(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년09월07일
(11) 등록번호 10-1775570
(24) 등록일자 2017년08월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 73/10 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
C08K 5/29 (2006.01) *C08L 79/08* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0130905
(22) 출원일자 2010년12월20일
심사청구일자 2015년11월09일
(65) 공개번호 10-2012-0069382
(43) 공개일자 2012년06월28일
(56) 선행기술조사문헌
JP2004339363 A*
JP2002012664 A
JP09328548 A
JP2008115365 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
삼성전자주식회사
경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
(72) 발명자
조은석
서울특별시 노원구 마들로1길 44, 101동 401호 (월계동, 서광아파트)
손병희
경기도 용인시 기흥구 예현로 15, SK아파트 106동 1906호 (서천동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
팬코리아특허법인

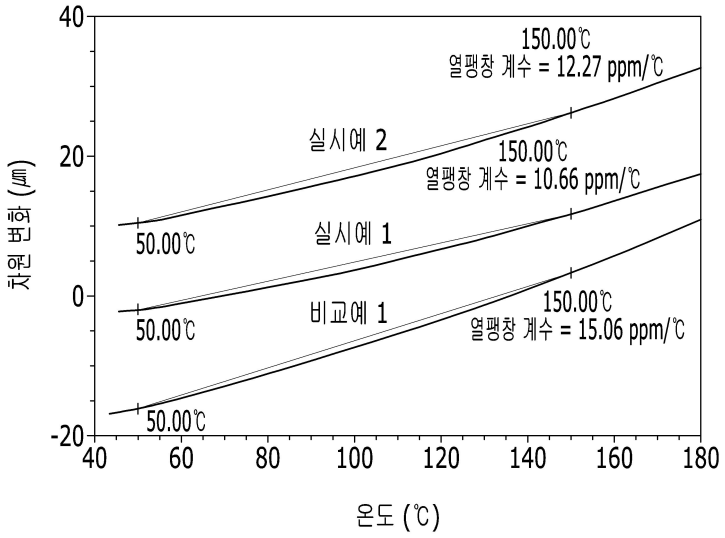
전체 청구항 수 : 총 19 항 심사관 : 박범용

(54) 발명의 명칭 **폴리이미드 전구체 조성물, 폴리이미드의 제조 방법, 상기 제조 방법에 따라 제조한 폴리이미드 및 상기 폴리이미드를 포함하는 필름**

(57) 요 약

화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 폴리아믹산; 및 화학식 2로 표시되는 디이소시아네이트를 포함하고, 상기 화학식 2로 표시되는 디이소시아네이트는 상기 폴리아믹산에 포함되는 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위 100몰부에 대하여, 0.01몰부 이상 10몰부 미만으로 포함되는 것인 폴리이미드 전구체 조성물이 제공된다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

정영석

경기도 수원시 영통구 효원로 363, 신아파트 135동 1002호 (매탄동, 매탄 위브 하늘채)

양유성

경기도 용인시 기흥구 용구대로 1842, 104동 702호 (보라동, 현대모닝사이드2차아파트)

김상모

경기도 화성시 동탄공원로 21-12 910동 2103호 (능동,푸른마을포스코더샵아파트)

명 세 서

청구범위

청구항 1

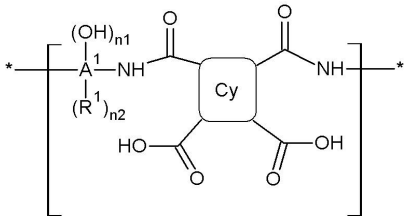
하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 폴리아믹산; 및

하기 화학식 2로 표시되는 디이소시아네이트

를 포함하고,

상기 화학식 2로 표시되는 디이소시아네이트는 상기 폴리아믹산에 포함되는 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위 100몰부에 대하여, 0.01몰부 이상 10몰부 미만으로 포함되는 것인 폴리이미드 전구체 조성물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

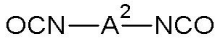
Cy는 각각의 반복단위에서 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 C4 내지 C20 탄소고리기, C6 내지 C20 모노사이클릭 방향족기(monocyclic aromatic group), C6 내지 C20 축합 다고리식 방향족기(condensed polycyclic aromatic group), 및 방향족기에 의하여 상호연결된 C6 내지 C20 비축합 다고리식 방향족기(non-condensed polycyclic aromatic group)로 이루어진 군으로부터 선택되는 작용기이고,

A^1은 C1 내지 C20 지방족 포화 탄화수소기, C5 내지 C40 방향족 탄화수소기, 또는 C5 내지 C40 지환족 포화 탄화수소기이고,

R^1은 C1 내지 C15 알킬기, C1 내지 C15 알콕시기, C1 내지 C15 플루오로알킬기, C3 내지 C15 사이클로알킬기, C3 내지 C15 사이클로알킬옥시기, C6 내지 C15 아릴기, 또는 C6 내지 C15 아릴옥시기이고,

n1은 1 이상의 정수이고, n2는 0 내지 10의 정수이며, n1+n2은 A^1의 결합가수에 따라 결정되고,

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

A^2는 C1 내지 C20 알킬렌기, C6 내지 C40 아릴렌기, 또는 C5 내지 C40 사이클로알킬렌기이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

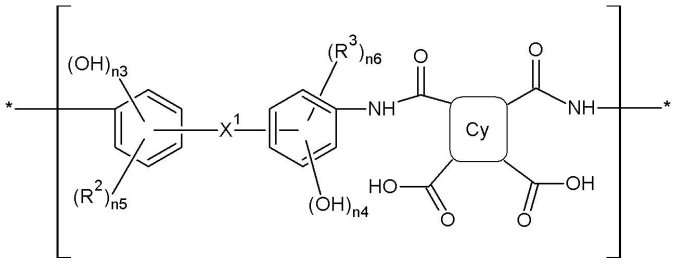
상기 화학식 2로 표시되는 디이소시아네이트는 상기 폴리아믹산에 포함되는 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위 100몰부에 대하여, 2몰부 내지 7몰부로 포함되는 것인 폴리이미드 전구체 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 반복단위는 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 포함하는 것인 폴리이미드 전구체 조성물:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

Cy는 상기 화학식 1에서와 같고,

X^1은 단일결합, $(CR^{200}R^{201})_{k1}$ (여기서 R^{200} 및 R^{201}은 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로, 수소, 하이드록시기, C1 내지 C10 알킬기 또는 C1 내지 C10 플루오로알킬기이고, k1은 1 내지 5의 정수이다), SO_2, O, CO 또는 이들의 조합에서 선택될 수 있고,

R^2 및 R^3은 각각 독립적으로 C1 내지 C15 알킬기, C1 내지 C15 알콕시기, C1 내지 C15 플루오로알킬기, C3 내지 C15 사이클로알킬기, C3 내지 C15 사이클로알킬옥시기, C6 내지 C15 아릴기, 또는 C6 내지 C15 아릴옥시기이고,

n3 내지 n6은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고,

n3+n5는 0 내지 4의 정수이고,

n4+n6은 0 내지 4의 정수이고,

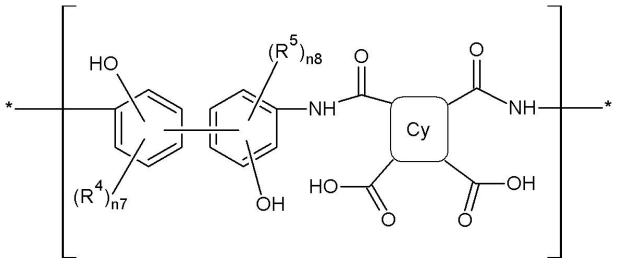
n3+n4는 1 내지 8의 정수이다.

청구항 4

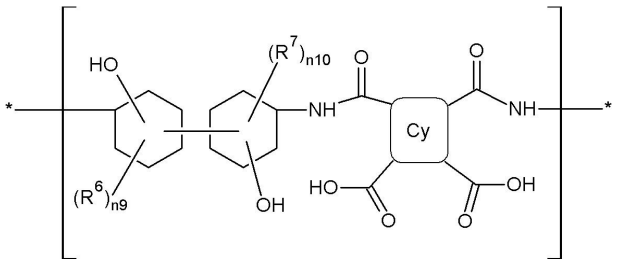
제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 반복단위는 하기 화학식 4 내지 14로 표시되는 반복단위 또는 이들의 조합을 포함하는 것인 폴리이미드 전구체 조성물:

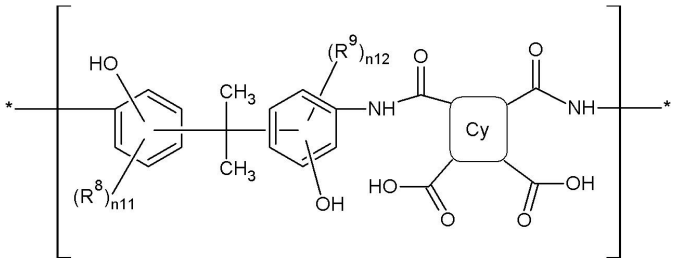
[화학식 4]



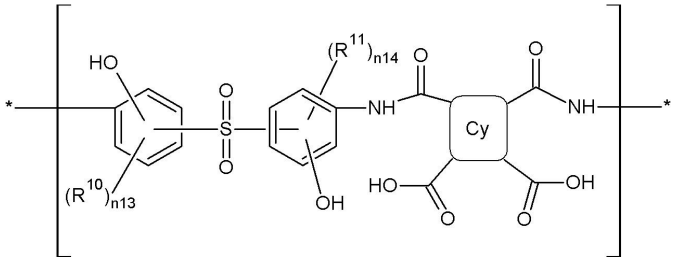
[화학식 5]



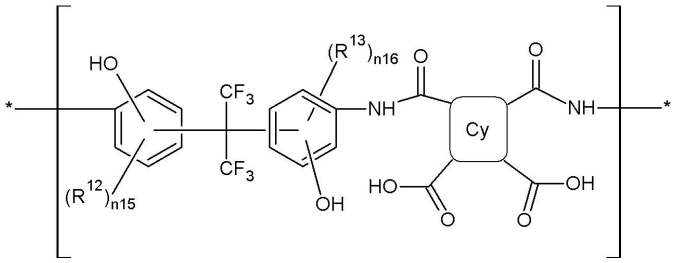
[화학식 6]



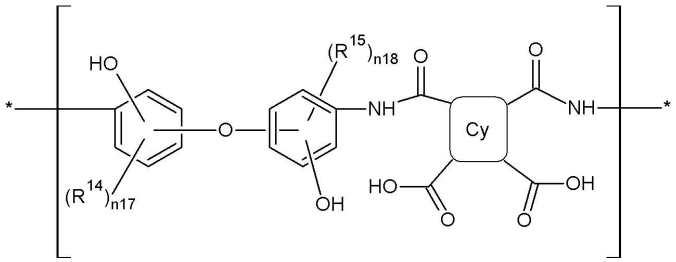
[화학식 7]



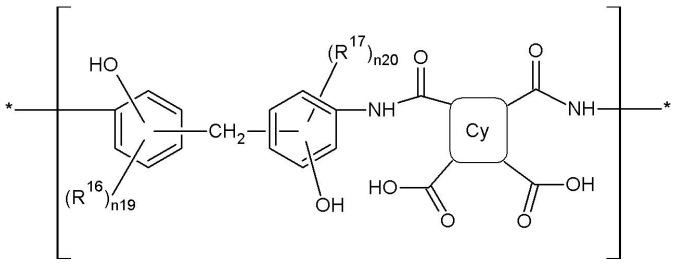
[화학식 8]



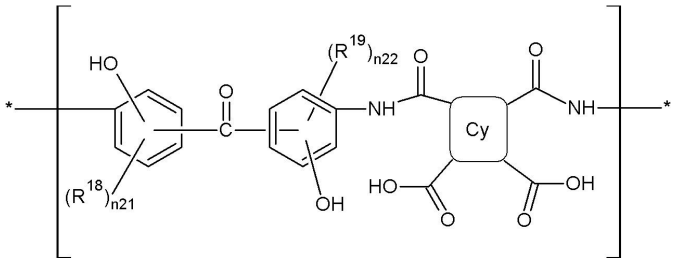
[화학식 9]



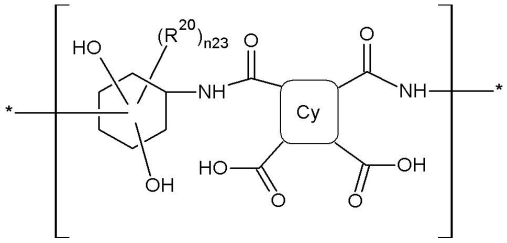
[화학식 10]



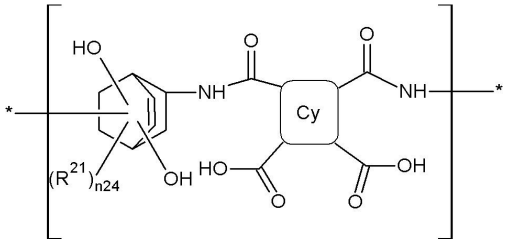
[화학식 11]



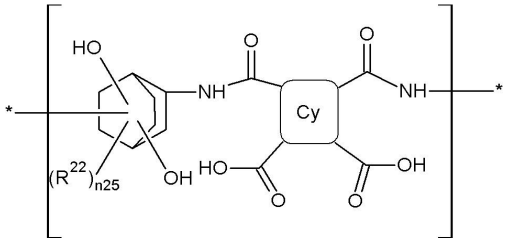
[화학식 12]



[화학식 13]



[화학식 14]



