릴화 반응을 거쳐 트랜지스터 보호막을 제조하는 방법, 이를 통해 제조된 트랜지스터 보호막에 관한 것이다. 본 발명을 통해 제조된 트랜지스터 보호막은 내열성, 열전도도, 광투과성 등의 전반적인 특징이 우수하다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08G 77/26 (2013.01)

H01L 27/3258 (2013.01)

(72) 발명자

최주영

강원도 원주시 일산로 61-2

진승원

경기도 하남시 하남유니온로 70, 106동 1603호

이승현

강원도 원주시 단관공원길 111, 104동 1203호

이준서

강원도 원주시 혁신로 405, 1210동 2001호

최윤제

서울특별시 도봉구 도봉로127길 31-14

안현수

경기도 남양주시 오남읍 진건오남로884번길 22-48,
102동 1107호

김담비

경상남도 통영시 용남면 달포안길 1-39

이지선

경기도 용인시 처인구 금학로 91, 106동 304호

박성진

경기도 광주시 벼루개길42길 24-1, 2003동 101호

명세서

청구범위

청구항 1

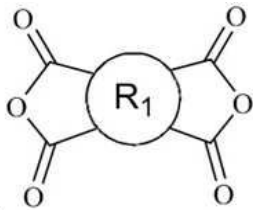
- (a) 실록산을 포함하는 다이아민 및 다이안하이드라이드를 반응시켜 폴리(이미드-실록산)을 수득하는 단계;
- (b) 상기 단계 (a)에서 수득한 폴리(이미드-실록산)과 알케닐아이소시아네이트 화합물을 반응시켜 알케닐 말단-폴리(이미드-실록산)을 수득하는 단계; 및
- (c) 상기 단계 (b)에서 수득한 알케닐 말단-폴리(이미드-실록산), 가교제 및 촉매를 혼합하여 하이드로실릴화 반응을 거쳐 가교 폴리(이미드-실록산)을 수득하는 단계를 포함하는 트랜지스터 보호막의 제조방법.

