



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0168256
(43) 공개일자 2022년12월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 73/10 (2006.01) B32B 27/28 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) G09F 9/30 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 73/1042 (2013.01)
B32B 27/281 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0077760
(22) 출원일자 2021년06월16일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
에스케이이노베이션 주식회사
서울특별시 종로구 종로 26 (서린동)
에스케이아이이테크놀로지주식회사
서울특별시 종로구 종로 26 (서린동)
(72) 발명자
윤철민
대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션
박혜진
대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션
(74) 대리인
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성용 조성물, 이의 제조방법 및 이의 용도

(57) 요약

본 발명은 고도화된 커버윈도우의 요구성능을 만족시킬 수 있는 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성용 조성물, 이의 제조방법 및 이의 용도에 관한 것으로, 본 발명에 따르면 무색투명한 광학적 물성이 저하되지 않으면서도 광학얼룩이 없는 우수한 시인성을 가지며, 내열성 및 기계적 물성이 우수하여 광학용도로 사용하기 위한 커버윈도우용 폴리이미드 필름, 이를 포함하는 적층체 및 이를 포함하는 디스플레이 장치에 유용하게 활용될 수 있을 것이다.

(52) CPC특허분류

C08G 73/1032 (2013.01)

C08G 73/1039 (2013.01)

C08G 73/1064 (2013.01)

C08G 73/1075 (2013.01)

C08J 5/18 (2021.05)

G09F 9/301 (2013.01)

명세서

청구범위

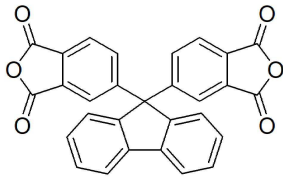
청구항 1

이무수물로부터 유도된 구조단위, 및 디아민으로부터 유도된 구조단위를 포함하는 폴리아믹산 또는 폴리이미드; 및

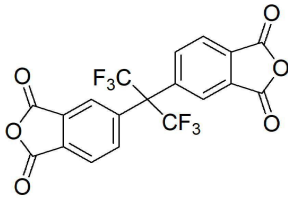
아미드계 용매 및 탄화수소계 용매의 혼합용매;를 포함하고, 상기 탄화수소계 용매는 상기 혼합용매의 총 중량에 대하여, 10 내지 40중량%로 포함되는 것인 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물로서,

상기 이무수물로부터 유도된 구조단위는 하기 화학식1로 표현되는 화합물 및 하기 화학식2로 표현되는 화합물로부터 유도된 구조단위를 포함하고, 상기 디아민으로부터 유도된 구조단위는 하기 화학식3으로 표현되는 화합물 및 하기 화학식4로 표현되는 화합물로부터 유도된 구조단위를 포함하는 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물:

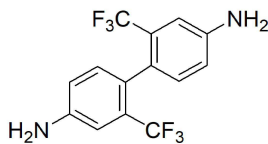
[화학식1]



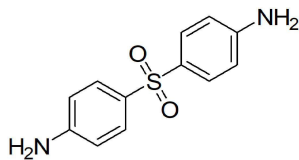
[화학식2]



[화학식3]



[화학식4]



청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 아미드계 용매는,

디메틸프로피온아미드를 포함하는, 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 탄화수소계 용매는,

고리형 탄화수소계 용매인, 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 고리형 탄화수소계 용매는,

톨루엔, 벤젠, 시클로헥산 또는 이들의 조합을 포함하는, 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물은,

상기 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물의 총 중량에 대하여, 고형분을 10 내지 40 중량%로 포함하는 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 화학식1로 표현되는 화합물로부터 유도된 구조단위는,

상기 이무수물로부터 유도된 구조단위 100몰% 기준으로, 70몰% 내지 95몰%로 포함되는 것인 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 화학식3으로 표현되는 화합물로부터 유도된 구조단위는,

상기 디아민으로부터 유도된 구조단위 100몰% 기준으로, 70몰% 내지 95몰%로 포함되는 것인, 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물.

청구항 8

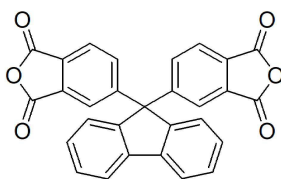
i)아미드계 용매 하에서, 하기 화학식1로 표현되는 화합물 및 하기 화학식2로 표현되는 화합물과 하기 화학식3으로 표현되는 화합물 및 하기 화학식4로 표현되는 화합물을 반응시켜 폴리아믹산 용액을 제조하는 단계;

ii)상기 폴리아믹산 용액에 탄화수소계 용매를 추가 투입하여 폴리아믹산의 결정성을 조절하는 단계; 및

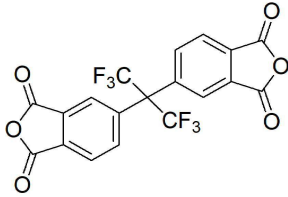
iii)상기 ii)단계에서 수득된 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물을 기판 상에 도포하고, 경화시키는 단계; 를 포함하고,

상기 ii)단계의 탄화수소계 용매는, 상기 아미드계 용매 및 탄화수소계 용매의 총 중량에 대하여, 10 내지 40중량%가 되도록 투입되는 것인, 커버윈도우용 폴리이미드 필름의 제조방법:

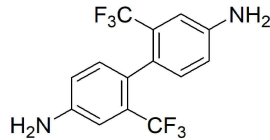
[화학식1]



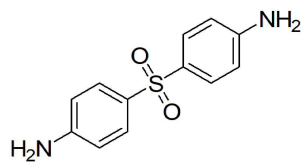
[화학식2]



[화학식3]



[화학식4]



청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 iii)단계의 경화시키는 단계는,

80 내지 300℃에서 가열하여 수행되는 커버윈도우용 폴리이미드 필름의 제조방법.

청구항 10

제 8항에 있어서,

상기 iii)단계의 도포 이후,

상온에서 방치하는 단계를 더 포함하는 커버윈도우용 폴리이미드 필름의 제조방법.

청구항 11

제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항의 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물로 제조된 커버윈도우용 폴리이미드 필름.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 폴리이미드 필름은,

두께가 30 내지 150μm이고, ASTM E313에 따른 황색도(YI)가 3.5이하인 커버윈도우용 폴리이미드 필름.

청구항 13

제 11항에 있어서,

상기 폴리이미드 필름은,

두께가 40 내지 80μm이고, ASTM E313에 따른 황색도(YI)가 1.0 내지 2.7인 커버윈도우용 폴리이미드 필름.

청구항 14

기판의 일면에 형성된 제 11항 내지 제 13항 중 어느 한 항의 폴리이미드 필름을 포함하는 적층체.

청구항 15

제 14항에 있어서,

상기 폴리이미드 필름 상에 형성된 코팅층; 을 더 포함하는 적층체.

청구항 16

제 15항에 있어서,

상기 코팅층은,

하드코팅층, 대전 방지층, 지문 방지층, 방오층, 스크래치 방지층, 저굴절층, 반사방지층, 충격 흡수층 또는 이들의 조합인 적층체.

청구항 17

제 11항의 폴리이미드 필름을 포함하는 디스플레이 장치용 커버윈도우.

청구항 18

제 17항의 디스플레이 장치용 커버윈도우를 포함하는 플렉서블 디스플레이 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물, 이의 제조방법 및 이의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리이미드 필름(PI)은 불용, 불용의 초고내열성을 가지며, 우수한 내열산화성, 내열특성, 내방사선성, 저온특성, 내약품성을 가진다. 이에, 폴리이미드 필름은 자동차소재, 항공소재, 우주선소재 등의 내열 첨단소재 및 절연코팅제, 절연막, 반도체, TFT-LCD의 전극 보호막 등 전자재료 등 광범위한 기술분야에서 사용되고 있으며, 최근에는 휴대용 전자기기 및 통신기기의 커버윈도우로 사용되는 고가의 강화유리를 대체하기 위한 소재로도 주목받고 있다.

[0003] 휴대용 전자기기 및 통신기기의 커버윈도우는 인쇄 배선 기판, 반도체 집적 회로의 리드프레임 등의 전자 부품을 보호하기 위한 것으로, 일정 수준 이상의 절연성을 가져야 한다. 또한, 휴대용 전자기기 및 통신기가 박막화, 슬림화 및 플렉서블화 됨에 따라, 고경도, 고강성 등의 기계적 물성과 동시에 유연성이 요구된다. 또한, 일반적으로 다양한 물성을 부여하기 위하여 기판 상에 코팅층이 적층되면서, 커버윈도우에 빛의 난반사가 유발되고, 광학 얼룩이 발생하여 시인성이 악화될 수 있기 때문에, 표시 품질이 높고, 무라(Mura) 현상이 발생하지 않는 등의 광학적 물성도 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 일 구현예는 고도화된 커버윈도우의 요구성능을 만족시킬 수 있는 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물 및 이의 제조방법을 제공한다.

[0005] 상세하게, 일 구현예는 개선된 황색도를 구현할 수 있고, 넓은 시야각에서의 반사방지 효과가 있어 무라 현상을 현저히 감소시킬 수 있는 커버윈도우용 폴리이미드 필름을 제공하기 위한 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물 및 이의 제조방법을 제공한다.

