

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2020 년 6 월 25 일 (25.06.2020) **WIPO | PCT**

WO 2020/130552 A1

(51) 국제특허분류:

C07D 209/48 (2006.01) *C08G 73/10* (2006.01)
C07D 401/14 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
C07D 403/14 (2006.01)

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/017841

(22) 국제출원일: 2019 년 12 월 17 일 (17.12.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

10-2018-0163793 2018 년 12 월 18 일 (18.12.2018) KR
10-2019-0167742 2019 년 12 월 16 일 (16.12.2019) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (**LG CHEM, LTD.**) [KR/
KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 구기철 (**KOO, Kichul**); 34122 대전시 유성구
문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김경환
(**KIM, Kyunghwan**); 34122 대전시 유성구 문지로 188
LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 김애라 (**KIM, Aera**); 06211 서울시 강남구 테헤
란로 322 동관 1301호, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국
내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU,
ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,
PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역
내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,
LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유
럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: DIAMINE COMPOUND, POLYIMIDE PRECURSOR USING SAME, AND POLYIMIDE FILM

(54) 발명의 명칭: 디아민 화합물, 이를 이용한 폴리이미드 전구체 및 폴리이미드 필름

(57) Abstract: Disclosed is a novel diamine having a structure of comprising an intramolecular imide group, and further comprising aromatic cyclic groups linked by an ester group to both sides of the imide group. When the novel diamine is used as a polymerizable component for preparing a polyimide, a polyimide film having remarkably improved mechanical and thermal properties while maintaining optical properties can be provided.

(57) 요약서: 본 발명은 분자내 이미드기를 포함하고 상기 이미드기의 양쪽으로 에스테르기로 연결된 방향족 고리기를 더 포함하는 구조를 갖는 신규 디아민을 개시하며, 이러한 신규 디아민을 중합성분으로 폴리이미드의 제조에 사용하는 경우 광학적 특성을 유지하면서도 기계적, 열적 특성 또한 현저히 향상된 폴리이미드 필름을 제공할 수 있다.



WO 2020/130552 A1

명세서

발명의 명칭: 디아민 화합물, 이를 이용한 폴리이미드 전구체 및 폴리이미드 필름

기술분야

- [1] 본 출원은 2018년 12월 18일자로 출원된 한국특허출원 10-2018-0163793호 및 2019년 12월 16일자로 출원된 한국특허출원 10-2019-0167742호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 상기 특허문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [2] 본 발명은 신규 디아민 및 이를 이용한 폴리이미드 전구체 및 폴리이미드 필름에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 최근 디스플레이 분야에서 제품의 경량화 및 소형화가 중요시 되고 있으며, 현재 사용되고 있는 유리 기판의 경우 무겁고 잘 깨지며 연속공정이 어렵다는 한계가 있기 때문에 유리 기판을 대체하여 가볍고 유연하며 연속공정이 가능한 장점을 갖는 플라스틱 기판을 핸드폰, 노트북, PDA 등에 적용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [4] 특히, 폴리이미드(PI) 수지는 합성이 용이하고 박막형 필름을 만들 수 있으며 경화를 위한 가교기가 필요 없는 장점을 가지고 있어, 최근에 전자 제품의 경량 및 정밀화 현상으로 LCD, PDP 등 반도체 재료에 집적화 소재로 많이 적용되고 있으며, PI를 가볍고 유연한 성질을 지니는 플렉시블 디스플레이 기판(flexible plastic display board)에 사용하려는 많은 연구가 진행되고 있다.
- [5] 상기 폴리이미드 수지를 필름화하여 제조한 것이 폴리이미드(PI) 필름이며, 일반적으로 폴리이미드 필름은 방향족 다이안하이드라이드와 방향족 디아민 또는 방향족 디이소시아네이트를 용액 중합하여 폴리아믹산 유도체 용액을 제조한 후, 이를 실리콘 웨이퍼나 유리 등에 코팅하고 열처리에 의해 경화시키는 방법으로 제조된다.
- [6] 고온 공정을 수반하는 플렉서블 디바이스는 고온에서의 내열성이 요구되는데, 특히 LTPS(low temperature polysilicon) 공정을 사용하는 OLED(organic light emitting diode) 디바이스의 경우 공정온도가 500°C에 근접하기도 한다. 그러나, 이러한 온도에서는 내열성이 우수한 폴리이미드라 하더라도 가수분해에 의한 열분해가 일어나기 쉽다. 따라서, 플렉시블 디바이스 제조를 위해서는 고온공정에서도 가수분해에 의한 열분해가 일어나지 않는 우수한 내화학적 및 저장안정성을 확보해야 한다.
- [7] 또한, 방향족 폴리이미드 수지는 분자내 상호작용 및 전하 전이 복합화(CTC)로 인해 불량한 가공성 및 갈색의 착색 현상을 나타내며, 이의 극복을 위해 폴리이미드 제조에 사용되는 단량체에 지방족 사슬, 유연성의 결합기,

플루오르화된 기능기 등을 도입하는 시도들이 이루어지고 있다. 그러나, 이들 치환기의 도입으로 폴리아미드의 강점인 기계적 물성을 떨어뜨리는 문제가 발생되었다.

- [8] 이에, 폴리아미드의 특성을 유지하면서 기계적 특성을 향상시킬 수 있는 기술의 개발이 필요하다.

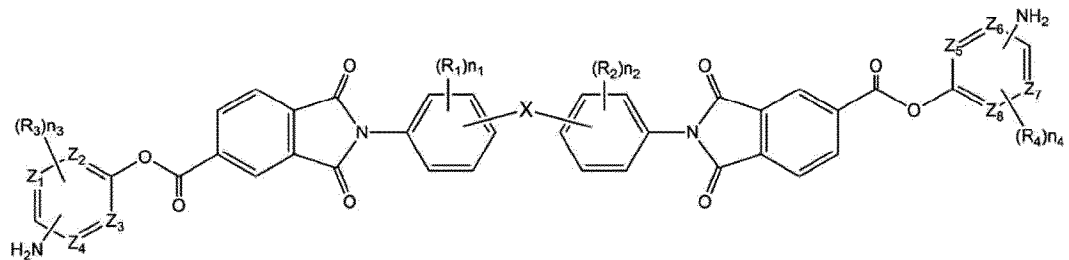
발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 물성이 향상된 폴리아미드를 제조할 수 있는 신규 디아민을 제공하는 것이다.
- [10] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는 물성이 개선된 폴리아미드 필름을 제조하기 위한 폴리아미드 전구체를 제공하는 것이다.
- [11] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는 상기 폴리아미드 전구체를 이용하는 폴리아미드 필름을 제공하는 것이다.
- [12] 또한, 본 발명은, 상기 폴리아미드 필름을 포함하는 플렉서블 디바이스 및 그 제조공정을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [13] 본 발명의 과제를 해결하기 위해, 하기 화학식 1로 표시되는 디아민을 제공한다.
- [14] [화학식 1]
- [15]



- [16] 상기 화학식 1에 있어서,
- [17] Z_1 내지 Z_8 은 각각 독립적으로 탄소원자 또는 질소원자이되, Z_1 내지 Z_8 이 동시에 질소원자는 아니며, R_1, R_2, R_3, R_4 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알케닐기, 및 탄소수 6 내지 18의 아릴기 중에서 선택되는 것이고, n_1, n_2, n_3, n_4 는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고, X는 단일결합, O, S, S-S, C(=O), -C(=O)O-, CH(OH), S(=O)₂, Si(CH₃)₂, CR'R'', C(=O)NH 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 관능기이며, 상기 R' 및 R''는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 및 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [18] 일 실시예에 따르면, 화학식 1에 있어서 Z_1 내지 Z_4 중 하나 이상은 반드시

탄소원자이고, Z_5 내지 Z_8 중 하나 이상은 반드시 탄소원자일 수 있다.

[19] 일 실시예에 따르면, 화학식 1에 있어서, n_1 및 n_2 는 각각 독립적으로 0이거나, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 5의 할로알킬기일 수 있다.

[20] 일 실시예에 따르면, 화학식 1에 있어서 Z_1 내지 Z_4 이 모두 탄소원자일 수 있다.

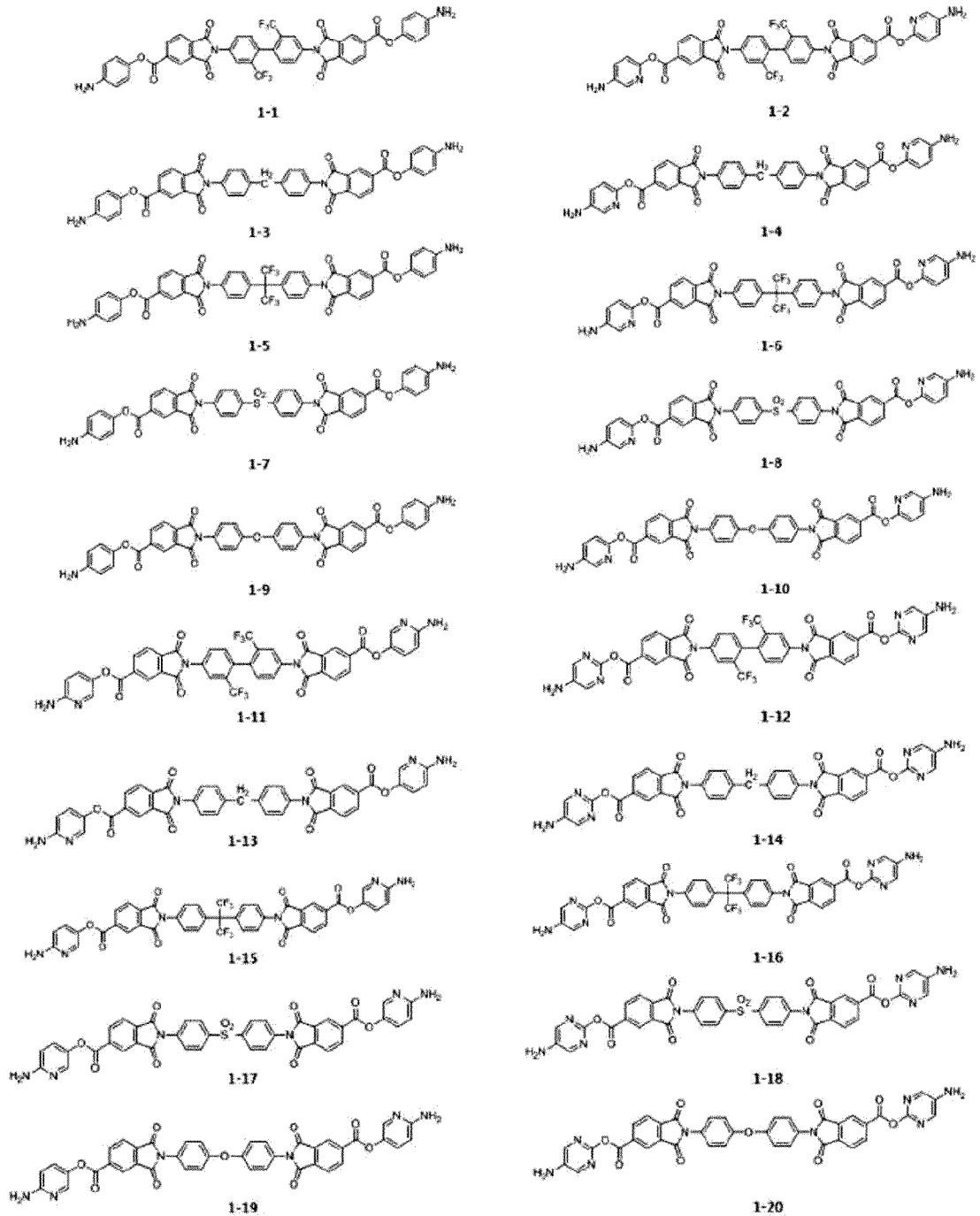
[21] 일 실시예에 따르면, 화학식 1에 있어서 Z_1 내지 Z_4 중 하나가 질소원자이거나 Z_5 내지 Z_8 중 하나가 질소원자일 수 있다.

[22] 일 실시예에 따르면, 화학식 1에 있어서 Z_1 내지 Z_4 중 하나가 질소원자이고, Z_5 내지 Z_8 중 하나가 질소원자일 수 있다.

[23] 일 실시예에 따르면, 화학식 1에 있어서, X가 단일결합, -O-, -CH₂-, -C(CF₃)-, -C(CH₃)₂- 또는 -SO₂- 중에서 선택되는 것일 수 있다.

[24] 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1의 디아민은 하기 화학식 1-1 내지 1-20의 화합물 중에서 선택될 수 있다.

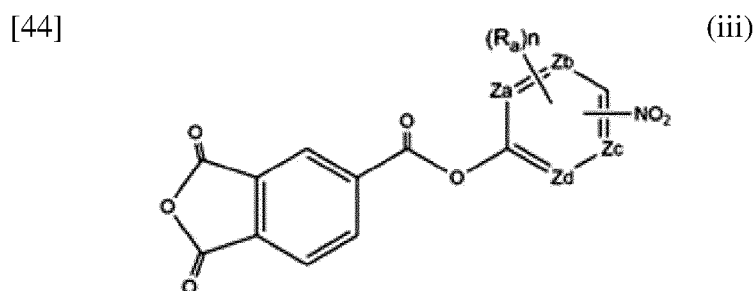
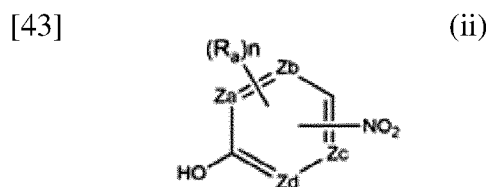
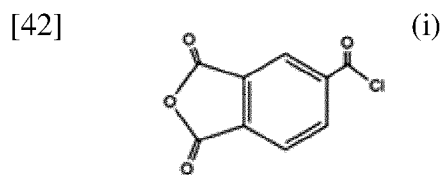
[25]



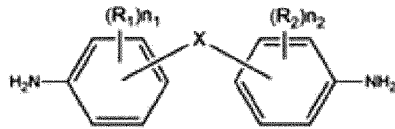
- [26] 본 발명은 또한, 1종 이상의 디아민 및 1종 이상의 산이무수물을 포함하는 중합성분을 중합시켜 얻어지는 폴리아미드 전구체로서,
- [27] 상기 중합성분 중 디아민이 상기 화학식 1로 표시되는 디아민을 포함하는 것인 폴리아미드 전구체를 제공한다.
- [28] 또한, 본 발명은 상기 폴리아미드 전구체를 이용하여 제조된 폴리아미드 필름을 제공한다.
- [29] 일 실시예에 따르면, 상기 폴리아미드 전구체를 포함하는 폴리아미드 전구체