상기 화학식 4 내지 14에서,

Cy는 상기 화학식 1에서와 같고,

R^4 내지 R^{22}는 각각 독립적으로 C1 내지 C15 알킬기, C1 내지 C15 알콕시기, C1 내지 C15 플루오로알킬기, C3 내지 C15 사이클로알킬기, C3 내지 C15 사이클로알킬옥시기, C6 내지 C15 아릴기, 또는 C6 내지 C15 아릴옥시기이고,

n7 내지 n22는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수이고,

n23은 각각 독립적으로 0 내지 2의 정수이고,

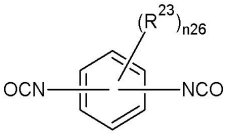
n24 및 n25는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

청구항 5

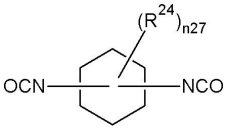
제1항에 있어서,

상기 화학식 2로 표시되는 디이소시아네이트는 하기 화학식 15 내지 19로 표시되는 디이소시아네이트 또는 이들의 조합을 포함하는 것인 폴리이미드 전구체 조성물:

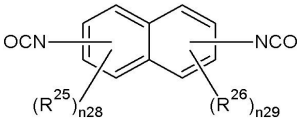
[화학식 15]



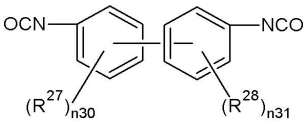
[화학식 16]



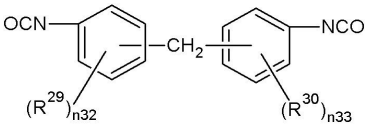
[화학식 17]



[화학식 18]



[화학식 19]



상기 화학식 15 내지 19에서,

R^{23} 내지 R^{30}은 각각 독립적으로 C1 내지 C15 알킬기, C1 내지 C15 알콕시기, C1 내지 C15 플루오로알킬기, C3 내지 C15 사이클로알킬기, C3 내지 C15 사이클로알킬옥시기, C6 내지 C15 아릴기, 또는 C6 내지 C15 아릴옥시기이고,

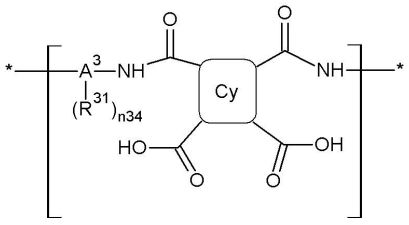
n26 내지 n33은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 폴리아믹산은 하기 화학식 20으로 표시되는 반복단위를 더 포함하는 것인 폴리이미드 전구체 조성물:

[화학식 20]



상기 화학식 20에서,

Cy는 상기 화학식 1에서와 같고,

A^3은 C1 내지 C20 지방족 포화 탄화수소기, C5 내지 C40 방향족 탄화수소기, 또는 C5 내지 C40 지환족 포화 탄화수소기이고,

R^{31}은 C1 내지 C15 알킬기, C1 내지 C15 알콕시기, C1 내지 C15 플루오로알킬기, C3 내지 C15 사이클로알킬기, C3 내지 C15 사이클로알킬옥시기, C6 내지 C15 아릴기, 또는 C6 내지 C15 아릴옥시기이고,

n34는 0 내지 10의 정수이며, n34는 A^3의 결합가수에 따라 결정된다.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 폴리아믹산은 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위와 상기 화학식 20으로 표시되는 반복단위를 50:50 내지 99.9:0.1의 몰비로 포함하는 것인 폴리이미드 전구체 조성물.

청구항 8

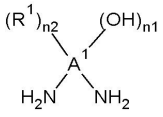
하기 화학식 23으로 표시되는 하이드록시기 함유 아민 화합물, 및 하기 화학식 24로 표시되는 산이무수물 화합물을 혼합한 후, 반응시켜 폴리아믹산을 제조하는 단계;

상기 폴리아믹산에 하기 화학식 2로 표시되는 디이소시아네이트를 첨가하여 가교된 폴리아믹산을 제조하는 단계; 및

상기 가교된 폴리아믹산을 이미드화하여 폴리이미드를 제조하는 단계를 포함하고,

상기 화학식 2로 표시되는 디이소시아네이트는 상기 화학식 23으로 표시되는 하이드록시기 함유 아민 화합물 100몰부에 대하여, 0.01몰부 이상 10몰부 미만으로 첨가하는 것인 폴리이미드의 제조 방법:

[화학식 23]



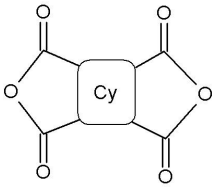
상기 화학식 23에서,

A^1은 C1 내지 C20 지방족 포화 탄화수소기, C5 내지 C40 방향족 탄화수소기, 또는 C5 내지 C40 지환족 포화 탄화수소기이고,

R^1은 C1 내지 C15 알킬기, C1 내지 C15 알콕시기, C1 내지 C15 플루오로알킬기, C3 내지 C15 사이클로알킬기, C3 내지 C15 사이클로알킬옥시기, C6 내지 C15 아릴기, 또는 C6 내지 C15 아릴옥시기이고,

n1은 1 이상의 정수이고, n2는 0 내지 10의 정수이며, n1+n2은 A^1의 결합가수에 따라 결정되고,

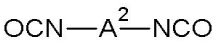
[화학식 24]



상기 화학식 24에서,

Cy는 각각의 반복단위에서 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 C4 내지 C20 탄소고리기, C6 내지 C20 모노사이클릭 방향족기(monocyclic aromatic group), C6 내지 C20 축합 다고리식 방향족기(condensed polycyclic aromatic group) 및 방향족기에 의하여 상호연결된 C6 내지 C20 비축합 다고리식 방향족기(non-condensed polycyclic aromatic group)로 이루어진 군으로부터 선택되는 작용기이고,

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

A^2는 C1 내지 C20 알킬렌기, C6 내지 C40 아릴렌기, 또는 C5 내지 C40 사이클로알킬렌기이다.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 화학식 2로 표시되는 디이소시아네이트는 상기 화학식 23으로 표시되는 하이드록시기 함유 아민 화합물 100몰부에 대하여, 2몰부 내지 7몰부로 첨가하는 것인 폴리이미드의 제조 방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

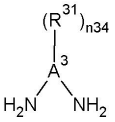
상기 이미드화는 200℃ 내지 350℃의 온도에서 열처리하여 수행하는 것인 폴리이미드의 제조 방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 폴리아믹산을 제조하는 단계에서 하기 화학식 22로 표시되는 아민 화합물을 더 혼합하는 것인 폴리이미드의 제조 방법:

[화학식 22]



상기 화학식 22에서,

A^3은 C1 내지 C20 지방족 포화 탄화수소기, C6 내지 C40 방향족 탄화수소기, 또는 C5 내지 C40 지환족 포화 탄화수소기이고,

R^{31}은 C1 내지 C15 알킬기, C1 내지 C15 알콕시기, C1 내지 C15 플루오로알킬기, C3 내지 C15 사이클로알킬기, C3 내지 C15 사이클로알킬옥시기, C6 내지 C15 아릴기, 또는 C6 내지 C15 아릴옥시기이고,

n34는 0 내지 10의 정수이며, n34는 A^3의 결합가수에 따라 결정된다.

청구항 12

제11항에 있어서,

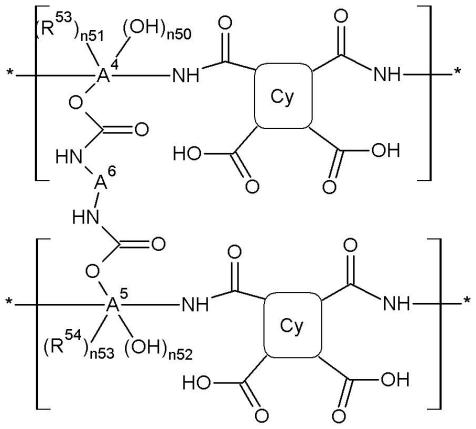
상기 폴리아믹산을 제조하는 단계에서 상기 화학식 23으로 표시되는 하이드록시기 함유 아민 화합물과 상기 화학식 22로 표시되는 아민 화합물을 50:50 내지 99.9:0.1의 몰비로 혼합하는 것인 폴리이미드의 제조 방법.

청구항 13

제8항에 있어서,

상기 가교된 폴리아믹산은 하기 화학식 25로 표시되는 반복단위를 포함하는 것인 폴리이미드의 제조 방법:

[화학식 25]



상기 화학식 25에서,

Cy는 상기 화학식 24에서와 같고,

A^4 및 A^5는 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 C1 내지 C20 지방족 포화 탄화수소기, C6 내지 C40 방향족 탄화수소기, 또는 C5 내지 C40 지환족 포화 탄화기이고,

R^{53} 및 R^{54}는 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 C1 내지 C15 알킬기, C1 내지 C15 알콕시기, C1 내지 C15 플루오로알킬기, C3 내지 C15 사이클로알킬기, C3 내지 C15 사이클로알킬옥시기, C6 내지 C15 아릴기, 또는 C6 내지 C15 아릴옥시기이고,

n50 및 n52는 0 이상의 정수이고,

n51 및 n53은 0 내지 10의 정수이고,

n50+n51은 A^4의 결합가수에 따라 결정되고,

n52+n53은 A^5의 결합가수에 따라 결정되고,

A^6은 C1 내지 C20 알킬렌기, C6 내지 C40 아릴렌기, 또는 C5 내지 C40 사이클로알킬렌기이다.

청구항 14

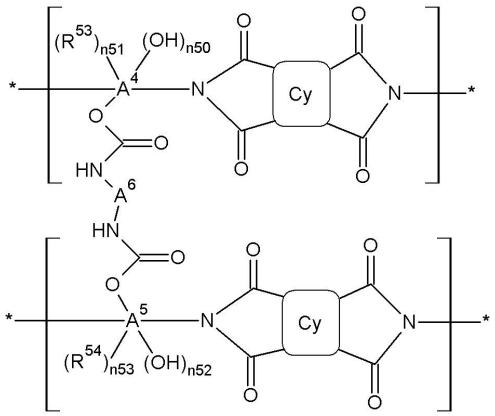
제8항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 폴리이미드의 제조 방법에 따라 제조된 폴리이미드.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 폴리이미드는 하기 화학식 26으로 표시되는 반복단위를 포함하는 것인 폴리이미드:

[화학식 26]



상기 화학식 26에서,

Cy는 각각의 반복단위에서 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 C4 내지 C20 탄소고리기, C6 내지 C20 모노사이클릭 방향족기(monocyclic aromatic group), C6 내지 C20 축합 다고리식 방향족기(condensed polycyclic aromatic group) 및 방향족기에 의하여 상호연결된 C6 내지 C20 비축합 다고리식 방향족기(non-condensed polycyclic aromatic group)로 이루어진 군으로부터 선택되는 작용기이고,

A^4 및 A^5는 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 C1 내지 C20 지방족 포화 탄화수소기, C6 내지 C40 방향족 탄화수소기, 또는 C5 내지 C40 지환족 포화 탄화수소기이고,

R^{53} 및 R^{54}는 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 C1 내지 C15 알킬기, C1 내지 C15 알콕시기, C1 내지 C15 플루오로알킬기, C3 내지 C15 사이클로알킬기, C3 내지 C15 사이클로알킬옥시기, C6 내지 C15 아릴기, 또는 C6 내지 C15 아릴옥시기이고,

n50 및 n52는 0 이상의 정수이고,

n51 및 n53은 0 내지 10의 정수이고,

n50+n51은 A^4의 결합가수에 따라 결정되고,

n52+n53은 A^5의 결합가수에 따라 결정되고,

A^6은 C1 내지 C20 알킬렌기, C6 내지 C40 아릴렌기, 또는 C5 내지 C40 사이클로알킬렌기이다.

청구항 16

제14항에 따른 폴리이미드를 포함하는 필름.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 필름은 투명 플라스틱 기판용으로 사용되는 것인 필름.

청구항 18

제16항에 있어서,

상기 필름은 3 ppm/℃ 내지 100 ppm/℃의 열팽창 계수를 가지는 것인 필름.

청구항 19

제16항에 있어서,

상기 필름은 가시광선 영역의 빛에 대한 광투과도(light transmittance)가 50% 이상인 것인 필름.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 기재는 폴리이미드 전구체 조성물, 폴리이미드의 제조 방법, 상기 제조 방법에 따라 제조한 폴리이미드 및 상기 폴리이미드를 포함하는 필름에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 정보화의 심화 및 대중화에 따라, 다양한 정보를 시각화하여 인간에게 전달하는 디스플레이로서 장소, 시간에 구애됨이 없고 초경량, 저전력의 얇고, 종이처럼 가볍고 유연한 플렉시블(flexible) 디스플레이에 대한 필요성이 점차 증대하고 있다. 플렉시블 디스플레이를 구현하기 위해서는 플렉시블 기판, 저온 공정용 유기 및 무기 소재, 플렉시블 일렉트로닉스, 봉지 및 패키징 기술이 복합적으로 요구된다. 그 중에서 플렉시블 기판은 플렉시블 디스플레이의 성능, 신뢰성 및 가격을 결정하는 가장 중요한 부품이다.

[0003] 플렉시블 기판으로서 플라스틱 기판이 유용한데, 이는 가공의 용이성, 저중량이면서 연속 공정이 적합하기 때문이다.

[0004] 그러나, 플라스틱 기판은 본질적으로 열안정성이 낮아서 실질적으로 적용하기 위해서는 물성이 개선되어야 하며, 이에 우수한 내열성을 가진 폴리이미드 고분자 개발에 대한 필요성이 점점 높아지고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 일 측면은 열적 안정성 및 광학적 투과성이 우수한 폴리이미드를 형성할 수 있는 폴리이미드 전구체 조성물을 제공하기 위한 것이다.

[0006] 본 발명의 다른 일 측면은 열적 안정성 및 광학적 투과성이 우수한 폴리이미드의 제조 방법을 제공하기 위한 것이다.

