(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0089102
(43) 공개일자 2019년07월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 73/10 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
C08L 79/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 73/1039 (2013.01)
C08G 73/1067 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0004556
(22) 출원일자 2018년01월12일
심사청구일자 2018년01월12일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
이장주
경기도 수원시 영통구 봉영로1482번길 17-1, 204호 (영통동)
(72) 발명자
백상현
경기도 성남시 분당구 정자일로 120, B동 1404호 (정자동, 삼성아데나루체아파트)
이장주
경기도 수원시 영통구 영통로241번길 12-34, 304호(신동, 신동캐슬)
김성수
경기도 성남시 분당구 판교역로 49, 901동 102호 (백현동, 백현마을 아파트)
(74) 대리인
김연권

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **폴리아믹산 공중합체, 이를 이용하여 제조된 고내열성 투명 폴리이미드 필름 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 폴리아믹산 공중합체, 이를 이용하여 제조된 고내열성 투명 폴리이미드 필름 및 이의 제조방법을 개시한다. 본 발명의 실시예에 따른 폴리아믹산 공중합체는 하기 화학식 1로 표시되며, 본 발명의 실시예에 따르면, 본 발명의 실시예에 따른 폴리아믹산 공중합체를 이용하여 우수한 광특성 및 내열성을 갖는 고내열성 투명 폴리이미드 필름을 구현할 수 있다.

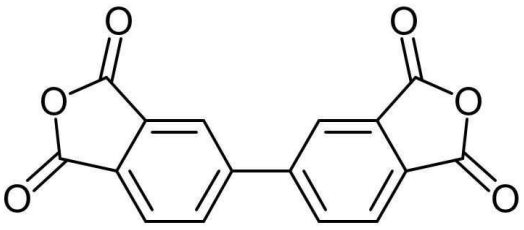
[화학식 1]

$[A\text{-}C]_k\text{-}[A\text{-}D]_m\text{-}[B\text{-}C]_n\text{-}[B\text{-}D]_p$

상기 화학식 1에서,

A는 하기 화학식 2로 표시되는 디안하이드라이드 단량체 화합물이고,

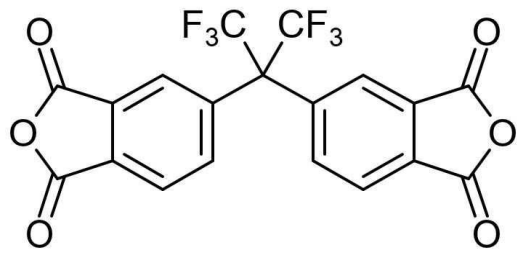
[화학식 2]



B는 하기 화학식 3으로 표시되는 디안하이드라이드 단량체 화합물이며,

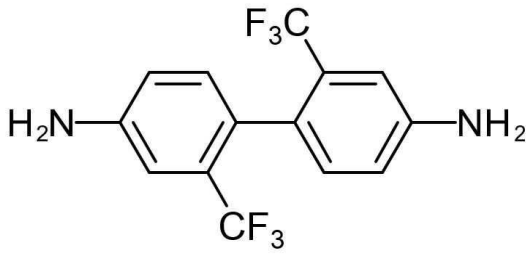
(뒷면에 계속)

[화학식 3]



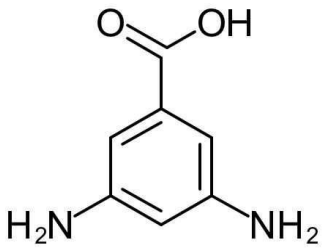
C는 하기 화학식 4로 표시되는 디아민 단량체 화합물이고,

[화학식 4]



D는 하기 화학식 5로 표시되는 디아민 단량체 화합물이며,

[화학식 5]



k, m, n 및 p는 각각 1 내지 100의 정수이다.

(52) CPC특허분류
C08J 5/18 (2013.01)
C08L 79/08 (2013.01)
C08J 2379/08 (2013.01)
C08L 2201/08 (2013.01)
C08L 2201/10 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 폴리아믹산 공중합체:

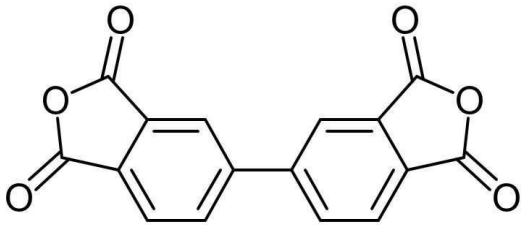
[화학식 1]

$[A\text{-}C]_k\text{-}[A\text{-}D]_m\text{-}[B\text{-}C]_n\text{-}[B\text{-}D]_p$

상기 화학식 1에서,

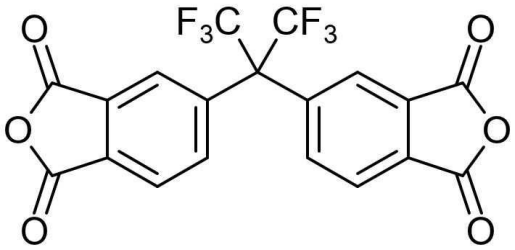
A는 하기 화학식 2로 표시되는 디안하이드라이드 단량체 화합물이고,

[화학식 2]



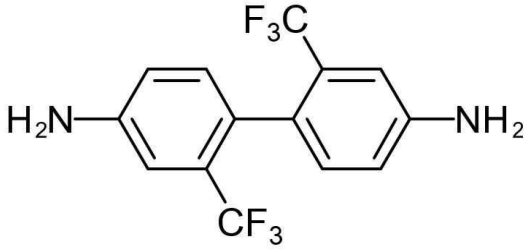
B는 하기 화학식 3으로 표시되는 디안하이드라이드 단량체 화합물이며,

[화학식 3]



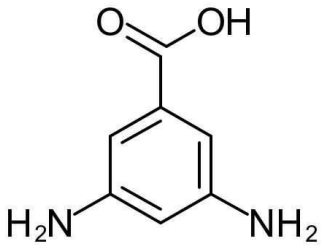
C는 하기 화학식 4로 표시되는 디아민 단량체 화합물이고,

[화학식 4]



D는 하기 화학식 5로 표시되는 디아민 단량체 화합물이며,

[화학식 5]



k, m, n 및 p는 각각 1 내지 100의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 k는 10 내지 90이고,

상기 m은 1 내지 50이며,

상기 n은 1 내지 50이고,

상기 p는 1 내지 30인 것을 특징으로 하는 폴리아믹산 공중합체.

청구항 3

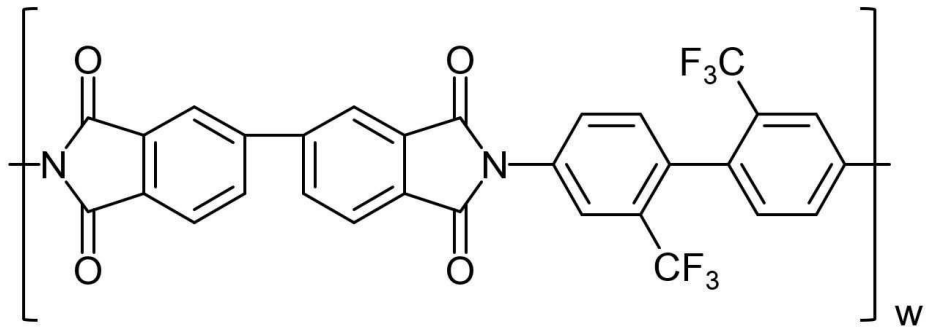
제1항에 있어서,

상기 폴리아믹산 공중합체는 중량평균분자량이 1,000 내지 1,000,000인 것을 특징으로 하는 폴리아믹산 공중합체.

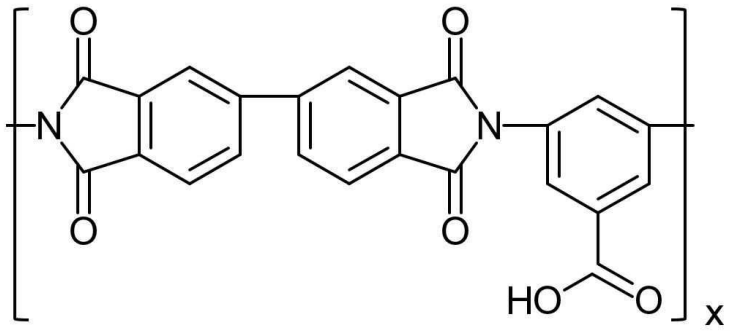
청구항 4

하기 화학식 6 내지 화학식 9로 표시되는 반복구조 단위를 포함하는 고내열성 투명 폴리이미드 필름:

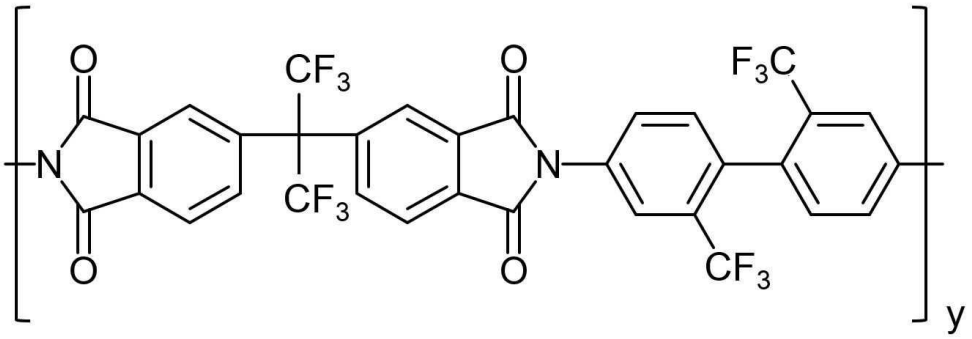
[화학식 6]



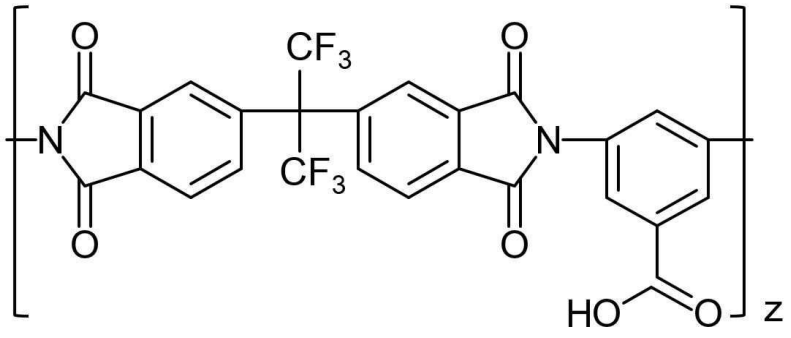
[화학식 7]



[화학식 8]



[화학식 9]



상기 화학식 6 내지 화학식 9에서,

w, x, y 및 z는 각각 1 내지 100의 정수이다.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 w는 10 내지 90이고,

상기 x는 1 내지 50이며,

상기 y는 1 내지 50이고,

상기 z는 1 내지 30인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 공중합체 필름.