조성물을 캐리어 기판 상에 도포하는 단계; 및

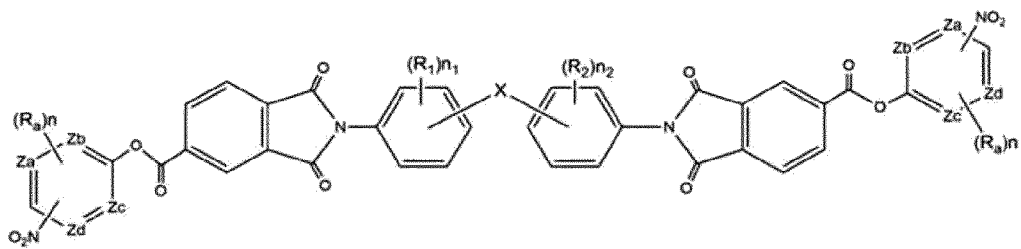
- [30] 상기 폴리이미드 전구체 조성물을 가열 및 경화하는 단계를 포함하는 방법으로 제조될 수 있다.
- [31] 본 발명의 다른 과제를 해결하기 위해, 상기 폴리이미드 필름을 기판으로 포함하는 플렉서블 디바이스를 제공한다.
- [32] 본 발명은 또한,
- [33] 상기 폴리이미드 전구체를 포함하는 폴리이미드 전구체 조성물을 캐리어 기판 상에 도포하는 단계;
- [34] 상기 폴리이미드 전구체 조성물을 가열하여 폴리아믹산을 이미드화함으로써 폴리이미드 필름을 형성하는 단계;
- [35] 상기 폴리이미드 필름 상에 소자를 형성하는 단계; 및
- [36] 상기 소자가 형성된 폴리이미드 필름을 상기 캐리어 기판으로부터 박리하는 단계를 포함하는 플렉서블 디바이스의 제조공정을 제공한다.
- [37] 일 실시예에 따르면, 상기 제조공정이 LTPS(저온 폴리실리콘) 공정, ITO 공정 또는 Oxide 공정을 포함할 수 있다.
- [38] 추가로, 본 발명은 화학식 1의 구조를 갖는 디아민을 제조하는 방법을 제공하며, 상기 방법은 하기 단계들을 포함한다:
- [39] 하기 화학식 i와 화학식 ii의 화합물을 반응시켜 화학식 iii의 화합물을 얻는 단계;
- [40] 상기 화학식 iii의 화합물과 화학식 iv의 화합물을 반응시켜 화학식 v의 화합물을 얻는 단계; 및
- [41] 상기 화학식 v의 화합물을 환원시키는 단계;



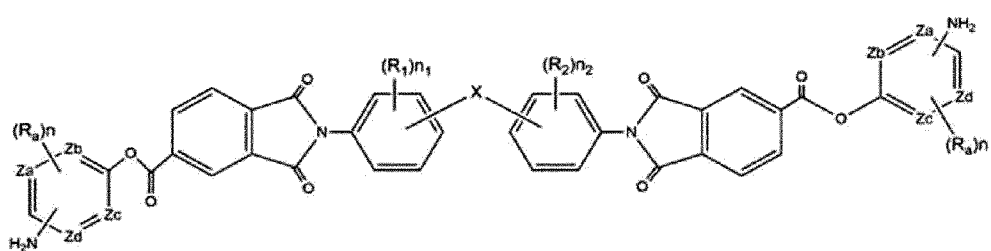
[45] (iv)



[46] (v)



[47] (1)



[48] 상기 화학식에 있어서, Z_a 내지 Z_d 는 각각 독립적으로 탄소원자 또는 질소원자이되, Z_a 내지 Z_d 가 동시에 질소원자는 아니며, R_1 , R_2 , R_a 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알케닐기, 및 탄소수 6 내지 18의 아릴기 중에서 선택되는 것이고, n_1 , n_2 및 n 은 0 내지 4의 정수이고, X 는 단일결합, O, S, S-S, C(=O), -C(=O)O-, CH(OH), S(=O)₂, Si(CH₃)₂, CR'R'', C(=O)NH 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 관능기이며, 상기 R' 및 R''는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 및 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

발명의 효과

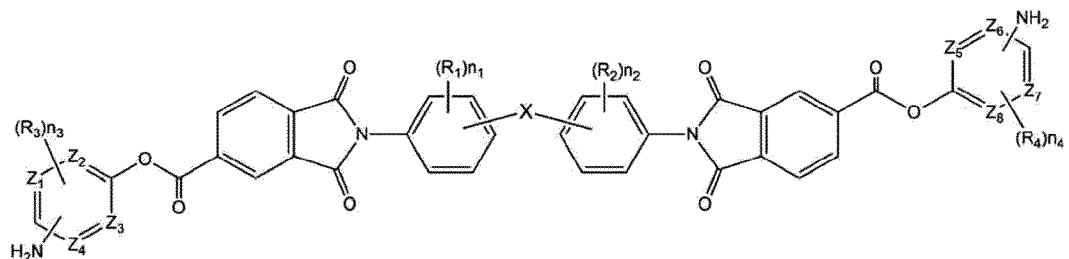
[49] 본 발명은 분자내 이미드기를 포함하고 상기 이미드기의 양쪽으로 에스테르기(ester)로 연결된 방향족 고리기를 더 포함하는 구조를 갖는 신규 디아민을 개시하며, 이러한 신규 디아민을 중합성분으로 폴리아미드의 제조에 사용하는 경우 광학적 특성을 유지하면서도 기계적, 열적 특성 또한 현저히 향상된 폴리아미드 필름을 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[50] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정된 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지

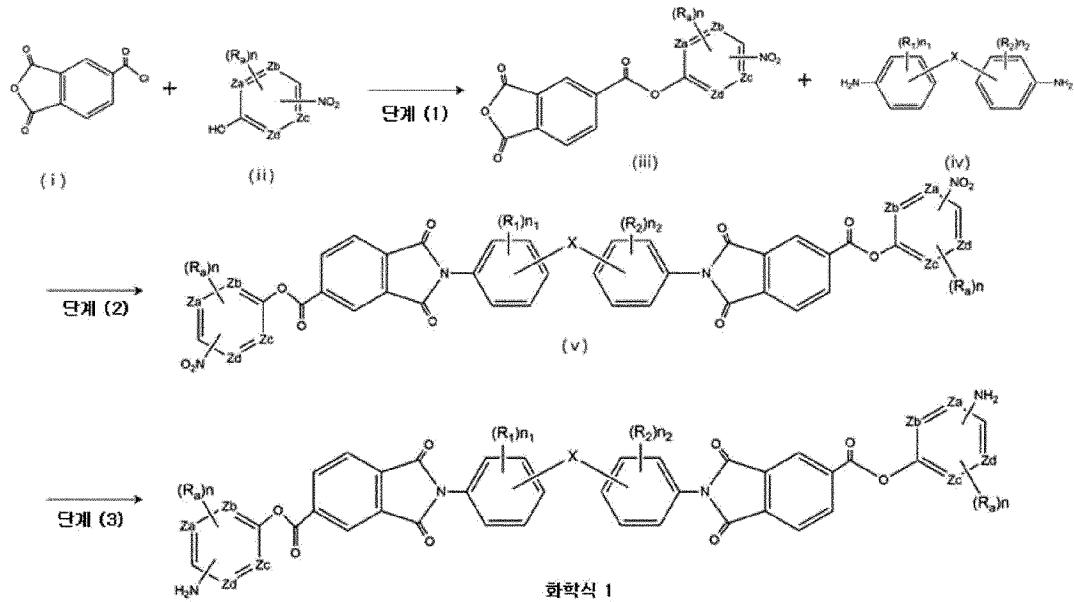
기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

- [51] 본 명세서에서 모든 화합물 또는 유기기는 특별한 언급이 없는 한 치환되거나 비치환된 것일 수 있다. 여기서, '치환된'이란 화합물 또는 유기기에 포함된 적어도 하나의 수소가 할로젠 원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 할로젠화알킬기, 탄소수 3 내지 30의 사이클로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 하이드록시기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 카르복실산기, 알데히드기, 에폭시기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 술폰산기 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 치환기로 대체된 것을 의미한다.
- [52] 방향족 폴리이미드는 열산화 안정성, 높은 기계적 강도, 우수한 기계적 강도와 같은 우수한 종합 특성으로 인해 마이크로 전자, 항공 우주, 절연 재료 및 내화 재료와 같은 첨단 산업에서 광범위하게 사용된다. 그러나, 자외선-가시광선 영역에서 강한 흡광도를 갖는 방향족 폴리이미드는 옅은 황색에서 진한 갈색의 강한 착색이 나타나는데 이는 투명성 및 무색 특성이 기본 요구 사항인 광전자 영역(optoelectronics area)에서의 광범위한 적용을 제한한다. 방향족 폴리이미드 수지에서 착색이 나타나는 이유는 고분자 주쇄에서 교대 전자 도너(dianhydride)와 전자 억셉터(diamine) 사이 및 내부 분자간 전하 전달 복합체(CT-complexes)를 형성하기 때문이다.
- [53] 이러한 문제를 해결하기 위해, 높은 유리전이온도(Tg)를 가지며 광학적으로 투명한 PI 필름의 개발을 위해, 기능기 도입, 부피가 큰 펜던트 기, 플루오르화된 기능기 등을 고분자 주쇄로 도입하거나, 유연한 단위 (-S-, -O-, -CH₂- 등)를 도입하는 방법들이 연구되어 왔다. 그러나, 이들 치환기의 도입으로 폴리이미드의 장점인 기계적 물성을 떨어뜨리는 문제가 발생할 수 있다.
- [54] 이에, 본 발명은 기계적 물성이 향상된 폴리이미드를 제조할 수 있는 중합 성분로서, 하기 화학식 1로 표시되는 디아민을 제공한다.
- [55] [화학식 1]
- [56]



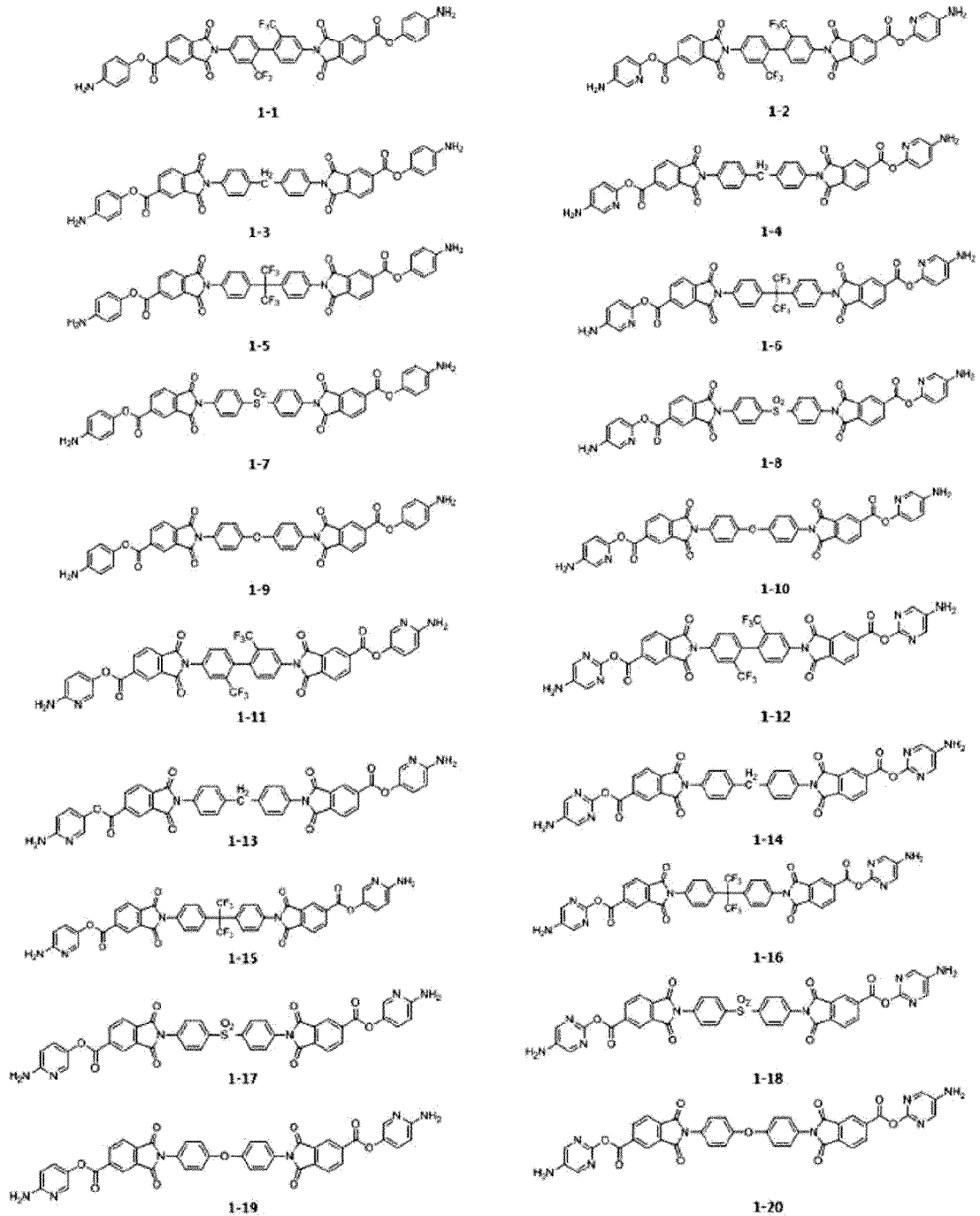
- [57] 상기 화학식 1에 있어서,
- [58] Z₁ 내지 Z₈은 각각 독립적으로 탄소원자 또는 질소원자이되, Z₁ 내지 Z₈이 동시에 질소원자는 아니며,
- [59] R₁, R₂, R₃, R₄는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알케닐기, 및 탄소수 6 내지 18의 아릴기

- 중에서 선택되는 것이고, n_1, n_2, n_3, n_4 는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고,
- [60] X는 단일결합, O, S, S-S, C(=O), -C(=O)O-, CH(OH), S(=O)₂, Si(CH₃)₂, CR'R", C(=O)NH 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 관능기이며, 상기 R' 및 R"는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 및 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [61] 본 발명에 따른 디아민은, 분자내 이미드기를 포함하는 디아민을 포함하여 폴리이미드 중합시 이미드기를 포함하는 디아민 반복단위의 분자간 파이-파이 전자의 상호작용 증가를 통해 전하 전이 복합화(CTC) 효과가 상승되고, 이로 인해 기계적 물성이 향상되고 분자간 거리가 가까워져 중합 반응 확률이 증가하여 분자량이 증가할 수 있다. 또한, 상기 이미드기의 양쪽에 에스테르기가 치환된 방향족 고리가 더 결합된 구조를 가져 방향족 구조가 연속적으로 연결됨에 따라, 상기 상승된 CTC 효과가 감소되어 가공성이 증가되며, 분자간 수소결합을 가능케 하여 기계적 특성이 더욱 향상될 수 있다. 즉, 이미드화를 증가에 의한 CTC 효과 상승으로 기계적 물성의 향상과 함께, 에스테르기에 의해 상기 CTC 효과를 다시 억제할 수 있다.
- [62] 일 실시예에 따르면, 화학식 1에 있어서 Z₁ 내지 Z₄가 모두 탄소원자일 수 있다.
- [63] 다른 실시예에 따르면, Z₁ 내지 Z₄ 중 하나가 질소원자이거나 Z₅ 내지 Z₈ 중 하나가 질소원자일 수 있고, 또 다른 실시예에 따르면, Z₁ 내지 Z₄ 중 하나가 질소원자이고, Z₅ 내지 Z₈ 중 하나가 질소원자일 수 있다.
- [64] 일 실시예에 따르면, 화학식 1에 있어서, n₁ 및 n₂는 각각 독립적으로 0이거나, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 5의 할로알킬기일 수 있다.
- [65] 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1의 디아민은 하기 반응식 1과 같은 반응으로부터 제조될 수 있다.
- [66] [반응식 1]
- [67]



