

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-503701

(P2012-503701A)

(43) 公表日 平成24年2月9日(2012.2.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8J 5/18 (2006.01)	CO8J 5/18 C F G	4 F 0 7 1
CO8G 73/10 (2006.01)	CO8G 73/10	4 J 0 4 3

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2011-528937 (P2011-528937) (86) (22) 出願日 平成21年9月25日 (2009.9.25) (85) 翻訳文提出日 平成23年5月23日 (2011.5.23) (86) 国際出願番号 PCT/KR2009/005475 (87) 国際公開番号 W02010/036049 (87) 国際公開日 平成22年4月1日 (2010.4.1) (31) 優先権主張番号 10-2008-0094564 (32) 優先日 平成20年9月26日 (2008.9.26) (33) 優先権主張国 韓国 (KR) (31) 優先権主張番号 10-2008-0094565 (32) 優先日 平成20年9月26日 (2008.9.26) (33) 優先権主張国 韓国 (KR) (31) 優先権主張番号 10-2009-0089713 (32) 優先日 平成21年9月22日 (2009.9.22) (33) 優先権主張国 韓国 (KR)	(71) 出願人 597114649 コーロン インダストリーズ インク 大韓民国 キュンギード クワチュオン市 ビュルヤンードン 1-23 コーロン タワー (74) 代理人 100121382 弁理士 山下 託嗣 (74) 代理人 100161610 弁理士 藤野 香子 (72) 発明者 チョ, ハン ムン 大韓民国, キョンギード 440-200 , スウォン-シ, ジャンガン-グ, ジョウ オンードン, ハンイル タウン アパート メント, 118-ドン 503-ホ
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリイミドフィルム

(57) 【要約】

本発明は、透明性が優秀でありながらも耐熱性がすぐれて熱応力による寸法変化が少なく透明導電性フィルム、T F T基板、フレキシブル印刷回路基板などに有用なポリイミドフィルムを提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ジアミンと酸二無水物を反応させて得られるポリアミド酸をイミド化して得られるポリイミドフィルムで、

損失弾性率を保存弾性率に分けた値である $\tan \delta$ 曲線で、ピークの最頂点が 280 乃至 380 範囲内にあり、フィルム厚さ 50 ~ 100 μm を基準に UV 分光光度計で測定された 400 乃至 740 nm での平均透過度が 85 % 以上であるポリイミドフィルム。

【請求項 2】

ピークの最頂点が 320 乃至 360 範囲内にある請求項 1 に記載のポリイミドフィルム。

10

【請求項 3】

$\tan \delta$ 曲線で 200 乃至 300 範囲内に第 2 の頂点が存在する請求項 1 または 2 に記載のポリイミドフィルム。

【請求項 4】

フィルム厚さ 50 ~ 100 μm を基準に UV 分光光度計で色座標を測定した時 L 値が 90 以上であり、a 値が 5 以下であり、b 値が 5 以下である請求項 1 に記載のポリイミドフィルム。

【請求項 5】

フィルム厚さ 50 ~ 100 μm を基準に熱機械分析法によって 50 乃至 250 範囲で測定した平均線膨脹係数 (CTE) が 70 ppm/ 以下である請求項 1 に記載のポリイミドフィルム。

20

【請求項 6】

酸二無水物は 2、2-ビス(3、4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン酸無水物を含むものである請求項 1 に記載のポリイミドフィルム。

【請求項 7】

2、2-ビス(3、4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン酸無水物を酸無水物のうちで 30 モル % 乃至 100 モル % で含む請求項 6 に記載のポリイミドフィルム。

【請求項 8】

酸二無水物はピロメリット酸無水物、ピフェニルテトラカルボン酸二無水物及びオキシジフタル酸無水物のうちで選択される少なくとも 1 種以上の化合物をさらに含むものである請求項 6 に記載のポリイミドフィルム。

30

【請求項 9】

ジアミンは 2、2'-ビス(トリフルオロメチル)-4、4'-ジアミノビフェニルを含むものである請求項 1 に記載のポリイミドフィルム。

【請求項 10】

2、2'-ビス(トリフルオロメチル)-4、4'-ジアミノビフェニルをジアミンのうちで 20 モル % 乃至 100 モル % で含む請求項 9 に記載のポリイミドフィルム。

【請求項 11】

2、2-ビス(3、4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン酸無水物を酸無水物のうちで先に投入して得られるポリアミド酸をイミド化して得られるものである請求項 6 に記載のポリイミドフィルム。

40

【請求項 12】

2、2-ビス(3、4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン酸無水物を酸無水物のうちで最後に投入して得られるポリアミド酸をイミド化して得られるものである請求項 6 に記載のポリイミドフィルム。