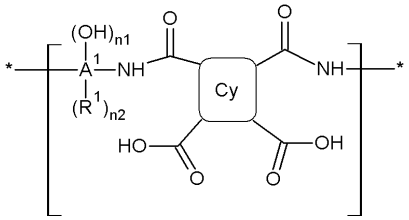
[0007] 본 발명의 또 다른 일 측면은 상기 폴리이미드의 제조 방법에 따라 제조된 폴리이미드를 제공하기 위한 것이다.

[0008] 본 발명의 또 다른 일 측면은 상기 폴리이미드를 포함하는 필름을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 측면에 따른 폴리이미드 전구체 조성물은 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 폴리아믹산; 및 하기 화학식 2로 표시되는 디이소시아네이트를 포함한다. 여기서, 상기 화학식 2로 표시되는 디이소시아네이트는 상기 폴리아믹산에 포함되는 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위 100몰부에 대하여, 약 0.01몰부 이상 약 10몰부 미만으로 포함된다.

[0010] [화학식 1]

[0011] 

[0012] 상기 화학식 1에서,

[0013] Cy는 각각의 반복단위에서 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C4 내지 C20 탄소고리기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 모노사이클릭 방향족기(monocyclic aromatic group), 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 축합 다고리식 방향족기(condensed polycyclic aromatic group) 및 치환 또는 비치환된 방향족기에 의하여 상호연결된 C2 내지 C20 비축합 다고리식 방향족기(non-condensed polycyclic aromatic group)로 이루어진 군으로부터 선택되는 작용기이고,

[0014] A^1은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C40 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C40 사이클로알킬렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C5 내지 C40 헤테로사이클로알킬렌기이고,

[0015] R^1은 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 플루오로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15 사이클로알킬옥시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C15 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C15 아릴옥시기, 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C15 헤테로아릴기이고,

[0016] n1은 1 이상의 정수이고, n2는 0 내지 10의 정수이며, n1+n2은 A^1의 결합가수에 따라 결정된다.

[0017] [화학식 2]

[0018] $OCN—A^2—NCO$

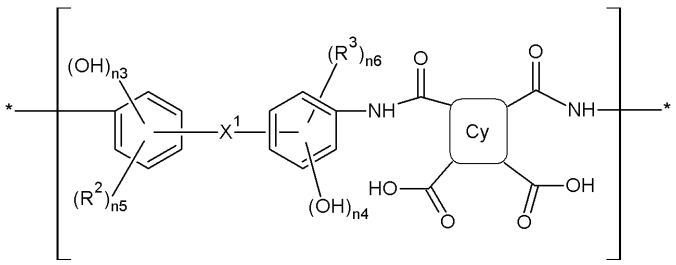
[0019] 상기 화학식 2에서,

[0020] A^2는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C40 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C40 사이클로알킬렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C5 내지 C40 헤테로사이클로알킬렌기이다.

[0021] 구체적으로는 상기 화학식 2로 표시되는 디이소시아네이트는 상기 폴리아믹산에 포함되는 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위 100몰부에 대하여, 약 2몰부 내지 약 7몰부로 포함될 수 있다.

[0022] 구체적으로는 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위는 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 포함할 수 있다.

[0023] [화학식 3]

[0024] 

[0025] 상기 화학식 3에서,

[0026] Cy는 상기 화학식 1에서와 같고,

[0027] X^1은 단일결합, $(CR^{200}R^{201})_{k1}$ (여기서 R^{200} 및 R^{201}은 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로, 수소, 하이드록시기, C1 내지 C10 알킬기 또는 C1 내지 C10 플루오로알킬기이고, k1은 1 내지 5의 정수이다), SO_2, O, CO 또는 이들의 조합에서 선택될 수 있고,

[0028] R^2 및 R^3은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 플루오로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15 사이클로알킬옥시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C15 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C15 아릴옥시기, 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C15 헤테로아릴기이고,

[0029] n3 내지 n6은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고,

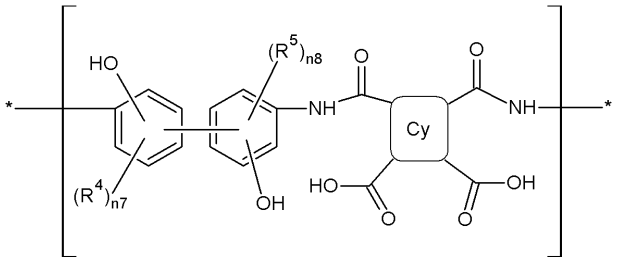
[0030] n3+n5는 0 내지 4의 정수이고,

[0031] n4+n6은 0 내지 4의 정수이고,

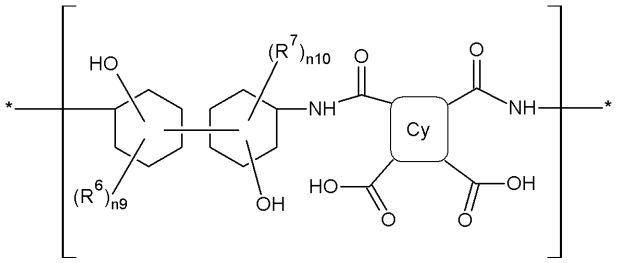
[0032] n3+n4는 1 내지 8의 정수이다.

[0033] 더욱 구체적으로는 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위는 하기 화학식 4 내지 14로 표시되는 반복단위 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

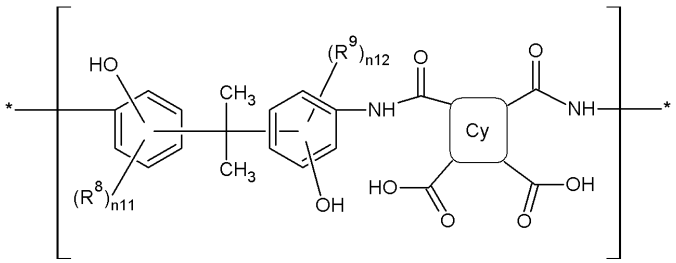
[0034] [화학식 4]

[0035] 

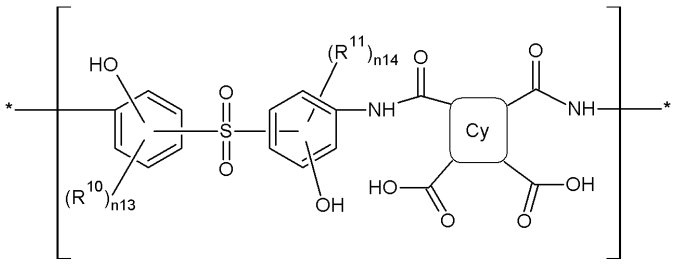
[0036] [화학식 5]

[0037] 

[0038] [화학식 6]

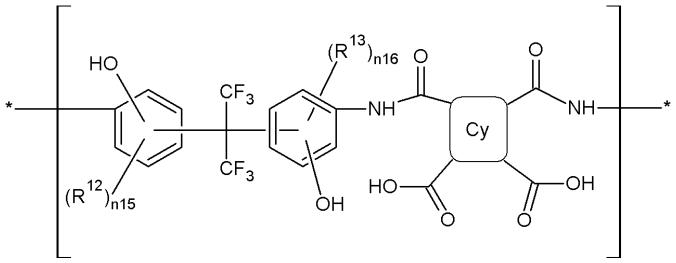
[0039] 

[0040] [화학식 7]



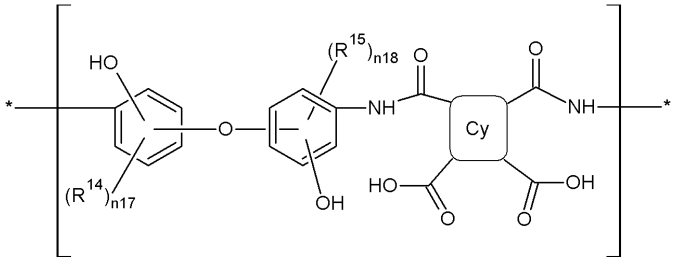
[0041]

[0042] [화학식 8]



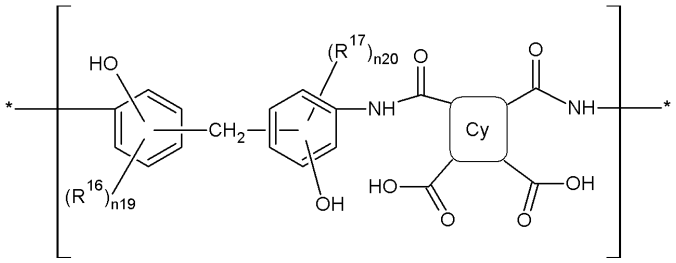
[0043]

[0044] [화학식 9]



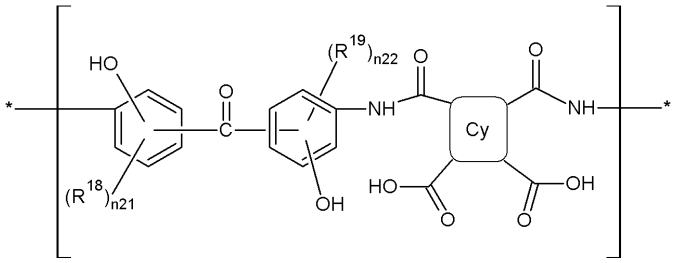
[0045]

[0046] [화학식 10]



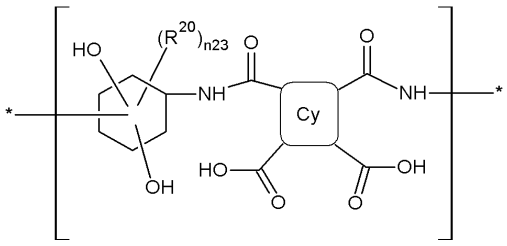
[0047]

[0048] [화학식 11]



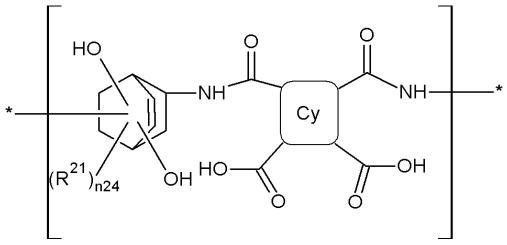
[0049]

[0050] [화학식 12]



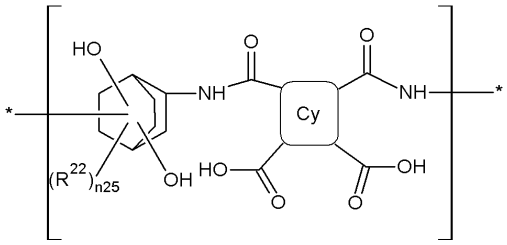
[0051]

[0052] [화학식 13]



[0053]

[0054] [화학식 14]



[0055]

[0056] 상기 화학식 4 내지 14에서,

[0057] Cy는 상기 화학식 1에서와 같고,

[0058] R^4 내지 R^{22}는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 플루오로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15 사이클로알킬옥시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C15 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C15 아릴옥시기, 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C15 헤테로아릴기이고,

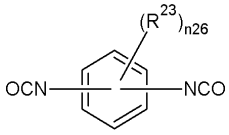
[0059] n7 내지 n22는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수이고,

[0060] n23은 각각 독립적으로 0 내지 2의 정수이고,

[0061] n24 및 n25는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

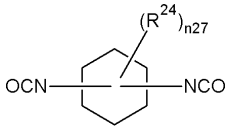
[0062] 구체적으로는 상기 화학식 2로 표시되는 디이소시아네이트는 하기 화학식 15 내지 19로 표시되는 디이소시아네이트 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0063] [화학식 15]

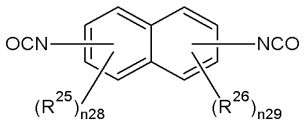


[0064]

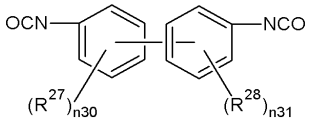
[0065] [화학식 16]

[0066] 

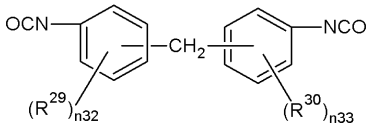
[0067] [화학식 17]

[0068] 

[0069] [화학식 18]

[0070] 

[0071] [화학식 19]

[0072] 

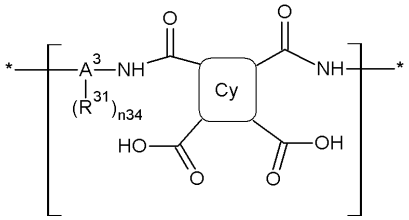
[0073] 상기 화학식 15 내지 19에서,

[0074] R^{23} 내지 R^{30}은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 플루오로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15 사이클로알킬옥시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C15 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C15 아릴옥시기, 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C15 헤테로아릴기이고,

[0075] n26 내지 n33은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

[0076] 상기 폴리이미드 전구체 조성물에서, 상기 폴리아믹산은 하기 화학식 20으로 표시되는 반복단위를 더 포함할 수 있다.

[0077] [화학식 20]

[0078] 

[0079] 상기 화학식 20에서,

[0080] Cy는 상기 화학식 1에서와 같고,

[0081] A^3은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C40 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C40 사이클로알킬렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C5 내지 C40 헤테로사이클로알킬렌기이고,

[0082] R^{31}은 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 플루오로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3

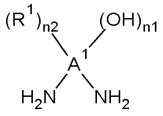
내지 C15 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15 사이클로알킬옥시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C15 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C15 아릴옥시기, 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C15 헤테로아릴기이고,

[0083] n34는 0 내지 10의 정수이며, n34는 A^3의 결합가수에 따라 결정된다.

[0084] 구체적으로는 상기 폴리아믹산이 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위와 상기 화학식 20으로 표시되는 반복단위를 포함하는 경우, 상기 폴리아믹산은 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위와 상기 화학식 20으로 표시되는 반복단위를 약 50:50 내지 약 99.9:0.1의 몰비로 포함할 수 있다.