청구항 2

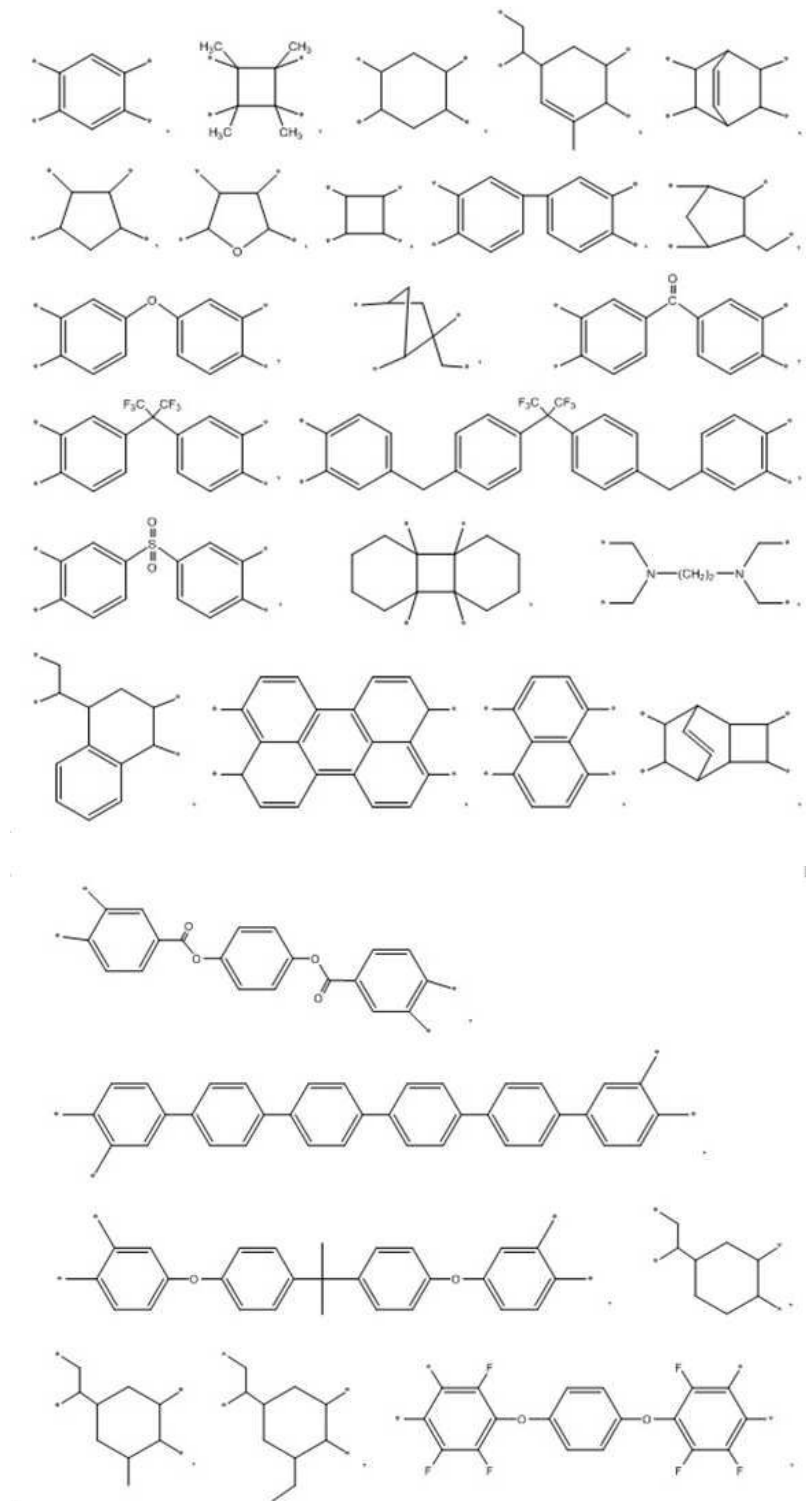
제1항에 있어서,

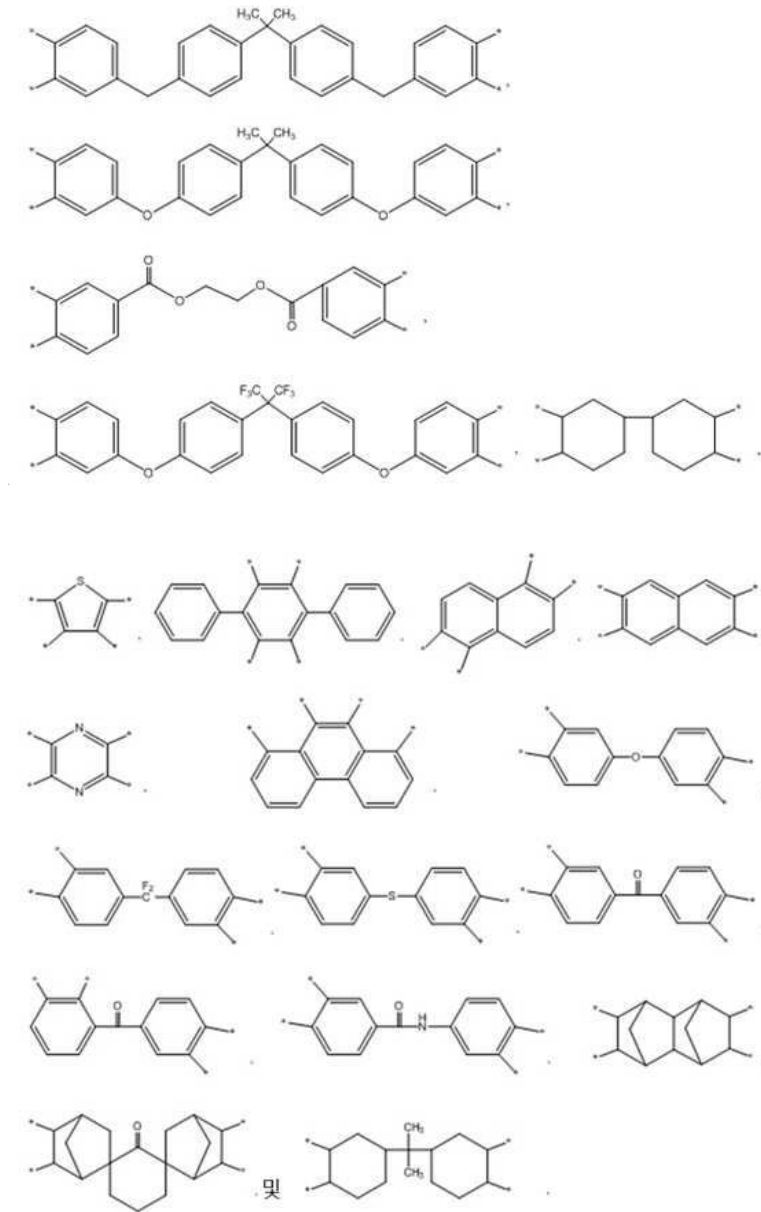
상기 단계 (a)에서 다이안하이드라이드는 하기 화학식 1로 표현되는 것인, 트랜지스터 보호막의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서 R₁은 아래의 화학구조





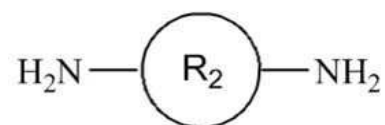
로 이루어지는 군에서 선택된다.

청구항 3

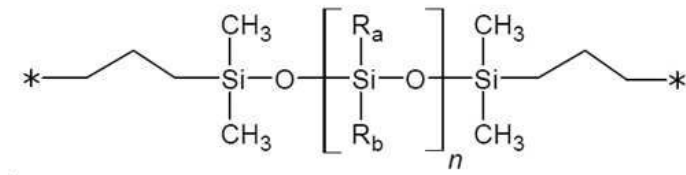
제1항에 있어서,

상기 단계 (a)에서 실록산을 포함하는 다이아민은 하기 화학식 2로 표현되는 것인, 트랜지스터 보호막의 제조방법:

<화학식 2>



상기 화학식 2에서 R_2 는 하기 화학식으로 표현되며,



여기에서, R_a 및 R_b 는 각각 독립적으로 수소, 선형 또는 분지형 C_{1-10} 알킬, 또는 치환되거나 비치환된 C_{6-10} 아릴 이고, 치환되는 경우 할로, 메틸 또는 에틸기로 치환되며,

n 은 1 내지 2000 이내의 정수이다.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 R_a 및 R_b 는 각각 독립적으로 $-(CH_2)_mCH_3$ 또는 페닐이고, m 은 0 내지 5의 정수인, 트랜지스터 보호막의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 단계 (a)는

(a1) 유기용매에서 실록산을 포함하는 다이아민 및 다이안하이드라이드를 반응시켜 폴리(아믹산-실록산) 용액을 제조하는 단계;

(a2) 상기 단계 (a1)에서 수득한 폴리(아믹산-실록산) 용액에 촉매 및 탈수제를 첨가하여 폴리(이미드-실록산) 용액을 제조하는 단계; 및

(a3) 상기 단계 (a2)의 폴리(이미드-실록산) 용액을 1회 이상 침전하여 폴리(이미드-실록산)을 수득하는 단계; 를 포함하는 것인, 트랜지스터 보호막의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

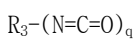
상기 단계 (a1)은 15 내지 45 °C에서 10 내지 30시간 반응시키는 것인, 트랜지스터 보호막의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 단계 (b)에서 알케닐아이소시아네이트 화합물은 하기 화학식 3으로 표현되는 것인, 트랜지스터 보호막의 제조방법.

<화학식 3>



상기 화학식 3에서 R_3 는 선형 또는 분지형 C_{2-10} 알케닐이고,

q는 1 또는 2이다.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 R₃는 최소 하나 이상의 이중결합을 포함하고, 이중결합은 -(N=C=O)_q의 반대쪽 말단에 포함되는 것인, 트랜지스터 보호막의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 R₃는 C₂₋₆ 알케닐인, 트랜지스터 보호막의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

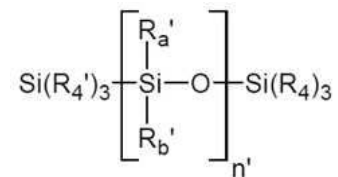
상기 단계 (b)는 15 내지 45 ℃에서 10 내지 30시간 반응시키는 것인, 트랜지스터 보호막의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 단계 (c)의 가교제는 하기 <화학식 4>로 표현되는 것인, 트랜지스터 보호막의 제조방법.

<화학식 4>



상기 식에서, R_a' , R_b' , 및 n' 은 상기 청구항 3의 R_a, R_b, 및 n의 정의와 동일하고,

R₄ 및 R₄' 는 각각 독립적으로 수소 또는 C₁₋₅ 알킬이다.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 단계 (c)의 하이드로실릴화 반응은 진공 및 30 내지 250 ℃에서 진행하는 것인, 트랜지스터 보호막의 제조 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 제조방법에 따라 제조된 트랜지스터 보호막.

청구항 14

제13항에 있어서,
상기 트랜지스터 보호막은 열분해 온도 T_5 가 390 °C 이상인, 트랜지스터 보호막.

청구항 15

제13항에 있어서,
상기 트랜지스터 보호막은 열분해 온도 T_{10} 가 430 °C 이상인, 트랜지스터 보호막.

청구항 16

제13항에 있어서,
상기 트랜지스터 보호막은 광 투과도가 90 % 이상인, 트랜지스터 보호막.

청구항 17

제13항에 있어서,
상기 트랜지스터 보호막은 열 확산율이 $0.10 \text{ m}^2/\text{s}$ 이하인, 트랜지스터 보호막.

청구항 18

제13항에 있어서,
상기 트랜지스터 보호막은 열 전도도가 $0.15 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 이하인, 트랜지스터 보호막.