【請求項 13】

反応は 3 乃至 24 時間の間に遂行される請求項 1 に記載のポリイミドフィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【 0 0 0 1 】

本発明は、無色透明で熱応力による寸法変化を抑制したポリイミドフィルムに関するものである。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

ポリイミド樹脂は、不溶、不融の超高耐熱性樹脂であり、耐熱酸化性、耐熱特性、耐放射線性、耐低温性、耐薬品性などが優秀な特性を有しており、自動車材料、航空素材、宇宙船の素材などの耐熱先端素材及び絶縁コーティング剤、絶縁膜、半導体、TFT-LCDの電極保護膜など電子材料など広範囲な分野に使用されて、最近には光繊維や液晶配向膜のような表示材料及びフィルム内に導電性フィラーを含むか、または表面にコーティングして透明電極フィルムなどにも利用されている。

10

【 0 0 0 3 】

しかし、一般的なポリイミド樹脂は高い芳香族環密度によって茶色または黄色に着色され、可視光線領域での透過度が低く、黄色い系列の色を示して光透過率が低いので、透明性が要求される分野に使用するのに困難な点があった。

これにポリイミドフィルムの色相及び透過度改善を目的とする多様な努力がなされているが、フィルムの色相及び透過度の改善がなされることに比例して耐熱性が低下される様相を見せる。

【 0 0 0 4 】

また、ポリイミドフィルムが適用される多様な電気、電子材料用途では機能の多様化に伴って高い耐熱性を有する透明フィルムの提供も要望している。

20

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 5 】

本発明は、透明性を満足しながら耐熱性が優秀なポリイミドフィルムを提供しようとする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 6 】

本発明の一具現例ではジアミンと酸二無水物を反応させて得られるポリアミド酸をイミド化して得られるポリイミドフィルムで、損失弾性率を保存弾性率で分けた値である $\tan \delta$ 曲線で、ピークの最頂点が 280 乃至 380 範囲内にあり、フィルム厚さ 50 ~ 100 μm を基準に UV 分光光度計で測定された 400 乃至 740 nm での平均透過度が 85 % 以上であるポリイミドフィルムを提供する。

30

【 0 0 0 7 】

本発明の一具現例によるポリイミドフィルムは、ピークの最頂点が 320 乃至 360 範囲内にいるものであることができる。

本発明の一具現例によるポリイミドフィルムは、 $\tan \delta$ 曲線で 200 乃至 300 範囲内に第 2 の頂点が存在するものであってもよい。

また、本発明の一具現例によるポリイミドフィルムは、フィルム厚さ 50 ~ 100 μm を基準に UV 分光光度計で色座標を測定した時に L 値が 90 以上であり、a 値が 5 以下であり、b 値が 5 以下であってよい。

40

【 0 0 0 8 】

本発明の一具現例によるポリイミドフィルムは、フィルム厚さ 50 ~ 100 μm を基準に熱機械分析法によって 50 乃至 250 範囲で測定した平均線膨脹係数 (CTE) が 70 ppm/ 以下であってよい。

本発明の一具現例によるポリイミドフィルムにおいて、酸二無水物は 2、2-ビス(3、4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン酸無水物を含むものであってもよい。

【 0 0 0 9 】

この時、望ましくは、2、2-ビス(3、4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン酸無水物を酸無水物のうちで 30 モル % 乃至 100 モル % で含むことができる。

50

本発明の一具現例によるポリイミドフィルムにおいて、酸二無水物はピロメリット酸無水物、ピフェニルテトラカルボン酸二無水物及びオキシジフタル酸無水物のうちで選択される少なくとも１種以上の化合物をさらに含むものであってもよい。

【００１０】

本発明の望ましい一具現例によるポリイミドフィルムにおいて、ジアミンは２、２'-ビス(トリフルオロメチル)-４、４'-ジアミノピフェニルを含むものであってもよい。

この時望ましくは、２、２'-ビス(トリフルオロメチル)-４、４'-ジアミノピフェニルをジアミンのうちで２０モル％乃至１００モル％で含むことができる。

本発明の一具現例によるポリイミドフィルムにおいて、２、２'-ビス(３、４-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン酸無水物を酸無水物のうちで先に投入して得られるポリアミド酸をイミド化して得られるものであってもよい。

10

【００１１】

また他の一例で、２、２'-ビス(３、４-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン酸無水物を酸無水物のうちで最後に投入して得られるポリアミド酸をイミド化して得られるものであってもよい。