[0085] 본 발명의 다른 일 측면에 따른 폴리이미드의 제조 방법은 하기 화학식 23으로 표시되는 하이드록시기 함유 아민 화합물, 및 하기 화학식 24로 표시되는 산이무수물 화합물을 혼합한 후, 반응시켜 폴리아믹산을 제조하는 단계; 상기 폴리아믹산에 상기 화학식 2로 표시되는 디이소시아네이트를 첨가하여 가교된 폴리아믹산을 제조하는 단계; 및 상기 가교된 폴리아믹산을 이미드화하여 폴리이미드를 제조하는 단계를 포함한다. 여기서, 상기 화학식 2로 표시되는 디이소시아네이트는 상기 화학식 23으로 표시되는 하이드록시기 함유 아민 화합물 100몰부에 대하여, 약 0.01몰부 이상 약 10몰부 미만으로 첨가한다.

[0086] [화학식 23]

[0087] 

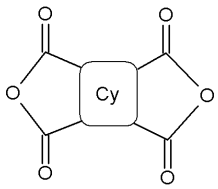
[0088] 상기 화학식 23에서,

[0089] A^1은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C40 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C40 사이클로알킬렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C5 내지 C40 헤테로사이클로알킬렌기이고,

[0090] R^1은 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 플루오로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15 사이클로알킬옥시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C15 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C15 아릴옥시기, 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C15 헤테로아릴기이고,

[0091] n1은 1 이상의 정수이고, n2는 0 내지 10의 정수이며, n1+n2은 A^1의 결합가수에 따라 결정된다.

[0092] [화학식 24]

[0093] 

[0094] 상기 화학식 24에서,

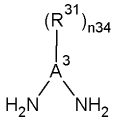
[0095] Cy는 상기 화학식 1에서와 같다.

[0096] 구체적으로는 상기 화학식 2로 표시되는 디이소시아네이트는 상기 화학식 23으로 표시되는 하이드록시기 함유 아민 화합물 100몰부에 대하여, 약 2몰부 내지 약 7몰부로 첨가할 수 있다.

[0097] 상기 이미드화는 약 200℃ 내지 약 350℃의 온도에서 열처리하여 수행할 수 있다.

[0098] 상기 폴리아믹산을 제조하는 단계에서 하기 화학식 22로 표시되는 아민 화합물을 더 혼합할 수 있다.

[0099] [화학식 22]

[0100] 

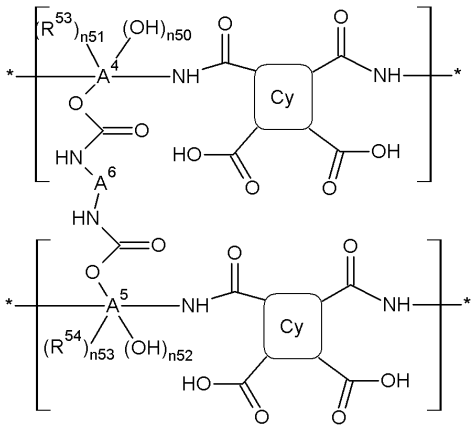
[0101] 상기 화학식 22에서,

[0102] A^3, R^{31} 및 n34는 상기 화학식 20에서 설명한 바와 같다.

[0103] 구체적으로는 상기 폴리아믹산을 제조하는 단계에서 상기 화학식 23으로 표시되는 하이드록시기 함유 아민 화합물과 상기 화학식 22로 표시되는 아민 화합물을 약 50:50 내지 약 99.9:0.1의 몰비로 혼합할 수 있다.

[0104] 상기 가교된 폴리아믹산은 하기 화학식 25로 표시되는 반복단위를 포함할 수 있다.

[0105] [화학식 25]

[0106] 

[0107] 상기 화학식 25에서,

[0108] Cy는 상기 화학식 1에서와 같고,

[0109] A^4 및 A^5는 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C40 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C40 사이클로알킬렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C5 내지 C40 헤테로사이클로알킬렌기이고,

[0110] R^{53} 및 R^{54}는 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 플루오로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15 사이클로알킬옥시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C15 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C15 아릴옥시기, 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C15 헤테로아릴기이고,

[0111] n50 및 n52는 0 이상의 정수이고,

[0112] n51 및 n53은 0 내지 10의 정수이고,

[0113] n50+n51은 A^4의 결합가수에 따라 결정되고,

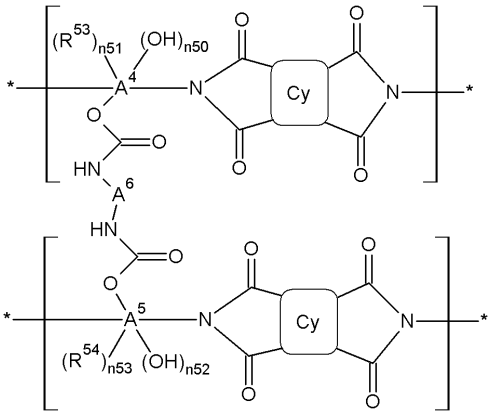
[0114] n52+n53은 A^5의 결합가수에 따라 결정되고,

[0115] A^6은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C40 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C40 사이클로알킬렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C5 내지 C40 헤테로사이클로알킬렌기이다.

[0116] 본 발명의 또 다른 일 측면은 상기 폴리이미드의 제조 방법에 따라 제조된 폴리이미드를 제공한다.

[0117] 상기 폴리이미드는 하기 화학식 26으로 표시되는 반복단위를 포함할 수 있다.

[0118] [화학식 26]

[0119] 

[0120] 상기 화학식 26에서,

[0121] Cy는 상기 화학식 1에서와 같고,

[0122] A^4, A^5, A^6, R^{53}, R^{54}, n50, n51, n52 및 n53은 상기 화학식 25에서 설명한 바와 같다.

[0123] 본 발명의 또 다른 일 측면은 상기 폴리이미드를 포함하는 필름을 제공한다.

[0124] 상기 필름은 투명 플라스틱 기판용으로 사용될 수 있다.

[0125] 상기 필름은 약 3 ppm/℃ 내지 약 100 ppm/℃의 열팽창 계수를 가질 수 있다.

[0126] 또한 상기 필름은 가시광선 영역의 빛에 대한 광투과도(light transmittance)가 약 50% 이상일 수 있다.

[0127] 기타 본 발명의 측면들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

발명의 효과

[0128] 상기 폴리이미드는 디이소시아네이트로 가교된 반복단위를 소정량 포함함으로써, 열팽창 계수를 낮추어 열적 안정성이 우수하고, 또한 광학적 투과성이 우수한 필름을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0129] 도 1은 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1의 열팽창 계수를 나타낸 그래프이다.

도 2는 실시예 3, 실시예 4 및 비교예 4의 열팽창 계수를 나타낸 그래프이다.

도 3은 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1의 열중량 분석 그래프이다.

도 4는 실시예 3, 실시예 4 및 비교예 4의 열중량 분석 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0130] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0131] 본 명세서에서 "C4 내지 C20 탄소고리기" 는 모노사이클릭 방향족기(monocyclic aromatic group)"가 단독 또는 융합된 형태일 수 있고, 상기 탄소고리기는 할로겐, C1 내지 C20의 할로알킬기, 니트로기, 시아노기, C1 내지 C20의 알콕시기 및 C1 내지 C10의 저급 알킬아미노기와 같은 치환기를 가질 수 있다.

[0132] 본 명세서에서 "C6 내지 C20 모노사이클릭 방향족기(monocyclic aromatic group)"는 단독 또는 융합되어, 하나의 고리를 포함하는 C6 내지 C20 카보사이클 방향족 시스템을 의미한다. 상기 모노사이클릭 방향족기는 할로겐, C1 내지 C20의 할로알킬기, 니트로기, 시아노기, C1 내지 C20의 알콕시기 및 C1 내지 C10의 저급 알킬아미노기와 같은 치환기를 가질 수 있다.

[0133] 본 명세서에서 "C2 내지 C20 축합 다고리식 방향족기(condensed polycyclic aromatic group)"는 고리들이 서로

축합된 형태를 의미하며, 축합 고리식 방향족기는 할로겐, C1 내지 C20의 할로알킬기, 니트로기, 시아노기, C1 내지 C20의 알콕시기 및 C1 내지 C10의 저급 알킬아미노기와 같은 치환기를 가질 수 있다.

[0134] 본 명세서에서 "방향족기에 의하여 상호연결된 C2 내지 C20 비축합 다고리식 방향족기(non-condensed polycyclic aromatic group)"는 여러 개의 고리가 방향족기에 의하여 단일결합 또는 링커(linker)를 통하여 연결된 방향족 시스템을 의미한다. 상기 링커는 C1 내지 C10의 알킬렌기; C1 내지 C10의 알킬기 또는 C1 내지 C10의 플루오로알킬기로 치환된 C1 내지 C10의 알킬렌기; SO_2; CO; O 등을 포함한다. 상기 방향족기에 의하여 상호연결된 C2 내지 C20 비축합 다고리식 방향족기는 할로겐, C1 내지 C20의 할로알킬기, 니트로기, 시아노기, C1 내지 C20의 알콕시기 및 C1 내지 C10의 저급 알킬아미노기와 같은 치환기를 가질 수 있다.

[0135] 본 명세서에서 별도의 정의가 없는 한, "치환"의 의미는 할로겐, C1 내지 C15 할로알킬기, 니트로기, 시아노기, C1 내지 C15 알콕시기 및 C1 내지 C10 저급 알킬아미노기로 이루어진 군에서 선택되는 치환기로 치환된 것을 의미한다.

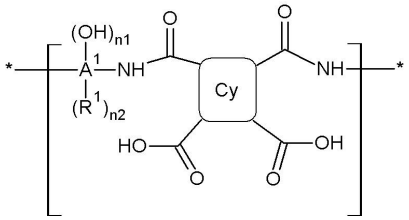
[0136] 본 명세서에서, 별도의 정의가 없는 한, "헤테로"란 N, O, S, P 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로 원자를 1 내지 3개 포함하는 작용기를 의미한다.

[0137] 본 명세서에서 별도의 정의가 없는 한, "조합"이란 혼합 또는 공중합을 의미한다. 또한 "공중합"이란 블록 공중합 내지 랜덤 공중합을 의미하고, "공중합체"란 블록 공중합체 내지 랜덤 공중합체를 의미한다.

[0138] 또한 본 명세서에서 "*"는 동일하거나 상이한 원자 또는 화학식과 연결되는 부분을 의미한다.

[0139] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 폴리아믹산; 및 하기 화학식 2로 표시되는 디이소시아네이트를 포함하는 폴리이미드 전구체 조성물을 제공한다. 이때, 상기 화학식 2로 표시되는 디이소시아네이트는 상기 폴리아믹산에 포함되는 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위 100몰부에 대하여, 약 10몰부 미만으로 포함되며, 구체적으로는 약 0.01몰부 이상 약 10몰부 미만으로 포함된다.

[0140] [화학식 1]

[0141] 

[0142] 상기 화학식 1에서,

[0143] Cy는 각각의 반복단위에서 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C4 내지 C20 탄소고리기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 모노사이클릭 방향족기(monocyclic aromatic group), 치환 또는 비치환된 C2 내지 C20 축합 다고리식 방향족기(condensed polycyclic aromatic group) 및 치환 또는 비치환된 방향족기에 의하여 상호연결된 C2 내지 C20 비축합 다고리식 방향족기(non-condensed polycyclic aromatic group)로 이루어진 군으로부터 선택되는 작용기이다.

[0144] A^1은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C40 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C40 사이클로알킬렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C5 내지 C40 헤테로사이클로알킬렌기이고, 구체적으로는 치환 또는 비치환된 C5 내지 C40 아릴렌기일 수 있다.

[0145] R^1은 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 플루오로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15 사이클로알킬옥시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C15 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C15 아릴옥시기, 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C15 헤테로아릴기이다.

[0146] n1은 1 이상의 정수이고, 구체적으로는 2 이상의 정수일 수 있고, 더욱 구체적으로는 2일 수 있으며,

[0147] n2는 0 내지 10의 정수이며,

[0148] n1+n2는 A^1의 결합가수에 따라 결정된다.

[0149] [화학식 2]

[0150] $OCN—A^2—NCO$

[0151] 상기 화학식 2에서,

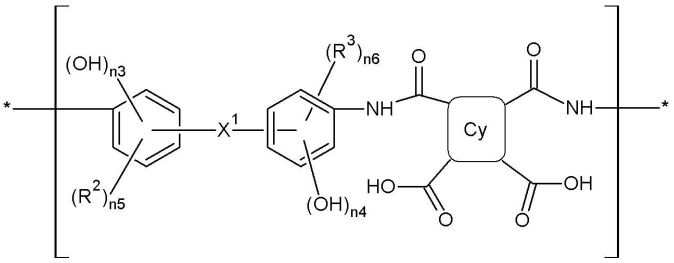
[0152] A^2는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C40 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C40 사이클로알킬렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C5 내지 C40 헤테로사이클로알킬렌기이고, 구체적으로는 치환 또는 비치환된 C5 내지 C40 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C5 내지 C40 사이클로알킬렌기일 수 있다.

[0153] 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위는 이미드화되어 폴리이미드를 제공할 수 있으며, 상기 폴리이미드 전구체 조성물이 소정량의 디이소시아네이트를 포함함으로써, 상기 폴리이미드를 구성하는 반복단위들의 일부가 상기 디이소시아네이트 잔기에 의해 효과적으로 가교될 수 있다. 이에 의해 상기 폴리이미드를 포함하는 필름은 우수한 기계적 특성을 가짐과 동시에 우수한 유연성을 가져 부서지지 않고 안정된 형태로 형성될 수 있고, 열팽창계수(coefficient of thermal expansion, CTE)를 낮추어 열적 안정성을 개선할 수 있다. 또한 플라스틱이 가지는 우수한 광학적 투과성도 그대로 유지할 수 있다.