청구항 6

제1항에 따른 폴리아믹산 공중합체를 이용하여 폴리아믹산 공중합체 용액을 제조하는 단계;

상기 폴리아믹산 공중합체 용액을 기판 상에 코팅하여 폴리아믹산 필름을 제조하는 단계; 및

진공 반응기를 이용하여 상기 폴리아믹산 필름을 열처리하여 폴리이미드 필름을 제조하는 단계

를 포함하는 고내열성 투명 폴리이미드 필름의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 k는 10 내지 90이고,

상기 m은 1 내지 50이며,

상기 n은 1 내지 50이고,

상기 p는 1 내지 30인 것을 특징으로 하는 고내열성 투명 폴리이미드 필름의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 열처리는 300℃ 내지 550℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 고내열성 투명 폴리이미드 필름의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 열처리는 5분 내지 180분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 고내열성 투명 폴리이미드 필름의 제조방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 폴리이미드 필름의 두께는 1 ㎛ 내지 100 ㎛인 것을 특징으로 하는 고내열성 투명 폴리이미드 필름의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 폴리아믹산 공중합체, 이를 이용하여 제조된 고내열성 투명 폴리이미드 필름 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 우수한 광특성 및 내열성을 갖는 폴리이미드 필름을 구현하기 위한 폴리아믹산 공중합체, 이를 이용하여 제조된 고내열성 투명 폴리이미드 필름 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 정보·전자기기들이 소형화 및 휴대화가 되면서 금속 또는 유리와 같은 무기계 소재 기반에서 보다 얇고 가벼우며 깨지지 않으면서도 값이 싼 새로운 소재에 대한 요구가 급속히 커지고 있다.

[0004] 이러한 소재로서 가장 대표적인 것은 플라스틱(고분자)를 이용한 플렉서블(Flexible) 전자소재가 있다. 플라스틱 소재는 금속 또는 유리 소재에 비해서 가공성, 내충격성 및 가격 경쟁력 등의 장점이 많지만, 광특성, 열특성, 내화학성 및 치밀성 등의 많은 물성에서 취약함을 가지고 있다.

[0005] 특히, 디스플레이의 플렉서블화를 위해서는 플라스틱 소재가 갖는 유연성을 유지하면서 기존 유리만큼의 특성을 달성할 수 있어야 하기 때문에 투과도 및 내열성의 특성을 갖추어야 하고, 디스플레이 제조 공정의 여러 단계를 거치면서 고온과 저온을 반복하는 공정이 많기 때문에 내화학성이 우수해야 하며, 평탄성(거친 정도, 조도)과 낮은 열팽창성(Coefficient of Thermal Expansion; CTE) 등을 반드시 가지고 있어야 한다.

[0006] 결론적으로, 플렉서블 디스플레이에 적합한 기판 소재는 무엇보다도 높은 공정온도에 견딜 수 있는 내열성이 있어야 하고, 우수한 수치안정성(즉, 낮은 CTE), 높은 투명도, 우수한 내화학성, 그리도 낮은 제조원가 등의 특성을 갖추어야 한다. 이러한 고내열성, 고투명도 및 내화화성 등을 갖는 대표적인 플라스틱 소재로 폴리이미드(Polyimide; PI)가 가장 부각이 되고 있다.

[0007] 폴리이미드가 갖는 높은 내열성, 내화학성 및 기계적 특성은 이미드링이 갖는 화학구조적 특징과 분자간의 강한 상호작용에 의해 형성되는 매우 독특한 특징이다. 그러나, 이러한 폴리이미드의 특징은 폴리이미드의 유색성을 유발하여 매우 낮은 광투과도(Transmittance, T.T.)와 높은 황색화(Yellow Index, Y.I.)가 수반된다.

[0008] 기존에는 폴리이미드의 광특성(광투과도, 황색화도)을 개선하기 위해서 전하이동복합체(Charge Transfer Complex; CTC)의 생성을 억제하는 화학적 분자구조와 유-무기 복합화를 통하여 투명 폴리이미드 필름을 구현하였지만, 폴리이미드의 가장 큰 장점인 높은 내열성이 저해되는 문제가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 한국등록특허공보 제10-1543478호 (2015.08.04)

(특허문헌 0002) 한국공개특허공보 제 10-2016-0091935호 (2016.08.03)

(특허문헌 0003) 한국등록특허공보 제10-1602686호 (2016.03.07)

(특허문헌 0004) 한국공개특허공보 제 10-2016-0079836호 (2016.07.06)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 화학적 분자구조를 최적화하여 높은 투명도와 낮은 황색도를 가지면서도, 낮은 치수 안정성과 높은 내열성을 갖는 새로운 폴리이미드를 얻기 위한 폴리아믹산 공중합체, 이를 이용한 고내열 투명 폴리이믹산 및 폴리이미드 필름의 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명의 실시예에 따른 폴리아믹산 공중합체는 하기 화학식 1로 표시된다.

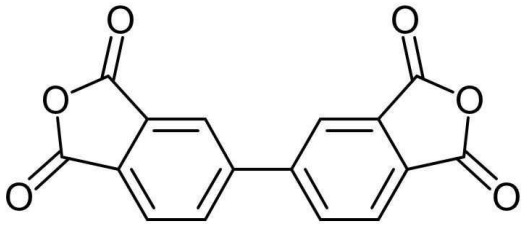
[0014] [화학식 1]

[0015] $[A\text{-}C]_k\text{-}[A\text{-}D]_m\text{-}[B\text{-}C]_n\text{-}[B\text{-}D]_p$

[0016] 상기 화학식 1에서,

[0017] A는 하기 화학식 2로 표시되는 디안하이드라이드 단량체 화합물이고,

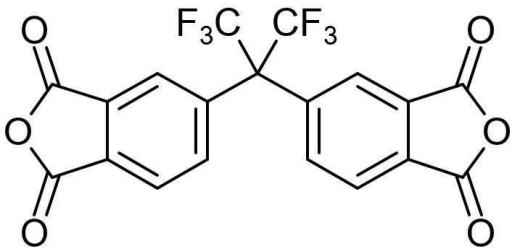
[0018] [화학식 2]



[0019]

[0020] B는 하기 화학식 3으로 표시되는 디안하이드라이드 단량체 화합물이며,

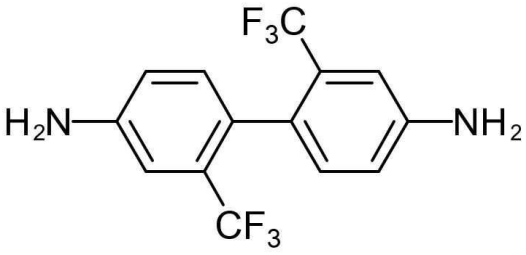
[0021] [화학식 3]



[0022]

[0023] C는 하기 화학식 4로 표시되는 디아민 단량체 화합물이고,

[0024] [화학식 4]



[0025]

[0026] D는 하기 화학식 5로 표시되는 디아민 단량체 화합물이며,

[0027] [화학식 5]



[0028]

[0029] k, m, n 및 p는 각각 1 내지 100의 정수이다.

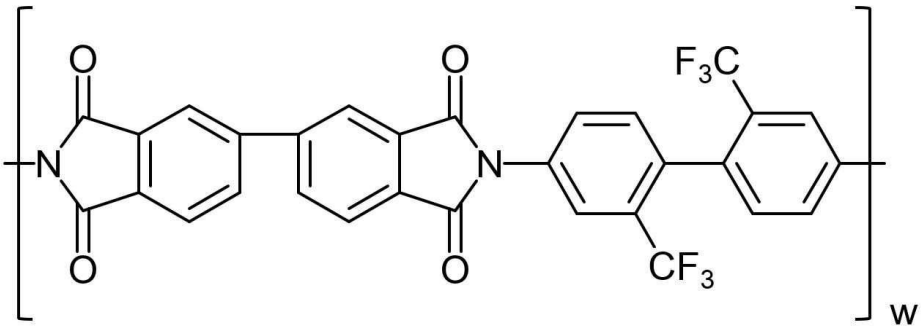
[0030] 본 발명의 실시예에 따른 폴리아믹산 공중합체에 있어서, 상기 k는 10 내지 90이고, 상기 m은 1 내지 50이며, 상기 n은 1 내지 50이고, 상기 p는 1 내지 30일 수 있다.

[0031] 본 발명의 실시예에 따른 폴리아믹산 공중합체에 있어서, 상기 폴리아믹산 공중합체는 중량평균분자량이 1,000 내지 1,000,000이다.

[0032] 본 발명의 실시예에 따른 고내열성 투명 폴리이미드 필름은 하기 화학식 6 내지 화학식 9로 표시되는 반복구조

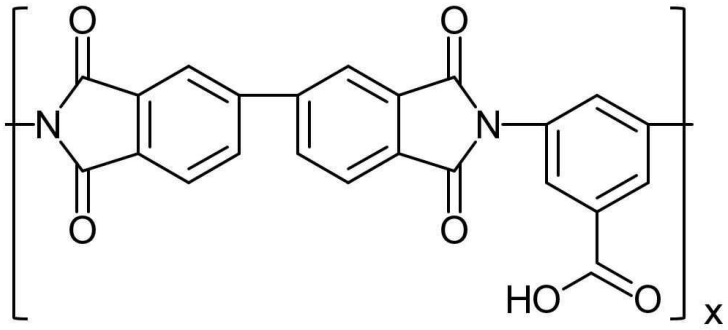
단위를 포함한다.

[0033] [화학식 6]



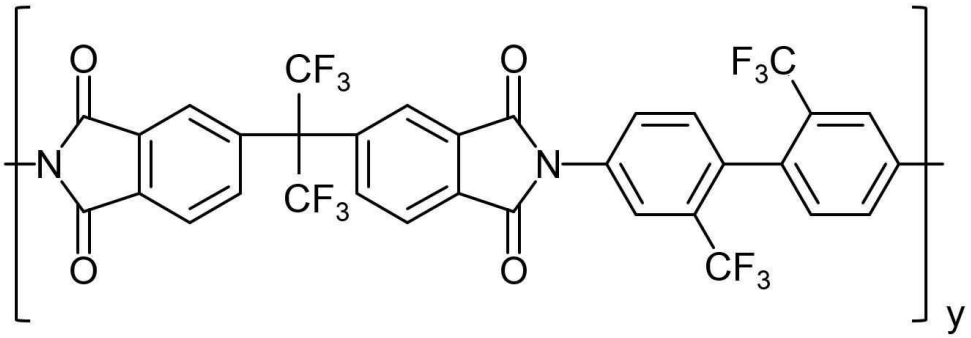
[0034]

[0035] [화학식 7]



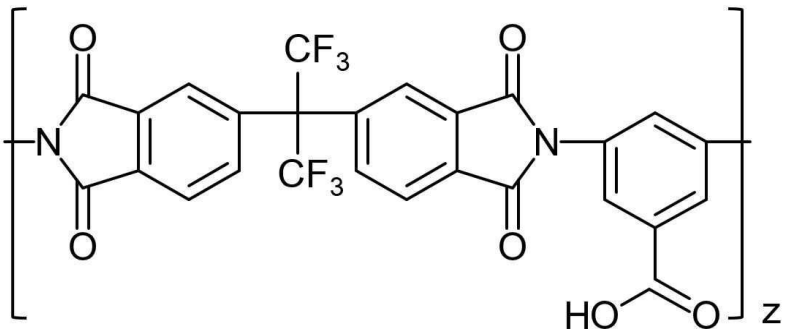
[0036]

[0037] [화학식 8]



[0038]

[0039] [화학식 9]



[0040]

[0041] 상기 화학식 6 내지 화학식 9에서,

[0042] w, x, y 및 z는 각각 1 내지 100의 정수이다.