本発明の望ましい一具現例によれば、反応は３乃至２４時間の間に遂行されることができる。

【発明の効果】

【００１２】

本発明の一具現例によるポリイミドフィルムは、透明性が優秀でありながらも耐熱性がすぐれて熱応力による寸法変化が少なく、透明導電性フィルム、ＴＦＴ基板、フレキシブル印刷回路基板などに有用であるものとして期待される。

20

【発明を実施するための形態】

【００１３】

以下、本発明をより詳しく説明すれば次の通りである。

本発明の一具現例によるポリイミドフィルムは、耐熱性を満足させる側面で損失弾性率を保存弾性率で分けた値である $\tan \delta$ ピークの最頂点(top)が２８０乃至３８０ 範囲内にいる。

$\tan \delta$ ピークで最頂点は、実質的にフィルムの寸法変化と係る温度範囲を大別することで、 $\tan \delta$ ピークの最頂点が前記温度範囲より低い区間に存在する場合、ポリイミドフィルムが適用される電気、電子材料分野で、熱的環境で寸法変化が発生することができる。一方、 $\tan \delta$ ピークの最頂点が前記温度範囲より高い区間に存在する場合、フィルムの高分子構造が非常に緻密になって、光学的性質が悪くなる問題があり得る。このような点で望ましい本発明のポリイミドフィルムは、 $\tan \delta$ ピークの最頂点が２８０乃至３８０、望ましくは３００乃至３６０、一番望ましくは３２０乃至３６０ 範囲内にあるものである。

30

【００１４】

また、本発明の一具現例によるポリイミドフィルムは、透明性を確保する側面でポリイミドフィルムはフィルム厚さ５０～１００ μm を基準にＵＶ分光光度計で測定された４００乃至７４０ nm での平均透過度が８５％以上であることが望ましい。仮に、フィルム厚さ５０～１００ μm を基準にＵＶ分光光度計で測定された４００乃至７４０ nm での平均透過度が８５％より小さければディスプレイ用途で使用するにおいて、適正な視覚効果を発揮することができない問題があり得る。

40

【００１５】

本発明の一具現例によるポリイミドフィルムは、透明性を確保しながら耐熱性を満足させる側面で損失弾性率を保存弾性率で分けた値である $\tan \delta$ 曲線で、最頂点を示す温度範囲以前の温度範囲で第２の頂点を示す。

$\tan \delta$ 曲線で最頂点は、実質的にフィルムの寸法変化と係る温度範囲を大別するものであり、一般的なポリイミドフィルムの場合 $\tan \delta$ 曲線での頂点は単一の温度区間で見える。

50

【0016】

しかし、本発明の一具現例によるポリイミドフィルムは、 $\tan \delta$ 曲線でピークの最頂点を示す温度区間以前の温度区間で第2の頂点を見せるものであるところ、このような現象は高分子の測鎖上に存在する官能基の流動性(mobility)によって誘発されるものであり、高分子の測鎖上に官能基の流動性を誘発するためには、測鎖上の官能基がバルキーした自由体積(bulky free volume)を形成しなければならないし、この場合光学的透過度が高くなって透明性を向上させることができる。これでフィルムは、透明性を確保することができるようになる。

【0017】

しかし、 $\tan \delta$ 曲線で第2頂点を見せる温度範囲がすぎるほど低い場合、単量体自体の柔軟基剤あるいは側鎖の熱的性質が低くて全体的なフィルムの熱的物性を低くして、すぎるほど高くなる場合には巨大な単量体側鎖によって自由体積がすぎるほど大きくなって、フィルムの構造的安全性の側面において不利になり得るところ、このような点で本発明の一具現例によるポリイミドフィルムは、 $\tan \delta$ 曲線で第2頂点が200乃至300の温度範囲内に現われることが望ましい。

【0018】

前述のように $\tan \delta$ 曲線で最頂点及び第2頂点を有する温度範囲が存在するポリイミドフィルムは、透明性乃至耐熱性を満足することができる。

また、有色を帯びる一般的なポリイミドフィルムとは違い、本発明の一具現例によるポリイミドフィルムは、フィルム厚さ50～100 μm を基準にUV分光光度計で色座標を測定した時L値が90以上であり、a値が5以下であり、b値が5以下であることが望ましい。

【0019】

また、寸法変化への影響を考慮する時、ポリイミドフィルムはフィルム厚さ50～100 μm を基準に熱機械分析法によって50乃至250 範囲で測定した平均線膨脹係数(CTE)が70ppm/ 以下であることが望ましい。線膨脹係数が前記値より大きい場合接着フィルムで製造時に線膨脹係数がすぎるほど大きくなって、金属箔の線膨脹係数との差が大きくなるために寸法変化の原因になることがある。