청구항 19

제13항에 있어서,
상기 트랜지스터는 절연 게이트 양극성 트랜지스터인, 트랜지스터 보호막.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 가교반응이 가능한 폴리(이미드-실록산)를 이용한 트랜지스터 보호막 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 실록산을 포함하는 다이아민 및 다이안하이드라이드를 혼합하여 반응시키고, 이를 아이소시아네이트 화합물과 혼합하여 가교반응이 가능한 폴리(이미드-실록산)를 제조하며, 이를 가교제 및 촉매와 혼합하여 하이드로실릴화 반응을 거쳐 트랜지스터 보호막을 제조하는 방법, 이를 통해 제조된 트랜지스터 보호막에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 폴리이미드는 일반적으로 이무수물(다이안하이드라이드)과 다이아민의 중축합 반응에 의해 제조되며 주사슬의 구성에 따라 지방족, 방향족으로 나누어질 수 있다. 폴리이미드의 제조를 위해 대표적으로 이무수물은 피로멜리

트산 이무수물, 벤조퀴논테트라카복실산 이무수물 등을 사용하고, 다이아민은 4,4 '-옥시디아닐린, m-페닐렌디아민 등을 사용한다.

- [0004] 폴리이미드는 높은 기계적 강도, 내열성, 절연성, 내용제성, 불용성, 내열산화성, 내방사선성 등의 우수한 특성으로 인해 자동차 재료, 항공소재, 우주선 소재 등의 내열 첨단소재, 절연코팅제, 절연막 등 전자재료의 광범위한 분야에 사용되고 있다.
- [0005] 폴리이미드는 필름의 형태로 다수 활용되고 있으며, 폴리이미드 필름을 제조하는 방식으로는 현재는 열적 이미드화 방법(Thermal Imidization)과 화학적 이미드화 방법(Chemical Imidization)인 두 가지 방식이 주로 사용되고 있다.
- [0006] 최근 플렉서블 디스플레이(flexible display)의 제품에 대한 수요가 점점 증가함에 따라, 박막 트랜지스터에 대한 기술에 관하여 활발하고 폭넓은 연구가 진행되고 있다. 박막 트랜지스터에서 기판, 보호막 등에 사용되는 소재는 유연성, 공정성 등의 특성이 요구되고 있으며, 기존의 무기 박막 트랜지스터의 한계가 유연성 부분에서 나타나고 있다. 이를 대체하기 위하여 고분자를 이용한 소자에 관한 연구가 진행되고 있으나, 고분자를 이용한 박막 트랜지스터는 내열성이 부족하거나, 산화물 반도체와의 화학구조 상의 차이가 크다는 표면특성 등의 문제를 가지고 있다.
- [0007] 이를 해결하기 위하여, 다이안하이드라이드와 다이아민을 이용하여 폴리아믹산을 형성한 후, 이를 열처리하여 박막을 형성하는 방식을 통해 폴리이미드 절연막을 형성하는 방식이 알려진 바 있고, 이는 내열성, 내화학적 및 절연특성이 우수하여 응용가능성이 높다는 장점을 가지고 있다.
- [0008] 이와 관련하여, 대한민국공개특허 제10-2019-0087595호에서 폴리실록산, 불소 함유 화합물 및 용제를 함유하는 실록산 조성물의 경화물로 이루어진 보호막과 상기 보호막을 구비하는 박막 트랜지스터가 공개된 바 있고, 대한민국등록특허 제10-1985429호에서 다이안하이드라이드를 반복단위로 하는 올리고머 또는 폴리머와 가교제를 포함하는 유기 보호막 조성물이 공개된 바 있다.
- [0009] 다만, 트랜지스터 보호막에 대하여 더 높은 내열성이 요구되고 있고, 특히 절연 게이트 양극성 트랜지스터(Insulated gate bipolar transistor, IGBT)는 입력 특성 및 출력 특성이 상이하여 다른 소자와 온도 특성이 상이하고, 작동 시에 전체 파워에서 약 4%의 열이 소자 내에서 방출되어 소자의 성능을 저하시킨다는 문제가 있다. 기존의 IGBT 보호막으로서 사용되고 있는 실리콘 겔은 접합부 동작 온도가 150 ℃ 이하의 한계를 가진다는 문제점과 향후 소자의 소형화, 집적화에 따른 더 많은 발열 문제의 발생이 예상됨에 따라 열적 특성이 향상된 보호막이 필요하다.
- [0010] 이에 본 발명자는 폴리(이미드-실록산)을 이용하고, 하이드로실릴레이션 반응을 통해 가교된 물질로 합성함에 따라, 내열성 향상, 열전도도 감소를 통한 소자 성능유지, 불안정성 해소 등의 우수한 효과를 밝혀냄에 따라 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2019-087595호
(특허문헌 0002) 한국등록특허 제10-1985429호

발명의 내용

해결하려는 과제

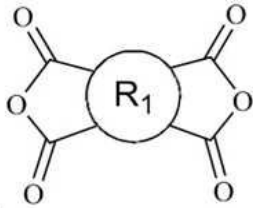
- [0013] 본 발명에서는 트랜지스터 보호막에 보다 높은 내열성이 요구되고 있으며, 트랜지스터 보호막의 열적 특성에 따라 소자 성능이 저하된다는 문제를 해결하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) 실록산을 포함하는 다이아민 및 다이안하이드라이드를 반응시켜 폴리(이미드-실록산)을 수득하는 단계; (b) 상기 단계 (a)에서 수득한 폴리(이미드-실록산)과 알케닐아이소시아네이트 화합물을 반응시켜 알케닐 말단-폴리(이미드-실록산)을 수득하는 단계; 및 (c) 상기 단계 (b)에서 수득한 알케닐 말단-폴리(이미드-실록산), 가교제 및 촉매를 혼합하여 하이드로실릴화 반응을 거쳐 가교 폴리(이미드-실록산)을 수득하는 단계를 포함하는 트랜지스터 보호막의 제조방법을 제공한다.

[0016] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (a)에서 다이안하이드라이드는 하기 화학식 1로 표현되는 것일 수 있다.

[0017] [화학식 1]

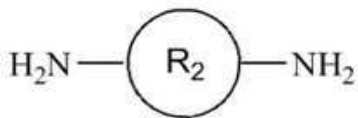


[0018]

[0019] 상기 식에서, R₁에 대해서는 후술한다.

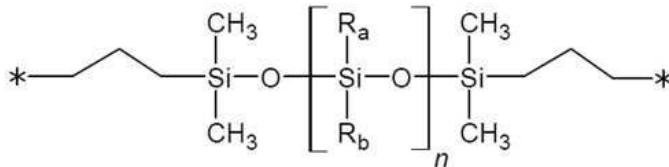
[0020] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (a)에서 실록산을 포함하는 다이아민은 하기 화학식 2로 표현되는 것일 수 있다.

[0021] <화학식 2>



[0022] 이고,

[0023] 상기 화학식 2에서 R₂는 하기 화학식으로 표현되며,



[0024]

[0025] 여기에서, R_a 및 R_b는 각각 독립적으로 수소, 선형 또는 분지형 C₁₋₁₀ 알킬, 또는 치환되거나 비치환된 C₆₋₁₀ 아릴 이고, 치환되는 경우 할로, 메틸 또는 에틸기로 치환되며,

[0026] n은 1 내지 2000 이내의 정수이다.