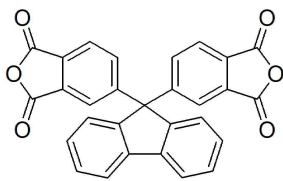
[0006] 다른 구현예는 무색투명한 광학적 물성이 저하되지 않으면서도 광학얼룩이 없고 시인성 등이 우수한 광학적 물성을 가지며, 내열성 및 기계적 물성이 우수하여 디스플레이 장치의 광학용도로 사용하기 위한 커버윈도우용 폴리이미드 필름을 제공한다.

- [0007] 또 다른 구현예는 상기 폴리이미드 필름을 포함하는 적층체를 제공한다.
- [0008] 또 다른 구현예는 상기 폴리이미드 필름을 포함하는 디스플레이 장치용 커버윈도우를 제공한다.
- [0009] 또 다른 구현예는 상기 폴리이미드 필름 또는 상기 커버윈도우를 포함하는 플렉서블 디스플레이 장치를 제공한다.

과제의 해결 수단

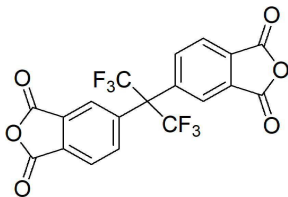
- [0010] 본 발명의 일 구현예에 따른 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물은 이무수물로부터 유도된 구조단위, 및 디아민으로부터 유도된 구조단위를 포함하는 폴리아믹산 또는 폴리이미드; 및 아미드계 용매 및 탄화수소계 용매의 혼합용매;를 포함하고, 상기 탄화수소계 용매는 상기 혼합용매의 총 중량에 대하여, 10 내지 40중량%로 포함되는 것인 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물일 수 있다. 구체적인 일 구현예에 따른 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물에 있어서, 상기 이무수물로부터 유도된 구조단위는 하기 화학식1로 표현되는 화합물 및 하기 화학식2로 표현되는 화합물로부터 유도된 구조단위를 포함하고, 상기 디아민으로부터 유도된 구조단위는 하기 화학식3으로 표현되는 화합물 및 하기 화학식4로 표현되는 화합물로부터 유도된 구조단위를 포함하는 것일 수 있다.

- [0011] [화학식1]



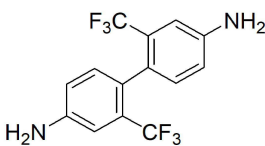
- [0012]

- [0013] [화학식2]



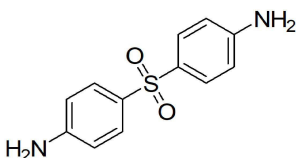
- [0014]

- [0015] [화학식3]



- [0016]

- [0017] [화학식4]



- [0018]

- [0019] 상기 아미드계 용매는 디메틸프로피온아미드를 포함하는 것일 수 있다.

- [0020] 상기 탄화수소계 용매는 고리형 탄화수소계 용매일 수 있다.

- [0021] 상기 고리형 탄화수소계 용매는 톨루엔, 벤젠, 시클로헥산 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

- [0022] 본 발명의 일 구현예에 따른 상기 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물은 상기 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물의 총 중량에 대하여, 고형분을 10 내지 40의 중량%로 포함하는 것일 수 있다.

- [0023] 상기 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물에 있어서, 상기 화학식1로 표현되는 화합물로부터 유도된 구조

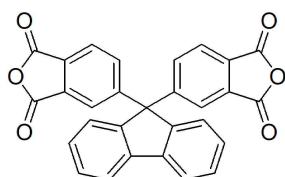
단위는 상기 이무수물로부터 유도된 구조단위 100몰% 기준으로, 70몰% 내지 95몰%로 포함될 수 있다.

[0024] 상기 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물에 있어서, 상기 화학식3으로 표현되는 화합물로부터 유도된 구조단위는 상기 디아민으로부터 유도된 구조단위 100몰% 기준으로, 70몰% 내지 95몰%로 포함될 수 있다.

[0025] 또한, 본 발명의 다른 구현예에 따른 커버윈도우용 폴리이미드 필름의 제조방법은 i)아미드계 용매 하에서, 하기 화학식1로 표현되는 화합물 및 하기 화학식2로 표현되는 화합물과 하기 화학식3으로 표현되는 화합물 및 하기 화학식4로 표현되는 화합물을 반응시켜 폴리아믹산 용액을 제조하는 단계;

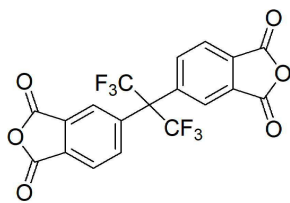
[0026] ii)상기 폴리아믹산 용액에 탄화수소계 용매를 추가 투입하여 폴리아믹산의 결정성을 조절하는 단계; 및 iii)상기 ii)단계에서 수득된 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물을 기관 상에 도포하고, 경화시키는 단계;를 포함하고, 상기 ii)단계의 탄화수소계 용매는 상기 아미드계 용매 및 탄화수소계 용매의 총 중량에 대하여, 10 내지 40중량%가 되도록 추가 투입되는 것일 수 있다.

[0027] [화학식1]



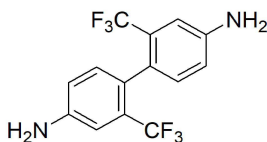
[0028]

[0029] [화학식2]



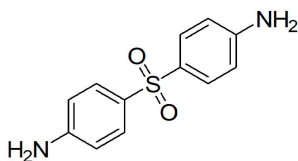
[0030]

[0031] [화학식3]



[0032]

[0033] [화학식4]



[0034]

[0035] 상기 iii)단계의 경화시키는 단계는 80 내지 300℃에서 가열하여 수행되는 것일 수 있다.

[0036] 상기 iii)단계의 도포 이후, 상온에서 방치하는 단계를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0037] 또한, 본 발명의 또 다른 구현예에 따른 커버윈도우용 폴리이미드 필름은 상기 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물로 제조된 것일 수 있다.

[0038] 상기 폴리이미드 필름은 두께가 30 내지 150μm이고, ASTM E313에 따른 황색도(YI)가 3.5이하인 것일 수 있다.

[0039] 상기 폴리이미드 필름은 두께가 40 내지 80μm이고, ASTM E313에 따른 황색도(YI)가 1.0 내지 2.7인 것일 수 있다.

[0040] 또한, 본 발명의 또 다른 구현예에 따른 적층체는 기관의 일면에 형성된 상기 폴리이미드 필름을 포함할 수 있다.

- [0041] 상기 적층체는 상기 폴리이미드 필름 상에 형성된 코팅층을 더 포함할 수 있다.
- [0042] 상기 코팅층은 하드코팅층, 대전 방지층, 지문 방지층, 방오층, 스크래치 방지층, 저굴절층, 반사방지층, 충격 흡수층, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0043] 또한, 본 발명의 또 다른 구현예에 따른 디스플레이 장치용 커버윈도우는 상기 폴리이미드 필름을 포함할 수 있다.
- [0044] 또한, 본 발명의 또 다른 구현예에 따른 플렉서블 디스플레이 장치는 상기 디스플레이 장치용 커버윈도우를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0045] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 폴리아믹산과 혼합용매의 인터랙션(interaction)을 저해시켜, 경화 시에 분자간의 패킹밀도를 현저히 감소시킬 수 있다. 이에, 무색 투명한 성능이 저하되지 않으면서도 우수한 광학적 물성 및 우수한 기계적 물성을 동시에 구현할 수 있는 커버윈도우용 폴리이미드 필름을 제공할 수 있다. 또한, 유연하고 굽힘 특성이 우수하여 플렉서블 디스플레이의 커버 윈도우에 적용할 수 있다.
- [0046] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 폴리이미드 필름의 단점인 분자간 상호작용을 효율적으로 제어함으로써, 우수한 접착성을 가지하면서도 모듈러스와 파단연신을 등의 우수한 기계적 물성은 물론 광학적 물성을 발현할 수 있어 디스플레이 패널의 커버 윈도우로 사용시 시인성의 문제가 되는 황색도 저하는 물론 무라(mura)현상 특히 위상차에 의한 레인보우 무라(rainbow mura)를 효과적으로 억제하여, 이를 포함하는 디스플레이 패널의 신뢰도를 높일 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0047] 이하, 본 발명의 구현예에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세하게 설명한다. 다만, 이는 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 여기에서 설명하는 구현예에 한정되지 않는다. 또한, 특허청구범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것도 아니다.
- [0048] 또한, 본 발명의 설명에 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0049] 본 발명을 기술하는 명세서 전반에 걸쳐, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미하는 것일 수 있다.
- [0050] 이하 본 명세서에서 특별한 정의가 없는 한, 층, 막, 박막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함하는 것일 수 있다.
- [0051] 이하 본 명세서에서 특별한 정의가 없는 한, "이들의 조합"이란 구성물의 혼합 또는 공중합을 의미하는 것일 수 있다.
- [0052] 이하 본 명세서에서 특별한 정의가 없는 한, "A 및/또는 B"이란 A와 B를 동시에 포함하는 양태를 의미하는 것일 수 있고, A와 B 중에서 택일된 양태를 의미하는 것일 수도 있다.
- [0053] 이하 본 명세서에서 특별한 정의가 없는 한, "유도된"이란 화합물의 작용기 중 적어도 어느 하나가 변형된 것을 의미하며, 구체적으로 화합물의 반응기 및/또는 이탈기가 반응에 따라 변형되거나 이탈된 형태를 포함하는 것일 수 있다. 또한, 서로 다른 화합물들로부터 유도된 구조가 서로 동일하다면, 어느 하나의 화합물로부터 유도된 구조는 다른 어느 하나의 화합물로부터 유도되어 동일한 구조를 갖는 경우도 포함하는 것일 수도 있다.
- [0054] 이하 본 명세서에서 특별한 정의가 없는 한, "중합체"는 올리고머를 포함하고, 동중중합체와 공중합체를 포함한다. 상기 공중합체는 교호 중합체, 블록 공중합체, 랜덤 공중합체, 가지 공중합체, 가교 공중합체, 또는 이들을 모두 포함하는 것일 수 있다.
- [0055] 이하 본 명세서에서 특별한 정의가 없는 한, "폴리아믹산"은 아믹산(amic acid) 모이어티를 갖는 구조단위를 포

합하는 중합체를 의미하며, "폴리이미드"는 이미드 모이어티를 갖는 구조단위를 포함하는 중합체를 의미하는 것일 수 있다.