【0020】

望ましくは、平均線膨脹係数(CTE)が15ppm/ 乃至60ppm/ ものである。

本発明の一具現例によるポリイミドフィルムは、酸二無水物とジアミンの重合によってポリアミド酸を得て、これをイミド化して得られることができる。

本発明の一具現例によるポリイミドフィルムは、有機溶剤のうちでジアミンと酸二無水物を反応させて、ポリアミド酸溶液を得る工程及び前記ポリアミド酸溶液をイミド化して、ポリイミドフィルムに成形する工程を含む製造方法によって望ましく製造されることができる。

【0021】

より具体的に、本発明のポリイミドフィルムは、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸の溶液から得られる。ポリアミド酸溶液は通常ジアミンと酸二無水物、より具体的には、芳香族ジアミンと芳香族酸二無水物を実質的に等モル量になるように有機溶媒中に溶解させて、これを重合することで得られる。

本発明のポリイミドフィルムは、原料単量体であるジアミン類及び酸二無水物の構造を制御するか、または単量体の添加手順を制御することで透明性及び/または耐熱性の制御ができる。

【0022】

透明性を考慮する時、酸二無水物は2、2-ビス(3、4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物(6FDA)を含むことが望ましい。その外に、4-(2、5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-1、2、3、4-テトラヒドロナフタレン-1、2-カルボン酸無水物(TDA)及び4、4'-(4、4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ビス(無水フタル酸)(HBD A)から選ばれる1種以上をさらに含むことができる。耐熱性を考

10

20

30

40

50

慮する時より望ましくは、ピロメリット酸二無水物(PMDA)、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)及びオキシジフタル酸二無水物(ODPA)から選ばれる1種以上をさらに併用することが望ましいことがある。

【0023】

酸二無水物のうちで6FDAの使用量は、30乃至100モル%であるものが透明性を発現しながら耐熱性などその他の物性を阻害しない側面で望ましいことがある。

一方、ジアミンの例としては、2、2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)-フェニル]プロパン(6HMDA)、2、2'-ビス(トリフルオロメチル)-4、4'-ジアミノビフェニル(2、2'-TFDB)、3、3'-ビス(トリフルオロメチル)-4、4'-ジアミノビフェニル(3、3'-TFDB)、4、4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン(DBSDA)、ビス(3-アミノフェニル)スルホン(3DDS)、ビス(4-アミノフェニル)スルホン(4DDS)、1、3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB-133)、1、4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB-134)、2、2'-ビス[3(3-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン(3-BDAF)、2、2'-ビス[4(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン(4-BDAF)、2、2'-ビス(3-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン(3、3'-6F)、2、2'-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン(4、4'-6F)及びオキシジアニリン(ODA)から選ばれる1種以上を挙げることができるし、側鎖による適切な自由体積確保側面で望ましくは、2、2'-TFDBをジアミンのうちで含むものであってもよい。

【0024】

より望ましくは2、2'-TFDBを全体ジアミンのうちで20乃至100モル%で含むことが側鎖による自由体積確保を通じた透明性の維持側面で望ましいことがある。

このような単量体を利用してポリイミドフィルムを製造する方法において、特に、限定があるものではなくて、その一例としては、芳香族ジアミンと芳香族酸無水物を第1溶媒下で重合してポリアミド酸溶液を収得して、収得されたポリアミド酸溶液をイミド化した後、イミド化した溶液を第2溶媒に投入して濾過及び乾燥してポリイミド樹脂の固形分を収得して、収得されたポリイミド樹脂固形分を第1溶媒に溶解させたポリイミド溶液を、除膜工程を通じてフィルム化することができる。この時、第2溶媒は第1溶媒より極性が低いものであってもよいし、具体的に第1溶媒はm-クレゾール、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMAC)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、アセトン、ジエチルアセテートから選ばれる1種以上であることがあって、第2溶媒は水、アルコール類、エーテル類及びケトン類から選ばれる1種以上であることがある。

【0025】

前記のように単量体投入手順を制御することによってもフィルムの耐熱性を制御することができるが、一例で酸二無水物のうちで6FDAを先投入するよりは最後に投入して重合することがtan δ 曲線で最頂点の温度を高めることができる点で望ましいことがある。

また、重合時間によってもフィルムの耐熱性を制御することができるが、重合時間が長くなるほどtan δ 曲線で最頂点の現われる温度が高くなることができる。しかし、重合時間がすぎるほど長くなれば、解重合による分子量の減少によって熱的安全性(CTE)が悪くなることがあるし、一方重合時間がすぎるほど短ければ分子量の分布(PDI)がすぎるほど広がってフィルムの機械的物性の低下が現われることがあるので、3乃至24時間の間に重合することが望ましいことがある。