- [68] 상기 식에 있어서, Z_a 내지 Z_d 는 각각 독립적으로 탄소원자 또는 질소원자이되, Z_a 내지 Z_d 가 동시에 질소원자는 아니며,
- [69] R_1 , R_2 및 R_a 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알케닐기, 및 탄소수 6 내지 18의 아릴기 중에서 선택되는 것이고, n_1 , n_2 및 n 은 0 내지 4의 정수이고,
- [70] X 의 정의는 상기 화학식 1과 동일한 것이다.
- [71] 상기 반응식 1의 단계 (1)에서, 화학식 i의 화합물 및 화학식 ii의 화합물을 반응시켜 화학식 iii의 화합물을 수득한다.
- [72] 이때, 화학식 i의 화합물 및 화학식 ii의 화합물은 1:0.3 내지 1:1의 몰비, 예컨대 1:0.3 내지 1:0.7의 몰비로 사용될 수 있다.
- [73] 상기 단계 (1)의 반응은 유기 용매로서 테트라하이드로퓨란(THF), 에틸 아세티이트(EA) 등을 사용할 수 있으며, 반응성 증가를 위해 촉매로서 프로필렌옥사이드를 첨가할 수 있다.
- [74] 또한, 상기 반응은 고반응성으로 인한 격렬한 반응을 줄이기 위해 0°C에서 수행되는 것이 유리하며, 반응 시간은 1 내지 5시간, 예컨대 1 내지 3시간일 수 있다.
- [75] 상기 반응식 1의 단계 (2)에서는, 상기 화학식 iii의 화합물 및 화학식 iv의 화합물을 반응시켜 화학식 v의 화합물을 수득한다.
- [76] 이때, 화학식 iii의 화합물 및 화학식 iv의 화합물은 1:0.3 내지 1:1의 몰비, 예컨대 1:0.3 내지 1:0.7의 몰비로 사용될 수 있다.
- [77] 상기 단계 (2)의 반응은 반응 화합물들을 분산시키기 위해 아세트산, 프로피온산 등이 사용될 수 있고, 반응 온도를 약 100°C까지 승온시켜 3 내지 5시간, 예컨대 4시간 동안 반응시킬 수 있다.
- [78] 이어서, 반응 온도를 상온으로 낮춘 후, 고형물 수득을 위해 에탄올,

- 이소프로판올 등의 알코올을 첨가할 수 있다.
- [79] 상기 반응식 1의 단계 (3)에서는 상기 화학식 v의 화합물을 환원시킴으로써 화학식 1의 화합물을 최종적으로 수득한다.
- [80] 상기 단계 (3)의 환원 반응은 수소 분위기하에 팔라듐/착콜(Pd/C) 촉매의 존재하에 12 내지 18시간, 예컨대 16시간 동안 수행될 수 있다. 이때, 분산매로는 N-메틸피롤리돈, 테트라하이드로퓨란 등이 사용될 수 있다.
- [81] 일 실시예에 따르면, 상기 구조를 갖는 디아민을 사용하여 제조된 폴리이미드 전구체의 중량평균분자량은 50,000 g/mol을 초과하여 기계적 물성을 향상시킬 수 있다. 예컨대, 51,000 내지 65,000 g/mol의 중량평균분자량을 가질 수 있다. 분자량이 50,000 g/mol 이하인 경우 폴리이미드 반응성 저하로 인한 용액의 점도 저하가 발생하여 고형분 대비 점도가 낮아 용액 코팅 공정 및 최종 경화 공정시 필름 두께의 제어가 용이하지 않을 수 있다. 또한 분자량이 낮으면 기계적인 물성이 저하되어 필름 강도가 낮아지는 문제가 발생할 수 있다.
- [82] 일 실시예에 따르면, 에스테르기로 연결된 방향족 고리에 질소원자를 포함함으로써, CTC 효과를 감소시켜 광학적 특성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [83] 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1의 디아민은 하기 화학식 1-1 내지 1-20의 화합물일 수 있다.
- [84]

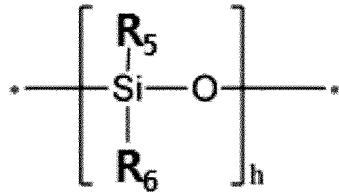


[85] 상기 화학식 1에 있어서, 불소(F)를 포함하는 치환기, 예를 들면, 플루오로알킬기와 같은 치환기는, 폴리이미드 구조내 또는 사슬간 packing을 감소시킬 수 있으며, 입체장애 및 전기적 효과로 인해 발색원 간의 전기적인 상호작용을 약화시켜 가시광 영역에서 높은 투명성을 나타내게 할 수 있다.

[86] 본 발명에 따른 폴리이미드 전구체는, 중합성분으로서 하기 화학식 2의 구조를 갖는 디아민을 포함할 수 있다:

[87] [화학식 2]

[88]



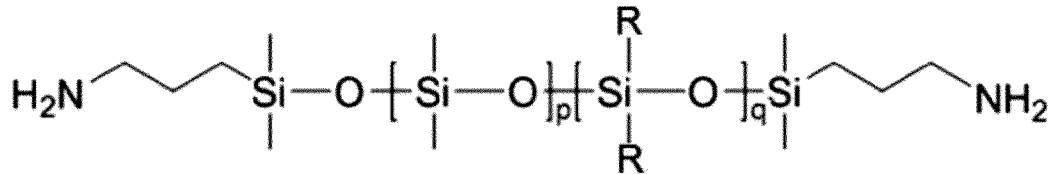
[89] 상기 화학식 2에 있어서,

[90] R_5 및 R_6 는 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 20의 1가의 유기기이고, 그리고 h 는 3 ~ 200의 정수이다.

[91] 보다 구체적으로, 상기 화학식 2의 화합물은 하기 화학식 2-1의 디아민 화합물일 수 있다.

[92] [화학식 2-1]

[93]



[94] 상기 화학식 2-1에 있어서,

[95] R 은 각각 독립적으로 탄소수 1~10의 알킬기 또는 탄소수 6~24의 아릴기이고,[96] p 및 q 는 물분율로서 $p+q=100$ 일 때 p 는 70~90, q 는 10~30이다.

[97] 상기 화학식 2의 화합물은 상기 중합성분의 총 중량에 대해 5 내지 50 중량%로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 전체 중합성분 총 중량에 대해 10 내지 20 중량%로 포함할 수 있다.

[98] 상기 화학식 2의 구조를 포함하는 중합성분이 총 중량에 대해 과도하게 첨가되면, 폴리이미드의 모듈러스(modulus)와 같은 기계적 특성이 저하될 수 있고, 막 강도가 감소함으로써, 공정 상에서 필름이 찢어지는 등의 물리적 손상이 발생할 수 있다. 또한, 화학식 2의 구조를 갖는 디아민이 과도하게 첨가되는 경우, 상기 실록산 구조를 갖는 고분자로부터 유래되는 T_g 가 나타날 수 있으며, 이로부터, 350°C이하의 낮은 공정온도에서 T_g 가 나타나게 되어, 350°C이상의 무기막 증착 공정시 고분자의 유동현상으로 인해 필름표면에 주름이 발생하게 되어 무기막이 갈라지는 현상이 발생할 수 있다.[99] 일반적으로, 상기 화학식 2와 같은 실리콘 올리고머 구조를 포함하는 디아민을 중합성분 중에 10 중량% 이상으로 포함하는 폴리이미드의 경우 잔류응력의 저감효과가 높아질 수 있고, 50 중량% 보다 높은 조성에서는 T_g 가 390°C보다 낮아져 내열성이 저하될 수 있다.[100] 반면, 본 발명에 따른 폴리이미드는 전체 중합성분에 대해 10 중량% 이상으로 실리콘 올리고머를 포함함에도 불구하고 T_g 를 390°C이상으로 유지할 수 있다. 따라서, 유리전이온도를 390°C이상으로 유지하면서, 실리콘 올리고머 구조에

의한 잔류응력의 감소효과 또한 함께 얻을 수 있다.

- [101] 상기 화학식 2의 구조를 갖는 디아민에 포함된 실리콘 올리고머 구조의 분자량은 4000 g/mol 이상일 수 있으며, 여기서 분자량은 중량평균 분자량을 의미하며, 분자량 계산은 NMR분석 또는 산염기 적정법을 사용하여 아민 또는 이무수물과 같은 반응기의 당량을 계산하는 방식을 사용할 수 있다.
- [102] 상기 화학식 2의 구조를 포함하는 실리콘 올리고머 구조의 분자량이 4000 g/mol 미만인 경우에는 내열성이 저하될 수 있으며, 예를 들면, 제조된 폴리이미드의 유리전이온도(Tg)가 저하되거나, 열팽창계수가 과도하게 증가할 수 있다.
- [103] 본 발명에 따르면, 폴리이미드 매트릭스 내에 분포되어 있는 실리콘 올리고머 도메인의 크기가 나노사이즈, 예를 들어 1nm~50nm, 또는 5nm~40nm, 또는 10nm~30nm로서 연속상을 가지므로 내열성과 기계적 물성을 유지하면서 잔류응력을 최소화할 수 있다. 이와 같은 연속상을 가지지 않는 경우에는 잔류 응력 감소효과는 있을 수 있지만 내열성과 기계적 물성이 현저히 감소하여 공정에 이용하기가 곤란하다.
- [104] 여기서 실리콘 올리고머의 도메인은 실리콘 올리고머 구조를 갖는 폴리머가 분포하는 영역을 의미하며, 그 크기는 해당 영역을 둘러싸는 원의 직경을 지칭하는 것으로 한다.
- [105] 실리콘 올리고머 구조를 포함하는 부분(도메인)이 폴리이미드 매트릭스 내에 연속상으로 연결되어 있는 것이 바람직한데, 여기서 연속상이라는 것은 나노사이즈의 도메인이 균일하게 분포하고 있는 형상을 의미한다.
- [106] 따라서, 본 발명은 고분자량을 갖는 실리콘 올리고머 임에도 불구하고, 폴리이미드 매트릭스 내에서 상분리 없이 균일하게 분포될 수 있어 헤이즈 특성이 저하되어 보다 투명한 특성을 갖는 폴리이미드를 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 실리콘 올리고머 구조가 연속상으로 존재함으로 폴리이미드의 기계적 강도 및 스트레스 완화 효과를 보다 효율적으로 향상시켜 줄 수 있다. 이러한 특성으로부터, 본 발명에 따른 조성물은 열적 특성 및 광학적 특성뿐만 아니라, 코팅-경화 후 기판이 휘어지는 현상이 감소하여 평평한 폴리이미드 필름을 제공할 수 있다.
- [107] 본 발명은 실리콘 올리고머 구조를 폴리이미드 구조에 삽입함으로써, 폴리이미드의 모듈러스 강도를 적절히 향상시킬 수 있고 외력에 의한 스트레스 또한 완화시켜 줄 수 있다. 이때, 실리콘 올리고머 구조를 포함하는 폴리이미드는 극성을 나타낼 수 있으며, 실록산 구조를 포함하지 않는 폴리이미드 구조와 극성 차이로 인한 상분리가 발생할 수 있으며, 이로 인해 실록산 구조가 폴리이미드 구조 전반에 불균일하게 분포될 수 있다. 이 경우에는 실록산 구조에 의한 폴리이미드의 강도 향상 및 스트레스 완화 효과와 같은 물성 향상효과를 나타내기 어려울 뿐만 아니라, 상분리로 인해 헤이즈가 증가하여 필름의 투명성이 저하될 수 있다. 특히, 실록산 구조를 포함하는 디아민이

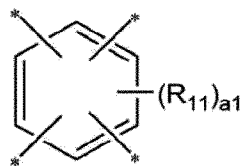
고분자량을 갖는 경우에 이로부터 제조된 폴리이미드는 그 극성이 더욱 극명하게 나타나, 폴리이미드 간의 상분리 현상이 보다 극명하게 나타날 수 있다. 이때, 저분자량의 구조를 갖는 실록산 디아민을 사용할 경우에는 스트레스 완화 등의 효과를 나타내기 위해서는 많은 양을 첨가하여야 하며, 이는 낮은 온도에서 T_g가 발생하는 등의 공정상의 문제가 발생시킬 수 있고, 이로 인해 폴리이미드 필름의 물리적 특성이 저하될 수 있다. 이에, 고분자량의 실록산 디아민을 첨가하는 경우에는 relaxation segment가 분자 내에 크게 형성될 수 있으며, 따라서 저분자량을 첨가하는 것에 비해 적은 함량으로도 효과적으로 스트레스 완화 효과를 나타낼 수 있다. 따라서, 본 발명은 상기 고분자량을 갖는 실록산 구조를 갖는 화학식 2의 화합물을 사용함으로써, 폴리이미드 매트릭스상에 상 분리 없이 보다 고르게 분포될 수 있다.

- [108] 일 실시예에 따르면, 상기 폴리이미드 전구체를 중합하기 위해 사용되는 산이무수물은 테트라카르복실산 이무수물이 사용될 수 있으며, 예를 들면, 상기 테트라카르복실산 이무수물로서, 분자내 방향족, 지환족, 또는 지방족의 4가 유기기, 또는 이들의 조합기로서, 지방족, 지환족 또는 방향족의 4가 유기기가 가교구조를 통해 서로 연결된 4가 유기기를 포함하는 테트라카르복실산 이무수물을 사용할 수 있다. 바람직하게는 일환식 또는 다환식 방향족, 일환식 또는 다환식 지환족, 또는 이들 중 둘 이상이 단일결합 또는 관능기로 연결된 구조를 갖는 산이무수물을 포함할 수 있다. 또는, 방향족, 지환족 등의 고리구조가 단독, 또는 접합(fused)된 복소환 고리 구조, 또는 단일결합으로 연결된 구조와 같은 강직(rigid)한 구조를 갖는 4가 유기기를 포함하는 테트라카르복실산 이무수물을 포함할 수 있다.