[0056] 이하 본 명세서에서 특별한 정의가 없는 한, 폴리이미드 필름은 폴리이미드를 포함하는 필름일 수 있고, 구체적으로 이무수물 화합물과 디아민 화합물 또는 디이소시아네이트 화합물을 용액중합하여 폴리아믹산을 제조한 후, 고온에서 폐환탈수시켜 이미드화하여 제조되는 고내열성 필름일 수 있다.

[0057] 이하 본 명세서에서 특별한 정의가 없는 한, "무라 현상"은 특정한 각도에서 야기될 수 있는 빛에 의한 왜곡 현상 모두를 포괄하는 의미로 해석될 수 있다. 예를 들어, 폴리이미드 필름을 포함하는 디스플레이 장치에서, 화면이 검게 보이는 블랙아웃 현상, 핫스팟 현상 또는 무지개 빛 얼룩을 갖는 레인보우 현상 등 빛에 의한 왜곡을 들 수 있다.

[0058] 종래 폴리이미드 필름에 기능성을 부여하면서 광학적 물성과 기계적 물성을 증가시키기 위해 다양한 구조의 단량체를 조합하거나 변경하는 시도는 많았다. 그러나, 기계적인 물성과 광학적인 물성은 서로 트레이드 오프(trade-off) 관계에 있으며, 이러한 시도는 기계적 물성이 좋아지더라도, 기능성이 저하되거나 광학적 물성이 열화되는 극히 일반적인 결과를 얻을 수밖에 없었다. 이에, 우수한 기계적 물성, 기능성, 및 광학적 물성을 동시에 부여할 수 있는 새로운 시도가 필요하다.

[0059] 일 구현예에 따른 폴리이미드 필름 형성을 위한 조성물(이하, 폴리이미드 필름 형성 조성물이라고도 함)은 폴리아믹산(이하, 폴리이미드 전구체라고도 함) 및/또는 폴리이미드의 중합 용매로서 사용할 수 없으며 폴리이미드와 친화성이 없는 무극성 용매를 적용함으로써, 광학적 물성, 기능성 및 기계적 물성이 동시에 개선된 폴리이미드 필름을 제공할 수 있다. 구체적으로, 일 구현예에 따른 폴리이미드 필름 형성 조성물은 기존 광학용 접착 필름과 동등한 수준 이상의 접착성을 가지면서 개선된 황색도를 가지고, 빛에 의한 왜곡 현상이 현저히 저감된 폴리이미드 필름을 제공할 수 있다. 이에 따라, 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리이미드 형성 조성물로 제조된 폴리이미드 필름은 폴더블 또는 플렉서블 디스플레이 장치에 적용 가능한 새로운 기관 소재 또는 커버 윈도우 소재에 적용될 수 있고, 상기 폴리이미드 필름은 우수한 시인성을 가짐으로써, 사용자의 눈의 피로감을 최소화시킬 수 있다.

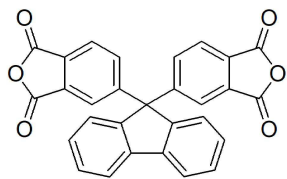
[0060] 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리이미드 필름 형성 조성물은 폴리아믹산 및/또는 폴리이미드; 극성 용매; 및 무극성 용매;를 포함할 수 있다. 상기 극성 용매는 친수성 용매일 수 있고, 예를 들어, 폴리아믹산 및/또는 폴리이미드와 친화성이 있을 수 있고, 예를 들어, 아미드계 용매일 수 있다. 또한, 상기 무극성 용매는 폴리아믹산 및/또는 폴리이미드와 친화성이 거의 없을 수 있고, 예를 들어, 탄화수소계 용매일 수 있다.

[0061] 특정 이론에 구속되려는 것은 아니나, 아미드계 용매와 탄화수소계 용매의 혼합 용매를 사용함으로써, 중합체와 중합체 간의 분자간 상호 작용(intermolecular interaction) 및/또는 중합체와 용매 간의 상호작용을 효과적으로 저해시킬 수 있고, 경화 시 분자 간의 패킹밀도가 현저하게 저하되어 목적하는 우수한 광학적 물성과 기계적 물성이 동시에 향상될 수 있다.

[0062] 이에, 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리이미드 필름 형성 조성물은 단순히 폴리아믹산의 중합단계에서의 혼합용액과는 상이한 분자간 거동 및 상호작용을 나타낼 수 있다. 예컨대, 폴리아믹산을 중합하는 단계에서, 상기 탄화수소계 용매를 포함하는 경우, 중합을 방해하는 요인으로 작용해 고분자량의 폴리아믹산을 수득할 수 없을 수 있다. 반면, 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리이미드 필름 형성 조성물에서는 충분한 고분자량의 폴리아믹산 및/또는 폴리이미드를 수득한 후, 폴리아믹산 및/또는 폴리이미드와 탄화수소계 용매가 혼합됨으로써, 중합체 간의 분자간 상호작용 및/또는 중합체와 용매와의 강한 상호작용을 약하게 하는 촉매역할을 할 수 있고, 추후 경화 시 목적하는 광학적 물성을 수득할 수 있다.

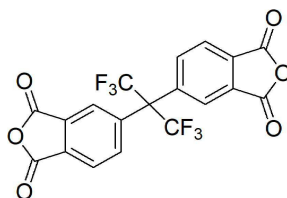
[0063] 본 발명의 일 구현예에 따른 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물은 이무수물로부터 유도된 구조단위, 및 디아민으로부터 유도된 구조단위를 포함하는 폴리아믹산 및/또는 폴리이미드; 및 아미드계 용매 및 탄화수소계 용매의 혼합용매;를 포함할 수 있고, 상기 탄화수소계 용매는 상기 혼합용매의 총 중량에 대하여, 10 내지 40중량%로 포함될 수 있다. 상기 이무수물로부터 유도된 구조단위는 하기 화학식1로 표현되는 화합물 및 하기 화학식2로 표현되는 화합물로부터 유도된 구조단위를 포함할 수 있고, 상기 디아민으로부터 유도된 구조단위는 하기 화학식3으로 표현되는 화합물 및 하기 화학식4로 표현되는 화합물로부터 유도된 구조단위를 포함할 수 있다. 이에 따라, 패킹밀도를 저해하고 무정형(amorphous)하게 하여 광학적 물성이 향상된 커버윈도우용 폴리이미드 필름을 제공할 수 있다.

[0064] [화학식1]



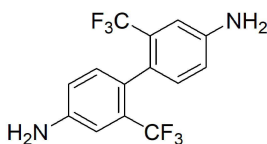
[0065]

[0066] [화학식2]



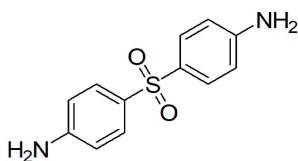
[0067]

[0068] [화학식3]



[0069]

[0070] [화학식4]



[0071]

[0072] 상술한 바와 같이, 본 발명의 일 구현예에 따른 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물은 아미드계 용매 및 탄화수소계 용매의 혼합용매를 사용함에 따라, 구체적으로, 충분한 고분자량의 폴리아믹산 및/또는 폴리이미드를 수득한 후, 탄화수소계 용매의 추가로 용액 내 폴리아믹산 및/또는 폴리이미드의 결정성을 조절함으로써, 우수한 광학적 물성과 기계적 물성을 동시에 향상시킬 수 있다. 여기서, 상기 아미드계 용매와 탄화수소계 용매를 순차적으로 사용함으로써, 폴리이미드 전구체인 폴리아믹산 및/또는 폴리이미드와 용매의 인터랙션을 더욱 적절한 범위로 조절할 수 있다. 여기서, 상기 조절은 저해를 의미할 수 있다.

[0073] 상기 아미드계 용매는 아미드 모이어터를 포함하는 화합물을 의미한다. 상기 아미드계 용매는 방향족이거나 지방족일 수 있으나, 예를 들어, 지방족일 수 있다. 또한, 예를 들어, 상기 아미드계 용매는 고리형 화합물이거나 사슬형 화합물일 수 있으며, 구체적으로, 2 내지 15의 탄소수를 가질 수 있고, 예를 들어, 3 내지 10의 탄소수를 가질 수 있다.