[0043] 본 발명의 실시예에 따른 고내열성 투명 폴리이미드 필름에 있어서, 상기 w는 10 내지 90이고, 상기 x는 1 내지 50이며, 상기 y는 1 내지 50이고, 상기 z는 1 내지 30일 수 있다.

[0044] 본 발명의 실시예에 따른 고내열성 투명 폴리이미드 필름의 제조방법은 본 발명의 실시예에 따른 폴리아믹산 공중합체를 이용하여 폴리아믹산 공중합체 용액을 제조하는 단계; 상기 폴리아믹산 공중합체 용액을 기판 상에 코팅하여 폴리아믹산 필름을 제조하는 단계; 및 진공 반응기를 이용하여 상기 폴리아믹산 필름을 열처리하여 폴리이미드 필름을 제조하는 단계를 포함한다.

[0045] 본 발명의 실시예에 따른 고내열성 투명 폴리이미드 필름의 제조방법에 있어서, 상기 k는 10 내지 90이고, 상기 m은 1 내지 50이며, 상기 n은 1 내지 50이고, 상기 p는 1 내지 30일 수 있다.

[0046] 본 발명의 실시예에 따른 고내열성 투명 폴리이미드 필름의 제조방법에 있어서, 상기 열처리는 300℃ 내지 550℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0047] 본 발명의 실시예에 따른 고내열성 투명 폴리이미드 필름의 제조방법에 있어서, 상기 열처리는 5분 내지 180분 동안 수행될 수 있다.

[0048] 본 발명의 실시예에 따른 고내열성 투명 폴리이미드 필름의 제조방법에 있어서, 상기 폴리이미드 필름의 두께는 1 ㎛ 내지 100 ㎛일 수 있다.

발명의 효과

[0050] 본 발명의 실시예에 따르면, 폴리이미드 필름의 제조시 폴리이미드를 공중합체화를 통해 폴리이미드의 화학적 분자구조를 최적화하여 우수한 광특성을 가지면서도 치수안정성과 내열성이 개선된 고내열성 투명 폴리이미드 필름을 제조할 수 있다.

[0051] 또한, 본 발명의 실시예에 따르면, 폴리이미드 필름의 제조시 자체 설계된 반응기를 이용하여 폴리이미드의 유색화를 억제하여 광투과도 및 황색화도 등의 광특성을 개선시킨 고내열성 투명 폴리이미드 필름을 제조할 수 있다.

[0052] 또한, 본 발명의 실시예에 따르면, 고온의 공정온도에서 광투과도 및 황색화도 등의 광특성을 유지하면서도 내열성을 극대화시킨 고내열성 투명 폴리이미드 필름을 제조할 수 있다.

[0053] 또한, 본 발명의 실시예에 따르면, 차세대 디스플레이인 플렉서블 디스플레이 또는 투명 플렉서블 디스플레이를 이용한 정보·전자기기를 구현하기 위해 요구되는 플라스틱 소재/기판의 낮은 치수안정성과 높은 내열성을 극대화하고 우수한 투명도를 유지하여, 고온의 공정에서도 우수한 고투명 폴리이미드 필름을 제조할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0055] 이하에서 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐리는 경우 그 상세한 설명을 생략하기로 한다. 또한, 후술되는 용어들은 본 발명에서의 기능을 고려하여 설정된 용어들로서 이는 생산자의 의도 또는 당 업계의 관례에 따라 달라질 수 있으므로, 그 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.

[0057] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

[0059] 본 발명은 우수한 광특성 및 내열성 그리고 낮은 치수안정성을 갖는 폴리이미드 필름을 구현하기 위한 폴리아믹산 공중합체, 이를 이용하여 제조된 고내열성 투명 폴리이미드 필름 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[0061] 본 발명의 실시예에 따른 폴리아믹산 공중합체는 하기 화학식 1로 표시된다.

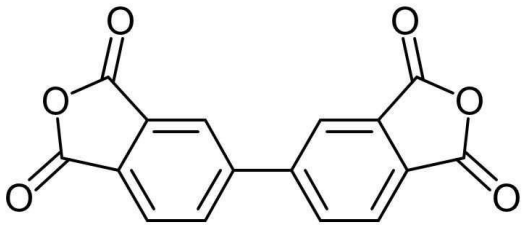
[0062] [화학식 1]

[0063] $[A\text{-}C]_k\text{-}[A\text{-}D]_m\text{-}[B\text{-}C]_n\text{-}[B\text{-}D]_p$

[0064] 상기 화학식 1에서,

[0065] A는 하기 화학식 2로 표시되는 디안하이드라이드 단량체 화합물이고,

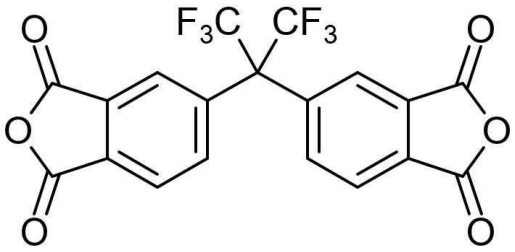
[0066] [화학식 2]



[0067]

[0068] B는 하기 화학식 3으로 표시되는 디안하이드라이드 단량체 화합물이며,

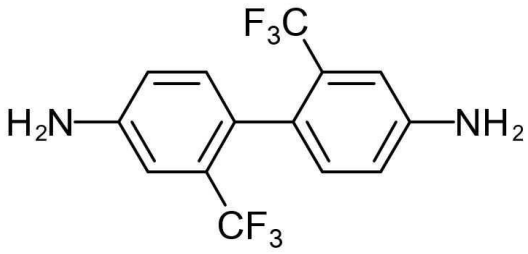
[0069] [화학식 3]



[0070]

[0071] C는 하기 화학식 4로 표시되는 디아민 단량체 화합물이고,

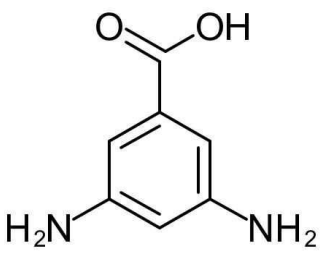
[0072] [화학식 4]



[0073]

[0074] D는 하기 화학식 5로 표시되는 디아민 단량체 화합물이며,

[0075] [화학식 5]



[0076]

[0077] k, m, n 및 p는 각각 1 내지 100의 정수이다.

[0078] 구체적으로, k는 1 내지 100이고, m은 1 내지 100이며, n은 1 내지 100이고, p는 1 내지 100이다.

[0079] 상기 화학식 1에서, 반복구조 단위 $[A\text{-}C]_k$는 우수한 광특성과 열안정성을 구현하는 역할을 하지만, 낮은 치수안정성을 가지고 있다. 반복구조 단위 $[A\text{-}D]_m$는 고온 공정에서도 광특성을 확보할 수 있으며, 높은 내열성과 열안정성을 나타낸다. 반복구조 단위 $[B\text{-}C]_n$는 매우 우수한 광특성을 나타내지만, 낮은 열특성을 나타낸다. 반복구조 단위 $[B\text{-}D]_p$는 고온 공정에서도 우수한 광특성과 높은 내열성을 나타낸다.

[0080] 본 발명의 실시예에 따라, 상기 화학식 1에서, k는 10 내지 90이고, m은 1 내지 50이며, n은 1 내지 50이고, p는 1 내지 30일 수 있다. 상기 k, m, n 및 p가 전술한 수치 범위일 경우, 본 발명의 실시예에 따른 폴리아믹산 공중합체는 화학적 분자구조가 최적화되어 높은 투명도와 낮은 황색도를 가지면서도, 낮은 치수 안정성과 높은 내열성을 가질 수 있다.

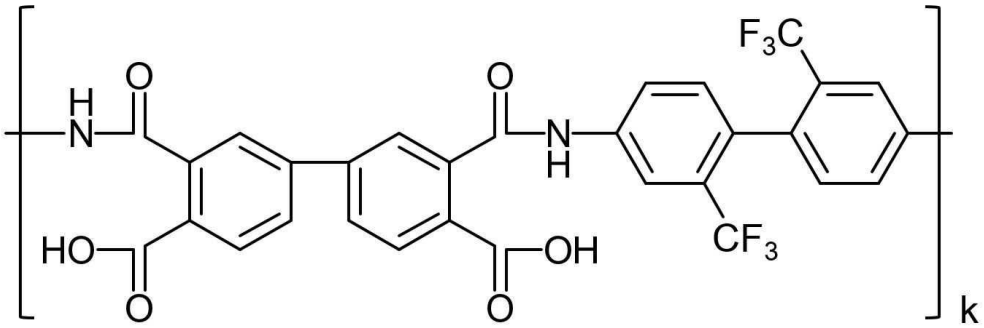
[0081] 따라서, 본 발명의 실시예에 따르면, 디안하이드라이드 단량체 화합물과 디아민 단량체 화합물의 비율의 제어를 통해 화학적 분자구조가 최적화된 폴리아믹산 공중합체를 이용하여 초고온 공정에서도 우수한 광특성 및 내열성을 갖는 고내열/고투명 폴리이미드 필름을 제조할 수 있다.

[0082] 한편, 상기 화학식 2로 표시되는 디안하이드라이드 단량체 화합물은 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실릭 디안하이드라이드(BPDA)이고, 상기 화학식 3으로 표시되는 디안하이드라이드 단량체 화합물은 2,2'-비스-(3,4-디카복실페닐) 헥사플루오로프로판 디안하이드라이드(6FDA)이며, 상기 화학식 4로 표시되는 디아민 단량체 화합물은 2,2-비스트리플루오로메틸벤지딘(TFMB)이고, 상기 화학식 5로 표시되는 디아민 단량체 화합물은 4,4'-디아미노벤즈아닐리드(DABA)이다.

[0083] 본 발명의 실시예에 따른 폴리아믹산 공중합체는 상기 화학식 2 및 화학식 3으로 표시되는 디안하이드라이드 단량체 화합물(BPDA, 6FDA)과, 상기 화학식 4 및 화학식 5로 표시되는 디아민 단량체 화합물(TFMB, DABA)을 포함하고, 상기 디안하이드라이드 단량체 화합물(BPDA, 6FDA)과 상기 디아민 단량체 화합물(TFMB, DABA)이 다양한 비율로 혼합된 구성을 가질 수 있다.