[発明の実施のための形態]

以下、本発明を実施例によって詳しく説明すれば次の通りであるところ、本発明がこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0026】

[実施例 1]

反応器として攪拌器、窒素注入装置、滴下漏斗、温度調節器及び冷却器を付着した20

10

20

30

40

50

0 mL 三口丸底フラスコに窒素を通過させながら N、N-ジメチルアセトアミド(DMAc) 88.13g を充填した後、2、2'-ビス(トリフルオロメチル)-4、4'-ジアミノビフェニル(2、2'-TFDB) 9.6g を溶解した。反応器温度を 10 に降温した後、これに 6-FDA 10.66g とビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA) 1.765g を添加して、この後溶液を常温で放置して 3 時間撹拌した。

【0027】

反応が終わった後取得されたポリアミド酸溶液にピリジン 4.75g、無水酢酸 6.13g を投入して、30 分撹拌後再び 80 で 2 時間撹拌して常温で冷やして、これをメタノール 1 L が盛られている容器に徐々に投入して沈澱させて、沈澱された固形分を濾過して粉碎した後 80 で真空に 6 時間乾燥して固形分粉末を得たし、これを再び N、N-ジメチルアセトアミド(DMAc) にとかして 20 wt% の溶液を得た。

10

【0028】

反応が終わった後取得された溶液をステンレス板に塗布した後、700 μm でキャストイングして 150 の熱風で 1 時間乾燥した後フィルムをステンレス板で剥離してフレームにピンで固定した。

フィルムが固定されたフレームを真空オーブンに入れて 100 から 300 まで 2 時間の間にゆっくり加熱した後徐々に冷却して、フレームから分離してポリイミドフィルムを取得した。以後、最終熱処理工程として再び 300 で 30 分間熱処理した(厚さ 100 μm)。

20

[実施例 2]

反応器として撹拌器、窒素注入装置、滴下漏斗、温度調節器及び冷却器を付着した 200 mL 三口丸底フラスコに窒素を通過させながら N、N-ジメチルアセトアミド(DMAc) 88.13g を充填した後、2、2'-ビス(トリフルオロメチル)-4、4'-ジアミノビフェニル(2、2'-TFDB) 9.6g を溶解した。反応器の温度を 10 に降温した後、これに 6-FDA 10.66g とビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA) 1.765g を添加して、この後溶液を常温で放置して 12 時間撹拌した。

【0029】

反応が終わった後取得されたポリアミド酸溶液にピリジン 4.75g、無水酢酸 6.13g を投入して 30 分撹拌後再び 80 で 2 時間撹拌して常温で冷やして、これをメタノール 1 L が盛られている容器に徐々に投入して沈澱させて、沈澱された固形分を濾過して粉碎した後 80 で真空に 6 時間乾燥して固形分粉末を得たし、これを再び N、N-ジメチルアセトアミド(DMAc) にとかして 20 wt% の溶液を得た。

30

【0030】

以後、前記実施例 1 と同一な方法でポリイミドフィルムを製造した。

[実施例 3]

反応器として撹拌器、窒素注入装置、滴下漏斗、温度調節器及び冷却器を付着した 200 mL 三口丸底フラスコに窒素を通過させながら N、N-ジメチルアセトアミド(DMAc) 88.13g を充填した後、2、2'-ビス(トリフルオロメチル)-4、4'-ジアミノビフェニル(2、2'-TFDB) 9.6g を溶解した。反応器温度を 10 に低めた後これに 6-FDA 10.66g とビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA) 1.765g を添加して、この後溶液を常温で放置して 24 時間撹拌した。

40

【0031】

反応が終わった後取得されたポリアミド酸溶液にピリジン 4.75g、無水酢酸 6.13g を投入して 30 分撹拌後再び 80 で 2 時間撹拌して常温で冷やして、これをメタノール 1 L が盛られている容器に徐々に投入して沈澱させて、沈澱された固形分を濾過して粉碎した後 80 で真空に 6 時間乾燥して固形分粉末を得たし、これを再び N、N-ジメチルアセトアミド(DMAc) にとかして 20 wt% の溶液を得た。

【0032】

以後、前記実施例 1 と同一な方法でポリイミドフィルムを製造した。

[実施例 4]