[0074] 상기 아미드계 용매는 N,N-디알킬아미드 모이어터를 포함할 수 있고, 상기 디알킬기는 각각 독립적으로 존재하거나, 서로 융합되어 고리를 형성하거나, 상기 디알킬기 중 적어도 하나의 알킬기가 분자 내 다른 치환기와 융합되어 고리를 형성할 수 있고, 예를 들어, 상기 디알킬기 중 적어도 하나의 알킬기가 아미드 모이어터의 카보닐 탄소에 연결된 알킬기와 융합하여 고리를 형성할 수 있다. 여기서, 상기 고리는 4 내지 7각 고리일 수 있고, 예를 들어, 5 내지 7각 고리일 수 있고, 예를 들어, 5각 또는 6각 고리일 수 있다. 상기 알킬기는 예를 들어, C1 내지 C10 알킬기, 예를 들어, C1 내지 C8 알킬기, 예를 들어, 메틸 또는 에틸 등일 수 있다.

[0075] 구체적으로, 상기 아미드계 용매는 폴리아믹산 중합에 일반적으로 사용되는 것이라면 제한되지는 않으나, 예를 들어, 디메틸프로피온아미드, 디에틸프로피온아미드, 디메틸아세틸아미드, 디에틸아세틸아미드, 디메틸포름아미드, 메틸피롤리돈, 에틸피롤리돈, 옥틸피롤리돈 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으며, 구체적으로는 디메틸프로피온아미드를 포함하는 것일 수 있다.

[0076] 상기 탄화수소계 용매는 전술한 바와 같이 무극성 용매일 수 있다.

- [0077] 상기 탄화수소 용매는 탄소와 수소로 이루어진 화합물일 수 있다. 예를 들어, 상기 탄화수소계 용매는 방향족이거나 지방족일 수 있으며, 예를 들어, 고리형 화합물이거나 사슬형 화합물일 수 있으나, 구체적으로는, 고리형 화합물일 수 있다. 여기서, 상기 탄화수소 용매가 고리형 화합물일 경우, 단일고리 또는 다환고리를 포함할 수 있으며, 상기 다환고리는 축합고리이거나 비축합고리일 수 있으나, 구체적으로는 단일고리일 수 있다.
- [0078] 상기 탄화수소계 용매는 3 내지 15의 탄소수를 가질 수 있고, 예를 들어, 6 내지 15의 탄소수를 가질 수 있고, 예를 들어, 6 내지 12의 탄소수를 가질 수 있다.
- [0079] 상기 탄화수소계 용매는 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15의 시클로알칸, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C15 방향족 화합물, 또는 이들의 조합일 수 있다. 여기서, 상기 시클로알칸은 시클로부탄, 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있고, 상기 방향족 화합물은 벤젠, 나프탈렌, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0080] 상기 탄화수소계 용매는 적어도 하나의 C1 내지 C5의 알킬기로 치환되거나 비치환된 시클로알칸, 적어도 하나의 C1 내지 C5 알킬기로 치환되거나 비치환된 방향족 화합물, 또는 이들의 조합일 수 있고, 여기서, 상기 시클로알칸 및 방향족 화합물은 각각 전술한 바와 같다.
- [0081] 상기 C1 내지 C5 알킬기는 예를 들어, C1 내지 C3 알킬기, 예를 들어, C1 또는 C2 알킬기일 수 있으며, 더욱 구체적으로, 메틸기일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0082] 또한, 상기 탄화수소계 용매는 필요에 따라 산소를 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 탄화수소에 용매가 산소를 포함하는 것일 경우, 케톤기나 히드록시기를 포함할 수 있고, 예를 들어, 시클로펜타논, 크레졸, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0083] 구체적으로, 상기 탄화수소계 용매는 벤젠, 톨루엔, 시클로헥산, 시클로펜타논, 크레졸, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0084] 더욱 구체적으로, 본 발명에 따른 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물은 디메틸프로피온아미드를 포함하는 아미드계 용매와, 톨루엔, 벤젠 및 시클로헥산 등에서 선택되는 탄화수소계 용매를 포함하는 혼합용매를 포함하는 것일 수 있다.
- [0085] 본 발명의 일 구현예에 따른 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물은 상기에서 예시된 디아민과 이무수물로부터 유도된 구조단위를 포함하는 폴리아믹산 및/또는 폴리이미드를 포함한다.
- [0086] 본 발명의 일 구현예에 따른 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물의 고형분 함량은, 폴리이미드 필름 형성 조성물의 총 중량을 기준으로 10 내지 40중량%, 또는 10 내지 35중량%, 또는 10 내지 20중량%의 범위를 만족하는 것일 수 있다. 여기서, 상기 고형분은 상기 폴리아믹산 및/또는 폴리이미드일 수 있다.
- [0087] 본 발명의 일 구현예에 따른 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물은 상기 탄화수소계 용매를 10 내지 40 중량%로 포함할 수 있다. 여기서, 상기 중량%는 용매의 총 중량을 기준으로 하며, 기준이 되는 상기 용매의 총 중량은 상기 아미드계 용매와 탄화수소계 용매의 총 중량의 합을 의미한다.
- [0088] 또한, 상술된 혼합용매 조건을 만족시키는 경우, 더욱 개선된 황색도 및 헤이즈를 구현할 수 있고, 이의 효과와 동시에 유리 등의 기관과의 접착력을 보다 현저히 향상시킬 수 있다. 즉, 상기 혼합용매는 상기 아미드계 용매 및 탄화수소계 용매를 90:10 내지 60:40중량비로 포함하는 것일 수 있다.
- [0089] 상기 폴리아믹산 및/또는 폴리이미드는 10,000 내지 80,000g/mol, 또는 10,000 내지 70,000g/mol, 또는 10,000 내지 60,000g/mol의 중량평균분자량(Mw)을 갖는 것일 수 있다.
- [0090] 본 발명의 일 구현예에 따른 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물은 BPDA(3,3',4,4'-바이페닐테트라카복실릭디안하이드라이드), BTDA(3,3',4,4'-벤조페논테트라카복실릭디안하이드라이드), ODA(4,4'-옥시디아프탈릭안하이드라이드), BPADA(4,4'-(4,4'-이소프로필바이페녹시)바이프탈릭안하이드라이드), DSDA(3,3',4,4'-다이페닐설폰테트라카복실릭디안하이드라이드), TMHQ(p-페닐렌비스트리멜릭티모노에스터안하이드라이드), ESDA(2,2'-비스(4-하이드록시페닐)프로판다이벤조에이트-3,3',4,4'-테트라카복실릭디안하이드라이드), NTDA(나프탈렌테트라카복실릭디안하이드라이드) 및 TMEG(에틸렌글리콜 비스(안하이드로-트리멜리테이트) 등에서 선택되는 하나 또는 둘이상의 이무수물로부터 유도된 구조단위를 더 포함할 수도 있다.
- [0091] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따른 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물은 PDA(p-페닐렌디아민), m-PDA(m-페닐렌디아민), 4,4'-ODA(4,4'-옥시디아닐린), 3,4'-ODA(3,4'-옥시디아닐린), BAPP(2,2-비스(4-[4-아미

노페녹시]-페닐)프로판), TPE-Q(1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠), TPE-R(1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠), BAPB(4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐), BAPS(2,2-비스(4-[4-아미노페녹시]페닐)설폰), m-BAPS(2,2-비스(4-[3-아미노페녹시]페닐)설폰), HAB(3,3'-디하이드록시-4,4'-디아미노바이페닐), TB(3,3-디메틸벤지딘), m-TB(2,2-디메틸벤지딘), 6FAPB(1,4-비스(4-아미노-2-트리플루오로메틸페녹시)벤젠), 6FODA (2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노디페닐에테르), APB(1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠), 1,4-ND(1,4-나프탈렌다이아민), 1,5-ND(1,5-나프탈렌다이아민), DABA(4,4'-디아미노벤즈아닐리드), 6-아미노-2-(4-아미노페닐)벤조옥사졸 및 5-아미노-2-(4-아미노페닐)벤조옥사졸 등에서 선택되는 하나 또는 둘이상의 디아민으로부터 유도된 구조단위를 더 포함할 수도 있다.

[0092] 또한, 상기 방향족 디아민은 불소계 방향족 디아민의 조합을 더 포함할 수 있다. 여기서, 상기 불소계 방향족 디아민의 구체적인 양태로는 TFMB(2,2-비스(트리플루오로메틸)벤지딘)에 6FAPB(1,4-비스(4-아미노-2-트리플루오로메틸페녹시)벤젠), 6FODA (2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노디페닐에테르) 또는 이의 조합을 더 포함하는 것일 수 있다. 이에 따라, 전광선 투과도가 더욱 높고, 헤이즈가 더욱 낮은 필름을 제공할 수 있다.

[0093] 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리이미드 필름 형성 조성물은 상기에서 언급한 디아민과 이무수물로부터 유도된 구조단위를 더 포함하는 폴리아믹산 및/또는 폴리이미드를 제공할 수 있다.

[0094] 통상적으로 박막을 안정적으로 코팅하기 위해서는 10 중량% 이상(조성물 총 중량에 대하여)의 높은 고형분 함량이 요구되지만, 폴리이미드의 경우 고형분의 농도가 높아질수록 점도도 높아지는 경향이 있다. 그러나, 박막을 코팅 공정에서 제조 시, 점도가 높아 고분자의 흐름이 좋지 않으면, 기포 제거가 어렵고, 코팅 시 무라가 발생한다.