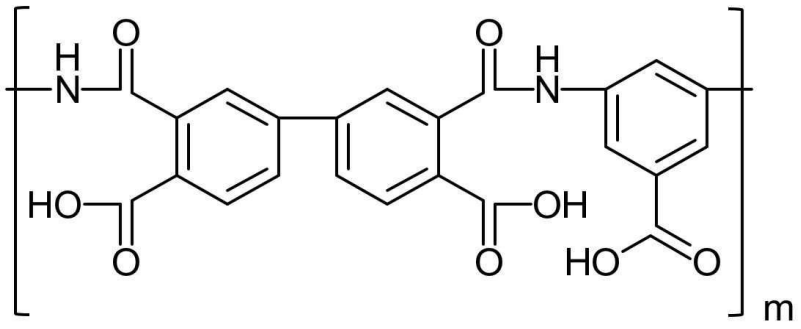
[0084] 본 발명의 실시예에 따른 폴리아믹산 공중합체는 하기 화학식 10 내지 화학식 13으로 표시되는 반복구조 단위를 포함할 수 있다.

[0085] [화학식 10]



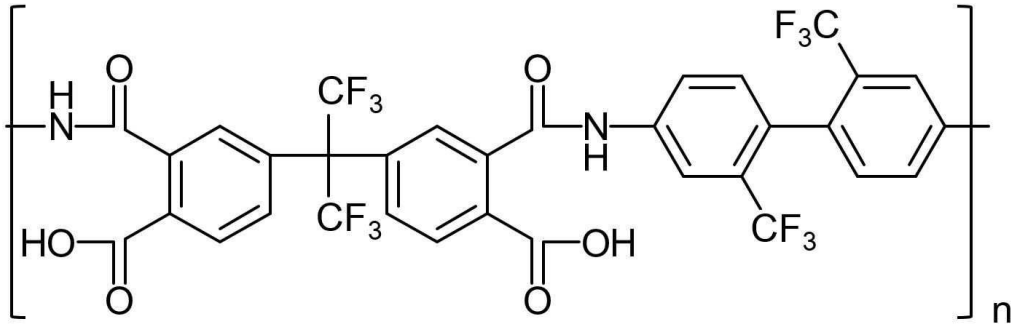
[0086]

[0087] [화학식 11]



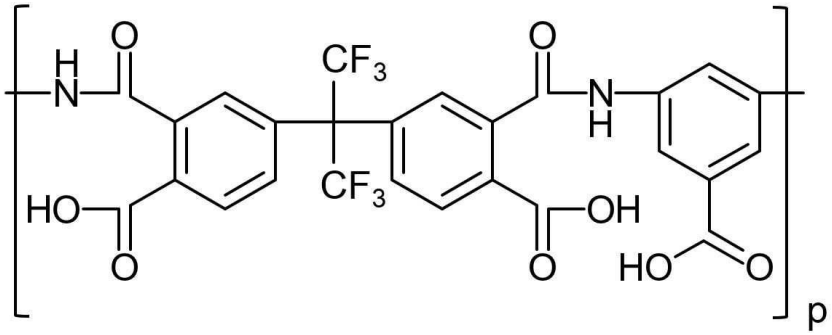
[0088]

[0089] [화학식 12]



[0090]

[0091] [화학식 13]



[0092]

[0093] 상기 화학식 10은 상기 화학식 1의 $[A\text{-}C]_k$의 반복구조 단위를 의미하고, 상기 화학식 11은 상기 화학식 1의 $[A\text{-}D]_m$의 반복구조 단위를 의미하며, 상기 화학식 12는 상기 화학식 1의 $[B\text{-}C]_n$의 반복구조 단위를 의미하고, 상기 화학식 13은 상기 화학식 1의 $[B\text{-}D]_p$의 반복구조 단위를 의미한다.

[0094] 상기 화학식 10 내지 화학식 13에서, k, m, n 및 p는 각각 1 내지 100의 정수이다. 구체적으로, k 는 1 내지 100이고, m은 1 내지 100이며, n은 1 내지 100이고, p는 1 내지 100이다. 본 발명의 실시예에 따라, 상기 화학식 10 내지 화학식 13에서, k 는 10 내지 90이고, m은 1 내지 50이며, n은 1 내지 50이고, p는 1 내지 30일 수 있다.

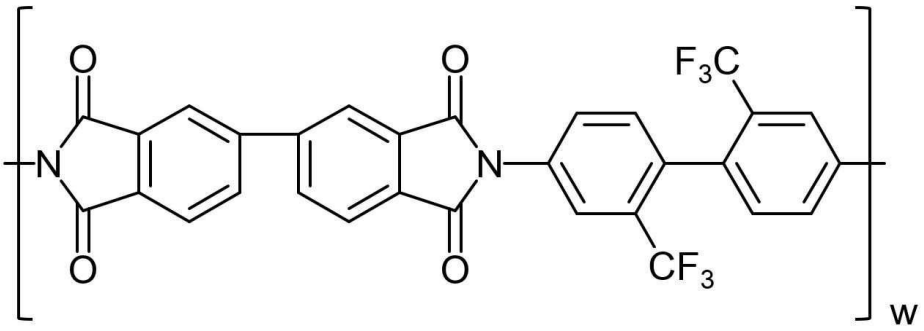
[0095] 본 발명의 실시예에 따른 폴리아믹산 공중합체는 중량평균분자량이 1,000 내지 1,000,000일 수 있다.

[0097] 본 발명의 실시예에 따른 고내열성 투명 폴리이미드 필름은 본 발명의 실시예에 따른 폴리아믹산 공중합체를 이용하여 제조된다.

[0098] 본 발명의 실시예에 따른 고내열성 투명 폴리이미드 필름은 하기 화학식 6 내지 화학식 9로 표시되는 반복구조

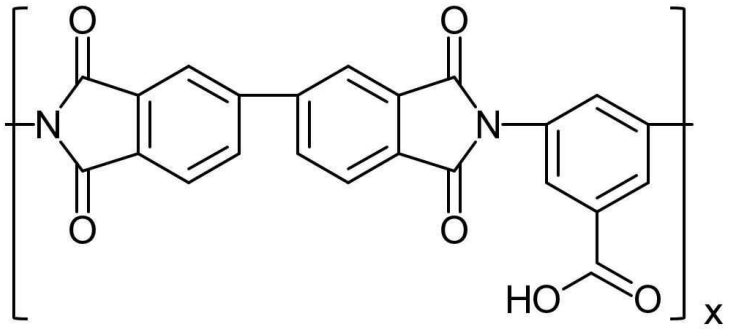
단위를 포함한다.

[0099] [화학식 6]



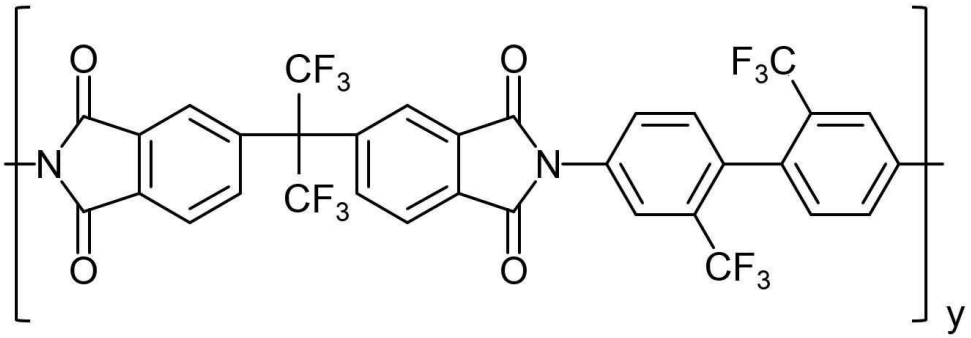
[0100]

[0101] [화학식 7]



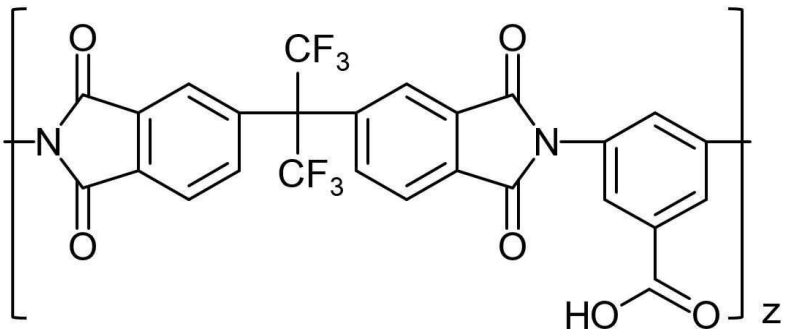
[0102]

[0103] [화학식 8]



[0104]

[0105] [화학식 9]



[0106]

[0107] 상기 화학식 6은 상기 화학식 10의 반복구조 단위가 이미드화된 것이고, 상기 화학식 7은 상기 화학식 11의 반복구조 단위가 이미드화된 것이며, 상기 화학식 8은 상기 화학식 12의 반복구조 단위가 이미드화된 것이고, 상기 화학식 9는 상기 화학식 13의 반복구조 단위가 이미드화된 것이다.

[0108] 상기 화학식 6 내지 화학식 9에서, w, x, y 및 z는 각각 1 내지 100의 정수이다.

[0109] 구체적으로, w는 1 내지 100이고, x는 1 내지 100이며, y는 1 내지 100이고, z는 1 내지 100이다.

[0110] 상기 화학식 6의 반복구조 단위는 우수한 광특성과 열안정성을 구현하는 역할을 하지만, 낮은 치수안정성을 가지고 있다. 상기 화학식 7의 반복구조 단위는 고온 공정에서도 광특성을 확보할 수 있으며, 높은 내열성과 열안정성을 나타낸다. 상기 화학식 8의 반복구조 단위는 매우 우수한 광특성을 나타내지만, 낮은 열특성을 나타낸다. 상기 화학식 9의 반복구조 단위는 고온 공정에서도 우수한 광특성과 높은 내열성을 나타낸다.

[0111] 본 발명의 실시예에 따라, 상기 화학식 6에서 w는 10 내지 90이고, 상기 화학식 7에서 x는 1 내지 50이며, 상기 화학식 8에서 y는 1 내지 50이고, 상기 화학식 9에서 z는 1 내지 30일 수 있다. 상기 w, x, y 및 z가 전술한 수치 범위일 경우, 본 발명의 실시예에 따른 폴리이미드 필름은 화학적 분자구조가 최적화되어 높은 투명도와 낮은 황색도를 가지면서도, 낮은 치수 안정성과 높은 내열성을 가질 수 있다.

[0112] 따라서, 본 발명의 실시예에 따르면, 디안하이드라이드 단량체 화합물과 디아민 단량체 화합물의 비율의 제어를 통해 화학적 분자구조가 최적화되어 초고온 공정에서도 우수한 광특성 및 내열성을 갖는 고내열/고투명 폴리이미드 필름을 제조할 수 있다.

[0113] 본 발명의 실시예에 따른 폴리이미드 필름은 중량평균분자량이 1,000 내지 1,000,000일 수 있다.

[0114] 본 발명의 실시예에 따른 고내열성 투명 폴리이미드 필름은 상기 화학식 6 내지 화학식 9의 반복구조 단위의 비율이 제어됨으로써 화학적 분자구조가 최적화되어 고온 공정이 가능하며 우수한 내열성을 확보할 수 있다.