[0027] 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 R_a 및 R_b는 각각 독립적으로 -(CH₂)_mCH₃ 또는 페닐이고, m은 0 내지 5의 정수일 수 있다.

[0028] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (a)는

[0029] (a1) 유기용매에서 실록산을 포함하는 다이아민 및 다이안하이드라이드를 반응시켜 폴리(아믹산-실록산) 용액을 제조하는 단계; (a2) 상기 단계 (a1)에서 수득한 폴리(아믹산-실록산) 용액에 촉매 및 탈수제를 첨가하여 폴리(이미드-실록산) 용액을 제조하는 단계; 및 (a3) 상기 단계 (a2)의 폴리(이미드-실록산) 용액을 1회 이상 침전하여 폴리(이미드-실록산)을 수득하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[0030] 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (a1)은 15 내지 45 °C에서 10 내지 30시간 반응시키는 것일 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (b)에서 알케닐아이소시아네이트 화합물은 하기 화학식 3으로 표현되는 것일

수 있다.

[0032] <화학식 3>

[0033] $R_3-(N=C=O)_q$

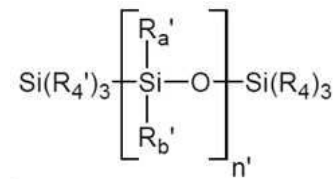
[0034] 상기 화학식 3에서 R_3 는 선형 또는 분지형 C_{2-10} 알케닐이고, q 는 1 또는 2이다.

[0035] 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 R_3 는 최소 하나 이상의 이중결합을 포함하고, 이중결합은 $-(N=C=O)_q$ 의 반대쪽 말단에 포함되는 것일 수 있다.

[0036] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (b)는 15 내지 45 °C에서 10 내지 30시간 반응시키는 것일 수 있다.

[0037] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (c)의 가교제는 하기 <화학식 4>로 표현된다.

[0038] <화학식 4>



[0039]

[0040] 상기 식에서, $\text{R}_{a'}$, $\text{R}_{b'}$, 및 n' 은 상기 <화학식 2>의 R_a , R_b , 및 n 의 정의와 동일하고, R_4 및 R_4' 는 각각 독립적으로 수소 또는 C_{1-5} 알킬이다.

[0041] 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 R_4 및 R_4' 은 메틸 또는 에틸이다.

[0042] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (c)의 하이드로실릴화 반응은 진공 및 30 내지 250 °C에서 진행되는 것일 수 있다.

[0044] 본 발명은 상기 제조방법에 따라 제조된 트랜지스터 보호막을 제공한다.

[0045] 본 발명의 일 양태에서, 상기 트랜지스터 보호막은 열분해 온도 T_5 가 390 °C이상일 수 있다.

[0046] 또한, 본 발명의 일 양태에서, 상기 트랜지스터 보호막은 열분해 온도 T_{10} 가 430 °C이상일 수 있다.

[0047] 본 발명의 일 양태에서, 상기 트랜지스터 보호막은 광 투과도가 90 % 이상일 수 있다.

[0048] 본 발명의 일 양태에서, 상기 트랜지스터 보호막은 열 확산율이 $0.10 \text{ m}^2/\text{s}$ 이하일 수 있다.

[0049] 본 발명의 일 양태에서, 상기 트랜지스터 보호막은 열 전도도가 $0.15 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 이하일 수 있다.

[0050] 본 발명의 일 양태에서, 상기 트랜지스터는 절연 게이트 양극성 트랜지스터(IGBT)이고, 트랜지스터 보호막은 절연 게이트 양극성 트랜지스터에 대한 보호막일 수 있다.

발명의 효과

[0052] 본 발명은 가교가능한 폴리(이미드-실록산)를 사용함에 따라 내열성, 열전도도, 광투과성 등의 전반적인 특징이 향상되고, 그로 인해 트랜지스터 보호막으로 유용하다는 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0054] 도 1은 IGBT 모듈의 실리콘 겔과 본 발명 트랜지스터 보호막의 열분해 온도를 그래프를 통해 나타낸 도이다.

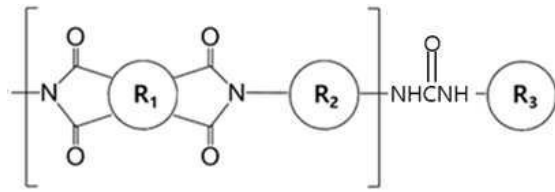
도 2는 IGBT 모듈의 실리콘 겔과 본 발명 트랜지스터 보호막의 광 투과도를 나타낸 도이다.

도 3은 IGBT 모듈의 실리콘 겔과 본 발명 트랜지스터 보호막의 점탄성을 나타낸 도이다.

((a): IGBT 모듈의 실리콘 겔, (b): 본 발명 트랜지스터 보호막)

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0055] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0056] 본 발명의 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 “포함” 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0057] 본 발명의 명세서 전체에서 사용되는 용어 “~ (하는) 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0058] 본 발명에서 “비치환되거나 치환된”은 비치환될 수 있거나 또는 치환될 수 있는 화합물을 의미하며, “치환된”은 1 이상의 치환기를 갖는 화합물을 의미하고, 치환기는 그룹에 공유결합되거나 융합된 부분적 화학 구조를 의미한다.
- [0060] 본 발명에서 “알킬”은 지방족 또는 지환족의 탄화수소 화합물에서 탄소 원자와 결합된 임의의 수소 원자를 제거하여 얻어진 1가 부분을 의미하는 것으로, 선형 또는 분지형 탄화수소를 포함한다.
- [0061] 본 발명에서 “알케닐”은 하나 이상의 탄소-탄소 이중결합을 포함하는 탄화수소 화합물에서 탄소 원자와 결합된 임의의 수소 원자를 제거하여 얻어진 1가 부분을 의미하는 것으로, 선형 또는 분지형 탄화수소를 포함한다.
- [0062] 본 발명에서 “아릴”은 방향족 화합물의 방향족 고리 원자로부터 임의의 수소 원자를 제거하여 얻어진 1가 부분을 의미한다.
- [0063] 본 발명에서 “C_x”는 x개의 탄소 원자를 갖는 기 또는 화합물을 의미하며, 예를 들어, C₁₋₁₀는 1 내지 10개의 탄소 원자를 함유하는 기 또는 화합물을 의미한다.
- [0064] 본 발명에서 “할로”는 플루오린, 클로린, 브로민, 아이오딘 등을 의미한다.
- [0066] 본 발명은 (a) 실록산을 포함하는 다이아민 및 다이안하이드라이드를 반응시켜 폴리(이미드-실록산)을 수득하는 단계; (b) 상기 단계 (a)에서 수득한 폴리(이미드-실록산)과 알케닐아이소시아네이트 화합물을 반응시켜 알케닐 말단-폴리(이미드-실록산)을 수득하는 단계; 및 (c) 상기 단계 (b)에서 수득한 알케닐 말단-폴리(이미드-실록산), 가교제 및 촉매를 혼합하여 하이드로실릴화 반응을 거쳐 가교 폴리(이미드-실록산)을 수득하는 단계를 포함하는 트랜지스터 보호막의 제조방법에 관한 것이다.
- [0067] 본 발명에 따른 제조방법의 각 단계에 대하여, 이하에 설명한다.
- [0068] 단계 (a)는 폴리(이미드-실록산)을 수득하는 단계로, 다이안하이드라이드와 실록산 구조를 포함하는 다이아민을 반응시켜 제조한다. 반응시간, 온도, 수율 등을 고려하여 촉매와 탈수제를 사용할 수 있으며, 반응물의 양에 따라 통상의 기술자가 적절한 양을 선택하여 사용할 수 있다.
- [0069] 구체적으로, 촉매는 이미드화 반응을 촉진시키기 위하여 피리딘, β-피콜린, 이소퀴놀린, 이미다졸, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민 등을 사용할 수 있고, 반응 과정에서 생성되는 물(H₂O)을 제거하기 위하여 탈수제로 아세트산 무수물, 프로피온산 무수물, 뷰티르산 무수물, 말레산 무수물 등을 사용할 수 있다.
- [0070] 단계 (b)는 가교반응이 가능한 화합물인 알케닐 말단-폴리(이미드-실록산)을 수득하는 단계로, 상기 단계 (a)에서 폴리(이미드-실록산)을 알케닐아이소시아네이트 화합물과 반응시켜 말단에 알케닐 기를 포함하는 화합물을 제조할 수 있다. 단계 (b)를 통해 제조된 알케닐 말단-폴리(이미드-실록산)의 구조는 하기와 같은 형태를 나타낼 수 있다.