[0095] 반면, 본 발명의 일 구현예에 따른 폴리이미드 필름 형성 조성물은 아미드계 용매 및 탄화수소계 용매의 혼합용매를 사용함으로써, 고형분의 고형분을 포함하더라도, 조성물의 점도를 현저하게 낮출 수 있다. 이에 따라, 코팅 공정 시 발생하는 불량을 효과적으로 방지할 수 있어, 보다 향상된 광학적 물성을 구현할 수 있다. 뿐만 아니라, 상술한 바와 같이 아미드계 용매를 단독으로 사용하는 경우 높은 점도 때문에 고형분의 농도를 높이기 어려워 공정 효율성이 감소되었으나, 본 발명의 일 구현예에 따른 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물은 낮은 점도를 가져 코팅 공정 시 발생하는 불량이 없으면서도, 높은 고형분 함량을 가짐으로써, 상업적으로도 유리할 수 있다.

[0096] 나아가, 상기 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물을 경화하여 30 내지 150 μ m 두께로 형성된 경화막, 즉 커버윈도우용 폴리이미드 필름은 강직한 구조로 이루어진 폴리이미드 중합체를 포함하는 폴리이미드 필름에 비해 황색도는 물론 빛의 왜곡 현상이 더욱 개선될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 일 구현예에 따른 커버윈도우용 폴리이미드 필름에서, 상기 이무수물로부터 유도된 구조단위는 강직한 구조단위를 포함하지 않을 수 있고, 예를 들어, 2개의 무수물기가 하나의 고리에 융합된 이무수물로부터 유래된 구조단위를 포함하지 않을 수 있다. 상기 고리는 단일고리 또는 축합고리일 수 있으며, 방향족 고리, 지방족 고리, 또는 이들의 조합일 수 있다. 구체적으로, 상기 이무수물로부터 유도된 구조단위는 피로멜리트산 이무수물(PMDA)로부터 유도된 구조단위, 사이클로부탄-1,2,3,4-테트라카복실산이무수물(CBDA)로부터 유도된 구조단위, 또는 이들의 조합을 포함하지 않을 수 있다.

[0097] 이에 따라, 본 발명의 일 구현예에 따른 커버윈도우용 폴리이미드 필름은 30 μ m 이상의 두께에서도 투명하면서도 낮은 두께방향 위상차를 구현할 수 있고, 시인성을 더욱 향상시킬 수 있어, 상기 커버윈도우용 폴리이미드 필름을 포함하는 커버윈도우를 사용할 경우 눈의 피로를 더욱 줄일 수 있다. 또한, 30 μ m 이상의 두께를 가져도 상술한 바와 같이 우수한 광학적 특성을 가질 수 있으므로, 모듈러스 등의 기계적 강도를 더욱 향상시킬 수 있고, 동적 휨(dynamic bending) 특성이 더욱 향상되어 반복적으로 접었다 펴는 동작을 반복하는 플렉서블 디스플레이 장치의 커버윈도우로 적용하기에 더욱 적합할 수 있다.

[0098] 본 발명의 일 구현예에 따른 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물에 있어서, 상기 화학식1로 표현되는 화합물로부터 유도된 구조단위는 상기 이무수물로부터 유도된 구조단위 100몰% 기준으로 70 내지 95몰%로 포함될 수 있다. 여기서, 상기 이무수물로부터 유도된 구조단위는, 구체적으로 상기 화학식1로 표현되는 화합물 및 상기 화학식2로 표현되는 화합물로부터 유도된 구조단위의 총 몰%일 수 있다. 상술한 바와 같이 상기 화학식1로 표현되는 화합물로부터 유도된 구조단위를 포함함으로써, 상기 커버윈도우용 폴리이미드 필름의 두께가 30 μ m 이상인 경우에도, 더욱 투명하면서도 낮은 두께방향 위상차를 부여할 수 있을 뿐만 아니라, 더욱 우수한 모듈러스, 파단연신율 등의 기계적 물성을 가질 수 있다. 이에 따라, 강화유리와 동등하거나 우수한 광학적 물성 및 기계적 물성의 구현이 가능할 수 있다.

- [0099] 상기 화학식1로 표현되는 화합물로부터 유도된 구조단위가 상술한 범위로 포함됨으로써, 기계적 물성과 광학적 물성이 동시에 더욱 우수할 수 있다. 예를 들어, 상기 화학식1로 표현되는 화합물로부터 유도된 구조단위는 상기 이무수물로부터 유도된 구조단위 100몰% 기준으로 70 내지 90몰%, 또는 70 내지 85몰%로 포함되는 것일 수 있다.
- [0100] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따른 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물에 있어서, 상기 화학식3으로 표현되는 화합물로부터 유도된 구조단위는 상기 디아민으로부터 유도된 구조단위 100몰% 기준으로 70 내지 95몰%로 포함될 수 있다. 여기서, 상기 디아민으로부터 유도된 구조단위는, 구체적으로 상기 화학식3으로 표현되는 화합물 및 상기 화학식4로 표현되는 화합물로부터 유도된 구조단위의 총 몰%일 수 있다. 상술한 바와 같이 상기 화학식3으로 표현되는 화합물로부터 유도된 구조단위를 포함함으로써, 상기 커버윈도우용 폴리이미드 필름의 두께가 30 μ m이상인 경우에도, 더욱 안정적인 정과장 분산성으로 시인성이 더욱 향상될 수 있고, 더욱 우수한 모듈러스, 파단연신율 등의 기계적 물성을 가질 수 있다. 이에 따라, 강화유리와 동등하거나 우수한 광학적 물성 및 기계적 물성의 구현이 가능할 수 있다.
- [0101] 예를 들어, 상기 화학식3으로 표현되는 화합물로부터 유도된 구조단위는 상기 디아민으로부터 유도된 구조단위 100몰% 기준으로, 70 내지 90몰%, 보다 구체적으로는 75 내지 90몰%로 포함하는 것일 수 있다. 상기 화학식3으로 표현되는 화합물로부터 유도된 구조단위가 상술한 범위로 포함됨으로써, 광학적 물성이 더욱 우수할 수 있다.
- [0102] 이하, 일 구현예에 따른 커버윈도우용 폴리이미드 필름의 용도를 설명한다.
- [0103] 본 발명의 일 구현예에 따른 제1양태는 본 발명의 커버윈도우용 폴리이미드 필름을 포함하는 적층체일 수 있다. 여기서, 상기 적층체는 본 발명의 커버윈도우용 폴리이미드 필름과 서로 다른 조성의 단량체들을 포함하는 폴리이미드 필름을 2층이상의 코팅층으로 포함하는 것일 수 있다.
- [0104] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따른 제2양태는 본 발명의 커버윈도우용 폴리이미드 필름 및 상기 필름 상에 형성된 코팅층을 포함하는 디스플레이 장치용 커버윈도우일 수 있다.
- [0105] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따른 제3양태는 본 발명의 커버윈도우용 폴리이미드 필름을 포함하는 플렉서블 디스플레이 장치일 수 있다.
- [0106] 본 발명의 일 구현예에 따른 커버윈도우용 폴리이미드 필름은 두께가 30 내지 150 μ m이고, 550nm 파장에서의 두께방향 위상차(Rth)의 절대값이 500nm이하이고, ASTM E313에 따른 황색도(YI)가 3.5이하인 것일 수 있다. 상기 두께방향 위상차 값은 필름을 가열하기 전의 상온(normal temperature)에서 측정한 것일 수 있으며, 상기 상온은 인위적으로 온도 조절을 하지 않은 상태의 온도일 수 있다. 예를 들어, 상기 상온은 20℃ 내지 40℃, 또는 20℃ 내지 30℃, 또는 23 내지 26℃일 수 있다.
- [0107] 본 발명의 일 구현예에 따른 커버윈도우용 폴리이미드 필름은 두께가 30 내지 150 μ m일 때, 550nm 파장에서의 두께방향 위상차(Rth)의 절대값이 350nm이하, 또는 50 내지 300nm인 것일 수 있다. 일 예로, 상기 커버윈도우용 폴리이미드 필름은 두께가 40 내지 80 μ m일 때, 550nm 파장에서의 두께방향 위상차(Rth)의 절대값이 또는 50 내지 250nm, 또는 80 내지 240nm, 또는 90 내지 220nm인 것일 수 있다.
- [0108] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따른 커버윈도우용 폴리이미드 필름은 두께가 30 내지 150 μ m일 때, 황색도가 3.5 이하, 또는 3.0이하, 또는 2.7 이하, 또는 1 내지 2.7인 것일 수 있다. 일 예로, 상기 커버윈도우용 폴리이미드 필름은 두께가 40 내지 80 μ m일 때, 상기 황색도가 1.0 내지 2.7, 또는 1.5 내지 2.5인 것일 수 있다.
- [0109] 구체적으로, 본 발명의 일 구현예에 따른 커버윈도우용 폴리이미드 필름은 두께가 30 내지 150 μ m일 때의 550nm 파장에서의 두께방향 위상차(Rth) 및 황색도를 동시에 만족하는 것일 수 있다. 아울러, 상기 커버윈도우용 폴리이미드 필름은 두께가 40 내지 80 μ m일 때의 550nm 파장에서의 두께방향 위상차(Rth) 및 황색도를 동시에 만족하는 것일 수 있다.
- [0110] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따른 커버윈도우용 폴리이미드 필름은 두께가 30 내지 150 μ m일 때, (a) ASTM E111에 따른 모듈러스가 4 GPa 이상이고, (b) 파단연신율이 15%이상을 만족하는 것일 수 있으며, 보다 구체적으로는 상술된 550nm 파장에서의 두께방향 위상차(Rth) 및 황색도와 동시에 이와 같은 기계적 특성을 만족하는 것일 수 있다.
- [0111] 본 발명의 일 구현예에 따른 커버윈도우용 폴리이미드 필름은, 구체적으로 ASTM E111에 따른 모듈러스가 4 GPa 이상, 또는 4.1 GPa 이상, 또는 4.1 내지 6 GPa인 것일 수 있다. 또한, 상기 커버윈도우용 폴리이미드 필름은

과단연신율이 15%이상, 또는 16%이상, 또는 18%이상, 또는 20%이상, 또는 25 내지 40%인 것일 수 있으며, 구체적으로는 상술된 모듈러스와 과단연신율을 동시에 만족하는 것일 수 있다. 이에 따라, 커버윈도우에 적용하기에 충분한 기계적인 물성 및 내구성을 제공할 수 있다.