[0115] 상기 화학식 6의 반복구조 단위는 우수한 광특성과 열안정성을 구현하는 역할을 하지만, 낮은 치수안정성을 가지고 있다. 상기 화학식 7의 반복구조 단위는 고온 공정에서도 광특성을 확보할 수 있으며, 높은 내열성과 열안정성을 나타낸다. 상기 화학식 8의 반복구조 단위는 매우 우수한 광특성을 나타내지만, 낮은 열특성을 나타낸다. 상기 화학식 9의 반복구조 단위는 고온 공정에서도 우수한 광특성과 높은 내열성을 나타낸다.

[0116] 따라서 본 발명의 실시예에 따른 고내열성 투명 폴리이미드 필름은 디안하이드라이드 단량체 화합물(BPDA, 6FDA)과 디아민 단량체 화합물(TFMB, DABA)의 비율의 제어를 통해 상기 화학식 6 내지 화학식 9의 반복구조 단위의 비율이 제어되어 화학적 분자구조가 최적화됨으로써 우수한 광특성 및 내열성을 나타낼 수 있다.

[0118] 이하에서는 본 발명의 실시예에 따른 폴리아믹산 공중합체를 이용하여 본 발명의 실시예에 따른 고내열성 투명 폴리이미드 필름을 제조하는 방법을 설명한다.

[0119] 본 발명의 실시예에 따른 고내열성 투명 폴리이미드 필름의 제조방법은 본 발명의 실시예에 따른 폴리아믹산 공중합체를 용매에 첨가하여 폴리아믹산 공중합체 용액을 제조하는 단계, 기판 상에 상기 폴리아믹산 공중합체 용액을 코팅하여 폴리아믹산 필름을 제조하는 단계 및 진공 반응기를 이용하여 상기 폴리아믹산 필름을 열처리하여 폴리이미드 필름을 제조하는 단계를 포함한다.

[0120] 본 발명의 실시예에 따른 고내열성 투명 폴리이미드 필름의 제조방법은 상기 폴리이미드 필름을 제조하는 단계 후, 제조된 폴리이미드 공중합체 필름을 냉각시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0121] 구체적으로, 본 발명의 실시예에 따른 고내열성 투명 폴리이미드 필름의 제조방법은 디안하이드라이드 단량체 화합물과 디아민 단량체 화합물의 비율을 제어하는 것을 특징으로 한다.

[0122] 본 발명의 실시예에 따르면, 디안하이드라이드 단량체 화합물과 디아민 단량체 화합물의 비율을 제어함으로써 화학적 분자구조가 최적화되어 고온 공정이 가능하고, 우수한 내열성을 확보할 수 있다.

[0123] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 고내열성 및 고투명성 폴리이미드 공중합체 필름의 제조방법은 자체 설계된 반응기 하에 폴리아믹산 필름을 폴리이미드 필름으로 이미드화하기 위한 열처리를 수행하는 것을 특징으로 한다.

[0124] 본 발명의 실시예에 따르면, 자체 설계된 반응기 하에 이미드화를 수행할 경우, 고온 소성 환경에서도 폴리이미드 필름의 우수한 광특성을 나타내면서도 내열성을 극대화시킬 수 있다.

[0126] 폴리아믹산 공중합체 용액의 제조

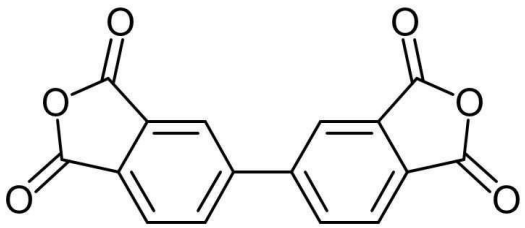
[0127] 본 발명의 실시예에 따른 고내열성 투명 폴리이미드 필름의 제조방법은 폴리아믹산(Polyamic Acid; PAA) 공중합체 용액을 제조하는 단계를 포함한다.

[0128] 폴리아믹산 공중합체 용액은 폴리이미드 필름을 제조하기 위한 전구체로 열적 또는 화학적 반응을 통하여 폴리이미드 공중합체 필름이 된다.

[0129] 구체적으로, 폴리아믹산 공중합체 용액은 1종 이상의 디안하이드라이드(Dianhydride) 단량체 화합물과 1종 이상의 디아민(Diamine) 단량체 화합물을 최적의 용매 중에서 (용액)중합하여 제조할 수 있다.

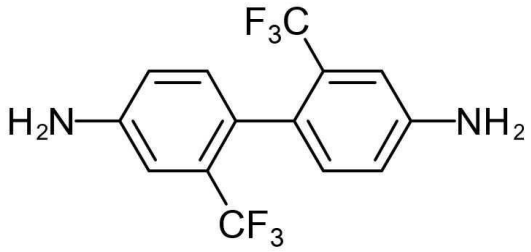
[0130] 보다 구체적으로, 하기 화학식 2로 표시되는 디안하이드라이드 단량체 화합물(BPDA)과, 하기 화학식 4로 표시되는 디아민 단량체 화합물(TFMB)을 용매 중에서 용액중합하여 하기 화학식 10으로 표시되는 폴리아믹산(BPDA-TFMB)을 제조할 수 있다.

[0131] [화학식 2]



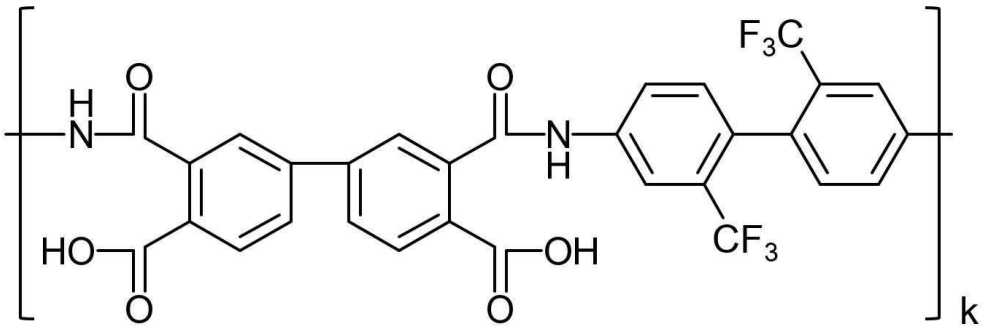
[0132]

[0133] [화학식 4]



[0134]

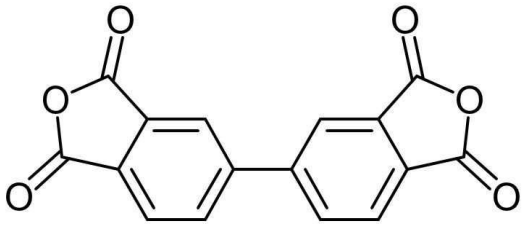
[0135] [화학식 10]



[0136]

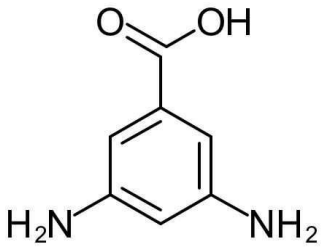
[0137] 또한, 하기 화학식 2로 표시되는 디안하이드라이드 단량체 화합물(BPDA)과, 하기 화학식 5로 표시되는 디아민 단량체 화합물(DABA)을 용매 중에서 용액중합하여 하기 화학식 11로 표시되는 폴리아믹산(BPDA-DABA)을 제조할 수 있다.

[0138] [화학식 2]



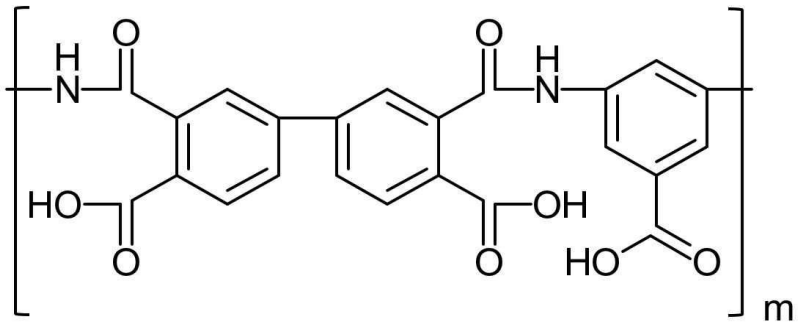
[0139]

[0140] [화학식 5]



[0141]

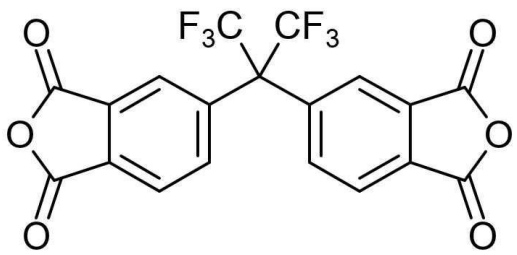
[0142] [화학식 11]



[0143]

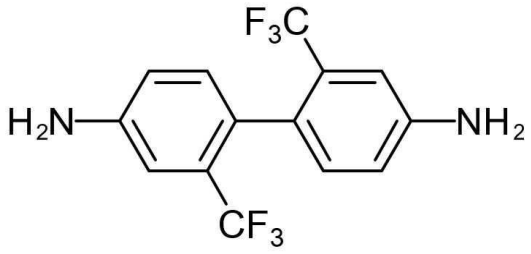
[0144] 또한, 하기 화학식 3으로 표시되는 디안하이드라이드 단량체 화합물(6FDA)과, 하기 화학식 4로 표시되는 디아민 단량체 화합물(TFMB)을 용매 중에서 용액중합하여 하기 화학식 12로 표시되는 폴리아믹산(6FDA-TFMB)을 제조할 수 있다.

[0145] [화학식 3]



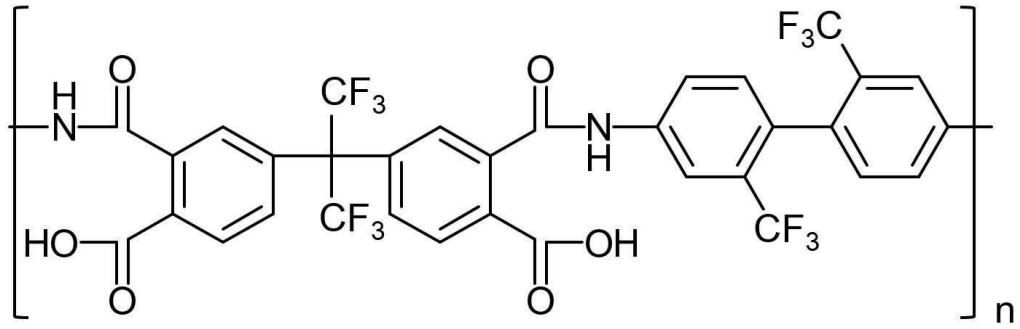
[0146]

[0147] [화학식 4]



[0148]

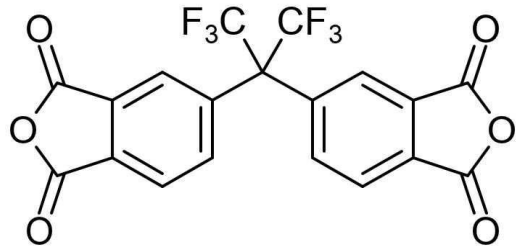
[0149] [화학식 12]



[0150]

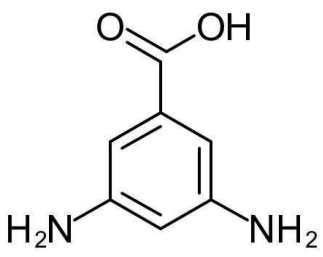
[0151] 또한, 하기 화학식 3으로 표시되는 디안하이드라이드 단량체 화합물(6FDA)과, 하기 화학식 5로 표시되는 디아민 단량체 화합물(DABA)을 용매 중에서 용액중합하여 하기 화학식 13으로 표시되는 폴리아믹산(6FDA-DABA)을 제조할 수 있다.