- [109] 예를 들면, 상기 테트라카르복실산 이무수물은 하기 화학식 3a 내지 3e의 구조를 갖는 4가 유기기를 포함하는 것일 수 있다:

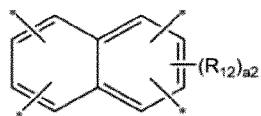
- [110] [화학식 3a]

[111]



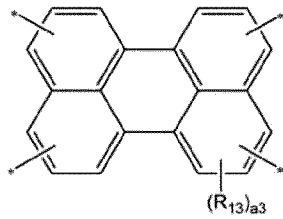
- [112] [화학식 3b]

[113]



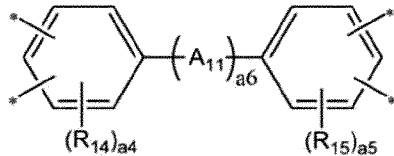
- [114] [화학식 3c]

[115]



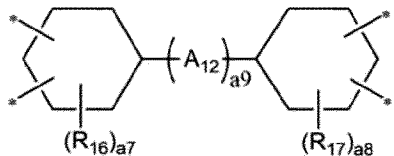
[116] [화학식 3d]

[117]



[118] [화학식 3e]

[119]



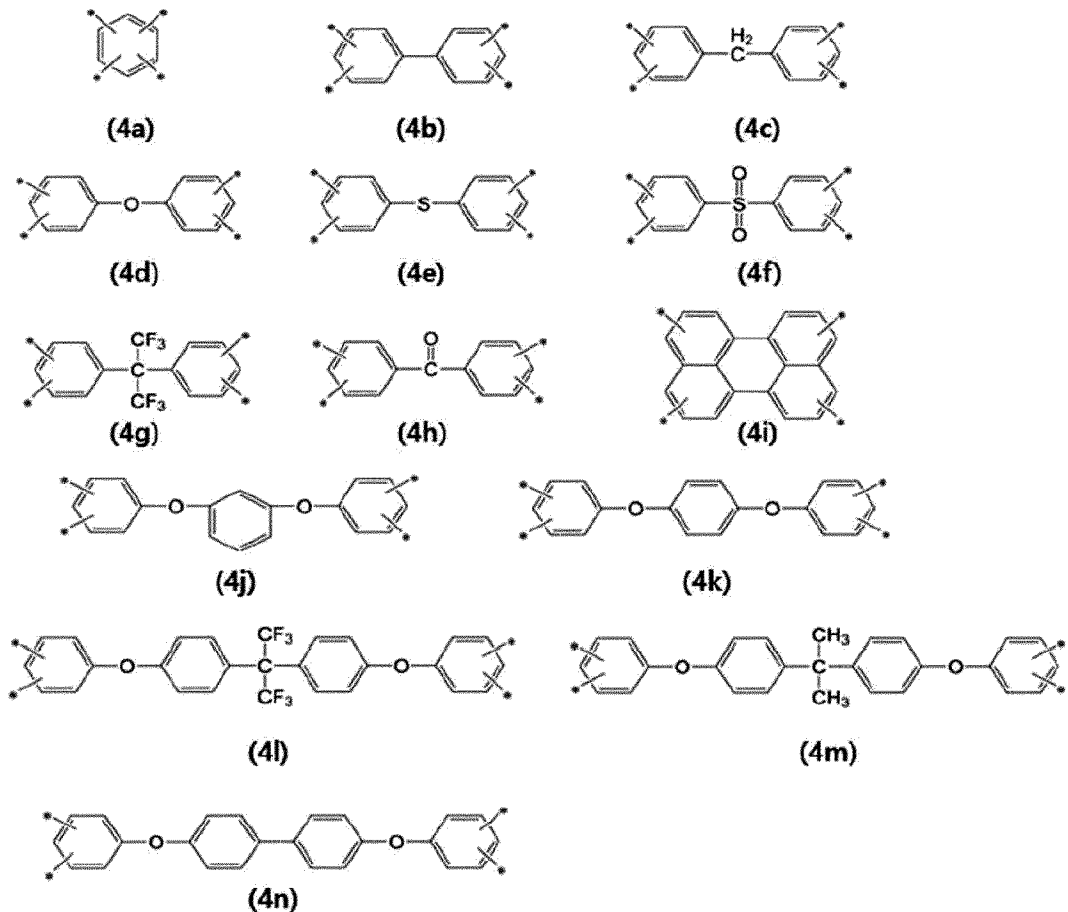
[120] 상기 화학식 3a 내지 3e에서, R_{11} 내지 R_{17} 은 각각 독립적으로 -F, -Cl, -Br 및 -I로부터 선택되는 할로젠 원자, 하이드록실기(-OH), 티올기(-SH), 니트로기(-NO₂), 시아노기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 4의 할로게노알콕시, 탄소수 1 내지 10의 할로게노알킬, 탄소수 6 내지 20의 아릴기에서 선택되는 것일 수 있고,

[121] a_1 은 0 내지 2의 정수, a_2 는 0 내지 4의 정수, a_3 는 0 내지 8의 정수, a_4 및 a_5 는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수, a_6 및 a_9 는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수, 그리고 a_7 및 a_8 은 각각 독립적으로 0 내지 7의 정수일 수 있으며,

[122] A_{11} 및 A_{12} 는 각각 독립적으로 단일결합, -O-, -CR'R"- (이때, R' 및 R"은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기(예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기 등) 및 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기(예를 들면, 트리플루오로메틸기 등)로 이루어진 군으로부터 선택되는 것임), -C(=O)-, -C(=O)O-, -C(=O)NH-, -S-, -SO-, -SO₂-, -O[CH₂CH₂O]_y- (y는 1 내지 44의 정수임), -NH(C=O)NH-, -NH(C=O)O-, 탄소수 6 내지 18의 일환식 또는 다환식의 시클로알킬렌기(예를 들면, 시클로헥실렌기 등), 탄소수 6 내지 18의 일환식 또는 다환식의 아릴렌기(예를 들면, 페닐렌기, 나프탈렌기, 플루오레닐렌기 등), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며,

[123] 또는, 상기 테트라카르복실산 이무수물은 하기 화학식 4a 내지 4n으로 이루어진 군으로부터 선택되는 4가 유기기를 포함하는 것일 수 있다.

[124]



[125] 상기 화학식 4a 내지 4n의 4가 유기기내 1 이상의 수소원자는 -F, -Cl, -Br 및 -I로부터 선택되는 할로젠 원자, 하이드록실기(-OH), 티올기(-SH), 니트로기(-NO₂), 시아노기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 4의 할로게노알콕시, 탄소수 1 내지 10의 할로게노알킬, 탄소수 6 내지 20의 아릴기에서 선택되는 치환체로 치환될 수 있다. 예를 들면, 상기 할로젠 원자는 플루오로(-F)일 수 있으며, 할로게노알킬기는 플루오로 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬기로서, 플루오로메틸기, 퍼플루오로에틸기, 트리플루오로메틸기 등에서 선택되는 것일 수 있으며, 상기 알킬기는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기에서 선택되는 것일 수 있고, 상기 아릴기는 페닐기, 나프탈레닐기에서 선택되는 것일 수 있으며, 보다 바람직하게는 플루오로원자 및 플루오로알킬기 등의 플루오로 원자를 포함하는 치환기일 수 있다.

[126] 또는, 상기 테트라카르복실산 이무수물은, 방향족 고리 또는 지방족 구조가 각각의 고리구조가 강직(rigid)한 구조, 즉, 단일 고리 구조, 각각의 고리가 단일결합으로 결합된 구조 또는 각각의 고리가 직접적으로 연결된 복소환 구조를 포함하는 4가 유기기를 포함하는 것일 수 있다.

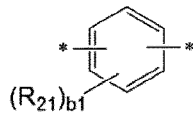
[127] 일 실시예에 따르면, 폴리이미드 전구체 중합시 상기 화학식 1의 디아민 이외에 1종 이상의 디아민이 더 포함될 수 있으며, 예를 들면, 탄소수 6 내지 24의 일환식

또는 다환식 방향족 2가 유기기, 탄소수 6 내지 18의 일환식 또는 다환식 지환족 2가 유기기, 또는 이들 중 둘 이상이 단일결합이나 관능기로 연결된 구조를 포함하는 2가 유기기 선택되는 2가 유기기 구조를 포함하는 디아민을 포함할 수 있으며, 또는, 방향족, 지환족 등의 고리구조 화합물이 단독, 또는 접합(fused)된 복소환 고리 구조, 또는 단일결합으로 연결된 구조와 같은 강직(rigid)한 구조를 갖는 2가 유기기로부터 선택되는 것 일 수 있다.

[128] 예를 들면, 상기 디아민은, 하기 화학식 5a 내지 5e로부터 선택되는 2가 유기기를 포함하는 것일 수 있다.

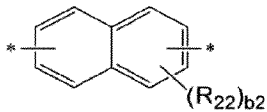
[129] [화학식 5a]

[130]



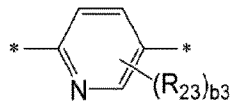
[131] [화학식 5b]

[132]



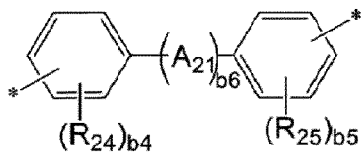
[133] [화학식 5c]

[134]



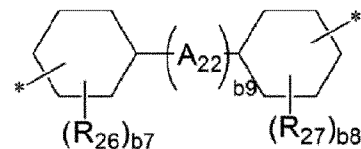
[135] [화학식 5d]

[136]



[137] [화학식 5e]

[138]



[139] 상기 화학식 5a 내지 5e에서,

[140] R_{21} 내지 R_{27} 은 각각 독립적으로 -F, -Cl, -Br 및 -I로부터 선택되는 할로젠 원자, 하이드록실기(-OH), 티올기(-SH), 니트로기(-NO₂), 시아노기, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 4의 할로게노알콕시, 탄소수 1 내지 10의 할로게노알킬, 탄소수 6 내지 20의 아릴기로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

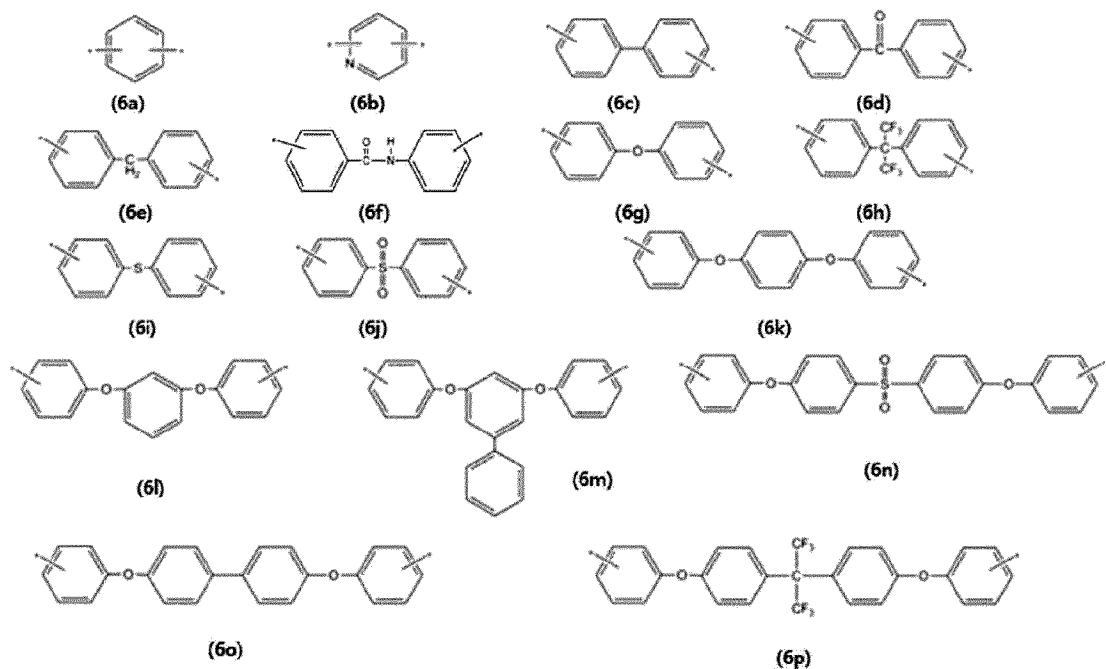
[141] 또, A_{21} 및 A_{22} 는 각각 독립적으로 단일결합, -O-, -CR'R''-(이때, R' 및 R''은 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기(예를 들면, 메틸기, 에틸기,

프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기 등) 및 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기(예를 들면, 트리플루오로메틸기 등)로 이루어진 군으로부터 선택되는 것임), -C(=O)-, -C(=O)O-, -C(=O)NH-, -S-, -SO-, -SO₂-, -O[CH₂CH₂O]_y-(y는 1 내지 44의 정수임), -NH(C=O)NH-, -NH(C=O)O-, 탄소수 6 내지 18의 일환식 또는 다환식의 시클로알킬렌기(예를 들면, 시클로헥실렌기 등), 탄소수 6 내지 18의 일환식 또는 다환식의 아릴렌기(예를 들면, 페닐렌기, 나프탈렌기, 플루오레닐렌기 등), 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며,

[142] b1은 0 내지 4의 정수이고, b2는 0 내지 6의 정수이며, b3은 0 내지 3의 정수이고, b4 및 b5는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고, b7 및 b8은 각각 독립적으로 0 내지 9의 정수이고, b6 및 b9는 각각 독립적으로 0 내지 3의 정수이다.

[143] 예를 들면, 상기 디아민은 하기 화학식 6a 내지 6p로부터 선택되는 2가 유기기를 포함하는 것일 수 있다.

[144]



[145] 또는, 상기 디아민은 방향족 고리 또는 지방족 구조가 강직(rigid)한 사슬구조를 형성하는 2가 유기기를 포함하는 것일 수 있으며, 예를 들면, 단일 고리 구조, 각각의 고리가 단일결합으로 결합된 구조 또는 각각의 고리가 직접적으로 접합(fused)된 복소환 고리 구조를 포함하는 2가 유기기 구조를 포함할 수 있다.

[146] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 산이무수물 및 디아민은 1:1.1~1.1:1 몰비로 반응될 수 있다. 상기 반응 몰비는 의도하는 반응성 및 공정성에 따라 변화될 수 있다.

[147] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 산이무수물 및 디아민의 몰비는 1:0.98 내지 0.98:1, 바람직하게는 1:0.99 내지 0.99:1일 수 있다.

[148] 산이무수물과 다이아민계 화합물의 중합 반응은, 용액 중합 등 통상의 폴리이미드 또는 그 전구체의 중합 방법에 따라 실시될 수 있다.