[0112] 본 발명의 일 구현예에 따른 상기 제1양태, 제2양태 또는 제3양태는 빛에 의한 왜곡 현상을 현저히 저감시킴과 동시에 모듈러스, 과단연신율 등의 기계적 물성을 만족시킬 수 있는 커버윈도우용 폴리이미드 필름을 포함하는 것으로, 필요에 따라 기능성을 갖는 코팅층을 더 포함할 수도 있다.

[0113] 상기 코팅층은 본 발명의 커버윈도우용 폴리이미드 필름 또는 기판의 적어도 하나의 타면에 형성되는 것으로, 이의 비한정적인 일 예로는 하드코팅층, 대전 방지층, 지문 방지층, 방오층, 스크래치 방지층, 저굴절층, 반사 방지층 및 충격 흡수층 등을 들 수 있으며, 적어도 하나 또는 둘이상의 코팅층을 구비할 수 있다. 이때, 상기 코팅층의 두께는 1 내지 500 μm , 또는 2 내지 450 μm , 또는 2 내지 200 μm 인 것일 수 있다.

[0114] 이와 같은 우수한 광학적 물성과 기계적 물성의 구비로, 상기 커버윈도우용 폴리이미드 필름은 디스플레이 장치의 커버윈도우를 비롯한 다양한 각도에서도 충분한 위상차를 나타냄으로써 넓은 시야각을 확보할 수 있는 다양한 산업 분야에 그 응용의 폭이 확대될 수 있을 것으로 기대된다.

[0115] 본 발명의 일 구현예에 따른 커버윈도우용 폴리이미드 필름은 황색도, 상술한 범위의 두께 방향 위상차, 모듈러스, 및 과단연신율을 모두 만족함에 따라 빛에 의한 이미지 왜곡을 방지하여 더욱 향상된 시인성을 부여할 수 있다. 또한, 필름의 중앙부 및 변부에 전체적으로 더욱 균일한 기계적 물성(모듈러스 등)과 광학적 물성(황색도, 두께방향 위상차 등)을 나타낼 수 있고, 필름ロス(loss)를 더욱 감소시킬 수 있다. 또한, 상기 커버윈도우 폴리이미드 필름은 유연하고, 굽힘(bending) 특성이 우수하므로 소정의 변형이 반복적으로 일어나더라도 필름이 변형 및/또는 손상이 발생되지 않고 원래의 형태로 더욱 용이하게 복원될 수 있다.

[0116] 본 발명의 일 구현예에 따른 커버윈도우용 폴리이미드 필름을 포함하는 커버윈도우는 더욱 우수한 시인성을 가질 수 있고, 접힘자국 및 미세크랙의 발생을 방지하여 플렉서블 디스플레이 장치의 더욱 우수한 내구성 및 장기수명성을 부여할 수 있다.

[0117] 본 발명의 일 구현예에 따른 커버윈도우용 폴리이미드 필름은 상기에서 예시된 디아민과 이무수물로부터 유도된 구조단위를 포함하는 폴리이미드 수지로 제조될 수 있고, 구체적으로, 상기 폴리이미드 수지는 10,000 내지 80,000g/mol, 또는 10,000 내지 70,000g/mol, 또는 10,000 내지 60,000g/mol의 중량평균분자량(Mw)을 갖는 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0118] 전술한 바와 같이, 본 발명의 일 구현예에 따른 커버윈도우용 폴리이미드 필름은 우수한 광학적 물성과 기계적 물성을 가짐으로써, 디스플레이 장치의 커버윈도우를 비롯한 다양한 각도에서도 충분한 위상차를 나타낼 수 있고, 이에 따라, 넓은 시야각의 확보가 요구되는 다양한 산업 분야에 그 응용될 수 있다.

[0119] 일 예로, 디스플레이 장치는 우수한 광학적 물성을 요구하는 분야라면 특별히 제한되지 않으며, 이에 맞는 디스플레이 패널을 선택하여 제공할 수 있다. 구체적으로는 상기 커버윈도우용 폴리이미드 필름은 플렉서블 디스플레이 장치에 적용할 수 있다. 이의 비한정적인 일 예로는, 액정 표시 장치, 전계 발광 표시 장치, 플라스마 표시 장치, 전계 방출 표시 장치 등 각종 화상 표시 장치 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0120] 또한, 상술한 본 발명의 일 구현예에 따른 커버윈도우 폴리이미드 필름을 포함하는 디스플레이 장치는 고투명성으로 표시되는 표시 품질이 우수할 뿐만 아니라 빛에 의한 왜곡 현상이 현저히 저감됨에 따라, 특히 무지개 빛깔의 얼룩이 발생하는 레인보우 현상이 현저히 개선되고, 우수한 시인성으로 사용자의 눈의 피로감을 최소화시킬 수 있다. 특히, 디스플레이 장치의 화면 사이즈가 커짐에 따라, 측면에서 화면을 보는 경우가 많아지게 되는데, 본 발명의 일 구현예에 따른 커버윈도우용 폴리이미드 필름을 디스플레이 장치에 적용하는 경우 측면에서 보아도 시인성이 우수하므로 대형 디스플레이 장치에 유용하게 적용될 수 있다.

[0121] 이하, 일 구현예에 따른 커버윈도우용 폴리이미드 필름의 제조방법을 설명한다.

[0122] 본 발명의 일 구현예에서는 30 내지 150 μm 두께로 형성된 경화막이, 550nm 파장에서의 두께방향 위상차(Rth)의 절대값이 500nm이하이고, ASTM E313에 따른 황색도(YI)가 3.5이하인 물성을 동시에 만족할 수 있는 필름이 제조된다면 그 제조방법이 제한되지 않으며, 후술되는 방법은 일 예로써 구체적으로 예시하는 것일 뿐, 상기 물성을 만족하는 필름이 제조된다면 후술되는 방법에 제한되지 않는다.

[0123] 구체적으로, 본 발명의 일 구현예에 따른 커버윈도우용 폴리이미드 필름의 제조방법은 상술된 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물을 유리 등의 기판 상에 도포한 후, 열경화하거나 건조 및 열경화하여 제조된 것일

수 있다. 더욱 구체적으로, i)아미드계 용매 하에서, 이무수물 및 디아민을 반응시켜 폴리아믹산 및/또는 폴리아미드 용액을 제조하는 단계; ii)상기 폴리아믹산 및/또는 폴리아미드 용액에 탄화수소계 용매를 추가 투입하여 폴리아믹산 및/또는 폴리아미드의 결정성을 조절하는 단계; 및 iii)상기 ii)단계에서 수득된 커버윈도우용 폴리아미드 필름 형성 조성물을 기판 상에 도포하고, 경화시키는 단계; 를 포함하고, 상기 ii)단계의 탄화수소계 용매는 상기 아미드계 용매 및 탄화수소계 용매의 총 중량에 대하여, 10 내지 40중량%가 되도록 추가 투입되는 것일 수 있다. 여기서, 상기 이무수물 및 디아민은 각각 전술한 바와 같을 수 있고, 예를 들어, 상기 이무수물은 상기 화학식1로 표현되는 화합물 및 상기 화학식2로 표현되는 화합물을 포함할 수 있고, 상기 디아민은 상기 화학식3으로 표현되는 화합물 및 상기 화학식4로 표현되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0124] 구체적으로, 본 발명의 일 구현예에 따른 커버윈도우용 폴리아미드 필름의 제조방법에 있어서, 상기 폴리아믹산 및/또는 폴리아미드 용액은 상기 이무수물 100 몰%를 기준으로 상기 화학식1로 표현되는 화합물을 70 내지 95몰%로 포함할 수 있다. 또한, 상기 화학식2로 표현되는 화합물은 상기 이무수물 100 몰%에 대해 5 내지 30몰%로 포함할 수 있다. 또한, 상기 화학식1로 표현되는 화합물은 70 내지 90몰%, 또는 70 내지 85몰%로 포함되는 것일 수 있다.