[0152] [화학식 3]



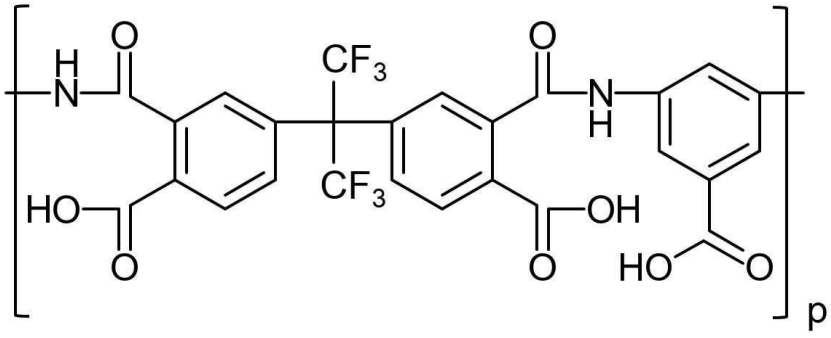
[0153]

[0154] [화학식 5]



[0155]

[0156] [화학식 13]



[0157]

[0158] 폴리아믹산 공중합체 용액은 디안하이드라이드 단량체로서 상기 화학식 2의 1종의 디안하이드라이드 단량체를 사용하거나, 상기 화학식 3의 1종의 디안하이드라이드 단량체를 사용하거나, 상기 화학식 2와 상기 화학식 3가 모두 포함된 2종의 디안하이드라이드 단량체를 사용하고, 디아민 단량체로서 상기 화학식 4의 1종의 디아민 단량체를 사용하거나, 상기 화학식 5의 1종의 디아민 단량체를 사용하거나, 상기 화학식 4와 상기 화학식 5가 모두 포함된 2종의 디아민 단량체를 사용하여, 상기 디안하이드라이드 단량체 1 몰(mole)과 상기 디아민 단량체 1 몰(mole)을 용매 중에서 (용액)중합하여 제조(준비)할 수 있다.

[0159] 바람직하게는 상기 화학식 2 내지 화학식 5의 단량체들이 모두 포함된 폴리아믹산 공중합체 용액이 제시된 공정하에서 우수한 광특성 및 내열성, 그리고 낮은 치수안정성을 갖는 폴리이미드 필름을 구현할 수 있다.

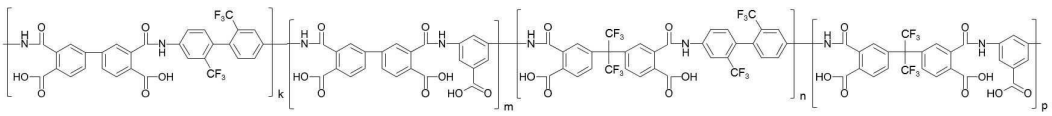
[0160] 여기서, 상기 폴리아믹산 공중합체의 제조시 디안하이드라이드 단량체 화합물과 디아민 단량체 화합물의 비율을 제어할 수 있다. 구체적으로, 상기 폴리아믹산 공중합체 용액에 있어서, 디안하이드라이드 단량체 화합물(BPDA 또는 6FDA)과 상기 디아민 단량체 화합물(TFMB 또는 DABA)은 1 : 0.9 내지 1.1의 몰비를 가질 수 있다.

[0161] 용매는 폴리아믹산 공중합체를 용해하는 용매라면 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어, N,N-디메틸 아세트아미드(N,N-Dimethyl acetamide)(DMAc), 디메틸포름아미드(Dimethylformamide)(DMF), N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone)(NMP), m-크레졸(m-cresol), 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran)(THF), 클로로포름(Chloroform) 또는 이들의 혼합용매가 가능하고, 이 중 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc)이나 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 또는 이 두 용매의 혼합용매가 바람직하다.

[0162] 중합반응의 조건은 특별히 제한되지 않으나, 질소 등의 불활성 분위기에서 -10℃ 내지 80℃의 온도로 10분 내지 24시간 동안 반응시키는 것이 바람직하다.

[0163] 제조된 폴리아믹산 공중합체 용액의 고형분 함량은 5 중량%(wt%) 내지 80 wt%가 바람직하고, 10 wt% 내지 50 wt%가 보다 바람직하며, 상기 범위 내일 때, 적절한 분자량 및 점도를 갖는 하기 화학식 14와 같은 폴리아믹산 공중합체 용액을 얻을 수 있다.

[0165] [화학식 14]



[0166]

[0167] 상기 화학식 14 에서, k, m, n 및 p는 각각 1 내지 100의 정수이다. 구체적으로, k는 1 내지 100이고, m은 1 내지 100이며, n은 1 내지 100이고, p는 1 내지 100이다. 본 발명의 실시예에 따라, 상기 화학식 14에서, k는 10 내지 90이고, m은 1 내지 50이며, n은 1 내지 50이고, p는 1 내지 30일 수 있다.

[0169] 폴리아믹산 필름의 제조

[0170] 본 발명의 실시예에 따른 고내열성 투명 폴리이미드 필름의 제조방법은 제조된 폴리아믹산 공중합체 용액을 기

판 상에 코팅하여 폴리아믹산 필름을 제조하는 단계를 포함한다.

[0171] 구체적으로, 폴리아믹산 필름을 지지하기 위한 기판을 준비하고, 상기 기판 상에 상기 폴리아믹산 공중합체 용액을 코팅한 후, 상기 폴리아믹산 공중합체 용액이 코팅된 기판을 건조함으로써 폴리아믹산 용액 중의 용매를 제거하여 폴리아믹산 필름을 제조할 수 있다.

[0172] 폴리아믹산 공중합체 용액이 코팅된 기판의 건조는 약 30℃ 내지 140℃의 온도 범위에서, 약 10분 내지 180분 동안 수행될 수 있으며, 40℃ 내지 80℃의 온도 범위로 30분 내지 120분 동안 수행되는 것이 바람직하다.

[0173] 건조 후의 폴리아믹산 필름은 5 ㎛ 내지 150 ㎛의 두께를 가질 수 있고, 바람직하게는 10 ㎛ 내지 100 ㎛의 두께를 가질 수 있다.

[0174] 균일한 폴리아믹산 필름의 제조를 위해, 폴리아믹산 공중합체 용액의 고형분 함량에 따른 최적의 반응 온도 및 시간을 결정하는 것이 필요하다. 상기 반응 온도 및 시간 조건들은 폴리아믹산 공중합체 용액의 고형분 함량과 점도에 따라 결정될 수 있다.

[0176] 폴리이미드 필름의 제조

[0177] 본 발명의 실시예에 따른 고내열성 투명 폴리이미드 필름의 제조방법은 제조된 폴리아믹산 필름을 열처리하여 폴리이미드 필름을 제조하는 단계를 포함한다.

[0178] 구체적으로, 본 발명의 실시예에 따른 고내열성 투명 폴리이미드 필름은 자체 설계된 진공 반응기를 이용한 진공 분위기 하에서 상기 폴리아믹산 필름을 열처리하여 열 이미드화(Thermal Imidization)시킴으로써 우수한 광특성 및 내열성을 갖는 폴리이미드 필름을 제조할 수 있다.

[0179] 열처리(열 이미드화)는 300℃ 이상의 고온에서 수행될 수 있고, 바람직하게는 300℃ 내지 550℃의 온도에서 수행될 수 있으며, 보다 바람직하게는 350℃ 내지 500℃의 온도에서 수행될 수 있다. 열처리가 300℃ 이상의 고온에서 수행될 경우, 300℃ 미만의 온도에서 수행되는 경우에 비하여 이미드화도와 열이력이 향상되어 폴리이미드 필름의 유리전이온도(Tg), 열팽창계수(CTE)) 및 열분해온도(Td) 등의 내열성을 향상시킬 수 있고, 기계적 특성 및 내화학성을 향상시킬 수 있다.

[0180] 열처리(열 이미드화)는 수 분 내지 수십 분 동안 수행될 수 있고, 바람직하게는 5분 내지 180분 동안 수행될 수 있으며, 보다 바람직하게는 30분 내지 120분 동안 수행될 수 있다.

[0181] 열처리가 300℃ 미만의 온도에서 5분 미만으로 수행될 경우, 이미드화도가 낮아져서 폴리이미드가 갖는 대부분의 특성(열적, 기계적 및 화학적)이 떨어지는 문제가 발생할 수 있고, 열처리가 300℃ 이상의 온도에서 180분 초과로 수행될 경우, 필름의 유색화가 나타나면서 상대적으로 약한 결합을 갖는 부분의 분해가 일어나 폴리이미드 필름의 광특성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[0182] 열처리(열 이미드화)는 진공 반응기를 통해 1×10^{-2} Torr 이하의 진공에 가까운 압력 조건에서 수행될 수 있다. 열처리가 진공 분위기 하에서 수행될 경우, 공기중의 수분 및 산소가 제거되어 산소에 의한 부가반응이 제어됨으로써 부가반응에 의한 폴리이미드 필름의 광투과도 저하 및 황색화 유발을 방지할 수 있다.

[0183] 또한, 폴리이미드 필름의 두께 방향으로의 밀도가 제어될 수 있다. 구체적으로, 진공 반응기를 이용하여 반응의 압력 조건을 대기압 이하의 압력으로 조절함으로써, 폴리이미드 필름의 두께 방향으로의 밀도를 감소시켜 폴리이미드 필름의 광투과도 저하 및 황색화를 유발하는 전하이동복합체(CTC)를 제어할 수 있다.

[0184] 본 발명의 실시예에 따라 제조된 고내열성 투명 폴리이미드 필름은 1 ㎛ 내지 100 ㎛의 두께를 가질 수 있고, 바람직하게는 10 ㎛ 내지 75 ㎛의 두께를 가질 수 있다.

[0186] 폴리이미드 필름의 냉각

[0187] 본 발명의 실시예에 따른 고내열성 투명 폴리이미드 필름의 제조방법은 폴리이미드 필름을 제조한 후, 제조된 폴리이미드 공중합체 필름을 냉각시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0188] 구체적으로, 폴리이미드 필름의 열 이미드화가 끝난 후, 상온(25℃)으로 냉각시키는 과정에서 고분자의 유리전이온도(Tg)의 전후 범위로 냉각 속도를 제어함으로써, 고분자 사슬들의 정렬을 방해하여 전하이동복합체(CTC)의

생성을 억제할 수 있다.