- [149] 폴리아믹산 중합반응시 사용가능한 유기용매로는, 감마-부티로락톤, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논 등의 케톤류; 톨루엔, 크실렌, 테트라메틸벤젠 등의 방향족 탄화수소류; 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜디에틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노에틸에테르 등의 글리콜에테르류(셀로솔브); 아세트산에틸, 아세트산부틸, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노부틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에탄올, 프로판올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 카르비톨, 디메틸프로피온아마이드(dimethylpropionamide, DMPA), 디에틸프로피온아마이드(diethylpropionamide, DEPA), 디메틸아세트아미드(DMAc), N,N-디에틸아세트아미드, 디메틸포름아미드(DMF), 디에틸포름아미드(DEF), N-메틸피롤리돈(NMP), N-에틸피롤리돈(NEP), N,N-디메틸메톡시아세트아미드, 디메틸술포사이드, 피리딘, 디메틸술포, 헥사메틸포스포르아미드, 테트라메틸우레아, N-메틸카프로락탐, 테트라히드로퓨란, m-디옥산, P-디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 비스(2-메톡시에틸)에테르, 1,2-비스(2-메톡시에톡시)에탄, 비스[2-(2-메톡시에톡시)]에테르, 에크아마이드(Equamide)M100, 에크아마이드(Equamide)B100 등일 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [150] 일 실시예에 따르면, 상기 중합성분을 중합하는 유기용매로서 25°C분배계수 LogP가 양수인 용매를 사용할 수 있다. LogP가 양수인 유기용매를 사용함에 따라 메틸페닐실리콘 올리고머가 10 중량% 이상으로 포함되는 조성에서도 Tg를 390°C이상의 높은 온도로 유지할 수 있다.
- [151] 또한, 상기와 같은 분배계수가 양수인 유기용매는 플렉서블(flexible)한 폴리아미드 반복구조와 실리콘 올리고머와 같은 실록산 구조를 포함하는 폴리아미드 구조의 극성 차이로 인한 상분리로 인해 발생하는 백탁현상을 감소시킬 수 있다. 종래에는 이러한 상분리를 해결하기 위해 2종의 유기용매를 사용하였으나, 상기와 같은 유기용매를 사용하는 것 만으로도 백탁현상을 감소시킬 수 있어, 보다 투명한 폴리아미드 필름을 제조할 수 있다.
- [152] 상기한 문제를 해결하기 위해 극성 용매와 비극성 용매를 혼합하여 사용하는 방법도 있으나, 극성 용매의 경우 휘발성이 높은 경향이 있으며, 따라서 제조공정상에서 미리 휘발되는 등의 문제가 발생할 수 있으며, 이 때문에 공정의 재현성이 저하되는 등의 문제가 발생할 수 있을 뿐만 아니라, 상분리 문제를

완전히 개선하지 못할 수 있어, 제조된 폴리이미드 필름의 헤이즈(Haze)가 높아져 투명도가 저하될 수 있다.

[153] 보다 구체적으로는 용매의 분자가 양쪽친매성을 갖는 구조를 포함하는 용매를 사용함으로써, 극성 용매를 사용함에 따른 공정상의 문제를 해결할 수 있을 뿐만 아니라, 양쪽친매성을 갖는 분자구조로 인해 1종류의 용매만을 사용하더라도 폴리이미드를 고르게 분포시킬 수 있어 상분리로 인한 문제를 해결하는데 매우 적합하며, 이로 인해 헤이즈(Haze) 특성이 현저히 개선된 폴리이미드를 제공할 수 있다.

[154] 상기 분배계수 값이 양수인 경우에는 용매의 극성이 소수성임을 의미하는데, 본 발명자들의 연구에 따르면 분배계수 값이 양수인 특정 용매를 사용하여 폴리이미드 전구체 조성물을 제조하면, 에지백 현상이 개선되는 것을 알 수 있었다. 또한, 본 발명은 상기와 같이 Log P가 양수인 용매를 사용함으로써, 레벨링제와 같은 소재의 표면장력 및 도막의 평활성을 조절하는 첨가제를 사용하지 않고도 용액의 에지백 현상을 제어할 수 있으며, 이는 첨가제 등의 부가적인 첨가제를 사용하지 않으므로 최종 생성물에 저분자 물질이 함유되는 등의 품질 및 공정상의 문제를 제거할 수 있을 뿐만 아니라 보다 효율적으로 균일한 특성을 갖는 폴리이미드 필름을 형성할 수 있는 효과가 있다.

[155] 예를 들면, 폴리이미드 전구체 조성물을 유리기관에 코팅하는 공정에 있어서, 경화시 또는 습도조건의 코팅액의 방치조건에서 코팅층의 수축으로 인한 에지백 현상이 발생할 수 있다. 이러한 코팅 용액의 에지백 현상은 필름의 두께의 편차를 초래할 수 있어, 이에 의한 필름의 내굴곡성의 부족으로 필름이 끊어지거나 커팅시 모서리가 부스러지는 현상이 나타나 공정상의 작업성이 나쁘고 수율이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[156] 또한, 기관상에 도포된 폴리이미드 전구체 조성물에 극성을 갖는 미세 이물질이 유입되는 경우, Log P가 음수인 극성의 용매를 포함하는 폴리이미드 전구체 조성물에서는 상기 이물질이 갖는 극성에 의해 이물질의 위치를 기준으로 산발적인 코팅의 균열 또는 두께변화가 일어날 수 있으나, Log P가 양수인 소수성의 용매를 사용하는 경우에는 극성을 갖는 미세 이물질이 유입되는 경우에도 코팅의 균열로 인한 두께변화 등의 발생이 감소 또는 억제될 수 있다.

[157] 구체적으로, Log P가 양수인 용매를 포함하는 폴리이미드 전구체 조성물은, 하기 식 1로 정의되는 에지백율(edge back ratio)이 0% 내지 0.1% 이하일 수 있다.

[158] [식 1]

[159] $\text{에지백율}(\%) = [(A-B)/A] \times 100$

[160] 상기 식 1에 있어서,

[161] A: 기관 (100mm $\times$ 100mm) 상에 폴리이미드 전구체 조성물이 완전히 코팅된 상태에서의 면적이고,

[162] B: 폴리이미드 전구체 조성물 또는 PI 필름이 코팅된 기관의 가장자리 끝단

에서부터 에지백 현상이 발생한 후의 면적이다.

- [163] 이러한 폴리이미드 전구체 조성물 및 필름의 에지백(edge back) 현상은 폴리이미드 전구체 조성물 용액을 코팅한 후 30분 이내에 발생될 수 있으며, 특히, 가장자리부터 말려 들어가기 시작함으로써 가장자리의 두께를 두껍게 만들 수 있다.
- [164] 본 발명에 따른 폴리이미드 전구체 조성물을 기판에 코팅한 후 10분 이상, 예를 들면 10분 이상, 예를 들면 40분 이상의 시간 동안 습도조건에서 방치한 후의 상기 코팅된 수지 조성물 용액의 에지백율이 0.1% 이하일 수 있으며, 예를 들면, 20 ~ 30°C의 온도에서, 40% 이상의 습도조건, 보다 구체적으로는 40% 내지 80% 범위의 습도조건, 즉, 40%, 50%, 60%, 70%, 80% 각각의 습도 조건에서, 예를 들면, 50%의 습도조건에서 10 내지 50분간 방치된 이후에도 0.1% 이하의 매우 작은 에지백율을 나타낼 수 있으며, 바람직하게는 0.05%, 보다 바람직하게는 거의 0%에 가까운 에지백율을 나타낼 수 있다.
- [165] 상기와 같은 에지백율은 경화 이후에도 유지되는 것이며, 예를 들면, 폴리이미드 전구체 조성물을 기판에 코팅한 후 10분 이상, 예를 들면 20 ~ 30°C의 온도에서, 40% 이상의 습도조건, 보다 구체적으로는 40% 내지 80% 범위의 습도조건, 즉, 40%, 50%, 60%, 70%, 80% 각각의 습도 조건에서, 예를 들면 50%의 습도조건에서 10 내지 50분간 방치한 후 경화된 폴리이미드 필름의 에지백율이 0.1% 이하일 수 있으며, 즉, 열처리에 의한 경화 공정에서도 에지백 현상이 거의 일어나지 않거나 없을 수 있으며, 구체적으로는, 0.05%, 보다 바람직하게는 거의 0%에 가까운 에지백율을 나타낼 수 있다.
- [166] 본 발명에 따른 폴리이미드 전구체 조성물은 이러한 에지백(edge back) 현상을 해결함으로써, 보다 균일한 특성을 갖는 폴리이미드 필름을 수득할 수 있어 제조공정의 수율을 보다 향상시킬 수 있다.
- [167] 또한, 본 발명에 따른 용매의 밀도는 ASTM D1475의 표준측정방법으로 측정하였을 때, 1 g/cm³ 이하일 수 있으며, 밀도가 1 g/cm³ 이상의 값을 갖는 경우에는 상대점도가 높아질 수 있어 공정상 효율성이 감소할 수 있다.
- [168] 상기 LogP가 양수인 용매는, 예를 들면, N,N-디에틸아세트아마이드(N,N-diethylacetamide, DEAc), N,N-디에틸포름아마이드(N,N-diethylformamide, DEF), N-에틸피롤리돈(N-ethylpyrrolidone, NEP), 디메틸프로피온아마이드(DMPA) 및 디에틸프로피온아마이드(DEPA) 중에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.
- [169] 상기 용매는 비점이 300°C 이하일 수 있으며, 보다 구체적으로 분배계수 LogP 값은 0.01 내지 3, 또는 0.01 내지 2, 또는 0.1 내지 2 일 수 있다.
- [170] 상기 분배계수는 ACD/Labs 사의 ACD/Percepta platform의 ACD/LogP module을 사용하여 계산될 수 있으며, ACD/LogP module은 분자의 2D 구조를 이용하여 QSPR(Quantitative Structure-Property Relationship) 방법론 기반의 알고리즘을

이용한다.

- [171] 또한, 크실렌, 톨루엔과 같은 방향족 탄화수소를 더 사용할 수도 있으며, 또한 폴리머의 용해를 촉진시키기 위해서 상기 용매에 상기 용매 총량에 대하여 약 50 중량% 이하의 알칼리 금속염 또는 알칼리토류 금속염을 더 첨가할 수도 있다.
- [172] 또한, 폴리아믹산 또는 폴리아미드를 합성하는 경우 과잉의 폴리아미노기 또는 산무수물기를 불활성화하기 위해서, 분자 말단을 디카본산무수물 또는 모노아민을 반응시켜, 폴리아미드의 말단을 봉지하는 말단 봉지제를 더 첨가할 수 있다.
- [173] 상기 테트라카르복실산 이무수물을 디아민과 반응시키는 방법은 용액 중합 등 통상의 폴리아미드 전구체 중합 제조방법에 따라 실시할 수 있으며, 구체적으로는, 디아민을 유기 용매 중에 용해시킨 후, 결과로 수득된 혼합용액에 테트라카르복실산 이무수물을 첨가하여 중합반응시킴으로써 제조될 수 있다.
- [174] 상기 중합반응은 비활성 기체 또는 질소 기류 하에 실시될 수 있으며, 무수조건에서 실행될 수 있다.
- [175] 또한, 상기 중합반응시 반응온도는 -20 내지 80°C, 바람직하게는 0 내지 80°C에서 실시될 수 있다. 반응온도가 너무 높을 경우 반응성이 높아져 분자량이 커질 수 있으며, 전구체 조성물의 점도가 상승함으로써 공정상으로 불리할 수 있다.
- [176] 상기한 제조방법에 따라 제조된 폴리아믹산 용액에 필름 형성 공정시의 도포성 등의 공정성을 고려하여 상기 조성물이 적절한 점도를 갖도록 하는 양으로 고형분을 포함하는 것이 바람직하다.
- [177] 상기 폴리아믹산을 포함하는 폴리아미드 전구체 조성물은 유기용매 중에 용해된 용액의 형태일 수 있으며, 이러한 형태를 갖는 경우, 예를 들어 폴리아미드 전구체를 유기용매 중에서 합성한 경우에는, 용액은 얻어지는 반응용액 그 자체이어도 되고, 또는 이 반응 용액을 다른 용매로 희석한 것이어도 된다. 또, 폴리아미드 전구체를 고형 분말로서 얻은 경우에는, 이것을 유기 용매에 용해시켜 용액으로 한 것이어도 된다.
- [178] 일 실시예에 따르면, 전체 폴리아미드 전구체의 함량이 8 내지 25 중량%가 되도록 유기용매를 첨가하여 조성물의 함량을 조절할 수 있으며, 바람직하게는 10 내지 25 중량%, 보다 바람직하게는 10 내지 20 중량% 이하로 조절할 수 있다.
- [179] 또는, 상기 폴리아미드 전구체 조성물은 20 중량% 이하의 고형분 농도에서 3,000cP 이상의 점도를 갖도록 조절하는 것일 수 있으며, 상기 폴리아미드 전구체 조성물의 점도는 10,000cP 이하, 바람직하게는 9,000cP 이하, 보다 바람직하게는 8,000cP 이하의 점도를 갖도록 조절하는 것이 바람직하다. 폴리아미드 전구체 조성물의 점도가 10,000cP를 초과할 경우 폴리아미드 필름 가공시 탈포의 효율성이 저하됨으로써, 공정상의 효율뿐만 아니라, 제조된 필름은 기포 발생으로 표면조도가 좋지 않아 전기적, 광학적, 기계적 특성이 저하될 수 있다.

- [180] 이어서 상기 중합반응의 결과로 수득된 폴리이미드 전구체를 화학적 또는 열적 이미드화 방법을 이용해 이미드화 시킴으로써 투명 폴리이미드 필름을 제조할 수 있다.
- [181] 일 실시예에 따르면, 폴리이미드 전구체 조성물을 캐리어 기판 상에 도포하는 단계; 및
- [182] 상기 폴리이미드 전구체 조성물을 가열 및 경화하는 단계를 포함하는 방법으로 폴리이미드 필름을 제조할 수 있다.
- [183] 이때, 상기 캐리어 기판으로는 유리, 금속기판 또는 플라스틱 기판 등이 특별한 제한 없이 사용될 수 있으며, 이 중에서도 폴리이미드 전구체에 대한 이미드화 및 경화공정 중 열 및 화학적 안정성이 우수하고, 별도의 이형제 처리 없이도, 경화 후 형성된 폴리이미드계 필름에 대해 손상 없이 용이하게 분리될 수 있는 유리 기판이 바람직할 수 있다.
- [184] 또, 상기 도포 공정은 통상의 도포 방법에 따라 실시될 수 있으며, 구체적으로는 스핀코팅법, 바코팅법, 롤코팅법, 에어-나이프법, 그라비아법, 리버스 롤법, 키스 롤법, 닥터 블레이드법, 스프레이법, 침지법 또는 솔질법 등이 이용될 수 있다. 이 중에서도 연속 공정이 가능하며, 폴리이미드의 이미드화율을 증가시킬 수 있는 캐스팅법에 의해 실시되는 것이 보다 바람직할 수 있다.
- [185] 또, 상기 폴리이미드 전구체 조성물은 최종 제조되는 폴리이미드 필름이 디스플레이 기판용으로 적합한 두께를 갖도록 하는 두께 범위로 기판 위에 도포될 수 있다.
- [186] 구체적으로는 10 내지 30 μm 의 두께가 되도록 하는 양으로 도포될 수 있다. 상기 폴리이미드 전구체 조성물 도포 후, 경화 공정에 앞서 폴리이미드 전구체 조성물 내에 존재하는 용매를 제거하기 위한 건조공정이 선택적으로 더 실시될 수 있다.
- [187] 상기 건조공정은 통상의 방법에 따라 실시될 수 있으며, 구체적으로 140°C 이하, 혹은 80°C 내지 140°C의 온도에서 실시될 수 있다. 건조 공정의 실시 온도가 80°C 미만이면 건조 공정이 길어지고, 140°C를 초과할 경우 이미드화가 급격히 진행되어 균일한 두께의 폴리이미드 필름 형성이 어렵다.
- [188] 이어서, 상기 기판에 도포된 폴리이미드 전구체 조성물은 IR오븐, 열풍오븐이나 핫 플레이트 위에서 열처리되며, 이때, 상기 열처리 온도는 300 내지 500°C, 바람직하게는 320 내지 480°C 온도범위일 수 있으며, 상기 온도범위 내에서 다단계 가열처리로 진행될 수도 있다. 상기 열처리 공정은 20분 내지 70분 동안 진행될 수 있으며, 바람직하게는 20분 내지 60분 정도의 시간 동안 진행될 수 있다.
- [189] 상기와 같이 제조된 폴리이미드 필름의 경화 직후 잔류응력은 40 MPa 이하일 수 있으며, 상기 폴리이미드 필름을 상기 폴리이미드 필름을 25°C 50% 습도 조건에서 3시간 방치한 후의 잔류응력 변화값이 5 MPa 이하일 수 있다.
- [190] 상기 폴리이미드 필름의 황색도는 15 이하일 수 있으며, 바람직하게는 13 이하일 수 있다. 또한, 상기 폴리이미드 필름의 헤이즈(Haze)는 2 이하일 수 있고,