[0071]

[0072]

단계 (b)에서 사용되는 폴리(이미드-실록산)은 고체, 액체 등의 상태를 불문하고 사용될 수 있으나, 점성을 나타내는 폴리(이미드-실록산)을 사용하는 것이 바람직할 수 있다.

[0073]

상기 단계 (a) 및 단계 (b)는 유기용매 하에서 반응을 진행할 수 있다. 사용가능한 유기용매로서 예를 들면, 테트라하이드로퓨란(THF), 디메틸아세트아미드(DMAc), N-메틸 피롤리돈(NMP), m-크레졸, 아세톤, 클로로포름, 에틸 아세테이트, 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설폭사이드(DMSO), 감마-부틸락톤(GBL)을 사용할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 단계 (a) 및 단계 (b)는 순도 높은 화합물의 수득을 위하여 재침전 및 진공건조하는 과정을 포함할 수 있다.

[0074]

단계 (c)는 가교반응을 진행하여 가교된 폴리(이미드-실록산)을 수득하는 단계로, 알케닐 말단-폴리(이미드-실록산), 가교제 및 촉매를 혼합하여 탈포, 하이드로실릴화 반응에 의한 가교를 동시에 진행시켜 가교된 폴리(이미드-실록산)을 수득할 수 있다. 하이드로실릴화는 불포화 결합에 Si-H 결합이 추가되는 것을 의미할 수 있다.

[0076]

본 발명의 제조방법에 의해 제조된 가교 폴리(이미드-실록산)은 하기와 같은 과정을 추가로 포함하여 트랜지스터 보호막을 형성할 수 있다.

[0077]

본 발명에 따른 알케닐 말단-폴리(이미드-실록산), 가교제 및 촉매의 혼합 조성물을 트랜지스터 표면에 도포하는 단계; 이 조성물을 가열 처리하여 하이드로실릴레이션 반응을 일으켜 가교 구조를 형성하는 단계를 거침으로써 트랜지스터 보호막이 제조된다.

[0078]

본 발명에서 도포하는 단계는, 알려진 임의의 도포 방법에 의해 실시될 수 있다. 예를 들어, 침지 도포, 롤 코트, 바 코트, 스프레이 코트, 플로우 코트, 스핀 코트를 사용할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0079]

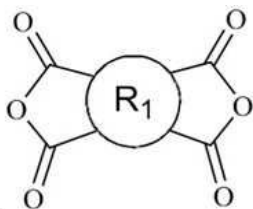
본 발명에서, 하이드로실릴화 반응 단계는 트랜지스터 보호막의 형성을 위하여 가교 반응이 진행가능한 온도, 압력 및 시간 범위에서 이루어질 수 있다. 본 발명에서 하이드로실릴화 반응을 통해 보호막을 형성하는 경우에 우수한 물성을 나타낼 수 있고, 상기 단계 (a) 및 (b)는 단계 (c)에서 하이드로실릴화 반응을 위하여 조절될 수 있다.

[0081]

본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (a)에서 다이안하이드라이드는 하기 화학식 1로 표현되는 것일 수 있다.

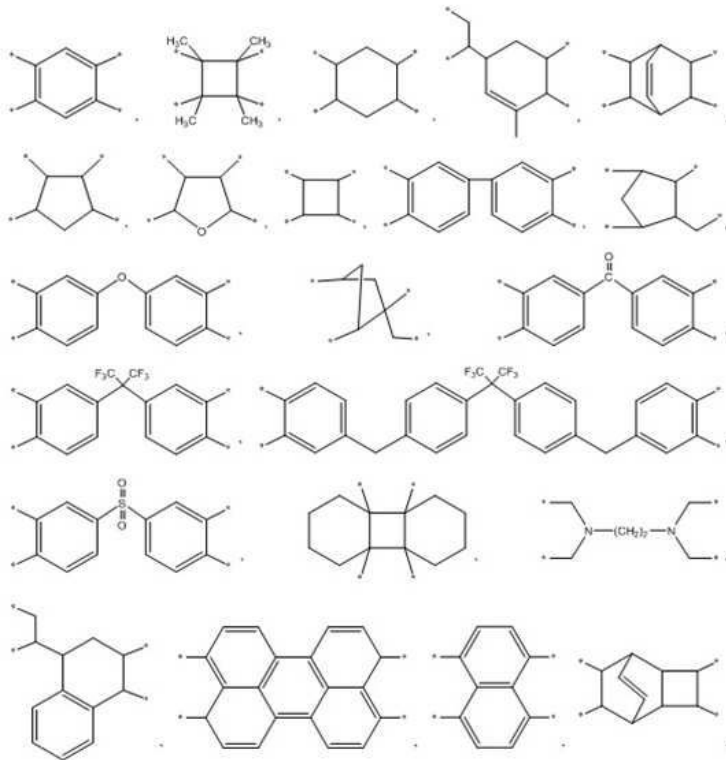
[0082]

[화학식 1]