[0154] 더욱 구체적으로는 상기 폴리이미드 전구체 조성물에서, 상기 화학식 2로 표시되는 디이소시아네이트는 상기 폴리아믹산에 포함되는 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위 100몰부에 대하여, 약 2몰부 내지 약 7몰부로 포함될 수 있다. 이 경우, 상기 폴리이미드 전구체 조성물은 우수한 기계적 특성, 유연성, 열적 안정성 및 광학적 투과성을 가지는 필름을 효과적으로 형성할 수 있다.

[0155] 구체적으로는 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위는 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0156] [화학식 3]

[0157] 

[0158] 상기 화학식 3에서,

[0159] Cy는 상기 화학식 1에서 설명한 바와 같다.

[0160] X^1은 단일결합, $(CR^{200}R^{201})_{k1}$ (여기서 R^{200} 및 R^{201}은 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로, 수소, 하이드록시기, C1 내지 C10 알킬기 또는 C1 내지 C10 플루오로알킬기이고, k1은 1 내지 5의 정수이다), SO_2, O, CO 또는 이들의 조합에서 선택될 수 있다.

[0161] R^2 및 R^3은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 플루오로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15 사이클로알킬옥시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C15 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C15 아릴옥시기, 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C15 헤테로아릴기이다.

[0162] n3 내지 n6은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고, 구체적으로는 n3 및 n4는 각각 독립적으로 1 또는 2일 수 있고,

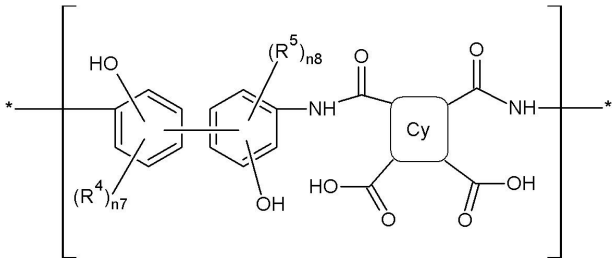
[0163] n3+n5는 0 내지 4의 정수이고,

[0164] n4+n6은 0 내지 4의 정수이고,

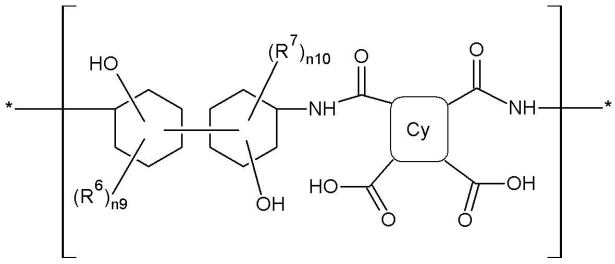
[0165] n3+n4는 1 내지 8의 정수이고, 구체적으로는 2 내지 4의 정수일 수 있고, 더욱 구체적으로는 2일 수 있다.

[0166] 더욱 구체적으로는 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위는 하기 화학식 4 내지 14로 표시되는 반복단위 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

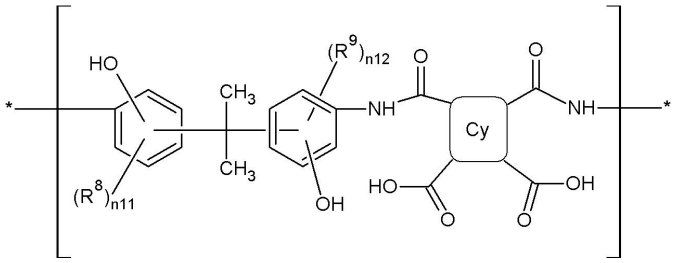
[0167] [화학식 4]

[0168] 

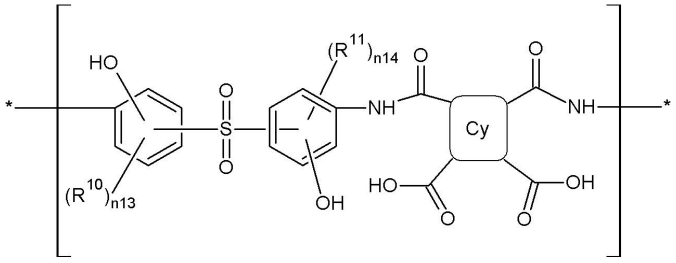
[0169] [화학식 5]

[0170] 

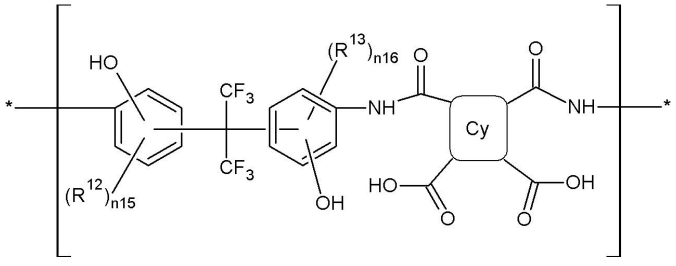
[0171] [화학식 6]

[0172] 

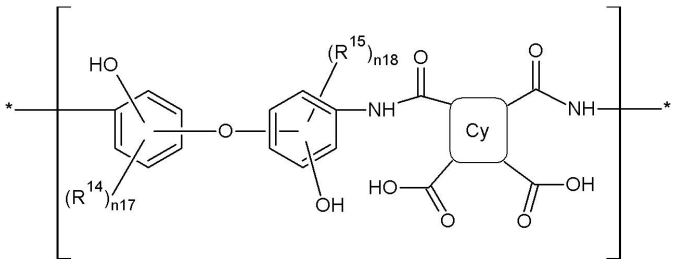
[0173] [화학식 7]

[0174] 

[0175] [화학식 8]

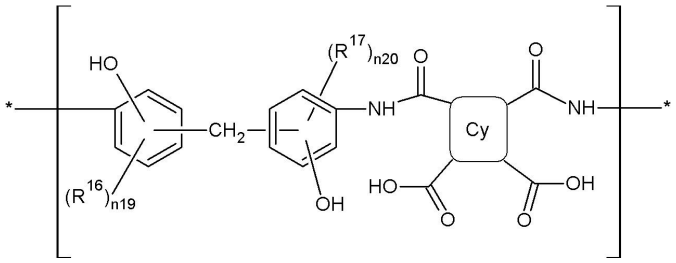
[0176] 

[0177] [화학식 9]



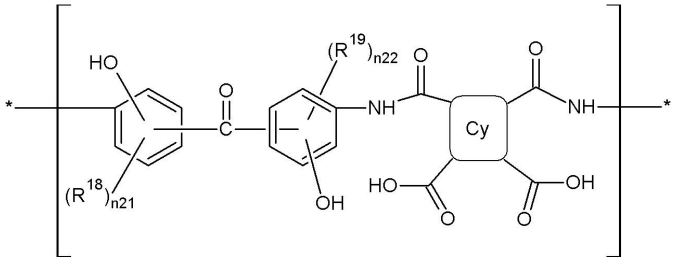
[0178]

[0179] [화학식 10]



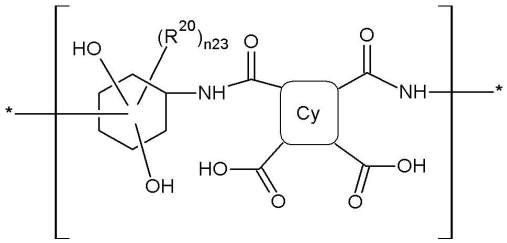
[0180]

[0181] [화학식 11]



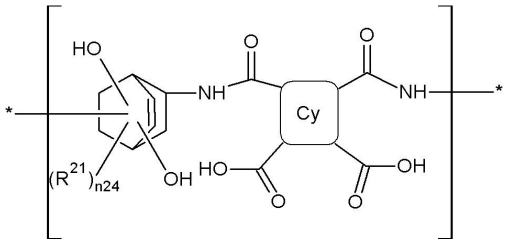
[0182]

[0183] [화학식 12]



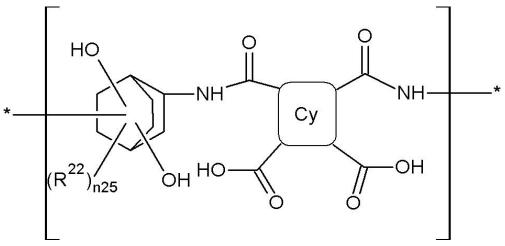
[0184]

[0185] [화학식 13]



[0186]

[0187] [화학식 14]



[0188]

[0189] 상기 화학식 4 내지 14에서,

[0190] Cy는 상기 화학식 1에서 설명한 바와 같다.

[0191] R^4 내지 R^{22}는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 플루오로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15 사이클로알킬옥시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C15 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C15 아릴옥시기, 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C15 헤테로아릴기이다.

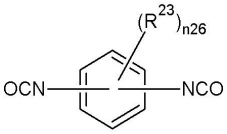
[0192] n7 내지 n22는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수이다.

[0193] n23은 각각 독립적으로 0 내지 2의 정수이다.

[0194] n24 및 n25은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

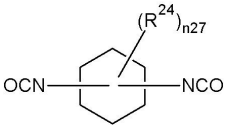
[0195] 한편, 상기 화학식 2로 표시되는 디이소시아네이트는 하기 화학식 15 내지 19로 표시되는 디이소시아네이트 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0196] [화학식 15]



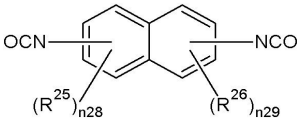
[0197]

[0198] [화학식 16]



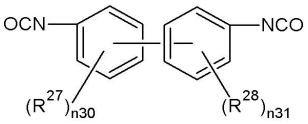
[0199]

[0200] [화학식 17]



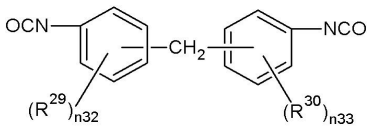
[0201]

[0202] [화학식 18]



[0203]

[0204] [화학식 19]

[0205] 

[0206] 상기 화학식 15 내지 19에서,

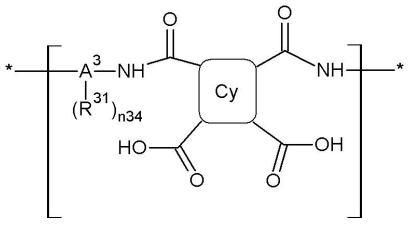
[0207] R^{23} 내지 R^{30}은 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 플루오로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15 사이클로알킬옥시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C15 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C15 아릴옥시기, 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C15 헤테로아릴기이고,

[0208] n26 내지 n33은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이다.

[0209] 구체적으로는 상기 화학식 2로 표시되는 디이소시아네이트는 1,4-페닐렌 디이소시아네이트(1,4-phenylene diisocyanate, PDI), 1,4-시클로헥산 디이소시아네이트(1,4-cyclohexane diisocyanate, CDI), 크실렌 디이소시아네이트(xylene diisocyanate), 4,4'-디페닐 메탄 디이소시아네이트(4,4'-diphenylmethane diisocyanate), 1,5-나프탈렌 디이소시아네이트(1,5-naphthalene diisocyanate), 2,6-톨루엔 이소시아네이트(2,6-toluene diisocyanate), 2,4-톨루엔 디이소시아네이트(2,4-toluene diisocyanate), 4,4'-디사이클로헥실메탄 디이소시아네이트(4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate, H12MDI), 트랜스-1,4-사이클로헥산 디이소시아네이트(trans-1,4-cyclohexane diisocyanate, CHDI), 이소포론 디이소시아네이트(isophorone diisocyanate, IPDI), 테트라메틸-1,3-크실렌 디이소시아네이트(tetramethyl-1,3-xylene diisocyanate, TMXDI), 디머릴 디이소시아네이트(dimeryl diisocyanate, DDI), 헥사메틸렌 디이소시아네이트(hexamethylene diisocyanate, HMDI), 1,1,6,6-테트라하이드로퍼플루오로-헥사메틸렌 디이소시아네이트(1,1,6,6-tetrahydroperfluoro-hexamethylene diisocyanate, THFDI) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0210] 상기 폴리이미드 전구체 조성물에서, 상기 폴리아믹산은 하기 화학식 20으로 표시되는 반복단위를 더 포함할 수도 있다. 상기 폴리아믹산이 하기 화학식 20으로 표시되는 반복단위를 더 포함하는 경우, 상기 폴리이미드 전구체 조성물에 다양한 조성의 폴리아믹산을 사용할 수 있다.

[0211] [화학식 20]

[0212] 

[0213] 상기 화학식 20에서,

[0214] Cy는 상기 화학식 1에서 설명한 바와 같다.

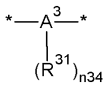
[0215] A^3은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C40 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C40 사이클로알킬렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C5 내지 C40 헤테로사이클로알킬렌기이고, 구체적으로는 치환 또는 비치환된 C5 내지 C40 아릴렌기일 수 있다.

[0216] R^{31}는 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 플루오로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15 사이클로알킬옥시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C15 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C15 아릴옥시기, 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C15 헤테로아릴기이다.

[0217] n34는 0 내지 10의 정수이며, n34는 A^3의 결합가수에 따라 결정된다.

[0218] 상기 화학식 20으로 표시되는 반복단위에 포함되는 하기 화학식 21로 표시되는 작용기는 하기 화학식 22로 표시되는 아민 화합물로부터 유도된 것일 수 있다.

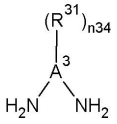
[0219] [화학식 21]

[0220] 

[0221] 상기 화학식 21에서,

[0222] A^3, R^{31} 및 n34는 상기 화학식 20에서 설명한 바와 같다.