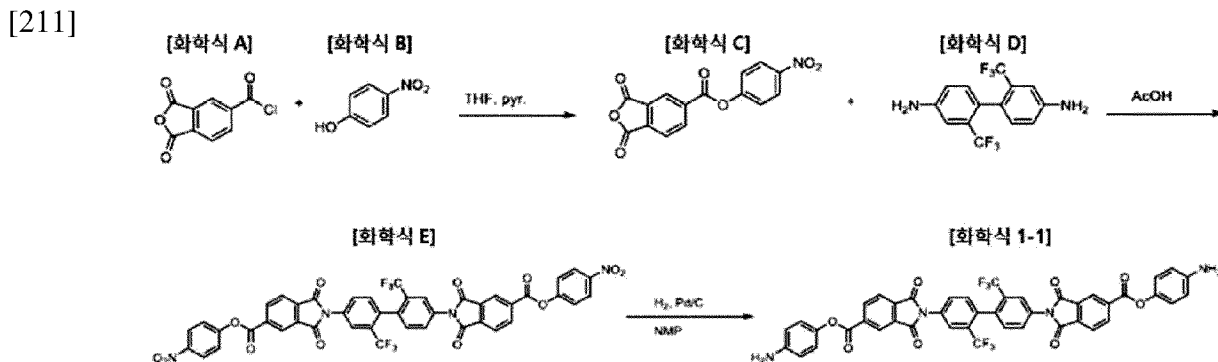
- 바람직하게는 1 이하일 수 있다.
- [191] 또한, 상기 폴리이미드 필름의 450 nm에서의 투과도는 75% 이상일 수 있으며, 550 nm에서의 투과도는 85% 이상 일 수 있고, 630 nm에서의 투과도는 90% 이상일 수 있다.
- [192] 상기 폴리이미드 필름은 내열성이 높을 수 있으며, 예를 들면, 질량감소가 1% 일어나는 열분해온도($T_d_{1\%}$)가 500°C 이상일 수 있다.
- [193] 상기와 같이 제조된 폴리이미드 필름은 모듈러스가 3 내지 6 GPa일 수 있다. 상기 모듈러스(탄성율)이 3 GPa 미만이면, 필름의 강성이 낮아 외부 충격에 쉽게 깨지기 쉽고, 상기 탄성율이 6 GPa를 초과하면, 커버레이 필름의 강성은 우수하지만 충분한 유연성을 확보할 수 없는 문제가 발생할 수 있다.
- [194] 또한, 상기 폴리이미드 필름의 연신율은 90% 이상이며, 바람직하게는 91% 이상이며, 인장강도가 130 MPa 이상, 바람직하게는 138 MPa 이상일 수 있다.
- [195] 또한, 본 발명에 따른 폴리이미드 필름은 온도변화에 따른 열안정성이 우수할 수 있으며, 예를 들면, 100°C 내지 350°C 온도범위에서 가열 및 냉각 공정을 $n+1$ 회 거친 후의 열팽창계수가 -10 내지 100 ppm/°C의 값을 가질 수 있으며, 바람직하게는 -7 내지 90 ppm/°C의 값, 보다 바람직하게는 80 ppm/°C 이하일 수 있다(이때, n 은 0 이상의 정수).
- [196] 또한, 본 발명에 따른 폴리이미드 필름은 두께방향 위상차(R_m)가 -150nm 내지 +150nm의 값, 바람직하게는 -130nm 내지 +130nm를 가짐으로써 광학적 등방성을 나타낼 수 있어 시감성이 향상될 수 있다.
- [197] 일 실시예에 따르면, 상기 폴리이미드 필름은 캐리어 기판과의 접착력이 5 gf/in 이상일 수 있으며, 바람직하게는 10 gf/in 이상일 수 있다.
- [198] 또한, 본 발명은,
- [199] 상기 폴리이미드 전구체 조성물을 캐리어 기판상에 도포하는 단계;
- [200] 상기 폴리이미드 전구체 조성물을 가열하여 폴리아믹산을 이미드화함으로써 폴리이미드 필름을 형성하는 단계;
- [201] 상기 폴리이미드 필름 상에 소자를 형성하는 단계; 및
- [202] 상기 소자가 형성된 폴리이미드 필름을 상기 캐리어 기판으로부터 박리하는 단계를 포함하는 플렉서블 디바이스의 제조공정을 제공한다.
- [203] 특히, 상기 플렉서블 디바이스의 제조공정은 LTPS(low temperature polysilicon) 공정, ITO 공정 또는 Oxide 공정을 포함할 수 있다.
- [204] 예를 들면, 폴리이미드 필름상에 SiO_2 를 포함하는 차단층을 형성하는 단계;
- [205] 상기 차단층 상에 a-Si(amorphous silicon) 박막을 증착하는 단계;
- [206] 상기 증착된 a-Si 박막을 450±50°C의 온도에서 열처리하는 탈수소 어닐링 단계; 및
- [207] 상기 a-Si 박막을 엑시머 레이저 등으로 결정화시키는 단계를 포함하는 LTPS 박막제조공정 이후, 레이저 박리 등으로 캐리어 기판과 폴리이미드 필름을 박리함으로써, LTPS층을 포함하는 플렉서블 디바이스를 얻을 수 있다.

- [208] 산화물 박막 공정은 실리콘을 이용한 공정에 비해 낮은 온도에서 열처리될 수 있으며, 예를 들면, ITO TFT공정의 열처리 온도는 $240^{\circ}\text{C}\pm 50^{\circ}\text{C}$ 일 수 있고, Oxide TFT공정의 열처리 온도는 $350^{\circ}\text{C}\pm 50^{\circ}\text{C}$ 일 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [209] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

- [210] <제조예 1> 화학식 1-1 화합물의 제조



- [212] 질소 분위기에서 상기 화학식 A의 화합물(35.0g, 166.7 mmol)을 THF(270 mL)에 녹인 후 피리딘(pyr) (26.4g, 333.4 mmol)을 투입한 후 0°C 로 냉각하였다. 상기 용액에 상기 화학식 B의 화합물(11.6g, 83.4 mmol)을 4등분 하여 10분 간격으로 투입하였다. 3시간 후에 헥산(270 mL)을 첨가하여 고체를 생성하였다. 여과 후 얻어진 고체를 헥산/에틸아세테이트(10/7)로 세척하여 상기 화학식 C의 화합물(23.8g, 수율 91.3%)을 제조하였다.

- [213] $\text{MS}[\text{M}+\text{H}]^+=314$

- [214]

- [215] 화학식 C의 화합물(20g, 63.9 mmol)과 화학식 D의 화합물(10.2g, 32.0mmol)을 빙초산(200mL)에 분산시키고 100°C 까지 승온하였다. 4시간 후에 상온으로 온도를 낮춘 후 에탄올을 첨가하여 고체를 얻었다. 여과 후 얻은 고체를 물과 에탄올로 세척하여 화학식 E의 화합물(25.9g, 수율 88.8%)을 제조하였다.

- [216] $\text{MS}[\text{M}+\text{H}]^+=911$

- [217]

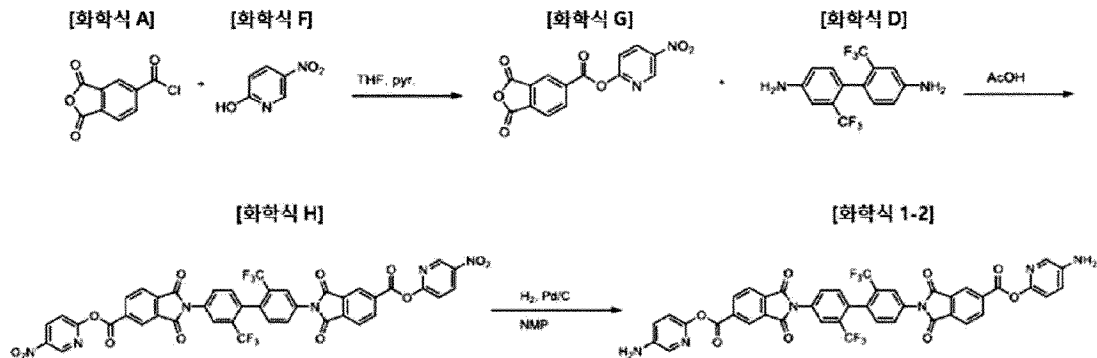
- [218] 화학식 E(20g, 22.0 mmol)의 화합물을 N-메틸피롤리돈(NMP) (180mL)에 분산시킨 후 팔라듐/차콜(Pd/C) (0.60g)을 투입 후 수소 분위기에서 16시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후에 여과하여 얻어진 여액에 물(180mL)을 가하여 고체를 생성하였다. 여과 후 수득한 고체를 NMP와 에틸아세테이트로 재결정하여 화학식 1-1의 화합물(14.8g, 수율 79.9%)을 제조하였다.

- [219] $\text{MS}[\text{M}+\text{H}]^+=851$

[220]

[221] <제조예 2> 화학식 1-2 화합물의 제조

[222]



[223] 상기 제조예 1에 있어서, 화학식 B 대신에 화학식 F의 화합물을 사용한 것을 제외하고 상기 화학식 C의 화합물을 제조하는 방법과 동일한 방법으로 화학식 G의 화합물을 제조하였다.

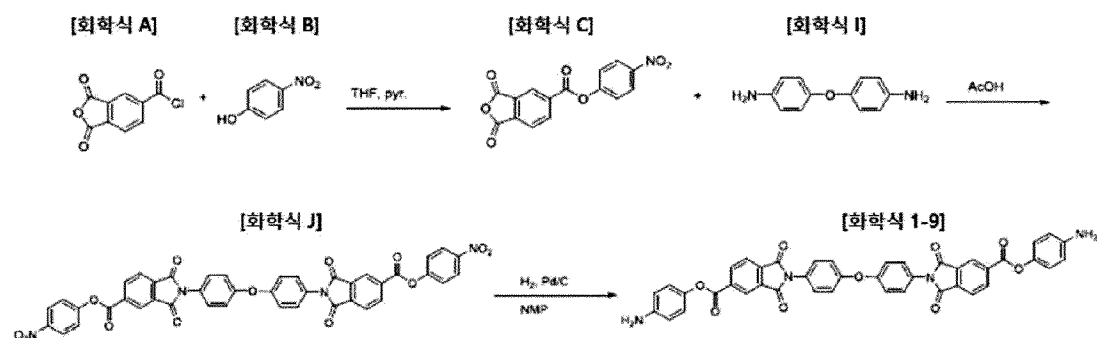
[224] 화학식 C 대신에 화학식 G의 화합물을 사용하는 것을 제외하고 화학식 E의 화합물을 제조하는 방법과 동일한 방법으로 상기 화학식 H의 화합물을 제조하였다. 마지막으로 상기 화학식 E 대신에 화학식 H의 화합물을 사용하는 것을 제외하고 상기 화학식 1-1의 화합물을 제조하는 방법과 동일한 방법으로 상기 화학식 1-2의 화합물을 제조하였다.

[225] MS[M+H]⁺=853

[226]

[227] <제조예 3> 화학식 1-9 화합물의 제조

[228]



[229] 상기 제조예 1에 있어서, 화학식 D 대신에 화학식 I의 화합물을 사용한 것을 제외하고 화학식 E의 화합물을 제조하는 방법과 동일한 방법으로 화학식 J의 화합물을 제조하였다.

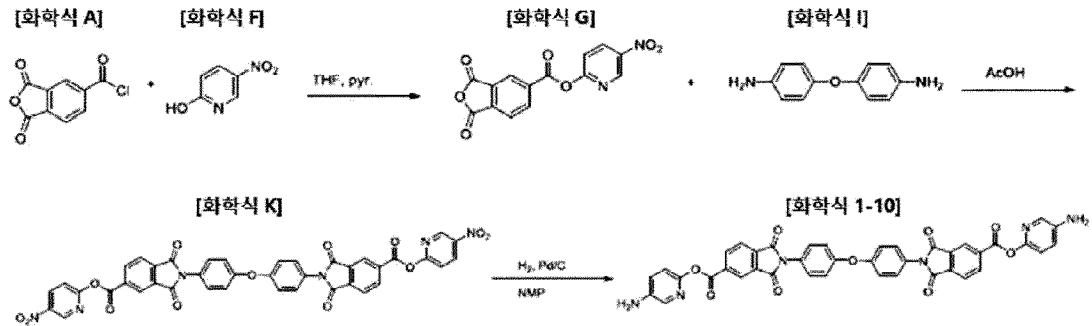
[230] 화학식 E 대신에 화학식 J의 화합물을 사용하는 것을 제외하고 화학식 1-1의 화합물을 제조하는 방법과 동일한 방법으로 화학식 1-9의 화합물을 제조하였다.

[231] MS[M+H]⁺=731

[232]

[233] <제조예 4> 화학식 1-10 화합물의 제조

[234]



[235] 상기 제조예 1에 있어서, 화학식 B 대신에 화학식 F의 화합물을 사용한 것을 제외하고 화학식 C의 화합물을 제조하는 방법과 동일한 방법으로 화학식 G의 화합물을 제조하였다.

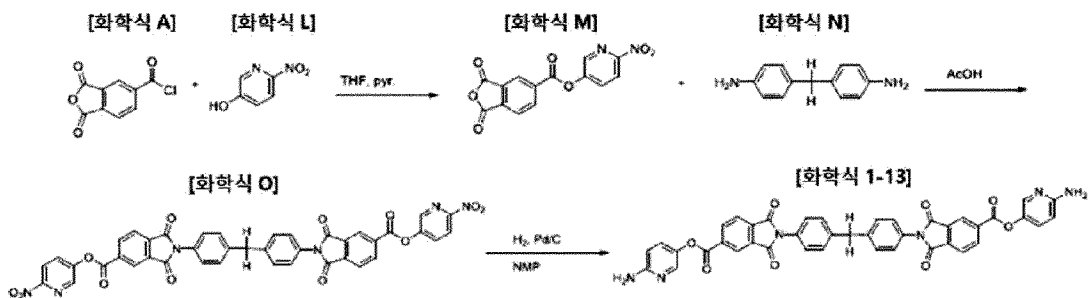
[236] 화학식 C 대신에 화학식 G의 화합물, 화학식 D 대신에 화학식 I의 화합물을 사용하는 것을 제외하고 화학식 E의 화합물을 제조하는 방법과 동일한 방법으로 화학식 K의 화합물을 제조하였다. 마지막으로 화학식 E 대신에 화학식 K의 화합물을 사용하는 것을 제외하고 화학식 1-1의 화합물을 제조하는 방법과 동일한 방법으로 화학식 1-10의 화합물을 제조하였다.