[0125] 구체적으로, 본 발명의 일 구현예에 따른 커버윈도우용 폴리아미드 필름의 제조방법에 있어서, 상기 폴리아믹산 및/또는 폴리아미드 용액은 상기 디아민 100 몰%를 기준으로 상기 화학식3으로 표현되는 화합물을 70 내지 95몰%로 포함할 수 있다. 또한, 상기 화학식4로 표현되는 화합물은 상기 디아민 100 몰%에 대해 5 내지 30몰%로 포함할 수 있다. 또한, 상기 화학식3으로 표현되는 화합물은 70 내지 90몰%, 보다 구체적으로는 75 내지 90몰%로 포함하는 것일 수 있다.

[0126] 또한, 상기 이무수물과 상기 디아민은 1:0.9 내지 1:1.1의 몰비로 포함될 수 있고, 여기서, 상기 이무수물은 상기 화학식1로 표현되는 화합물 및 상기 화학식2로 표현되는 화합물을 포함할 수 있고, 예를 들어, 상기 이무수물의 몰수 상기 화학식2로 표현되는 화합물과 상기 화학식 2로 표현되는 화합물의 몰수의 합일 수 있다.

[0127] 또한, 이와 같은 몰%를 만족하는 상기 폴리아믹산 및/또는 폴리아미드 용액은 총 중량을 기준으로 10 내지 40중량%의 고형분 함량을 갖는 것일 수 있다. 여기서 고형분은 상기 폴리아믹산 및/또는 폴리아미드일 수 있고, 잔량은 유기용매일 수 있다.

[0128] 본 발명의 일 구현예에 따른 커버윈도우용 폴리아미드 필름의 제조방법에 있어서, 상기 폴리아믹산 및/또는 폴리아미드 용액의 고형분 함량은 40중량%이하, 또는 35중량%이하, 또는 10 내지 20중량%범위일 수 있다. 보다 구체적으로, 본 발명에 따르면 상기 폴리아믹산 및/또는 폴리아미드 용액의 고형분 함량이 10 내지 20중량%인 경우에서도 낮은 점도를 가져 공정상 이점을 제공할 수 있다. 일반적으로, 두께방향 위상차(Rth)의 절대값과 모듈러스와 같은 기계적 물성은 서로 트레이드 오프(trade-off) 관계에 있어, 이들 물성을 동시에 개선시키기 어려웠다. 하나, 본 발명의 일 구현예에 따르면 30 μ m이상의 두께에서도 이들 물성을 동시에 개선시킬 수 있다.

[0129] 상기 ii)단계에서의 폴리아믹산의 결정성을 조절하는 단계는, 상기 폴리아믹산 용액에 상기 탄화수소계 용매를 추가 투입함에 따라 수행될 수 있고, 탄화수소계 용매 및 상기 탄화수소계 용매와 다른 요매를 추가 투입함에 따라 수행될 수도 있다. 여기서, 상기 다른 용매는 아미드계 용매일 수 있고, 상기 아미드계 용매는 상기 i)단계에서 투입된 아미드계 용매와 같거나 다를 수 있다. 탄화수소계 용매를 투입함으로써, 상기 폴리아믹산 및/또는 폴리아미드 간의 분자간 상호 작용(inter-molecular interaction) 및/또는 중합체와 용매 간의 상호작용을 효과적으로 저해시킬 수 있고, 경화 시 분자 간의 패킹밀도가 현저하게 저하시킬 수 있다. 이에 따라, 본 발명의 일 구현예에 따르면 황색도와 550nm 파장에서의 두께방향 위상차(Rth)를 현저하게 개선되며, 이와 동시에 강화유리와 유사 수준에 달하는 기계적 물성을 구현하는 30 μ m이상의 두께를 만족하는 커버윈도우용 폴리아미드 필름을 제공할 수 있다. 특히, 30 μ m이상의 두께를 만족함에도 불구하고 시야각에 따른 무라 현상이 현저히 저감된 커버윈도우용 폴리아미드 필름을 제공할 수 있다.

[0130] 상기 경화단계는 열경화를 통해 수행될 수 있다. 여기서, 상기 열경화 외 화학경화법, 적외선경화법, 배치식경화법, 연속식경화법 등 공지의 다양한 방법으로 대체되거나 이중의 경화방식으로 대체될 수도 있다.

[0131] 상기 열경화는 80 내지 300℃, 또는 100 내지 280℃, 또는 150 내지 250℃에서 수행될 수 있다.

[0132] 상기 열경화는 80 내지 100℃에서 1분 내지 2시간, 또는 100초과 내지 200℃에서 1분 내지 2시간, 또는 200초과 내지 300℃에서 1분 내지 2시간 동안 수행될 수 있으며, 이들에서 선택되는 둘이상의 온도조건 하에서 단계적인 열경화가 수행될 수도 있다. 또한, 열경화는 별도의 진공 오븐 또는 비활성 기체로 충전된 오븐 등에서 수행될 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0133] 또한, 상기 열경화 이전, 필요에 따라 건조 단계를 추가로 수행할 수도 있다. 상기 건조 단계는 30 내지 70℃, 또는 35 내지 65℃, 또는 40 내지 55℃에서 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0134] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따른 커버윈도우용 폴리이미드 필름의 제조방법에 있어서, 상기 폴리이미드 필름을 형성하기 위한 상기 도포는 통상적으로 해당분야에서 사용되는 것이라면 제한되지 않고 사용될 수 있다. 이의 비한정적인 일 예로는 나이프 코팅(knife coating), 딥 코팅(dip coating), 롤 코팅(roll coating), 슬롯다이 코팅(slot die coating), 립 다이 코팅 (lip die coating), 슬라이드 코팅(slide coating) 및 커튼 코팅 (curtain coating) 등을 들 수 있으며, 이에 대해서 동종 또는 이종을 1회 이상 순차적으로 적용할 수 있음은 물론이다.
- [0135] 상기 기판은 통상적으로 해당분야에서 사용되는 것이라면 제한되지 않고 사용될 수 있으며, 이의 비한정적인 일 예로는 유리; 스테인레스; 또는 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 3초산 셀룰로오스, 2초산 셀룰로오스, 폴리(메타)아크릴산 알킬에스테르, 폴리(메타)아크릴산 에스테르공중합체, 폴리염화비닐, 폴리비닐알콜, 폴리카보네이트, 폴리스티렌, 셀로판, 폴리염화비닐리덴 공중합체, 폴리아미드, 폴리이미드, 염화비닐·초산비닐공중합체, 폴리테트라플루오로에틸렌, 및 폴리트리플루오로에틸렌 등의 플라스틱 필름; 등을 사용할 수 있다.
- [0136] 본 발명의 일 구현예에 따른 커버윈도우용 폴리이미드 필름의 제조방법에 있어서, 필요에 따라 상기 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물을 기판 상에 도포한 후, 상온에서 방치하는 방치단계를 더 포함할 수 있다. 상기 방치단계를 통해 필름 표면의 광학적 물성을 더욱 안정적으로 유지시킬 수 있다. 특정 이론에 구속되려는 것은 아니나, 종래의 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물은 경화 전 이와 같은 방치단계가 수행되면 용매가 공기중의 수분을 흡수하고, 내부로 수분이 확산되고 폴리아믹산 및/또는 폴리이미드와 충돌하여, 필름 표면부터 백탁이 발생하고, 뭉침 현상이 발생하여 코팅 불균일성이 발생할 수 있다. 반면, 본 발명의 일 구현예에 따른 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물은 공기 중에 장시간 방치되더라도 백탁 현상 및 뭉침현상 없이 있으며, 향상된 광학적 물성을 갖는 필름을 확보할 수 있다는 장점을 구현할 수 있다.
- [0137] 상기 방치단계는 상기 방치단계는 상온 및/또는 고습 조건에서 수행되는 것일 수 있다. 여기서, 상기 상온은 40℃ 이하일 수 있고, 예를 들어, 30℃ 이하일 수 있고, 예를 들어, 25℃이하일 수 있으며, 더욱 구체적으로는 15 내지 25℃일 수 있으며, 예를 들어, 20 내지 25℃일 수 있다. 또한, 상기 고습이란 예를 들어, 50% 이상, 예를 들어 60% 이상, 예를 들어, 70% 이상, 예를 들어 80% 이상의 상대습도일 수 있다.
- [0138] 상기 방치하는 단계는 1 분에서 3 시간, 예를 들어, 10 분에서 2시간, 예를 들어, 20 분에서 1시간 수행되는 것일 수 있다.
- [0139] 본 발명의 일 구현예에 따른 커버윈도우용 폴리이미드 필름의 제조방법에 있어서, 상기 폴리아믹산 용액에 난연제, 점착력 향상제, 무기입자, 산화방지제, 자외선방지제 및 가소제 등에서 선택되는 하나 또는 둘이상의 첨가제를 혼합하여 커버윈도우용 폴리이미드 필름을 제조할 수도 있다.
- [0140] 이하는 본 발명의 구체적인 설명을 위하여 일 실시예를 들어 설명하는 바, 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0141] 본 발명의 물성은 다음과 같이 측정하였다.
- [0142] <황색도(YI)>
- [0143] ASTM E313 규격에 의거하여 Spectrophotometer (Nippon Denshoku사, COH-5500)를 이용하여 측정하였다.
- [0144] [실시예1]
- [0145] **커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물의 (TFMB(0.9)/DDS(0.1)/BPAF(0.7)/6FDA(0.3)) 제조**
- [0146] 질소 기류가 흐르는 교반기 내에 디메틸프로피온아미드(N,N-dimethylpropionamide, DMPA) 284.5g을 채운 후, 반응기의 온도를 25℃로 유지한 상태에서 2,2'-비스(트리플루오로메틸벤지딘)(2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenyl diamine, TFMB) 26.9g과 4,4'-디아미노디페닐 설펜(4,4'-Diaminodiphenyl Sulfone, DDS) 2.32g을 용해시켰다. 여기에, 9,9-비스(3,4-디카르복시페닐)플루오렌 디안하이드라이드(9,9-Bis(3,4-dicarboxyphenyl)fluorene Dianhydride, BPAF) 30g과 2,2'-비스-(3,4-디카복실페닐) 헥사플루오로프로판 디안하이드라이드(2,2'-Bis-(3,4-Dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride, 6FDA) 12.45g을 25℃에서 첨가하여 6시간동안 교반시키면서 용해 및 반응시켰다. 이후, 25℃에서 톨루엔(Toluene) 121.9g을 투입하고, 18시

간동안 교반하였다. 이후, 고형분 함량이 14중량%가 되고, 조성물 내 톨루엔의 함유량이 DMPA와 톨루엔의 전체 중량에 대하여 30 중량%(즉, DMPA:톨루엔=70중량%:30중량%)가 되도록 DPMA 및/또는 톨루엔을 첨가하여, 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물1을 제조하였다.