50

反応器として攪拌器、窒素注入装置、滴下漏斗、温度調節器及び冷却器を付着した200 mL三口丸底フラスコに窒素を通過させながらN、N-ジメチルアセトアミド(DMAc) 88.13gを充填した後、2、2'-ビス(トリフルオロメチル)-4、4'-ジアミノビフェニル(2、2'-TFDB) 9.6gを溶解した。反応器温度を10℃に低めた後これにビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA) 1.765gと6-FDA 10.66gを添加して、この後溶液を常温で放置して3時間攪拌した。

【0033】

反応が終わった後収得されたポリアミド酸溶液にピリジン 4.75g、無水酢酸 6.13gを投入して30分攪拌後再び80℃で2時間攪拌して常温で冷やして、これをメタノール1Lが盛られている容器に徐々に投入して沈澱させて、沈澱された固形分を濾過して粉碎した後80℃で真空に6時間乾燥して固形分粉末を得たし、これを再びN、N-ジメチルアセトアミド(DMAc)にとかして20wt%の溶液を得た。

10

【0034】

以後、前記実施例1と同一な方法でポリイミドフィルムを製造した。

[実施例5]

反応器として攪拌器、窒素注入装置、滴下漏斗、温度調節器及び冷却器を付着した200 mL三口丸底フラスコに窒素を通過させながらN、N-ジメチルアセトアミド(DMAc) 88.13gを充填した後、2、2'-ビス(トリフルオロメチル)-4、4'-ジアミノビフェニル(2、2'-TFDB) 9.6gを溶解した。反応器温度を10℃に低めた後これにビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA) 1.765gと6-FDA 10.66gを添加して、この後溶液を常温で放置して12時間攪拌した。

20

【0035】

反応が終わった後収得されたポリアミド酸溶液にピリジン 4.75g、無水酢酸 6.13gを投入して、30分攪拌後再び80℃で2時間攪拌して常温で冷やして、これをメタノール1Lが盛られている容器に徐々に投入して沈澱させて、沈澱された固形分を濾過して粉碎した後80℃で真空に6時間乾燥して固形分粉末を得たし、これを再びN、N-ジメチルアセトアミド(DMAc)にとかして20wt%の溶液を得た。

【0036】

以後、前記実施例1と同一な方法でポリイミドフィルムを製造した。

[実施例6]

反応器として攪拌器、窒素注入装置、滴下漏斗、温度調節器及び冷却器を付着した200 mL三口丸底フラスコに窒素を通過させながらN、N-ジメチルアセトアミド(DMAc) 88.13gを充填した後、2、2'-ビス(トリフルオロメチル)-4、4'-ジアミノビフェニル(2、2'-TFDB) 9.6gを溶解した。反応器温度を10℃に低めた後これにビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA) 1.765gと6-FDA 10.66gを添加して、この後溶液を常温で放置して24時間攪拌した。

30

【0037】

反応が終わった後収得されたポリアミド酸溶液にピリジン 4.75g、無水酢酸 6.13gを投入して30分攪拌後再び80℃で2時間攪拌して常温で冷やして、これをメタノール1Lが盛られている容器に徐々に投入して沈澱させて、沈澱された固形分を濾過して粉碎した後80℃で真空に6時間乾燥して固形分粉末を得たし、これを再びN、N-ジメチルアセトアミド(DMAc)にとかして20wt%の溶液を得た。

40

【0038】

以後、前記実施例1と同一な方法でポリイミドフィルムを製造した。

[比較例1]

N、N-ジメチルホルムアミド(DMF) 203.729gに4、4'-ジアミノジフェニルメタン(MDA) 11.8962gと、p-フェニレンジアミン(PDA) 4.3256gを溶解して、この溶液を0℃に維持した。ここに4、4'-オキシジフタル酸二無水物(ODPA) 15.511gを徐々に添加して、1時間の間に攪拌してODPAを完全に溶解させた。この溶液に3、3'-4、4'-ベンゾフェノンテトラカルボキシル酸二無水物(BTDA)

50

6.4446gを徐々に添加して1時間の間に攪拌して完全に溶解させた後、ピロメリット酸二無水物(PMDA)6.5436gをさらに添加して1時間の間に攪拌して23の溶液粘度2500ポイズ、固形分濃度18.0重量%のポリアミド酸溶液を得た。

【0039】

得られた溶液に溶液重量対比0.01乃至10重さ比範囲で一定量の充填剤を分散後攪拌しながら真空ポンプを利用して1時間の間に脱泡した後、0に冷凍させた。このポリアミド酸溶液100gに酢酸無水物11.4g、イソキノリン4.8g及びDMF33.8gでなされる硬化剤を混合してステンレススチール材質の鏡板に柔軟塗布した。得られたポリアミド酸溶液が塗布されたアルミ箔を100で300秒間加熱してゲルフィルムを得た後アルミ箔から剥離してフィルムの裏部わく部分をフレームに固定させた。固定されたフィルムを150、250、350、450で30秒乃至240秒間に加熱した後、遠赤外線オーブンで30秒乃至180秒間さらに加熱処理して厚さ50μmのフィルムを得た。