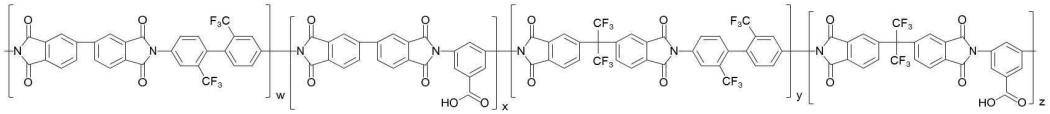
[0189] 보다 구체적으로, 폴리이미드의 소성반응을 마친 후 급랭(quenching)시켜서 고분자 사슬들간의 자유로운 배치를 억제하여 전하이동복합체(CTC)를 감소시킴으로써 폴리이미드 필름의 광특성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0190] 실시예에 따라, 폴리이미드 필름의 냉각 속도는 수 ℃/분 내지 수십 ℃/분일 수 있고, 바람직하게는 1℃/분 내지 90℃/분일 수 있으며, 보다 바람직하게는 4℃/분 내지 60℃/분일 수 있고, 더욱 바람직하게는 8℃/분 내지 60℃/분일 수 있다. 반면, 폴리이미드 필름의 제조시, 일반적인 자연 냉각 속도는 2℃/분 내지 4℃/분일 수 있다.

[0191] 폴리이미드 필름의 냉각 속도가 전술한 범위로 조절될 경우, 폴리이미드의 고분자 사슬들이 파이-파이 결합을 하는 구조로 재배열을 하지 못하고 보다 자유로운(random) 사슬배열을 한 상태로 상온까지 냉각하게 되면서 분자간의 전하이동복합체(CTC)의 유발을 억제하여 광투과도 및 황색도 등의 광특성을 향상시킬 수 있다.

[0192] 위와 같은 자체 개발된 반응기를 이용한 공정을 거친 후 상기 화학식 14와 같은 폴리아믹산 공중합체 필름은 하기 화학식 15와 같은 폴리이미드 공중합체 필름으로 제조된다.

[0193] [화학식 15]

[0194] 

[0195] 상기 화학식 15에서, w, x, y 및 z는 각각 1 내지 100의 정수이다. 구체적으로, w는 1 내지 100이고, x는 1 내지 100이며, y는 1 내지 100이고, z는 1 내지 100이다. 본 발명의 실시예에 따라, 상기 화학식 15에서 w는 10 내지 90이고, 상기 화학식 7에서 x는 1 내지 50이며, 상기 화학식 8에서 y는 1 내지 50이고, 상기 화학식 9에서 z는 1 내지 30일 수 있다.

[0197] 본 발명의 실시예에 따르면, 폴리이미드 필름의 제조시 폴리이미드를 공중합체화를 통해 폴리이미드의 화학적 분자구조를 최적화하여 내열성을 개선시킨 고내열성 투명 폴리이미드 필름을 제조할 수 있다.

[0198] 또한, 본 발명의 실시예에 따르면, 폴리이미드 필름의 제조시 자체 설계된 반응기를 이용하여 폴리이미드의 유색화를 억제하여 광투과도 및 황색화도 등의 광특성을 개선시킨 고내열성 투명 폴리이미드 필름을 제조할 수 있다.

[0199] 또한, 본 발명의 실시예에 따르면, 고온의 공정온도에서 광투과도 및 황색화도 등의 광특성을 유지하면서도 내열성을 극대화시킨 고내열성 투명 폴리이미드 필름을 제조할 수 있다.

[0200] 또한, 본 발명의 실시예에 따르면, 차세대 디스플레이인 플렉서블 디스플레이 또는 투명 플렉서블 디스플레이를 이용한 정보·전자기기를 구현하기 위해 요구되는 플라스틱 소재/기판의 내열성을 극대화하고 고투명도를 유지하여, 고온의 공정에서도 우수한 고투명 폴리이미드 필름을 제조할 수 있다.

[0202] 이하, 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 하기 실시예는 본 발명의 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0204] 상기 화학식 2로 표시되는 디안하이드라이드 단량체 화합물은 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실릭 디안하이드라이드(BPDA)이고, 상기 화학식 3으로 표시되는 디안하이드라이드 단량체 화합물은 2,2'-비스-(3,4-디카복실페닐) 헥사플루오로프로판 디안하이드라이드(6FDA)이며, 상기 화학식 4로 표시되는 디아민 단량체 화합물은 2,2-비스트리플루오로메틸벤지딘(TFMB)이고, 상기 화학식 5로 표시되는 디아민 단량체 화합물은 4,4'-디아미노벤즈아닐리드(DABA)이다.

[0206] 합성예

[0207] 비교예 1 내지 4

[0208] (BPDA-TFMB의 제조)

[0209] BPDA-TFMB 폴리아믹산 용액은 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실릭 디안하이드라이드(BPDA)와 2,2-비스트리플루오로메틸벤지딘(TFMB)의 몰(mole) 비율을 1:1로 유지하며 용액상에서 축합중합 방법으로 다음과 같은 단계를 거쳐 제조(합성)하였다.

[0210] 먼저, 플라스크에 질소(99.99 %)를 100 ㎖/분으로 10분 동안 주입하여 플라스크의 내부를 질소 충진 상태로 만들었다. 이후, 플라스크에 0.2 ㎛ 분리막 필터가 포함된 질소 주입기를 장착하여 20 ㎖/분으로 질소를 넣어주면서 폴리아믹산 공중합체의 합성 중에도 플라스크 내부를 질소 충진 상태를 유지하였다.

[0211] 플라스크에 용매로서 순도 95%의 N,N-디메틸 아세트아미드(DMAc)(덕산약품, 한국)을 일정량 넣고, 상기 용매에 TFMB 10 g mol(mole, 몰)을 첨가하여 2 m(molality, 몰랄농도) 용액을 만든 후 1분 내지 2분 동안 상온(25℃)의 질소 분위기 하에서 완전히 용해시켰다. 또한, 별도의 플라스크에 DMAc를 일정량 넣고, BPDA 10 g mol을 첨가하여 2 m의 용액으로 만든 후 1분 내지 2분 동안 상온(25℃)의 질소 분위기 하에서 완전히 용해시켰다.

[0212] 이후, BPDA 용액 2 m을 TFMB 용액 2 m이 담겨있는 플라스크에 넣고 폴리아믹산 용액의 고형분이 20 wt%가 되도록 DMAc 추가한 후, 저온(-10℃) 내지 상온(25℃)의 질소 분위기 하에서 22시간 동안 60 rpm 내지 100 rpm의 속도로 교반하여 중합반응 통해 20 wt%의 고형분을 갖는 폴리아믹산 공중합체 용액을 제조(합성)하였다. 폴리이아믹산 용액의 점도는 7000±500 cps로 합성 조건을 제어하였다.

[0214] (BPDA-DABA 의 제조)

[0215] BPDA-DABA 폴리아믹산 용액은 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실릭 디안하이드라이드(BPDA)와 4,4'-디아미노벤즈아닐리드(DABA)의 몰(mole) 비율을 1:1로 유지하며 용액상에서 축합중합 방법으로 다음과 같은 단계를 거쳐 제조(합성)하였다.

[0216] 먼저, 플라스크에 질소(99.99 %)를 100 ㎖/분으로 10분 동안 주입하여 플라스크의 내부를 질소 충진 상태로 만들었다. 이후, 플라스크에 0.2 ㎛ 분리막 필터가 포함된 질소 주입기를 장착하여 20 ㎖/분으로 질소를 넣어주면서 폴리아믹산의 합성 중에도 플라스크 내부를 질소 충진 상태를 유지하였다.

[0217] 플라스크에 용매로서 순도 95%의 N,N-디메틸 아세트아미드(DMAc)(덕산약품, 한국)을 일정량 넣고, 상기 용매에 DABA 10 g mol을 첨가하여 2 m 용액을 만든 후 1분 내지 2분 동안 상온(25℃)의 질소 분위기 하에서 완전히 용해시켰다. 또한, 별도의 플라스크에 DMAc를 일정량 넣고, BPDA 10 g mol을 첨가하여 2 m의 용액으로 만든 후 1분 내지 2분 동안 상온(25℃)의 질소 분위기 하에서 완전히 용해시켰다.

[0218] 이후, BPDA 용액 2 m을 DABA 용액 2 m이 담겨있는 플라스크에 넣고 폴리아믹산 용액의 고형분이 20 wt%가 되도록 DMAc 추가한 후, 저온(-10℃) 내지 상온(25℃)의 질소 분위기 하에서 22시간 동안 60 rpm 내지 100 rpm의 속도로 교반하여 중합반응 통해 20 wt%의 고형분을 갖는 폴리아믹산 용액을 제조(합성)하였다. 폴리이아믹산 용액의 점도는 7000±500 cps로 합성 조건을 제어하였다.

[0220] (6FDA-TFMB의 제조)

[0221] 6FDA-TFMB 폴리아믹산 용액은 2,2'-비스-(3,4-디카복실페닐) 헥사플루오로프로판 디안하이드라이드(6FDA)와 2,2-비스트리플루오로메틸벤지딘(TFMB)의 몰(mole) 비율을 1:1로 유지하며 용액상에서 축합중합 방법으로 다음과 같은 단계를 거쳐 제조(합성)하였다.

[0222] 먼저, 플라스크에 질소(99.99 %)를 100 ㎖/분으로 10분 동안 주입하여 플라스크의 내부를 질소 충진 상태로 만들었다. 이후, 플라스크에 0.2 ㎛ 분리막 필터가 포함된 질소 주입기를 장착하여 20 ㎖/분으로 질소를 넣어주면서 폴리아믹산의 합성 중에도 플라스크 내부를 질소 충진 상태를 유지하였다.

[0223] 플라스크에 용매로서 순도 95%의 N,N-디메틸 아세트아미드(DMAc)(덕산약품, 한국)을 일정량 넣고, 상기 용매에 TFMB 10 g mol을 첨가하여 2 m 용액을 만든 후 1분 내지 2분 동안 상온(25℃)의 질소 분위기 하에서 완전히 용해시켰다. 또한, 별도의 플라스크에 DMAc를 일정량 넣고, 6FDA 10 g mol을 첨가하여 2 m의 용액으로 만든 후 1분 내지 2분 동안 상온(25℃)의 질소 분위기 하에서 완전히 용해시켰다.

[0224] 이후, 6FDA 용액 2 m을 TFMB 용액 2 m이 담겨있는 플라스크에 넣고 폴리아믹산 용액의 고형분이 20 wt%가 되도록 DMAc 추가한 후, 저온(-10℃) 내지 상온(25℃)의 질소 분위기 하에서 22시간 동안 60 rpm 내지 100 rpm의 속도로 교반하여 중합반응 통해 20 wt%의 고형분을 갖는 폴리아믹산 용액을 제조(합성)하였다. 폴리이아믹산 용액의 점도는 7000±500 cps로 합성 조건을 제어하였다.

[0226] (6FDA-DABA 의 제조)

[0227] 6FDA-DABA 폴리아믹산 용액은 2,2'-비스-(3,4-디카복실페닐) 헥사플루오로프로판 디안하이드라이드(6FDA)와 4,4'-디아미노벤즈아닐리드(DABA)의 몰(mole) 비율을 1:1로 유지하며 용액상에서 축합중합 방법으로 다음과 같은 단계를 거쳐 제조(합성)하였다.