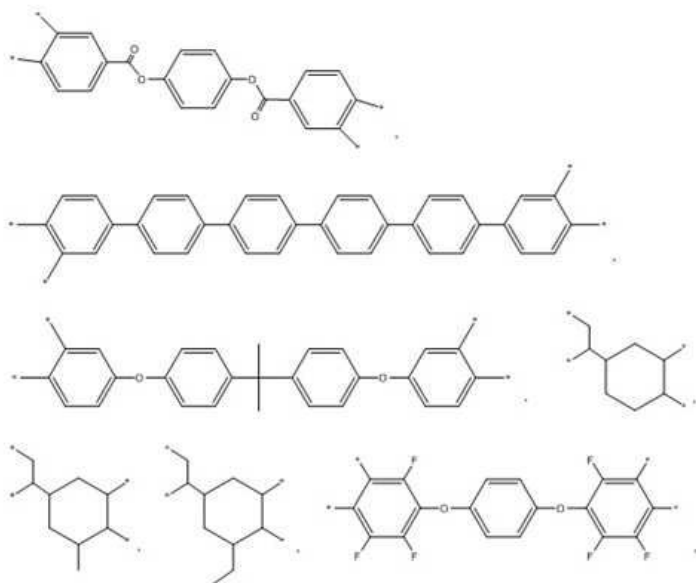


[0083]

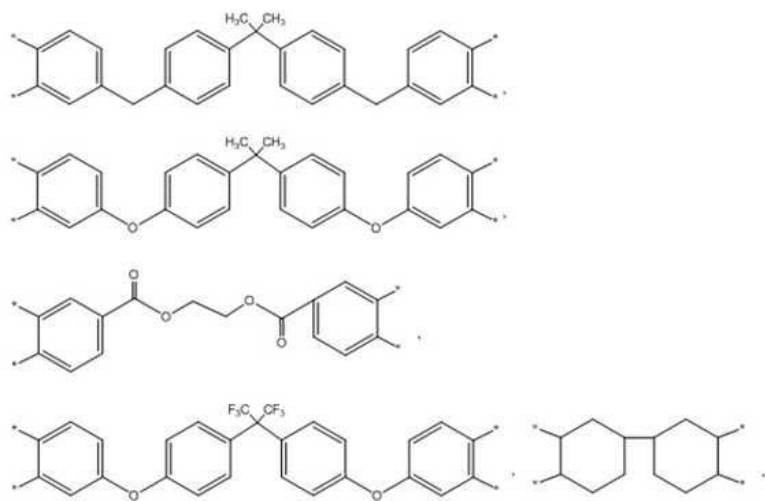
[0084] 상기 화학식 1에서 R₁은 아래의 화학구조



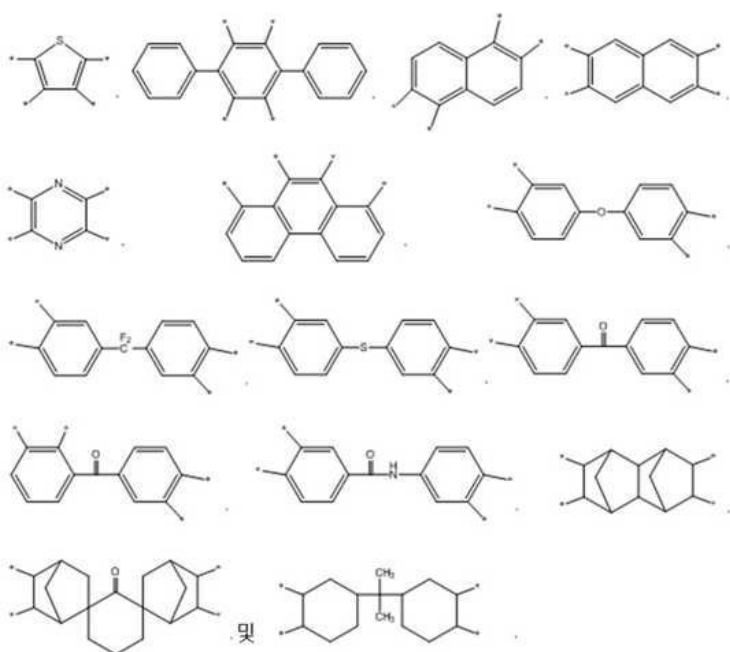
[0085]



[0086]



[0087]

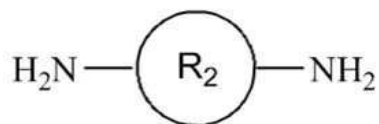


[0088]

[0089] 로 이루어지는 군에서 선택된다.

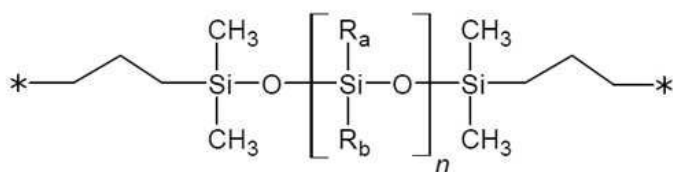
[0090] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (a)에서 실록산을 포함하는 다이아민은 하기 화학식 2로 표현되는 것일 수 있다.

[0091] <화학식 2>



[0092]

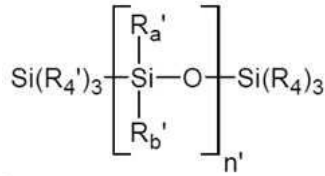
[0093] 상기 화학식 2에서 R₂는 하기 화학식으로 표현되며,



[0094]