[0147] **커버윈도우용 폴리이미드 필름의 제조**

[0148] 유리 기판(1.0T)의 일면에, 상기에서 수득한 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물1을 #20 meyer bar로 도포하고, 질소 기류 하에서 80℃에서 30분간, 350℃에서 15분간 가열하여 경화 후 유리 기판에서 박리하여 두께 50 μ m인 실시예1의 커버윈도우용 폴리이미드 필름을 수득하였다.

[0149] [실시예2]

[0150] **커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물의 (TFMB(0.85)/DDS(0.15)/BPAF(0.7)/6FDA(0.3)) 제조**

[0151] 질소 기류가 흐르는 교반기 내에 디메틸프로피온아미드(N,N-dimethylpropionamide, DMPA) 283.2g을 채운 후, 반응기의 온도를 25℃로 유지한 상태에서 2,2-비스(트리플루오로메틸벤지딘(2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenyl diamine, TFMB) 25.4g과 4,4'-디아미노페닐 설펜(4,4'-Diaminodiphenyl Sulfone, DDS) 3.47g을 용해시켰다. 여기에, 9,9-비스(3,4-디카르복시페닐)플루오렌 디안하이드라이드(9,9-Bis(3,4-dicarboxyphenyl)fluorene Dianhydride, BPAF) 30g과 2,2'-비스-(3,4-디카복실페닐) 헥사플루오로프로판 디안하이드라이드(2,2'-Bis-(3,4-Dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride, 6FDA) 12.45g을 25℃에서 첨가하여 6시간동안 교반시키면서 용해 및 반응시켰다. 이후, 25℃에서 톨루엔(Toluene) 121.4g을 투입하고, 18시간동안 교반하였다. 이후, 고형분 함량이 14중량%가 되고, 조성물 내 톨루엔의 함유량이 DMPA와 톨루엔의 전체 중량에 대하여 30 중량%(즉, DMPA:톨루엔=70중량%:30중량%)가 되도록 DPMA 및/또는 톨루엔을 첨가하여, 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물2를 제조하였다.

[0152] **커버윈도우용 폴리이미드 필름의 제조**

[0153] 수득한 커버윈도우용 폴리이미드 형성 조성물2를 이용하여, 상기 실시예1과 동일한 방법으로 두께 50 μ m인 실시예2의 커버윈도우용 폴리이미드 필름을 수득하였다.

[0154] [실시예3 및 실시예4]

[0155] 상기 실시예1과 동일한 방법으로 제조하되, DMPA와 톨루엔의 전체 중량에 대하여 톨루엔의 함유량(T 함유량)을 하기 표1에 도시한 바와 같이 조절하여, 각각의 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물3 및 4를 제조하였다.

[0156] **커버윈도우용 폴리이미드 필름의 제조**

[0157] 수득한 각각의 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물을 이용하여, 상기 실시예1과 동일한 방법으로 두께 50 μ m인 실시예3 및 4의 커버윈도우용 폴리이미드 필름을 수득하였다.

[0158] [비교예1 및 비교예2]

[0159] 상기 실시예1과 동일한 방법으로 제조하되, DMPA와 톨루엔의 전체 중량에 대하여 톨루엔의 함유량(T 함유량)을 하기 표1에 도시한 바와 같이 조절하여, 각각의 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물A 및 B를 제조하였다.

[0160] 유리 기판(1.0T)의 일면에, 수득한 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물A 및 B를 #20 meyer bar로 도포하고, 질소 기류 하에서 80℃에서 15분간, 이후, 350℃에서 15분간 가열하여 경화하고, 유리 기판에서 박리하여 두께가 50 μ m인 비교예1 및 2의 커버윈도우용 폴리이미드 필름을 수득하였다.

[0161] [비교예3]

[0162] **커버윈도우용 폴리이미드 필름의 제조((TFMB(1)/PMDA(0.3)/BPAF(0.7))**

[0163] 질소 기류가 흐르는 교반기 내에 디메틸프로피온아미드(N,N-dimethylpropionamide, DMPA) 484g을 채운 후, 반응기의 온도를 25℃로 유지한 상태에서 2,2-비스(트리플루오로메틸벤지딘(2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenyl diamine, TFMB) 29.9g을 용해시켰다. 여기에, 9,9-비스(3,4-디카르복시페닐)플루오렌 디안하이드라이드(9,9-Bis(3,4-dicarboxyphenyl)fluorene Dianhydride, BPAF) 30g과 피로멜리트산 디안하이드라이드(pyromellitic dianhydride, PMDA) 6.1g을 25℃에서 첨가하여 24시간동안 교반시키면서 용해 및 반응시켰다. 이후, 고형분 함량이 12중량%가 되도록 DMPA용매를 추가 투입하여, 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물C

를 제조하였다.

[0164] 유리 기판(1.0T)의 일면에, 수득한 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물C를 #20 meyer bar로 도포하고, 질소 기류 하에서 80℃에서 15분간, 이후, 350℃에서 15분간 가열하여 경화하고, 유리 기판에서 박리하여 두께가 50 μ m인 비교예3의 커버윈도우용 폴리이미드 필름을 수득하였다.

[0165] [비교예4]

[0166] 커버윈도우용 폴리이미드 필름의 제조((TFMB(1)/PMDA(0.7)/BPAF(0.3))

[0167] TFMB, PMDA 및 BPAF의 몰비를 하기 표1과 같이 변경한 것을 제외하고는 비교예3과 동일한 방법으로, 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물 D를 제조하고, 두께가 50 μ m인 커버윈도우용 폴리이미드 필름을 수득하였다.

표 1

	T 함유량 (중량%)	이무수물 (몰비)	디아민 (몰비)
실시예1	30	BPAF(0.7)/6FDA(0.3)	TFMB(0.9)/DDS(0.1)
실시예2	30	BPAF(0.7)/6FDA(0.3)	TFMB(0.85)/DDS(0.15)
실시예3	40	BPAF(0.7)/6FDA(0.3)	TFMB(0.9)/DDS(0.1)
실시예4	10	BPAF(0.7)/6FDA(0.3)	TFMB(0.9)/DDS(0.1)
비교예1	50	BPAF(0.7)/6FDA(0.3)	TFMB(0.9)/DDS(0.1)
비교예2	8	BPAF(0.7)/6FDA(0.3)	TFMB(0.9)/DDS(0.1)
비교예3	-	PMDA(0.3)/BPAF(0.7)	TFMB(1)
비교예4	-	PMDA(0.7)/BPAF(0.3)	TFMB(1)

[0168]

[0169] 평가: 황색도

[0170] 실시예1 내지 실시예4 및 비교예1 내지 비교예4의 커버윈도우용 폴리이미드 필름의 황색도(YI)를 측정하여 하기 표2에 나타내었다.

표 2

	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4
두께(μ m)	50	50	50	50	-	50	50	50
YI	1.8	1.9	1.7	2.1	-	2.9	53	80

[0171]

[0172] 상기 표2를 참조하면, 실시예1 내지 4에 따른 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물 1 내지 4는 커버윈도우용으로 사용하기에 충분한 50 μ m이상의 두께를 갖는 커버윈도우용 폴리이미드 필름을 용이하게 형성할 수 있다. 반면, 비교예1에 따른 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물 A는 초기 중합 고형분이 높아 용액 점도가 제어할 수 없을 정도로 높아지거나 침전이 발생하여, 중합체의 중합 및 폴리이미드 필름의 제조가 불가능하였다.

[0173] 또한, 실시예1 내지 4에 따른 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성 조성물 1 내지 4로 제조된 커버윈도우용 폴리이미드 필름은 비교예 2 내지 4의 커버윈도우용 폴리이미드 필름 형성용 조성물 B 내지 D로 제조된 커버윈도우용 폴리이미드 필름에 비해 낮은 황색도를 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0174] 특히, 비교예3 및 비교예4의 커버윈도우용 폴리이미드 필름은 각각 53, 80의 매우 높은 황색도를 갖는 시인성이 불량한 유색필름이므로, 커버윈도우로 적용하기에 더욱 부적합한 것을 확인할 수 있다.

[0175] 이상과 같이 본 발명에서는 한정된 실시예에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[0176] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이

특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.