[237] MS[M+H]⁺=733

[238]

[239] <제조예 5> 화학식 1-13 화합물의 제조

[240]



[241] 상기 제조예 1에 있어서, 화학식 B 대신에 화학식 L의 화합물을 사용한 것을 제외하고 화학식 C의 화합물을 제조하는 방법과 동일한 방법으로 화학식 M의 화합물을 제조하였다.

[242] 화학식 C 대신에 화학식 M의 화합물, 화학식 D 대신에 화학식 N의 화합물을 사용하는 것을 제외하고 화학식 E의 화합물을 제조하는 방법과 동일한 방법으로 화학식 O의 화합물을 제조하였다.

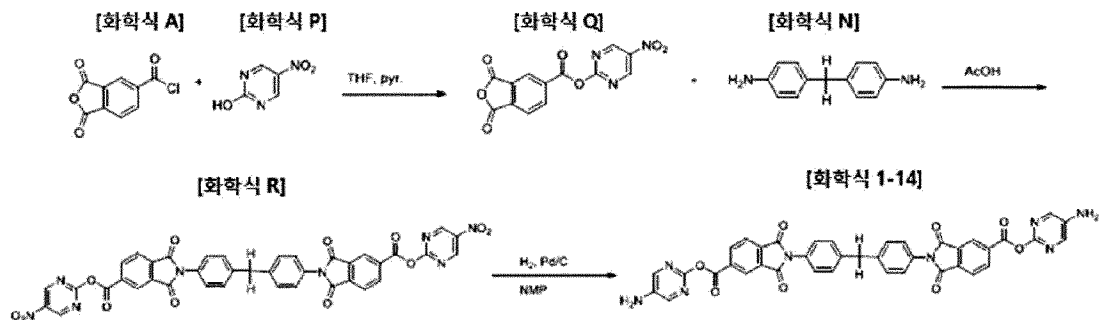
[243] 마지막으로 화학식 E 대신에 화학식 O의 화합물을 사용하는 것을 제외하고 화학식 1-1의 화합물을 제조하는 방법과 동일한 방법으로 화학식 1-13의 화합물을 제조하였다.

[244] MS[M+H]⁺=731

[245]

[246] <제조예 6> 화학식 1-14 화합물의 제조

[247]



[248] 상기 제조예 1에 있어서, 화학식 B 대신에 화학식 P의 화합물을 사용한 것을 제외하고 화학식 C의 화합물을 제조하는 방법과 동일한 방법으로 화학식 Q의 화합물을 제조하였다.

[249] 화학식 C 대신에 화학식 Q의 화합물, 화학식 D 대신에 화학식 N의 화합물을 사용하는 것을 제외하고 화학식 E의 화합물을 제조하는 방법과 동일한 방법으로 화학식 R의 화합물을 제조하였다.

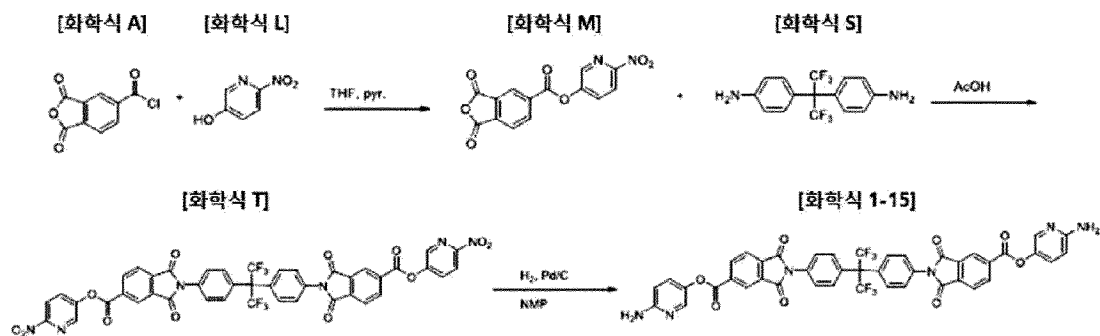
[250] 마지막으로 화학식 E 대신에 화학식 R의 화합물을 사용하는 것을 제외하고 화학식 1-1의 화합물을 제조하는 방법과 동일한 방법으로 화학식 1-14의 화합물을 제조하였다.

[251] $MS[M+H]^+ = 733$

[252]

[253] <제조예 7> 화학식 1-15 화합물의 제조

[254]



[255] 상기 제조예 1에 있어서, 화학식 B 대신에 화학식 L의 화합물을 사용한 것을 제외하고 화학식 C의 화합물을 제조하는 방법과 동일한 방법으로 화학식 M의 화합물을 제조하였다.

[256] 화학식 C 대신에 화학식 M의 화합물, 화학식 D 대신에 화학식 S의 화합물을 사용하는 것을 제외하고 화학식 E의 화합물을 제조하는 방법과 동일한 방법으로 화학식 T의 화합물을 제조하였다.

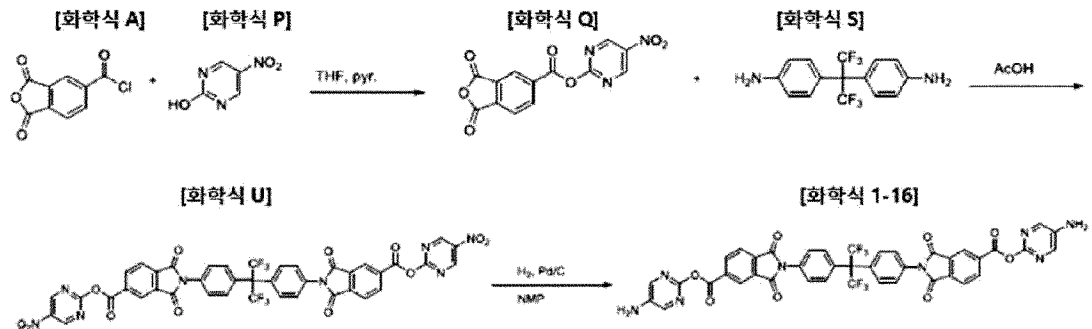
[257] 마지막으로 화학식 E 대신에 화학식 T의 화합물을 사용하는 것을 제외하고 화학식 1-1의 화합물을 제조하는 방법과 동일한 방법으로 화학식 1-15의 화합물을 제조하였다.

[258] MS[M+H]⁺=867

[259]

[260] <제조예 8> 화학식 1-16 화합물의 제조

[261]



[262] 상기 제조예 1에 있어서, 화학식 B 대신에 화학식 P의 화합물을 사용한 것을 제외하고 화학식 C의 화합물을 제조하는 방법과 동일한 방법으로 화학식 Q의 화합물을 제조하였다.

[263] 화학식 C 대신에 화학식 Q의 화합물을, 화학식 D 대신에 화학식 S의 화합물을 사용하는 것을 제외하고 화학식 E의 화합물을 제조하는 방법과 동일한 방법으로 화학식 U의 화합물을 제조하였다.

[264] 마지막으로 화학식 E 대신에 화학식 U의 화합물을 사용하는 것을 제외하고 화학식 1-1의 화합물을 제조하는 방법과 동일한 방법으로 화학식 1-16의 화합물을 제조하였다.

[265] MS[M+H]⁺=869

[266]

[267] <비교예 1> 6-FDA/TFMB

[268] 질소 기류가 흐르는 반응기 내에 DEAc(Diethylacetamide) 130g을 채운 후, 반응기의 온도를 25°C로 유지한 상태에서 TFMB(2,2'-Bis(trifluoromethyl)benzidine) 0.0500 mol을 같은 온도에서 첨가하여 용해시켰다. TFMB 디아민이 첨가된 용액에 6-FDA(4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride) 0.0500mol을 DEAc 40g과 함께 첨가한 후 48시간 동안 반응시켜 폴리이미드 전구체 용액을 제조하였다.

[269]

[270] <실시예 1> 6-FDA/화학식 1-1의 디아민

[271] 질소 기류가 흐르는 반응기 내에 DEAc(Diethylacetamide) 200g을 채운 후, 반응기의 온도를 25°C로 유지한 상태에서 제조예 1에서 제조된 화학식 1-1의 디아민 0.0413 mol을 같은 온도에서 첨가하여 용해시켰다. 화학식 1-1의 디아민이 첨가된 용액에 6-FDA(4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride) 0.0413mol을 DEAc 60g과 함께 첨가한 후 48시간 동안 반응시켜 폴리이미드 전구체 용액을 제조하였다.

[272]

[273] <실시예 2> 6-FDA/화학식 1-2

[274] 질소 기류가 흐르는 반응기 내에 DEAc(Diethylacetamide) 200g을 채운 후, 반응기의 온도를 25°C로 유지한 상태에서 제조예 2에서 제조된 화학식 1-2의 디아민 0.0413 mol을 같은 온도에서 첨가하여 용해시켰다. 화학식 1-2 디아민이 첨가된 용액에 6-FDA(4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride) 0.0413mol을 DEAc 60g과 함께 첨가한 후 48시간 동안 반응시켜 폴리이미드 전구체 용액을 제조하였다.

[275]

[276] <실시예 3> 6-FDA/화학식 1-9

[277] 질소 기류가 흐르는 반응기 내에 DEAc(Diethylacetamide) 180g을 채운 후, 반응기의 온도를 25°C로 유지한 상태에서 제조예 3에서 제조된 화학식 1-9의 디아민 0.0413 mol을 같은 온도에서 첨가하여 용해시켰다. 화학식 1-9 디아민이 첨가된 용액에 6-FDA(4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride) 0.0413mol을 DEAc 60g과 함께 첨가한 후 48시간 동안 반응시켜 폴리이미드 전구체 용액을 제조하였다.

[278]

[279] <실시예 4> 6-FDA/화학식 1-10

[280] 질소 기류가 흐르는 반응기 내에 DEAc(Diethylacetamide) 180g을 채운 후, 반응기의 온도를 25°C로 유지한 상태에서 제조예 4에서 제조된 화학식 1-10의 디아민 0.0413 mol을 같은 온도에서 첨가하여 용해시켰다. 화학식 1-10 디아민이 첨가된 용액에 6-FDA(4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride) 0.0413mol을 DEAc 60g과 함께 첨가한 후 48시간 동안 반응시켜 폴리이미드 전구체 용액을 제조하였다.

[281]

[282] <실험예 1>

[283] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1에서 제조된 폴리이미드 전구체 용액의 점도 및 폴리아믹산의 분자량을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[284]

[285] <점도의 측정>

[286] 점도는 Viscotek사 TDA302를 이용하여 측정하였다.

[287]

[288] <분자량의 측정>

[289] 분자량은 Viscotek사 GPCmax VE2001을 이용하여 측정하였다.

[290]

[291] <실험예 2>

[292] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1에서 제조된 각각의 폴리이미드 전구체 용액을 유리기판 상에 스핀 코팅하였다. 폴리이미드 전구체 용액이 도포된 유리 기판을

오븐에 넣고 5°C/min의 속도로 가열하였으며, 80°C에서 30분, 250°C에서 30분, 400°C에서 30~40분을 유지하여 경화 공정을 진행하여 폴리이미드 필름을 제조하였다. 각각의 필름에 대한 물성을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[293]

[294] <모듈러스(GPa), 인장강도(MPa), 연신율(%)>

[295] 길이 5mm X 50mm, 두께 10um의 필름을 인장시험기(주식회사 Instron제: Instron 3342)에서 속도 10mm/min으로 인장하여 모듈러스(GPa), 인장강도(MPa), 연신율(%)을 측정 하였다.

[296]

[297] [표1]

	비교예 1	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
사용된 디아민	TFMB	화학식1-1	화학식1-2	화학식1-9	화학식1-10
고형분 함량(wt%)	18.4	17.0	17.1	16.8	16.8
점도(cPs)	3500	3890	3910	3600	3440
분자량(Mw)	50,000	73,000	61,000	54,000	55,000
경화 조건	5°C/min, 80°C, 30분 250°C, 30분 400°C, 30분	5°C/min, 80°C, 30분 250°C, 30분 400°C, 40분	5°C/min, 80°C, 30분 250°C, 30분 400°C, 40분	5°C/min, 80°C, 30분 250°C, 30분 400°C, 40분	5°C/min, 80°C, 30분 250°C, 30분 400°C, 40분
필름 두께(μm)	9.7	9.9	10.8	10.1	9.9
모듈러스(Gpa)	2.2	5.0	4.8	4.1	4.2
인장강도(Mpa)	125	138	136	140	141
연신율(%)	88	95	90	94	91

[298] 상기 표 1의 결과로부터 알 수 있듯이, 본 발명에 따른 디아민을 포함하는 폴리이미드 전구체 용액은 20 중량% 이하의 고형분 농도에서 3000cps 이상의 점도를 가질 수 있으며, TFMB를 사용하는 비교예 1에 비해 높은 분자량을 갖는 폴리아믹산이 제조된 것을 알 수 있다. 또한, 이러한 높은 분자량을 갖는 폴리아믹산으로부터 제조된 폴리이미드 필름은 비교예 1의 폴리이미드 필름에 비해 기계적 강도가 향상되었음을 알 수 있다.

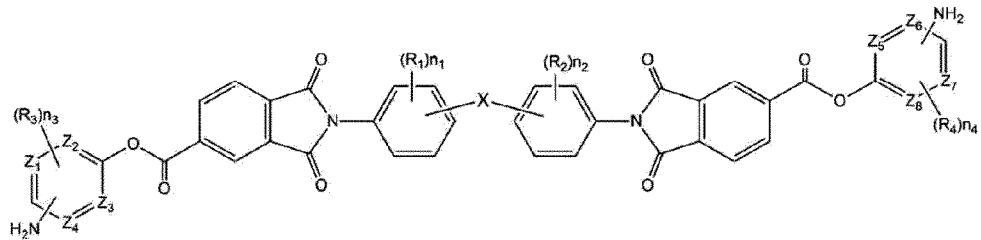
[299]

[300] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

[301]

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1의 구조를 갖는 디아민:
[화학식 1]



상기 화학식 1에 있어서,

Z_1 내지 Z_8 은 각각 독립적으로 탄소원자 또는 질소원자이되, Z_1 내지 Z_8 이 동시에 질소원자는 아니며, R_1, R_2, R_3, R_4 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알케닐기, 및 탄소수 6 내지 18의 아릴기 중에서 선택되는 것이고, n_1, n_2, n_3, n_4 는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고, X는 단일결합, O, S, S-S, C(=O), -C(=O)O-, CH(OH), S(=O)₂, Si(CH₃)₂, CR'R'', C(=O)NH 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 관능기이며, 상기 R' 및 R''는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 및 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[청구항 2] 제1항에 있어서,

Z_1 내지 Z_4 중 하나 이상은 반드시 탄소원자이고, Z_5 내지 Z_8 중 하나 이상은 반드시 탄소원자인 디아민.

[청구항 3] 제1항에 있어서,

n_1 및 n_2 는 각각 독립적으로 0이거나, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 알킬기 또는 탄소수 1 내지 5의 할로알킬기인 것인 디아민.

[청구항 4] 제1항에 있어서,

Z_1 내지 Z_4 가 모두 탄소원자인 것인 디아민.