- [0095] 여기에서, R_a 및 R_b 는 각각 독립적으로 수소, 선형 또는 분지형 C_{1-10} 알킬, 또는 치환되거나 비치환된 C_{6-10} 아릴 이고, 치환되는 경우 할로, 메틸 또는 에틸기로 치환되며,
- [0096] n 은 1 내지 2000 이내의 정수이다.
- [0097] 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 R_a 및 R_b 는 각각 독립적으로 $-(CH_2)_mCH_3$ 또는 페닐이고, m 은 0 내지 5의 정수일 수 있다.
- [0098] 보다 더 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 R_a 및 R_b 는 $-CH_3$ 또는 $-CH_2CH_3$ 일 수 있다.
- [0099] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (a)는 (a1) 유기용매에서 실록산을 포함하는 다이아민 및 다이안하이드라이드를 반응시켜 폴리(아믹산-실록산) 용액을 수득하는 단계; (a2) 상기 단계 (a1)에서 수득한 폴리(아믹산-실록산) 용액에 촉매 및 탈수제를 첨가하여 폴리(이미드-실록산) 용액을 제조하는 단계; 및 (a3) 상기 단계 (a2)의 폴리(이미드-실록산) 용액을 1회 이상 침전하여 폴리(이미드-실록산)을 수득하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0100] 상기 촉매는 반응을 촉진시키기 위하여 피리딘, β -피콜린, 이소퀴놀린, 이미다졸, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민 등을 사용할 수 있고, 반응 과정에서 생성되는 물(H_2O)을 제거하기 위하여 탈수제로 아세트산 무수물, 프로피온산 무수물, 부티르산 무수물, 말레산 무수물 등을 사용할 수 있다.
- [0101] 또한, 상기 단계 (a3)에서 폴리(이미드-실록산)은 진공 건조를 거쳐 점성을 나타내는 폴리(이미드-실록산)의 상태로 단계 (b)로 진행될 수 있다. 또한, 상기 단계 (a3)에서 침전은 1회 이상, 구체적으로 2회 이상 진행시켜 순도 높은 폴리(이미드-실록산)을 수득할 수 있다.
- [0102] 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (a1)은 15 내지 45 $^{\circ}C$ 에서 10 내지 30시간 반응시키는 것일 수 있다. 더 구체적으로 상기 단계 (a1)은 18 내지 40 $^{\circ}C$, 20 내지 30 $^{\circ}C$ 에서 반응시키는 것일 수 있고, 12 내지 28시간, 18 내지 26시간 반응시키는 것일 수 있다.
- [0103] 또한, 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (b)에서 알케닐아이소시아네이트 화합물은 하기 화학식 3으로 표현되는 것일 수 있다.
- [0104] <화학식 3>
- [0105] $R_3-(N=C=O)_q$
- [0106] 상기 화학식 3에서 R_3 는 선형 또는 분지형 C_{2-10} 알케닐이고, q 는 1 또는 2이다.
- [0107] 본 발명의 일 양태에서, 상기 q 는 1 일 수 있다.
- [0108] 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 R_3 는 최소 하나 이상의 이중결합을 포함하고, 이중결합은 $-(N=C=O)_q$ 의 반대쪽 말단에 포함되는 것일 수 있다. 본 발명에서 알케닐아이소시아네이트 화합물은 최소 하나 이상의 이중결합을 포함함으로써 가교 가능한 형태의 알케닐 말단-폴리(이미드-실록산)을 형성할 수 있으며, 이를 단계 (c)를 거침으로써 향상된 내열성 등의 효과를 나타낼 수 있다.
- [0109] 상기 알케닐기의 대표적인 예로서는 비닐기, 알릴기, 1-부테닐기 및 1-헥세닐기 등을 들 수 있다. 상기 알케닐기는 바람직하게 비닐기 또는 알릴기, 특히 바람직하게 알릴기이다.
- [0110] 본 발명의 일 양태에서, 상기 R_3 는 C_{2-6} 알케닐일 수 있다.
- [0111] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (b)는 15 내지 45 $^{\circ}C$ 에서 10 내지 30시간 반응시키는 것일 수 있다. 더 구체적으로 상기 단계 (b)는 18 내지 40 $^{\circ}C$, 20 내지 30 $^{\circ}C$ 에서 반응시키는 것일 수 있고, 12 내지 28시간, 18 내지 26시간 반응시키는 것일 수 있다.
- [0112] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (c)의 가교제는 하기 <화학식 4>로 표현되는 것일 수 있다.

[0113] <화학식 4>



[0114]

[0115] 상기 식에서, R_a' , R_b' , 및 n' 은 상기 <화학식 2>의 R_a , R_b , 및 n 의 정의와 동일하고, R_4 및 R_4' 는 각각 독립적으로 수소 또는 C_{1-5} 알킬이다.

[0116] 상기 R_a' 및 R_b' 는 R_a 및 R_b 와 동일한 범위에서 선택될 수 있으나, R_a 및 R_b 의 선택이 R_a' 및 R_b' 의 선택에 영향을 주는 것은 아니며, 각각 독립적으로 선택된다. 또한, n' 은 n 과 동일하게 1 내지 2000의 정수이나, n 의 선택이 n' 의 선택에 영향을 주는 것은 아니다.

[0117] 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 R_4 및 R_4' 은 메틸 또는 에틸이다.

[0118] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (c)의 하이드로실릴화 반응은 진공 및 30 내지 250 °C에서 진행되는 것일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 단계 (c)의 하이드로실릴화 반응은 30 내지 200 °C, 30 내지 160 °C에서 진행될 수 있다. 또한, 하이드로실릴화 반응은 반응물의 양에 따라 반응시간을 달리할 수 있다.

[0119] 상기 단계 (c)에서 상기 압력 및 온도 범위에서 탈포 및 하이드로실릴화 반응이 동시에 진행될 수 있어, 트랜지스터 보호막의 제조가 가능하며 우수한 물성을 나타낼 수 있다.

[0121] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 트랜지스터 보호막을 제공한다.

[0122] 본 발명의 일 양태에서, 상기 트랜지스터 보호막은 열분해 온도 T_5 가 390 °C이상일 수 있다. 더 구체적으로, T_5 는 395 °C, 400 °C, 405 °C, 410 °C, 415 °C이상 일 수 있다.

[0123] 또한, 본 발명의 일 양태에서, 상기 트랜지스터 보호막은 열분해 온도 T_{10} 가 430 °C이상일 수 있다. 더 구체적으로, T_{10} 는 435 °C, 440 °C, 445 °C, 450 °C이상 일 수 있다.

[0124] 본 발명에서 열분해 온도 T_5 , T_{10} 는 각각 5% 무게감소시의 온도, 10% 무게감소시의 온도를 의미하며, 열분해 온도가 상승함에 따라 내열성이 향상된 보호막의 형성이 가능하다.

[0125] 본 발명의 일 양태에서, 상기 트랜지스터 보호막은 광 투과도가 90 %이상일 수 있다. 보다 더 구체적으로, 광 투과도가 91% 이상일 수 있고, 광 투과도가 향상됨에 따라 소자(트랜지스터)의 투명성이 더 확보가능하여, 소자(트랜지스터)의 유용성을 증진시킬 수 있다.

[0126] 본 발명의 일 양태에서, 상기 트랜지스터 보호막은 열 확산율이 $0.10 \text{ m}^2/\text{s}$ 이하일 수 있다. 더 구체적으로, 열 확산율이 $0.09 \text{ m}^2/\text{s}$, $0.08 \text{ m}^2/\text{s}$, $0.07 \text{ m}^2/\text{s}$ 이하 일 수 있다.

[0127] 또한, 본 발명의 일 양태에서, 상기 트랜지스터 보호막은 열 전도도가 $0.15 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 이하일 수 있다. 더 구체적으로, $0.14 \text{ W/m} \cdot \text{K}$, $0.13 \text{ W/m} \cdot \text{K}$, $0.12 \text{ W/m} \cdot \text{K}$, $0.11 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 이하 일 수 있다. 본 발명에서 열 확산율 및 열 전도도가 감소함에 따라 소자(트랜지스터)의 열에 의한 성능저하를 감소시켜 안정성이 확보되어, 소자(트랜지스터)의 유용성을 증진시킬 수 있다.

[0128] 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 트랜지스터는 절연 게이트 양극성 트랜지스터(IGBT)일 수 있다.

[0130] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 상세히 설명한다.

[0131] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0133] <실시예 1> 폴리(이미드-실록산) 합성

[0134] 질소 가스로 치환된 100 mL 1구 둥근바닥 플라스크에 테트라하이드로퓨란(THF)을 넣고 실록산을 포함하는 다이아민(비스(3-아미노프로필) 말단 폴리다이메틸실록산)을 넣어 녹인 후, 다이안하이드라이드(피로멜리틱 다이안하이드라이드)를 넣고 상온에서 24시간 반응시켰다. 그 후, 상기 반응물에 촉매(피리딘)와 탈수제(아세트산 무수물)를 첨가하여 폴리(이미드-실록산) 용액을 합성하였다.