10

【0040】

[比較例2]

2Lジャケット反応器に溶媒でN、N'-ジメチルホルムアミド(DMF)を995g投入した。温度を30にしてジアミンとしてp-フェニレンジアミン(p-PDA)3.65g、4、4'-ジアミノフェニレンエテル(ODA)2.901gを入れた。30分ほど攪拌して単量体が溶解されたことを確認した後に3、3'、4、4'-ビフェニルテトラカルボキシル酸二無水物(BPDA)を5.64g投入した。反応器の発熱量を確認して発熱が終われば再び30に冷却した後にピロメリット酸二無水物(PMDA)を、5.96gを投入した。投入が終われば温度を維持しながら1時間の間に攪拌した。攪拌が完了すれば反応器の温度を40に昇温して7.2%PMDA溶液を4.98g投入して温度を維持して2時間の間に攪拌した。攪拌中に反応器内部を1torr程度に減圧して反応中に生成されたポリアミド酸溶液内の気泡を取り除いた。

20

【0041】

反応が完了されたポリアミド酸溶液は、固形分含量が18.5wt%であり粘度は5300ポアズ(poise)である。このポリアミド酸溶液100gと50gの触媒溶液(イソキノリン7.2g、無水酢酸22.4g)を均一に攪拌して、ステンレス板に塗布した後50μmでキャストイングして、150の熱風で5分間乾燥した後フィルムをステンレス板から剥離してフレームにピンで固定した。フィルムが固定されたフレームを真空オーブンに入れて100から350まで30分間ゆっくり加熱した後徐々に冷却してフィルムをフレームから分離した。

30

【0042】

前記実施例1乃至6及び比較例1乃至2から得られたポリイミドフィルムに対して次のようにtanδを測定して、その結果を次の表1に示した。

(1)tanδ

TA Instrument社製造DMA Q800によって、次のような試料及び条件下で測定して、損失弾性率を保存弾性率に分けた値であるtanδ曲線を得た。

【0043】

40

-試料：長さ15-20mm、幅4mm、厚さ50δμm

-実験モード：DMA Multi-Frequency-Strain

-実験モード詳細条件：(1)Clamp:Tension:Film

(2)Strain%：0.5%

(3)Frequency：1Hz(全温度区間で変動なし)

(4)Reload Force：0.1N

(5)Force Track：125

(6)Poissons：0.440

-温度条件：(1)昇温範囲：常温～500、(2)昇温速度：5 /分

-主要収集データ：(1)保存弾性率(Storage modulus、E')、(2)損失弾性率(Loss modu

50

lus、 E'')、(3) $\tan \delta (E''/E')$

その外に透過度及び色座標、黄色度、線膨脹係数を次のような方法で測定して、その結果を次の表 2 で示した。

【0044】

(2) 透過度及び色座標

製造されたフィルムを、UV分光計(Varian社、Cary 100)を利用して可視光線透過度を測定した。

また、色座標は製造されたフィルムをUV分光計(Varian社、Cary 100)を利用してASTM E 1347-06規格によって測定したし、光源(Illuminant)はCIE D65による測定値を基準とした。

【0045】

(3) 黄色度

ASTM E 313規格で黄色度を測定した。

(4) 線膨脹係数(CTE)

TMA(TA Instrument社、Q400)を利用してTMA法(TMA-Method)によって50～250℃での平均線膨脹係数を測定した。

【0046】

【表 1】

	第2頂点		最頂点	
	温度(℃)	強度	温度(℃)	強度
実施例 1	256	0.14	325	1.00
実施例 2	252	0.15	339	0.97
実施例 3	254	0.15	333	0.96
実施例 4	254	0.15	339	0.90
実施例 5	257	0.16	345	1.03
実施例 6	252	0.16	342	0.96
比較例 1	—	—	374	0.10
比較例 2	116	—	323	0.23

前記表 1 の結果から、実施例 1 乃至 6 のポリイミドフィルムは、200乃至300℃温度範囲で $\tan \delta$ の第2頂点が現われて、280乃至380℃温度範囲で $\tan \delta$ の最頂点が現われることを分かる。また、最頂点の強度は、第2頂点の強度に比べて大きい値を示すことを分かる。