[청구항 5] 제1항에 있어서,

Z_1 내지 Z_4 중 하나가 질소원자이거나 Z_5 내지 Z_8 중 하나가 질소원자인 디아민.

[청구항 6] 제1항에 있어서,

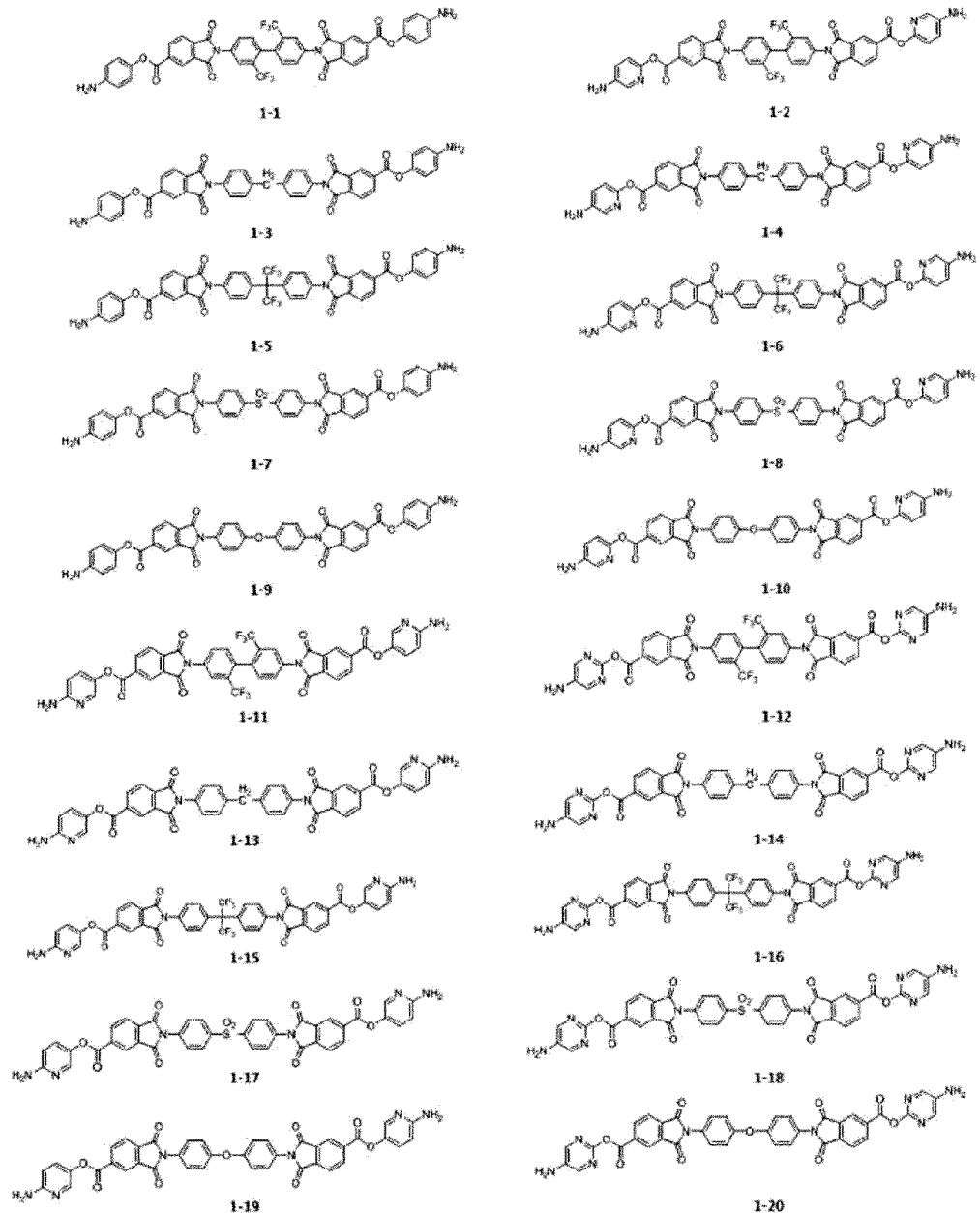
Z_1 내지 Z_4 중 하나가 질소원자이고, Z_5 내지 Z_8 중 하나가 질소원자인 디아민.

[청구항 7] 제1항에 있어서,

X가 단일결합, -O-, -CH₂-, -C(CF₃)-, -C(CH₃)₂- 또는 -SO₂- 인 디아민.

[청구항 8] 제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 디아민이 하기 화학식 1-1 내지 1-20의 화합물 중에서 선택되는 것인 디아민:



[청구항 9] 1종 이상의 디아민 및 1종 이상의 산이무수물을 포함하는 중합성분을 중합시켜 얻어지는 폴리이미드 전구체로서,
상기 디아민이 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 디아민을 포함하는 것인 폴리이미드 전구체.

[청구항 10] 제9항에 따른 폴리이미드 전구체를 이용하여 제조된 폴리이미드 필름.

[청구항 11] 제9항에 따른 상기 폴리이미드 전구체를 포함하는 폴리이미드 전구체 조성물을 캐리어 기판 상에 도포하는 단계; 및
상기 폴리이미드 전구체 조성물을 가열 및 경화하는 단계를 포함하는

방법으로 제조된 폴리이미드 필름.

[청구항 12] 제10항에 따른 폴리이미드 필름을 기판으로 포함하는 플렉서블 디바이스.

[청구항 13] 제9항의 폴리이미드 전구체를 포함하는 폴리이미드 전구체 조성물을 캐리어 기판 상에 도포하는 단계;

상기 폴리이미드 전구체 조성물을 가열하여 폴리아믹산을

이미드화함으로써 폴리이미드 필름을 형성하는 단계;

상기 폴리이미드 필름 상에 소자를 형성하는 단계; 및

상기 소자가 형성된 폴리이미드 필름을 상기 캐리어 기판으로부터 박리하는 단계를 포함하는 플렉서블 디바이스의 제조공정.

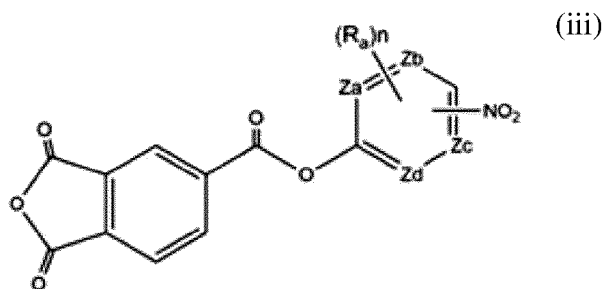
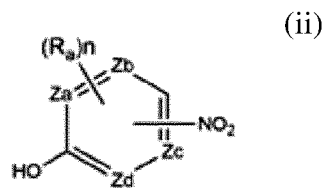
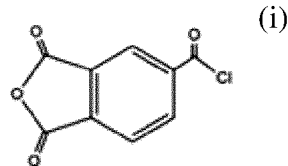
[청구항 14] 제13항에 있어서,

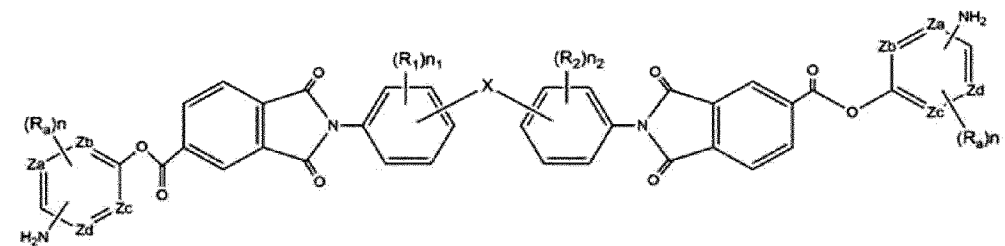
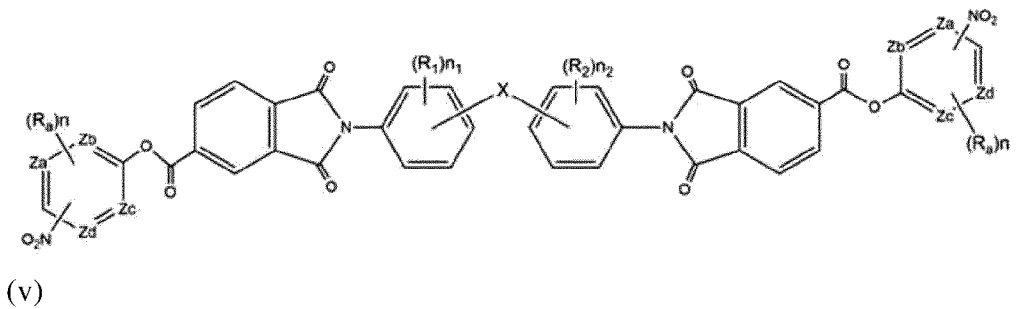
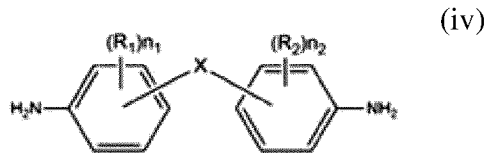
상기 제조공정이 LTPS(저온 폴리실리콘) 공정, ITO 공정 또는 Oxide 공정을 포함하는 것인 플렉서블 디바이스의 제조공정.

[청구항 15] 하기 화학식 i와 화학식 ii의 화합물을 반응시켜 화학식 iii의 화합물을 얻는 단계;

상기 화학식 iii의 화합물과 화학식 iv의 화합물을 반응시켜 화학식 v의 화합물을 얻는 단계; 및

상기 화학식 v의 화합물을 환원시켜 화학식 1의 구조를 갖는 디아민을 제조하는 방법:





상기 화학식에 있어서,

Z_a 내지 Z_d 는 각각 독립적으로 탄소원자 또는 질소원자이되, Z_a 내지 Z_d 가 동시에 질소원자는 아니며, R_1 , R_2 , R_a 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알케닐기, 및 탄소수 6 내지 18의 아릴기 중에서 선택되는 것이고, n_1 , n_2 및 n 은 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고, X 는 단일결합, O, S, S-S, C(=O), -C(=O)O-, CH(OH), S(=O)₂, Si(CH₃)₂, CR'R'', C(=O)NH 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 관능기이며, 상기 R' 및 R''는 각각 독립적으로 수소원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 및 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/017841

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 209/48(2006.01)i, C07D 401/14(2006.01)i, C07D 403/14(2006.01)i, C08G 73/10(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D 209/48; B29D 11/00; B32B 15/08; C08G 59/54; C08G 59/68; C08G 73/10; C08G 73/12; C08J 5/24; C08L 83/10; H01G 4/002; C07D 401/14; C07D 403/14; C08J 5/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal), STN (Registry, Caplus), Google & Keywords: polyimide, diamine, dianhydride, film, flexible device

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	HAN, S. S. et al. Synthesis and characterization of new polyimides containing ethynylene linkages. European polymer journal. 2007, vol. 43, no. 4, pages 1541-1548 See abstract; formula 1.	1-15
A	US 4668757 A (NICHOLS, G.) 26 May 1987 See abstract; column 10, lines 18-39.	1-15
A	CN 102432878 A (DONGHUA UNIVERSITY et al.) 02 May 2012 See claim 1; paragraph [0039].	1-15
A	US 5235005 A (SHIOBARA, T. et al.) 10 August 1993 See claims 1, 2.	1-15
A	JP 08-283436 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND. CO., LTD.) 29 October 1996 See claims 1-5.	1-15
A	KR 10-2016-0023531 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 03 March 2016 See the entire document.	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

08 APRIL 2020 (08.04.2020)

Date of mailing of the international search report

08 APRIL 2020 (08.04.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/017841

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 4668757 A	26/05/1987	None	
CN 102432878 A	02/05/2012	CN 102432878 B	11/12/2013
US 5235005 A	10/08/1993	JP 02-117958 A	02/05/1990
JP 08-283436 A	29/10/1996	None	
KR 10-2016-0023531 A	03/03/2016	CN 104395375 A	04/03/2015
		CN 104395375 B	05/04/2017
		EP 2865702 A1	29/04/2015
		EP 2865702 A4	27/01/2016
		EP 2865702 B1	14/12/2016
		JP 5660249 B1	12/12/2014
		PH 12014502700 A1	02/02/2015
		PH 12014502700 B1	02/02/2015
		SG 11201408126 A	30/03/2015
		TW 201500407 A	01/01/2015
		TW 1599596 B	21/09/2017
		US 2016-0002407 A1	07/01/2016
		US 9493614 B2	15/11/2016
		WO 2014-207963 A1	31/12/2014
		WO 2014-207963 A1	23/02/2017

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C07D 209/48(2006.01)i, C07D 401/14(2006.01)i, C07D 403/14(2006.01)i, C08G 73/10(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C07D 209/48; B29D 11/00; B32B 15/08; C08G 59/54; C08G 59/68; C08G 73/10; C08G 73/12; C08J 5/24; C08L 83/10; H01G 4/002; C07D 401/14; C07D 403/14; C08J 5/18

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry, Caplus), 구글 & 키워드: 폴리이미드(polyimide), 디아민(diamine), 산이무수물(dianhydride), 필름(film), 플렉서블 디바이스(flexible device)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	HAN, S. S. 등, "Synthesis and characterization of new polyimides containing ethynylene linkages", European polymer journal, 2007, 43권, 4호, 페이지 1541-1548 초록; 도식 1	1-15
A	US 4668757 A (NICHOLS, G.) 1987.05.26 요약; 컬럼 10, 라인 18-39	1-15
A	CN 102432878 A (DONGHUA UNIVERSITY 등) 2012.05.02 청구항 1; 단락 [0039]	1-15
A	US 5235005 A (SHIOBARA, T. 등) 1993.08.10 청구항 1, 2	1-15
A	JP 08-283436 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND. CO., LTD.) 1996.10.29 청구항 1-5	1-15
A	KR 10-2016-0023531 A (도레이 카부시카가이샤) 2016.03.03 전체 문헌	1-15

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 "X"에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2020년 04월 08일 (08.04.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 04월 08일 (08.04.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



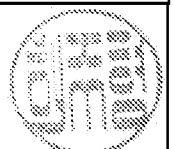
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

허주형

전화번호 +82-42-481-8150



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 4668757 A	1987/05/26	없음	
CN 102432878 A	2012/05/02	CN 102432878 B	2013/12/11
US 5235005 A	1993/08/10	JP 02-117958 A	1990/05/02
JP 08-283436 A	1996/10/29	없음	
KR 10-2016-0023531 A	2016/03/03	CN 104395375 A	2015/03/04
		CN 104395375 B	2017/04/05
		EP 2865702 A1	2015/04/29
		EP 2865702 A4	2016/01/27
		EP 2865702 B1	2016/12/14
		JP 5660249 B1	2014/12/12
		PH 12014502700 A1	2015/02/02
		PH 12014502700 B1	2015/02/02
		SG 11201408126 A	2015/03/30
		TW 201500407 A	2015/01/01
		TW I599596 B	2017/09/21
		US 2016-0002407 A1	2016/01/07
		US 9493614 B2	2016/11/15
		WO 2014-207963 A1	2014/12/31
		WO 2014-207963 A1	2017/02/23