[0135] 상기 폴리(이미드-실록산) 용액을 물로 재침전하여 얻은 침전물을 진공 건조하여 점성의 폴리(이미드-실록산)을 수득하였다.

[0137] <실시예 2> 가교반응이 가능한 폴리(이미드-실록산) 합성

[0138] 질소 가스로 치환된 100 mL 1구 둥근바닥 플라스크에 테트라하이드로퓨란(THF)을 넣고, 상기 <실시예 1>에서 제조된 폴리(이미드-실록산)을 넣어 녹인 후, 아이소시아네이트(알릴 아이소시아네이트, allyl isocyanate)를 첨가하여 상온에서 24시간 반응시켜, 가교반응이 가능한 폴리(이미드-실록산) 용액을 제조하였다.

[0139] 상기 가교반응이 가능한 폴리(이미드-실록산) 용액을 물로 재침전하여 얻은 침전물을 진공건조하여 점성의 알릴-폴리(이미드-실록산)을 수득하였다.

[0141] <실시예 3> 하이드로실릴레이션 반응을 통한 가교된 폴리(이미드-실록산) 합성

[0142] 상기 <실시예 2>에서 수득한 점성의 알릴-폴리(이미드-실록산)에 가교제(트리메틸실릴 말단 폴리메틸하이드로실록산)와 촉매(Karstedt's catalyst)를 넣고, IGBT 표면에 도포하고, 단계적으로 승온하면서 가열하고, 최종적으로 진공 하에서 150 °C의 온도에서 3시간동안 열을 가함으로써, 탈포와 하이드로실릴레이션(hydrosilylation) 반응을 동시에 진행하여 IGBT 표면에 가교된 폴리(이미드-실록산) 보호막을 형성하였다.

[0144] <실험예 1> 가교된 폴리(이미드-실록산)의 열 특성 분석

[0145] 상기 <실시예 3>에서 제조된 가교 폴리(이미드-실록산)을 열중량분석장비를 통해 ASTM E1131에 따라 열분해 온도를 측정하였다. 또한, ASTM E1461에 따라 열확산도 및 열전도도를 측정하였다. 또한, KS M 3049에 따라 비열용량을 측정하였다.

[0146] 또한, 비교예로 IGBT 실리콘 겔을 상기와 동일한 방법에 의해 측정하였다.

[0147] 측정결과는 하기 표 1에 나타난 바와 같다.

표 1

구분	열분해온도 $T_d(^{\circ}\text{C})$		열확산도 (m^2/s)	밀도 (g/cm^3)	비열용량 ($\text{J}/\text{g}/\text{K}$)	열전도도 ($\text{W}/\text{m}^{\circ}\text{K}$)
	T_5	T_{10}				
IGBT 실리콘 겔	378	422	0.12	1.00	1.67	0.19
가교된 폴리(이미드-실록산)	416	454	0.07	1.00	1.58	0.11

[0149] 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 가교 폴리(이미드-실록산)은 기존의 IGBT 실리콘 겔과 비교하여 열 분해온도가 현저하게 높으며, 열확산도, 비열용량, 열전도도가 낮은 것으로 측정되었다. 측정결과, 본 발명에 따른 가교된 폴리(이미드-실록산)은 내열성이 향상되고, 열전도도가 감소하여 트랜지스터 보호막으로 우수한 효과를 가지는 것을 확인하였다.

[0151] <실험예 2> 가교된 폴리(이미드-실록산)의 광투과도 분석

[0152] 상기 <실시예 3>에서 제조된 가교 폴리(이미드-실록산)의 광투과율을 측정하였다. 또한, 비교예로 IGBT 실리콘 겔을 동일한 방법에 의해 측정하였다.

[0153] 측정결과는 도 2에 나타난 바와 같으며, IGBT 실리콘 겔은 가시광선 영역(550 nm)에서 89%의 투과도를 나타내나, 본 발명 가교된 폴리(이미드-실록산)은 91%의 투과도를 나타내어 투과율이 향상된 것을 확인하였다.

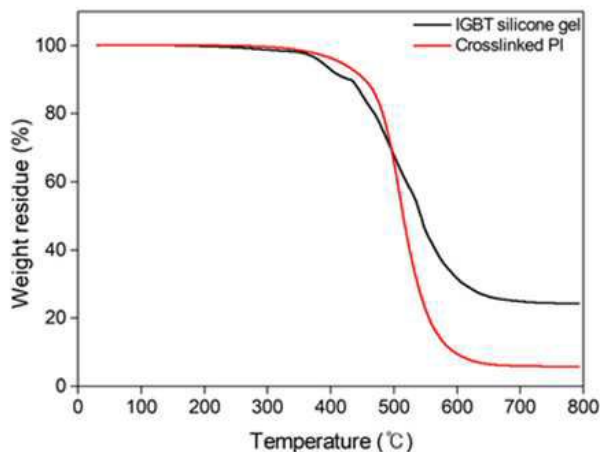
[0155] <실험예 3> 가교된 폴리(이미드-실록산)의 점탄성 분석

[0156] 상기 <실시예 3>에서 제조된 가교 폴리(이미드-실록산)의 점탄성을 회전형 레오미터(rotational rheometer)를 이용하여 측정하였다. 또한, 비교예로 IGBT 실리콘 겔을 동일한 방법에 의해 측정하였다.

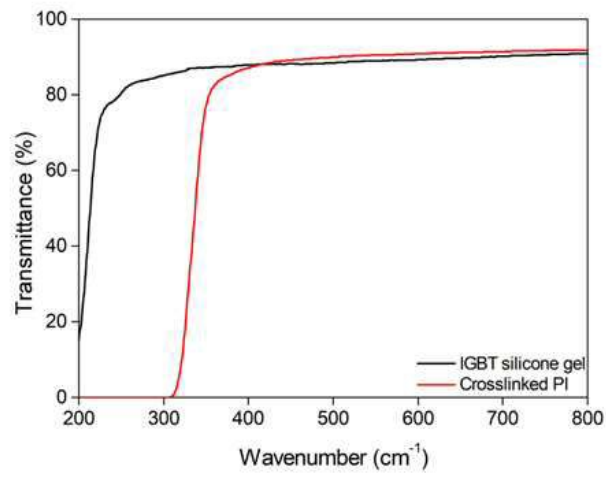
[0157] 측정결과는 도 3에 나타난 바와 같으며, 도 3에서 (a)는 IGBT 실리콘 겔의 점탄성 측정결과, (b)는 가교된 폴리(이미드-실록산)의 점탄성 측정결과를 나타낸다. 도 3에 나타난 바와 같이, 본 발명 가교된 폴리(이미드-실록산)이 탄성이 높아 열적 진동의 발생 시 효과적으로 트랜지스터의 보호가 가능함을 확인하였다.

도면

도면1



도면2



도면3