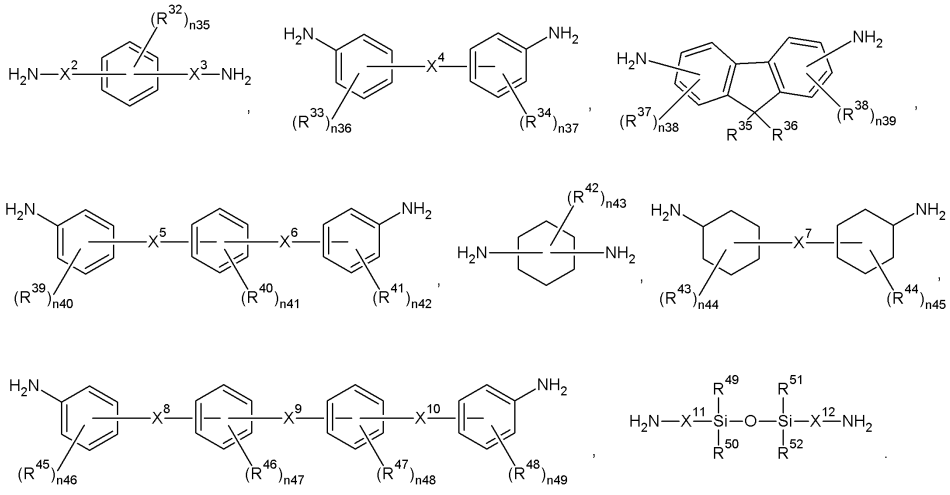
[0223] [화학식 22]

[0224] 

[0225] 상기 화학식 22에서,

[0226] A^3, R^{31} 및 n34는 상기 화학식 20에서 설명한 바와 같다.

[0227] 구체적으로는 상기 화학식 22로 표시되는 아민 화합물은 하기 화학식으로 표시되는 화합물 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0228] 

[0229] 상기 화학식에서,

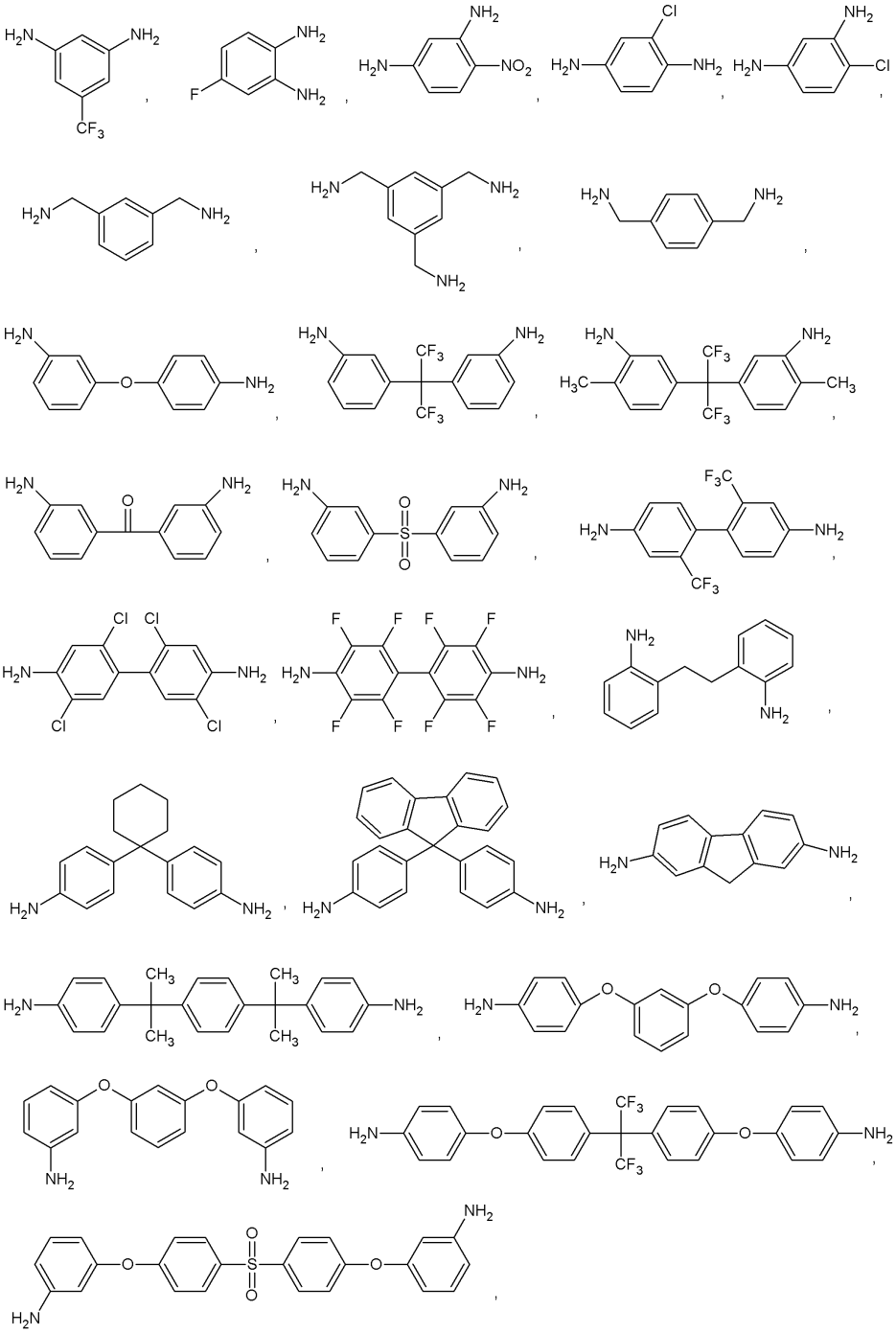
[0230] R^{32} 내지 R^{52}는 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 수소, 할로겐, 니트로기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 플루오로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15 사이클로알킬옥시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C15 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C15 아릴옥시기, 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C15 헤테로아릴기이다.

[0231] X^2 내지 X^{12}는 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 단일결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C15 아릴렌기, SO_2, O, CO, 또는 이들의 조합이다.

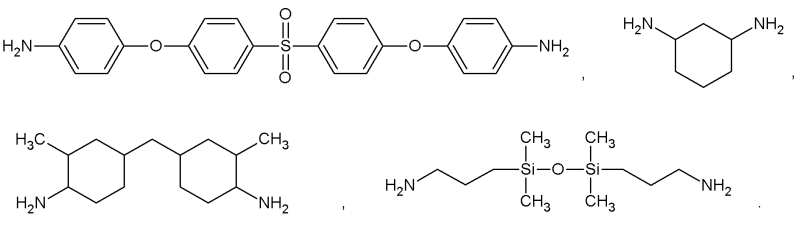
[0232] n35 내지 n37, 및 n40 내지 n49는 0 내지 4의 정수이고,

[0233] n38 및 n39는 0 내지 3의 정수이다.

[0234] 더욱 구체적으로는 상기 화학식 22로 표시되는 아민 화합물은 하기 화학식으로 표시되는 화합물 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



[0235]



[0236]

[0237] 상기 폴리이미드 전구체 조성물에서, 상기 폴리아믹산이 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위와 상기 화학식 20으로 표시되는 반복단위를 포함하는 경우, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위와 상기 화학식 20으로 표시되는 반복단위를 약 50:50 내지 약 99.9:0.1의 몰비로 포함할 수 있다. 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위와 상기 화학식 20으로 표시되는 반복단위가 상기 범위 내로 포함되는 경우, 상기 디이소시아네이트에 의한 가교가 소정

량 이루어질 수 있어, 상기 폴리이미드 전구체 조성물을 사용하여 제조한 폴리이미드를 포함하는 필름을 부서지지 않게 안정적으로 제조할 수 있다. 또한, 상기 폴리이미드를 포함하는 필름의 열팽창 계수를 효과적으로 낮추어 내열성을 개선할 수 있다.

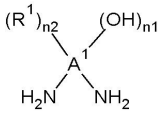
[0238] 한편, 상기 폴리아믹산이 상기 화학식 20으로 표시되는 반복단위를 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위보다 많이 포함하는 경우에는 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위들이 서로 가까이 존재하기 어려워 상기 디이소시아네이트 잔기를 통해 가교되기가 어려워진다. 이 경우, 필름을 부서지지 않게 제조할 수는 있으나, 필름의 열팽창 계수를 낮추기는 어렵다.

[0239] 구체적으로는 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위와 상기 화학식 20으로 표시되는 반복단위는 약 70:30 내지 약 99:1의 몰비로 포함될 수 있고, 더욱 구체적으로는 약 80:20 내지 약 99:1의 몰비로 포함될 수 있다.

[0240] 상기 폴리이미드 전구체 조성물은 도포성을 좋게 하기 위하여 유기 용매를 더 포함할 수도 있다. 상기 유기 용매의 구체적인 예로는 디메틸설폭사이드; N-메틸-2-피롤리돈; N,N-디메틸포름아미드(DMF); N,N-디메틸아세트아미드(DMAc); N-메틸포름아미드(NMF); 메탄올, 에탄올, 2-메틸-1-부탄올 및 2-메틸-2-부탄올로 이루어진 군에서 선택된 알코올; γ-부티로락톤, 사이클로헥사논, 3-헥사논, 3-헵타논, 3-옥타논, 아세톤 및 메틸 에틸 케톤으로 이루어진 군에서 선택된 케톤; 테트라하이드로퓨란; 트리클로로에탄; 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나를 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이러한 용매는 단독으로 또는 2종 이상 병용하여 사용할 수 있다.

[0241] 본 발명의 다른 일 구현예에 따른 폴리이미드의 제조 방법은 하기 화학식 23으로 표시되는 하이드록시기 함유 아민 화합물, 및 하기 화학식 24로 표시되는 산이무수물 화합물을 혼합한 후, 반응시켜 폴리아믹산을 제조하는 단계; 상기 폴리아믹산에 상기 화학식 2로 표시되는 디이소시아네이트를 첨가하여 가교된 폴리아믹산을 제조하는 단계; 및 상기 가교된 폴리아믹산을 이미드화하여 폴리이미드를 제조하는 단계를 포함를 포함한다. 여기서, 상기 화학식 2로 표시되는 디이소시아네이트는 상기 화학식 23으로 표시되는 하이드록시기 함유 아민 화합물 100몰부에 대하여, 약 10몰부 미만으로, 구체적으로는 약 0.01몰부 이상 약 10몰부 미만으로 첨가한다. 더욱 구체적으로는 상기 화학식 2로 표시되는 디이소시아네이트는 상기 화학식 23으로 표시되는 하이드록시기 함유 아민 화합물 100몰부에 대하여, 약 2몰부 내지 약 7몰부로 첨가할 수 있다. 상기 화학식 2로 표시되는 디이소시아네이트의 사용량이 상기 범위 내인 경우 가질 수 있는 장점에 대하여는 상술한 바와 같다.

[0242] [화학식 23]

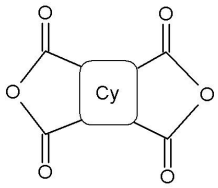
[0243] 

[0244] 상기 화학식 23에서,

[0245] A^1, R^1, n1 및 n2는 상기 화학식 1에서 설명한 바와 같다.

[0246] 상기 화학식 23으로 표시되는 하이드록시기 함유 아민 화합물의 예로는, 3,3'-디하이드록시 벤지딘(3,3'-dihydroxy benzidine, DHBZ), 2,2-비스(3-하이드록시-4-아미노 페닐) 헥사플루오로프로판(2,2-bis(3-hydroxy-4-aminophenyl)hexafluoropropane) 또는 이들의 조합을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0247] [화학식 24]

[0248] 

[0249] 상기 화학식 24에서,

[0250] Cy는 상기 화학식 1에서 설명한 바와 같다.

[0251] 상기 화학식 24로 표시되는 산이무수물 화합물의 예로는, 3,3',4,4'-비페닐 테트라카르복실릭 디언하이드라이드(3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride, BPDA), 바이시클로[2.2.2]옥트-7-엔-2,3,5,6-테트라카복실

릭 디언하이드라이드(bicycle[2.2.2]oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxylic dianhydride, BTDA), 3,3',4,4'-디페닐술폰 테트라카복실릭 디언하이드라이드 (3,3',4,4'-diphenylsulfone tetracarboxylic dianhydride, DSDA), , 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴) 디프탈릭 언하이드라이드(4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride, 6FDA), 4,4'-옥시디프탈릭 언하이드라이드(4,4'-oxydiphthalic anhydride, ODPA), 피로멜리틱 디언하이드라이드(pyromellitic dianhydride, PMDA), 4-((2,5-디옥소테트라하이드로퓨란-3-일)-1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-1,2-디카르복실릭 언하이드라이드 (4-(2,5-dioxotetrahydrofuran-3-yl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene-1,2-dicarboxylic anhydride, DTDA) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 이들은 단독으로 또는 2종 이상 혼합해서 사용할 수 있다.

[0252] 상기 화학식 23으로 표시되는 아민 화합물과 상기 화학식 24로 표시되는 산이무수물 화합물의 반응은 촉매없이도 진행될 수 있으며, 촉매를 사용하지 않음으로써 기판의 투명도를 향상시킬 수 있다.

[0253] 상기 폴리아믹산을 제조하는 단계에서, 상기 화학식 22로 표시되는 디아민을 더 혼합할 수도 있다.

[0254] 이하에서 달리 설명하지 않는 한, 상기 화학식 22로 표시되는 디아민에 대한 설명은 상술한 바와 같다.

[0255] 상기 폴리아믹산이 상기 화학식 22로 표시되는 디아민의 잔기를 더 포함하는 경우, 상기 폴리이미드의 제조에 다양한 조성의 폴리아믹산을 사용할 수 있다.