[0228] 먼저, 플라스크에 질소(99.99 %)를 100 ml/분으로 10분 동안 주입하여 플라스크의 내부를 질소 충진 상태로 만들었다. 이후, 플라스크에 0.2 ㎛ 분리막 필터가 포함된 질소 주입기를 장착하여 20 ml/분으로 질소를 넣어주면서 폴리아믹산의 합성 중에도 플라스크 내부를 질소 충진 상태를 유지하였다.

[0229] 플라스크에 용매로서 순도 95%의 N,N-디메틸 아세트아미드(DMAc)(덕산약품, 한국)을 일정량 넣고, 상기 용매에 DABA 10 g mol을 첨가하여 2 m 용액을 만든 후 1분 내지 2분 동안 상온(25℃)의 질소 분위기 하에서 완전히 용해시켰다. 또한, 별도의 플라스크에 DMAc를 일정량 넣고, 6FDA 10 g mol을 첨가하여 2 m의 용액으로 만든 후 1분 내지 2분 동안 상온(25℃)의 질소 분위기 하에서 완전히 용해시켰다.

[0230] 이후, 6FDA 용액 2 m을 DABA 용액 2 m이 담겨있는 플라스크에 넣고 폴리아믹산 용액의 고형분이 20 wt%가 되도록 DMAc 추가한 후, 저온(-10℃) 내지 상온(25℃)의 질소 분위기 하에서 22시간 동안 60 rpm 내지 100 rpm의 속도로 교반하여 중합반응 통해 20 wt%의 고형분을 갖는 폴리아믹산 용액을 제조(합성)하였다. 폴리이아믹산 용액의 점도는 7000±500 cps로 합성 조건을 제어하였다.

[0232] 실시예 1 내지 3

[0233] (폴리아믹산 공중합체 용액의 제조)

[0234] 폴리아믹산 공중합체 용액은 디안하이드라이드 단량체2종(BPDA, 6FDA) 1 몰(mole)과 디아민 단량체 2종(TFMB, DABA) 1 몰(mole)을 다양한 비율로 용액상에서 축합중합 방법으로 다음과 같은 단계를 거쳐 제조(합성)하였다.

[0235] 먼저, 플라스크에 질소(99.99 %)를 100 ml/분으로 10분 동안 주입하여 플라스크의 내부를 질소 충진 상태로 만들었다. 이후, 플라스크에 0.2 ㎛ 분리막 필터가 포함된 질소 주입기를 장착하여 20 ml/분으로 질소를 넣어주면서 합성 중에도 플라스크 내부를 질소 충진 상태를 유지하였다.

[0236] 플라스크에 용매로서 순도 95%의 N,N-디메틸 아세트아미드(DMAc)(덕산약품, 한국)을 일정량 넣고, 상기 용매에 디아민 단량체들인TFMB와 DABA를 다양한 비율로 첨가하여 2 m의 용액을 만든 후 상온(25℃)의 질소 분위기 하에서 완전히 용해시켰다. 또한, 별도의 플라스크에 DMAc를 일정량 넣고, 디안하이드라이드 단량체들인 BPDA와 6FDA를 다양한 비율로 혼합하여 2 m의 용액을 만든 후 상온의 질소분위기 하에서 완전히 용해시켰다.

[0237] 이후, 디안하이드라이드 용액을 디아민 용액에 넣고 전체 고형분이 20 wt%가 되도록 DMAc를 추가한 후, 저온 내지 상온의 질소 분위기 하에서 12시간 내지 24시간 동안 60 rpm 내지 100 rpm의 속도로 교반하여 중합반응시켜 폴리아믹산 공중합체 용액을 제조(합성)하였다. 폴리아믹산 공중합체 용액의 점도는 7000±500 cps로 합성 조건을 제어하였다.

[0238] 이때 비교예 1내지 4와 실시예 1 내지 3의 폴리아믹산 용액과 폴리아믹산 공중합체의 몰비는 하기 표 1과 같다.

표 1

[0240]

	반복구조 단위 1	반복구조 단위 2	반복구조 단위 3	반복구조 단위 4
	(BPDA-TFMB)	(BPDA-DABA)	(6FDA-TFMB)	(6FDA-DABA)
실시예 1	38	12	38	12
실시예 2	67	23	8	2

실시예 3	81	9	9	1
비교예 1	100	0	0	0
비교예 2	0	100	0	0
비교예 3	0	0	100	0
비교예 4	0	0	0	100

[0242] (폴리아믹산 필름의 제조)

[0243] 폴리아믹산 필름을 제조하기 위하여, 소다 석회 유리(soda-lime glass, MATSUNAMI(일본))나 붕규산염 유리(borosilicate, MATSUNAMI(일본))를 준비하였다. 상기 유리의 표면에 묻은 이물질 또는 불순물을 제거하기 위하여, 초음파 세척기(Ultrasonicator)를 이용하여 아세톤(acetone) 내에서 10분 동안 세척하고, 이소프로필알코올(IPA) 내에서 약 10분 동안 세척한 후, 17 M 이상의 초순수(DI-water)에서 30분 동안 충분히 세척을 반복한 다음, 120℃의 대류식 건조오븐에서 60분 동안 건조하였다.

[0244] 세척된 유리 상에 상기 제조된 폴리아믹산 용액을 일정량 도포하고, 스핀 코터(spin-coater)나 슬릿-다이 코터(slit-die coater)를 이용하여 박막화하였다. 코팅된 필름은 핫 플레이트(hot plate)를 이용하여 50℃에서 60분 동안 사전 건조를 한 후, 70℃에서 120분 동안 추가 건조를 통해서 충분히 건조하여 용매를 제거하였다. 건조를 마친 폴리아믹산 필름은 표면 분석기(surface profiler)(Dektak 150, Veeco, USA)를 이용하여 두께를 측정한 결과, 약 10±2 ㎛의 두께를 나타내었다.

[0246] (폴리이미드 필름의 제조)

[0247] 폴리아믹산 필름을 폴리이미드 필름으로 열 이미드화 시키기에 앞서 폴리아믹산 필름에 잔류하고 있는 용매를 완전히 제거하기 위해서 70℃에서 120분 동안 건조시켰다.

[0248] 자체 설계된 반응기를 이용하여 상기 폴리아믹산 필름을 360℃ 내지 500℃ 온도에서 열처리하였다. 열처리는 270℃까지 분당 4℃로 승온시킨 후, 270℃에서 120분 동안 등온 상태로 유지하였고, 이어서 최종 온도인 360℃까지 분당 5℃로 승온시킨 후, 360℃ 내지 500℃에서 약 60분 동안 등온 상태로 유지하여 폴리아믹산 필름을 열이미드화시켜 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[0250] 비교예 1 내지 4

[0251] 메인 폴리아믹산 공중합체 용액의 제조시 각각의 폴리아믹산 공중합체 용액의 비율을 상기 표 1과 같이 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예와 동일한 공정조건 및 절차로 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[0253] 특성 평가

[0254] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 폴리이미드 필름의 광특성 평가를 위하여, 색도 및 휘도 측정 장치(MCPD-3000, OSTKA, JAPAN)를 이용하여 550 ㎚ 파장에서의 광투과도(total transmittance; T.T.)를 측정하였고, ASTM D1925 방법으로 황색화도(Yellow Index; Y.I.)를 측정하였다. 또한, 내열특성 평가를 위하여, TA instrument사의 TGA(Q600)를 이용하여 온도에 따른 질량감소를 측정하여 열분해온도(Td)를 측정하였고, TA instrument사의 TMA(Q400)를 이용하여 열팽창계수(CTE) 및 유리전이온도(Tg)를 측정하였다.

[0256] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 폴리이미드 필름의 광특성과 내열특성의 평가 결과를 하기 표 2에 정리하였다.

표 2

[0258]

	광투과도 (T.T.) (%)	황색화도 (Y.I.)	열분해온도 ($T_{d,1\%}$) (℃)	열팽창계수 (CTE) (ppm/℃)	유리전이온도 (T_g) (℃)
실시예 1	97.1	2.7	449	25.3	390
실시예 2	94.9	4.2	451	17.9	405
실시예 3	97.7	3.1	484	17.7	371
비교예 1	87.4	30.6	491	19.5	318
비교예 2	92.0	9.3	429	31.5	400
비교예 3	99.1	1.7	447	38.9	358
비교예 4	98.1	2.9	427	42.5	422

[0260] 표 2를 참조하면, 실시예1은 반복구조 단위 1 내지 4를 조합하여 매우 우수한 광특성(광투과도, 황색화도)과 우수한 내열특성(열분해온도, 유리전이온도, 열팽창계수)을 확보할 수 있었다.

[0261] 실시예 2는 실시예 1 대비 반복구조 단위 1 및 2의 비율을 증가시켜, 실시예 1 대비 높은 내열특성(열분해온도, 유리전이온도, 열팽창계수)을 확보할 수 있었다.

[0262] 실시예 3은 반복구조 단위 1 내지 4의 조합으로 광투과도 97% 이상, 황색화도 3.1이하, 1% 열분해온도 484℃ 이상, 유리전이온도 371℃ 이상을 확보하면서도, 열팽창계수 17.1 ppm/℃를 갖는 가장 우수한 고내열/고투명 폴리이미드 필름을 나타내었다.

[0263] 비교예 1 내지 4는 실시예 1 내지 3 대비 낮은 광특성과 낮은 내열특성을 나타내었다.

[0264] 이를 통해, 반복구조 단위 1은 높은 열분해온도와 낮은 열팽창계수를 갖는 우수한 열특성을 확보할 수 있지만, 낮은 유리전이 온도를 가지며, 특히, 초고온 공정에서는 급격한 황색화로 투과도의 저하가 발생하여 초고온에서의 투명 폴리이미드 필름의 확보가 어려운 것을 확인할 수 있었다.

[0265] 또한, 반복구조 단위 2는 초고온 공정에서 황색화를 최소화하고 높은 유리전이온도를 갖는 고내열성 투명 폴리이미드 필름을 확보할 수 있지만, 우수한 광특성 확보의 한계가 있으며, 높은 열팽창계수와 낮은 열안정성을 갖는 것을 확인할 수 있었다.

[0266] 또한, 반복구조 단위 3은 매우 우수한 광특성을 보이지만, 낮은 유리전이온도, 높은 열팽창계수 그리고 낮은 열안정성이 나타내서 우수한 열특성을 갖는 투명 폴리이미드 필름의 확보가 어려운 것을 확인할 수 있었다.

[0267] 또한, 반복구조 단위 4는 초고온 공정에서 우수한 광특성과 높은 유리전이온도를 확보할 수 있지만, 낮은 열안정성과 높은 열팽창계수를 갖는 것을 확인할 수 있었다.

[0268] 따라서 본 발명의 실시예에 따르면, 디안하이드라이드 단량체 화합물과 디아민 단량체 화합물의 비율의 제어를 통해 화학적 분자구조를 최적화함으로써 고온 공정에서도 우수한 광특성 및 내열성을 갖는 고내열/고투명 폴리이미드 필름을 제조할 수 있다.

[0270] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.