[0256] 상기 폴리아믹산을 제조하는 단계에서, 상기 화학식 23으로 표시되는 하이드록시기 함유 아민 화합물과 상기 화학식 22로 표시되는 아민 화합물을 혼합하여 사용하는 경우, 상기 화학식 23으로 표시되는 하이드록시기 함유 아민 화합물과 상기 화학식 22로 표시되는 아민 화합물을 약 50:50 내지 약 99.9:0.1의 몰비로 사용할 수 있다. 상기 화학식 23으로 표시되는 하이드록시기 함유 아민 화합물과 상기 화학식 22로 표시되는 아민 화합물을 상기 범위 내로 사용하는 경우, 상기 디이소시아네이트에 의한 가교가 소정량 이루어질 수 있어, 상기 폴리이미드의 제조 방법에 따라 제조된 폴리이미드를 포함하는 필름을 부서지지 않게 안정적으로 제조할 수 있다. 또한, 상기 폴리이미드를 포함하는 필름의 열팽창 계수를 효과적으로 낮추어 내열성을 개선할 수 있다.

[0257] 한편, 상기 폴리아믹산을 제조하는 단계에서, 상기 화학식 22로 표시되는 아민 화합물을 상기 화학식 23으로 표시되는 하이드록시기 함유 아민 화합물보다 많이 사용하는 경우에는 상기 화학식 23으로 표시되는 하이드록시기 함유 아민 화합물로부터 유도된 작용기를 포함하는 반복단위들이 서로 가까이 존재하기 어려워 상기 디이소시아네이트 잔기를 통해 가교되기가 어려워진다. 이 경우, 필름을 부서지지 않게 제조할 수는 있으나, 필름의 열팽창 계수를 낮추기는 어렵다.

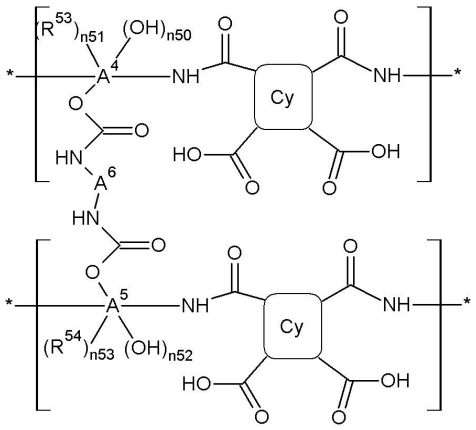
[0258] 구체적으로는 상기 화학식 23으로 표시되는 하이드록시기 함유 아민 화합물과 상기 화학식 22로 표시되는 아민 화합물은 약 70:30 내지 약 99:1의 몰비로 사용될 수 있고, 더욱 구체적으로는 약 80:20 내지 약 99:1의 몰비로 사용될 수 있다.

[0259] 상기 폴리아믹산의 제조 시에, 유기 용매로는 N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드(N,N-dimethylacetamide, DMAC), N-메틸카프로락탐, N-메틸 프로피온아미드, 디메틸술폭시드, 피리딘, 테트라하이드로푸란, 시클로헥사논, 1,4-디옥산, 그 밖의 극성 비양자성 용매(polar aprotic solvent)를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 상기 유기 용매들을 단독으로 또는 이들 중 2 이상의 조합으로서 사용할 수 있다.

[0260] 한편, 상기 가교된 폴리아믹산을 제조하는 단계에서, 디이소시아네이트를 첨가할 때, 촉매로서 트리에틸아민 등의 아민 화합물을 함께 첨가할 수 있다. 그러나, 이에 한정되지 않으며, 상기 촉매를 첨가하지 않을 수도 있다.

[0261] 상기 가교된 폴리아믹산은 소정량의 디이소시아네이트를 사용함으로써, 그 구조 내에서 반복단위의 일부가 가교를 형성하여 나타나는 하기 화학식 25로 표시되는 반복단위를 포함할 수 있다.

[0262] [화학식 25]



[0263]

[0264] 상기 화학식 25에서,

[0265] Cy는 상기 화학식 1에서 설명한 바와 같다.

[0266] A^4 및 A^5는 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C40 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C40 사이클로알킬렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C5 내지 C40 헤테로사이클로알킬렌기이고, 구체적으로는 치환 또는 비치환된 C5 내지 C40 아릴렌기일 수 있다.

[0267] R^{53} 및 R^{54}는 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C15 플루오로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15 사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15 헤테로사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C15 사이클로알킬옥시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C15 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C15 아릴옥시기, 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C15 헤테로아릴기이다.

[0268] n50 및 n52는 0 이상의 정수이고, 구체적으로는 1 이상의 정수일 수 있고, 더욱 구체적으로는 1일 수 있으며,

[0269] n51 및 n53은 0 내지 10의 정수이고,

[0270] n50+n51은 A^4의 결합가수에 따라 결정되고,

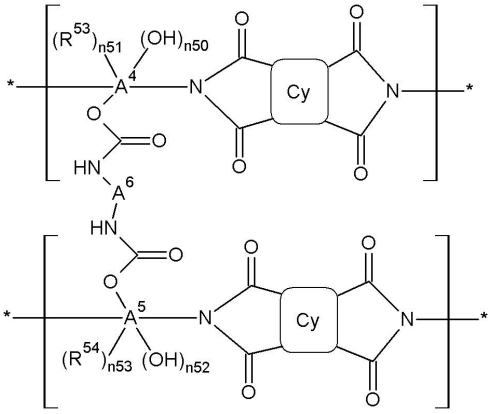
[0271] n52+n53은 A^5의 결합가수에 따라 결정된다.

[0272] A^6은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C40 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C5 내지 C40 사이클로알킬렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C5 내지 C40 헤테로사이클로알킬렌기이고, 구체적으로는 치환 또는 비치환된 C5 내지 C40 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C5 내지 C40 사이클로알킬렌기일 수 있다.

[0273] 상기 폴리이미드의 제조 방법에서, 상기 이미드화는 약 200℃ 내지 약 350℃의 온도에서 열처리하여 수행할 수 있다. 상기 이미드화를 상기 온도 범위 내에서 수행하는 경우, 상기 가교된 폴리아믹산을 효과적으로 폴리이미드로 전환시킬 수 있으며, 상기 폴리이미드를 포함하는 필름의 우수한 투과도 및 유연성을 효과적으로 유지할 수 있다. 구체적으로는 상기 이미드화는 약 230℃ 내지 약 270℃의 온도에서 열처리하여 수행할 수 있다.

[0274] 본 발명의 또 다른 일 구현예에 따르면 상기 폴리이미드의 제조 방법에 따라 제조된 폴리이미드를 제공한다. 상기 제조된 폴리이미드는 소정량의 디이소시아네이트를 사용함으로써, 그 구조 내에서 반복단위의 일부가 가교를 형성하여 나타나는 하기 화학식 26으로 표시되는 반복단위를 포함할 수 있다. 이로써, 상기 폴리이미드는 우수한 광학적 투과성을 가지면서 동시에 우수한 열적 안정성을 가질 수 있다.

[0275] [화학식 26]

[0276] 

[0277] 상기 화학식 26에서,

[0278] Cy는 상기 화학식 1에서 설명한 바와 같다.

[0279] A^4, A^5, A^6, R^{53}, R^{54}, n50, n51, n52 및 n53은 상기 화학식 25에서 설명한 바와 같다.

[0280] 본 발명의 또 다른 일 구현예는 상기 폴리이미드를 포함하는 필름을 제공한다.

[0281] 상기 필름은 소자용 기판, 광학필름(optical film), IC(integrated circuit) 패키지, 점착 필름(adhesive film), 다층 FPC(flexible printed circuit), 테이프 등에 이용될 수 있다. 구체적으로는 상기 필름은 투명 플라스틱 기판용으로 사용될 수 있다.

[0282] 상기 필름은 약 3 ppm/℃ 내지 약 100 ppm/℃의 열팽창 계수를 가질 수 있다. 상기 필름이 상기 범위의 열팽창 계수를 가지는 경우, 상기 필름을 포함하는 기판의 열적 특성을 개선할 수 있다. 구체적으로는 상기 필름은 약 3 ppm/℃ 내지 약 50 ppm/℃, 더욱 구체적으로는 약 3 ppm/℃ 내지 약 30 ppm/℃, 보다 구체적으로는 약 3 ppm/℃ 내지 약 15 ppm/℃의 열팽창 계수를 가질 수 있다. 여기서, 상기 열팽창 계수는 온도를 약 50℃에서 약 150℃까지 변화시키면서 측정한 값일 수 있다.

[0283] 상기 필름은 가시광선 영역, 구체적으로는 약 400 nm 내지 약 750 nm 영역의 빛에 대한 광투과도(light transmittance)가 약 50% 이상일 수 있고, 구체적으로는 약 60% 이상일 수 있다. 상기 필름의 광투과도가 상기 범위 내인 경우, 상기 필름은 투명 플라스틱 기판용으로 효과적으로 사용될 수 있다.

[0284] **실시예**

[0285] 이하에서 본 발명을 실시예 및 비교예를 통하여 보다 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예 및 비교예는 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0286] **실시예 1: 폴리이미드 필름의 제조**

[0287] 500 mL 둥근바닥 플라스크에 3,3'-디하이드록시 벤지딘(3,3'-dihydroxy benzidine, DHBZ) 20 mmol 및 3,3',4,4'-비페닐 테트라카르복실릭 디언하이드라이드(3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride, BPDA) 20 mmol을 N,N-디메틸아세트아미드(N,N-dimethylacetamide, DMAC) 용매 하에서 N_2 퍼징(purging)하면서 15시간 반응시켜 폴리아믹산을 얻는다.

[0288] 수득된 폴리아믹산을 60℃로 가열한 후 N_2 퍼징 상태에서 가교제인 1,4-페닐렌 디이소시아네이트(1,4-phenylene diisocyanate, PDI) 1.0 mmol(DHBZ 100몰부에 대하여 5몰부)과 촉매 트리에틸아민(triethylamine) 1.0 mmol을 첨가한 후 12시간 반응시켜 가교된 폴리아믹산을 제조한다.

[0289] 상기 가교된 폴리아믹산을 옥틸트리클로로실란(octyltrichlorosilane) 처리가 된 유리기판 위에 도포한 후, 50℃에서 N_2 퍼징하면서 1 시간 동안 유지하고, 80℃에서 진공 분위기로 1시간 동안 유지하고, 1℃/분의 속도로 250℃까지 승온한 후, N_2 분위기에서 1시간 동안 열처리하여 폴리이미드 필름(polyimide film)을 제조한다.

[0290] **실시예 2: 폴리이미드 필름의 제조**

[0291] 가교제로서 1,4-페닐렌 디이소시아네이트(PDI) 1.0 mmol 대신 1,4-시클로헥산 디이소시아네이트(1,4-cyclohexane diisocyanate, CDI) 1.0 mmol을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리이미드 필름을 제조한다.

[0292] **실시예 3: 폴리이미드 필름의 제조**

[0293] 500 mL 둥근바닥 플라스크에 3,3'-디하이드록시 벤지딘(DHBZ) 20 mmol 및 바이시클로[2.2.2]옥트-7-엔-2,3,5,6-테트라카복실릭 디언하이드라이드(bicycle[2.2.2]oct-7-ene-2,3,5,6-tetracarboxylic dianhydride, BTDA) 20 mmol을 N,N-디메틸아세트아미드(DMAC) 용매 하에서 N_2 퍼징하면서 15시간 반응시켜 폴리아믹산을 얻는다.

[0294] 수득된 폴리아믹산을 60℃로 가열한 후 N_2 퍼징 상태에서 가교제인 1,4-페닐렌 디이소시아네이트(PDI) 1.0 mmol(DHBZ 100몰부에 대하여 5몰부)과 촉매 트리에틸아민 1.0 mmol을 첨가한 후 12시간 반응시켜 가교된 폴리아믹산을 제조한다.

[0295] 상기 가교된 폴리아믹산을 옥틸트리클로로실란 처리가 된 유리기판 위에 도포한 후, 50℃에서 N_2 퍼징하면서 1시간 동안 유지하고, 80℃에서 진공 분위기로 1시간 동안 유지하고, 1℃/분의 속도로 250℃까지 승온한 후, N_2 분위기에서 1시간 동안 열처리하여 폴리이미드 필름을 제조한다.

[0296] **실시예 4: 폴리이미드 필름의 제조**

[0297] 가교제로서 1,4-페닐렌 디이소시아네이트(PDI) 1.0 mmol 대신 1,4-시클로헥산 디이소시아네이트(1,4-cyclohexane diisocyanate, CDI) 1.0 mmol을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 폴리이미드 필름을 제조한다.

[0298] **비교예 1: 폴리이미드 필름의 제조**

[0299] 디이소시아네이트 및 촉매를 사용하여 가교화하는 공정을 수행하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리이미드 필름을 제조한다.

[0300] **비교예 2: 폴리이미드 필름의 제조**

[0301] 500 mL 둥근바닥 플라스크에 3,3'-디하이드록시 벤지딘(DHBZ) 20 mmol 및 3,3',4,4'-비페닐 테트라카르복실릭 디언하이드라이드(BPDA) 20 mmol을 N,N-디메틸아세트아미드(DMAC) 용매 하에서 N_2 퍼징하면서 15시간 반응시켜 폴리아믹산을 얻는다.

[0302] 수득된 폴리아믹산을 60℃로 가열한 후 N_2 퍼징 상태에서 가교제인 1,4-페닐렌 디이소시아네이트(PDI) 2.0 mmol(DHBZ 100몰부에 대하여 10몰부)과 촉매 트리에틸아민 2.0 mmol을 첨가한 후 12시간 반응시켜 가교된 폴리아믹산을 제조한다.

[0303] 상기 가교된 폴리아믹산을 옥틸트리클로로실란 처리가 된 유리기판 위에 도포한 후, 50℃에서 N_2 퍼징하면서 1시간 동안 유지하고, 80℃에서 진공 분위기로 1시간 동안 유지하고, 1℃/분의 속도로 250℃까지 승온한 후, N_2 분위기에서 1시간 동안 열처리하여 폴리이미드 필름을 제조한다. 그러나, 상기 폴리이미드 필름은 쉽게 부서져 온전한 형태의 필름으로 형성되지 않는다.

[0304] **비교예 3: 폴리이미드 필름의 제조**

[0305] 가교제로서 1,4-페닐렌 디이소시아네이트(PDI) 2.0 mmol 대신 1,4-시클로헥산 디이소시아네이트(CDI) 2.0 mmol을 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 2와 동일한 방법으로 폴리이미드 필름을 제조한다. 그러나, 상기 폴리이미드 필름은 쉽게 부서져 온전한 형태의 필름으로 형성되지 않는다.

[0306] **비교예 4: 폴리이미드 필름의 제조**

[0307] 디이소시아네이트 및 촉매를 사용하여 가교화하는 공정을 수행하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 폴리이미드 필름을 제조한다.

[0308] **비교예 5: 폴리이미드 필름의 제조**

[0309] 500 mL 둥근바닥 플라스크에 3,3'-디하이드록시 벤지딘(DHBZ) 20 mmol 및 바이시클로[2.2.2]옥트-7-엔-

2,3,5,6-테트라카복실릭 디언하이드라이드(BTDA) 20 mmol을 N,N-디메틸아세트아미드(DMAC) 용매 하에서 N_2 퍼징하면서 15시간 반응시켜 폴리아믹산을 얻는다.

[0310] 수득된 폴리아믹산을 60℃로 가열한 후 N_2 퍼징 상태에서 가교제인 1,4-페닐렌 디이소시아네이트(PDI) 2.0 mmol(DHBZ 100몰부에 대하여 10몰부)과 촉매 트리에틸아민 2.0 mmol을 첨가한 후 12시간 반응시켜 가교된 폴리아믹산을 제조한다.

[0311] 상기 가교된 폴리아믹산을 옥틸트리클로로실란 처리가 된 유리기판 위에 도포한 후, 50℃에서 N_2 퍼징하면서 1시간 동안 유지하고, 80℃에서 진공 분위기로 1시간 동안 유지하고, 1℃/분의 속도로 250℃까지 승온한 후, N_2 분위기에서 1시간 동안 열처리하여 폴리이미드 필름을 제조한다. 그러나, 상기 폴리이미드 필름은 쉽게 부서져 온전한 형태의 필름으로 형성되지 않는다.

[0312] **비교예 6: 폴리이미드 필름의 제조**

[0313] 가교제로서 1,4-페닐렌 디이소시아네이트(PDI) 2.0 mmol 대신 1,4-시클로헥산 디이소시아네이트(CDI) 2.0 mmol을 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 5와 동일한 방법으로 폴리이미드 필름을 제조한다. 그러나, 상기 폴리이미드 필름은 쉽게 부서져 온전한 형태의 필름으로 형성되지 않는다.

[0314] **시험예 1: 열팽창 계수 측정**

[0315] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 6에서 제조한 폴리이미드 필름에 대하여 각각 TMA 분석(Thermo Mechanical Analyzer, 5℃/min, pre-load: 10mN, TA Instrument TMA 2940)으로 열팽창 계수(coefficient of thermal expansion, CTE)를 측정한다. 그 결과를 도 1, 도 2 및 하기 표 1에 나타낸다.

[0316] 비교예 2, 3, 5 및 6의 경우 가교제의 함량이 많아 가교가 과도하게 이루어져 온전한 형태의 필름이 형성되지 않아, 열팽창계수 측정이 불가하다.

[0317] 도 1은 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1의 열팽창 계수를 나타낸 그래프이다.

[0318] 도 2는 실시예 3, 실시예 4 및 비교예 4의 열팽창 계수를 나타낸 그래프이다.

[0319] **시험예 2: 열분해 온도 측정**

[0320] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 6에서 제조한 폴리이미드 필름에 대하여 각각 시차 주사 열량계(differential scanning calorimetry, DSC) DSC 2010(TA instruments사제)로 유리전이온도(T_g)를 측정하고, 열중량 분석기(thermogravimetric analyzer) TGA Q5000(TA instruments사제)(heating rate: 10℃ /min)으로 분해온도(T_{d2})를 측정하여 하기 표 1에 나타낸다. 또한 열중량 분석 그래프를 도 3 및 도 4에 나타낸다. 상기 분해온도(T_{d2})는 2 중량% 분해시의 온도를 의미한다. 비교예 2, 3, 5 및 6의 경우 가교제의 함량이 많아 가교가 과도하게 이루어져 온전한 형태의 필름이 형성되지 않아, 열분해 온도 측정이 불가하다.

[0321] 도 3은 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1의 열중량 분석 그래프이다.

[0322] 도 4는 실시예 3, 실시예 4 및 비교예 4의 열중량 분석 그래프이다.

[0323] **시험예 3: 광학 특성 평가**

[0324] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 6에서 제조한 폴리이미드 필름에 대하여 각각 KONICA MINOLTA Spectrophotometer로 약 400nm 내지 약 750 nm의 빛에 대한 광투과도를 측정하여 하기 표 1에 나타낸다. 비교예 2, 3, 5 및 6의 경우 가교제의 함량이 많아 가교가 과도하게 이루어져 온전한 형태의 필름이 형성되지 않아, 광투과도의 측정이 불가하다.

표 1

[0325]

	디아민 (mmol)	산이무수물 (mmol)	가교제 (mmol)	열팽창계수 (ppm/℃)	Td_2 (℃)	T_g (℃)	광투과도 (%)
비교예 1	DHBZ (20)	BPDA (20)	-	15.06	362	319	63.8
실시예 1	DHBZ (20)	BPDA (20)	PDI (1)	10.66	415	ND	64.3

실시예 2	DHBZ (20)	BPDA (20)	CDI (1)	12.27	416	ND	67.4
비교예 4	DHBZ (20)	BTDA (20)	-	30.98	380	ND	72.1
실시예 3	DHBZ (20)	BTDA (20)	PDI (1)	25.56	395	ND	72.2
실시예 4	DHBZ (20)	BTDA (20)	CDI (1)	26.65	394	ND	71.4

[0326] 표 1에서 ND는 측정할 수 없음을 나타낸다. 이는 DSC 장비의 측정 한계인 340℃를 넘어서는 유리전이온도(T_g)를 가짐을 의미한다.

[0327] 도 1, 도 3 및 표 1에서 나타난 바와 같이, 하이드록시기 함유 디아민 100몰부에 대하여, 가교제를 5몰부로 사용하여 제조한 실시예 1 및 2의 폴리이미드 필름은, 가교제를 사용하지 않고 제조한 비교예 1의 폴리이미드 필름에 비하여, 열팽창 계수가 작고 분해온도(T_{d2}) 및 유리전이온도(T_g)가 큼을 확인할 수 있다.

[0328] 한편, 하이드록시기 함유 디아민 100몰부에 대하여, 가교제를 10몰부 이상으로 사용한 비교예 2 및 3의 경우는 이미드화 반응이 일어나면서 유리기판 위에서 필름이 부서졌기 때문에 온전한 형태의 필름을 얻을 수 없다.

[0329] 광투과도 측면에서는 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1의 폴리이미드 필름 간에 차이가 거의 없는 것을 확인할 수 있다.

[0330] 도 2, 도 4 및 표 1에서 나타난 바와 같이, 하이드록시기 함유 디아민 100몰부에 대하여, 가교제를 5몰부로 사용하여 제조한 실시예 3 및 4의 폴리이미드 필름은, 가교제를 사용하지 않고 제조한 비교예 4의 폴리이미드 필름에 비하여, 열팽창 계수가 작고 분해온도(T_{d2})가 큼을 확인할 수 있다.

[0331] 한편, 하이드록시기 함유 디아민 100몰부에 대하여, 가교제를 10몰부 이상으로 사용한 비교예 5 및 6의 경우는 이미드화 반응이 일어나면서 유리기판 위에서 필름이 부서졌기 때문에 온전한 형태의 폴리이미드 필름을 얻을 수 없다.

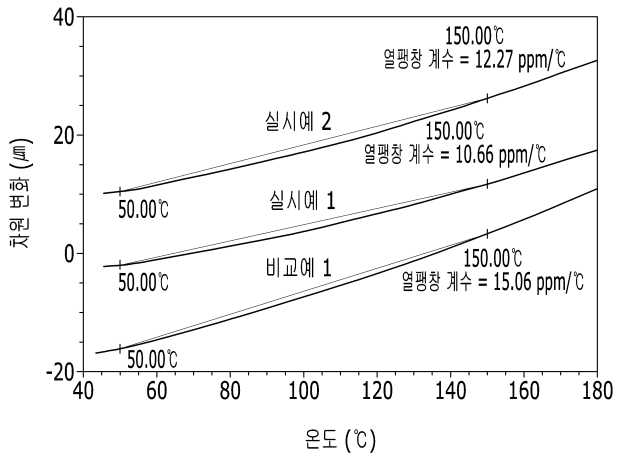
[0332] 광투과도 측면에서는 실시예 3, 실시예 4 및 비교예 4의 폴리이미드 필름 간에 차이가 거의 없는 것을 확인할 수 있다.

[0333] 이로써, 하이드록시기 함유 디아민 100몰부에 대하여, 가교제를 10몰부 미만으로 사용하는 경우가 온전한 형태의 폴리이미드 필름을 제조할 수 있으며, 제조된 폴리이미드 필름의 광학적 투과성을 우수하게 유지하면서 동시에 열팽창 계수를 낮추어 열적 안정성을 효과적으로 개선할 수 있음을 확인할 수 있다.

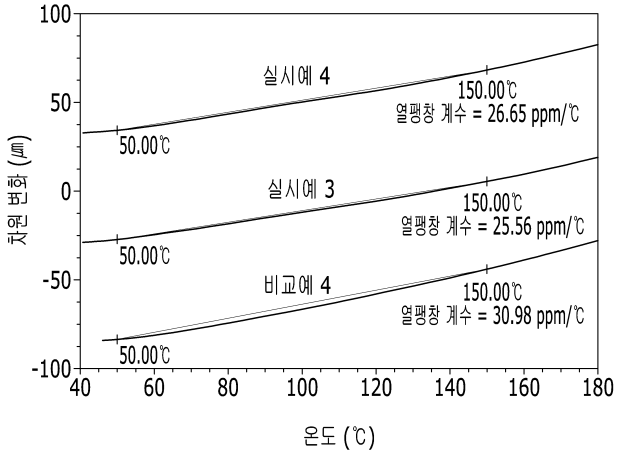
[0334] 이상을 통해 본 발명의 구체적인 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허청구범위와 발명의 상세한 설명 및 첨부한 도면의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.

도면

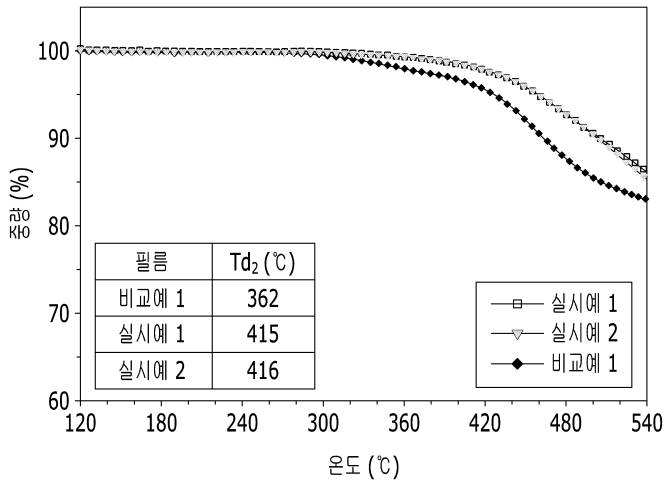
도면1


40
20
0
-20
40
60
80
100
120
140
160
180
차원 변화 (㎛)
온도 (℃)
150.00℃
열팽창 계수 = 12.27 ppm/℃
실시예 2
150.00℃
열팽창 계수 = 10.66 ppm/℃
50.00℃
실시예 1
50.00℃
비교예 1
150.00℃
열팽창 계수 = 15.06 ppm/℃
50.00℃

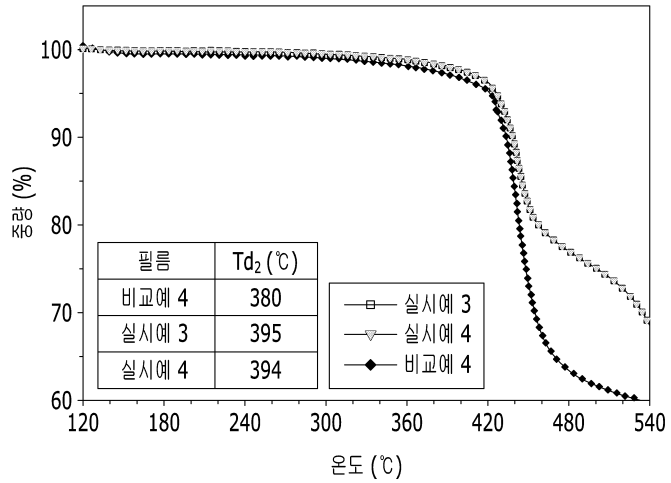
도면2


100
50
0
-50
-100
40
60
80
100
120
140
160
180
차원 변화 (㎛)
온도 (℃)
실시예 4
150.00℃
열팽창 계수 = 26.65 ppm/℃
50.00℃
실시예 3
150.00℃
열팽창 계수 = 25.56 ppm/℃
50.00℃
비교예 4
150.00℃
열팽창 계수 = 30.98 ppm/℃
50.00℃

도면3


100
90
80
70
60
중량 (%)
120
180
240
300
360
420
480
540
온도 (℃)
필름
Td2 (℃)
비교예 1
362
실시예 1
415
실시예 2
416
실시예 1
실시예 2
비교예 1

도면4


100
90
80
70
60
중량 (%)
120
180
240
300
360
420
480
540
온도 (℃)
필름
Td2 (℃)
비교예 4
380
실시예 3
395
실시예 4
394
실시예 3
실시예 4
비교예 4