【0047】

また、酸二無水物のうちで6-FDAを先投入するよりは、最後に投入して重合することが $\tan \delta$ 曲線で最頂点の温度がさらに高くなることを分かる。また、同一な条件下でなら、重合時間が長くなるほど $\tan \delta$ 曲線で最頂点が現われる温度が高くなるも分かる。

【0048】

10

20

30

40

【表 2】

【表 2】

区分		厚さ (μm)	線膨脹係数 (ppm/ $^{\circ}\text{C}$)	黄色度	透過度(%)					色座標		
					400 nm ~740 nm	550 nm ~740 nm	550 nm	500 nm	420 nm	L	a	b
実施例	1	100	53.6	3.97	87.8	90.9	90.4	89.6	80.0	96.08	-0.87	2.98
	2	100	48.8	2.94	87.9	90.5	90.0	89.3	82.1	95.92	-0.59	2.25
	3	100	44.2	2.78	87.9	90.4	89.9	89.3	82.5	95.9	-0.58	2.13
	4	100	52.2	4.39	87.7	90.8	90.3	89.3	79.5	96.0	-0.90	3.23
	5	100	47.9	2.96	88.0	90.7	90.3	89.5	82.1	96.0	-0.62	2.28
	6	100	51.2	2.85	88.0	90.6	90.2	89.5	82.2	96.0	-0.61	2.2
比較例	1	50	16.4	89.3	54.9	79.8	69.6	37.5	0	82.9	-0.71	92.12
	2	50	15.2	89.6	59.1	85.0	78.8	42.1	0	86.5	-3.15	96.4

10

20

前記表 2 の結果から、本発明のポリイミドフィルムは、透明性が優秀で熱的応力に対する寸法安全性が優秀であることを分かる。

しかし、比較例 1 や比較例 2 によるフィルムの場合は、熱的応力に対する寸法安全性は確保することができるが、透明性が落ちて透明性を要する電気電子材料分野への適用は望ましくないものであることが分かる。

30

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/KR2009/005475
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08J 5/18(2006.01)i, C08G 73/10(2006.01)i</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) IPC : C08J, C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & keywords: polyimide film, diamine, acid dianhydride, peak top		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2008-0055531 A (KOLON INDUSTRIES, INC.) 19 Jun. 2008 See abstract, claims 1&7, [0004], [0034], [[0046], table 1	1-13
Y	KR 10-2007-0121727 A (KANEKA CORPORATION) 27 Dec. 2007 See abstract, claims 1&5, [0020], [0021], [0076], [0077], [0125], [0126]	1-13
A	KR 10-2007-0058812 A (KOLON INDUSTRIES, INC.) 11 Jun. 2007 See the whole document	1-13
A	US 2002/0074686 A1 (Katsunori Yabuta, Kiyokazu Akahori) 20 Jun. 2002 See the whole document	1-13
☐ 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 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 13 APRIL 2010 (13.04.2010)		Date of mailing of the international search report 15 APRIL 2010 (15.04.2010)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer KANG, Jeon Kwan Telephone No. 82-42-481-5597 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2009/005475

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
KR 10-2008-0055531 A	19.06.2008	KR 10-2008-0055525 A	19.06.2008
		KR 10-2008-0055536 A	19.06.2008
		KR 10-2008-0055540 A	19.06.2008
		KR 10-2008-0055543 A	19.06.2008
		TW 200842143 A	01.11.2008
		TW 200900431 A	01.01.2009
		US 2010-0048861 A1	25.02.2010
		WO 2008-072914 A1	19.06.2008
KR 10-2007-0121727 A	27.12.2007	WO 2008-072916 A1	19.06.2008
		CN 101146850 A	19.03.2008
		CN 101146850 A0	19.03.2008
		WO 2006-109832 A1	19.10.2006
		TW 200702367 A	16.01.2007
KR 10-2007-0058812 A	11.06.2007	US 2009-0069531 A1	12.03.2009
		CN 101321807 A	10.12.2008
		JP 2009-518500 A	07.05.2009
		US 2009-0078453 A1	26.03.2009
US 2002-0074686 A1	20.06.2002	WO 2007-066948 A1	14.06.2007
		JP 2002-172637 A	18.06.2002
		US 06746639 B2	08.06.2004

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 バク, ヒョ ジュン

大韓民国, ギョンギ - ド 448 - 160, ヨンイン - シ, スジ - グ, ジュクジョン - ドン, ソル
ニュー タウン, 5 - ドン 203 - ホ

(72)発明者 ジョン, ヨン ハン

大韓民国, デグ 706 - 034, スソン - グ, スソンドン 4 - ガ 73, サムウ スソン タ
ウン, 102 - ドン 608 - ホ

Fターム(参考) 4F071 AA60 AF14Y AF30Y AF34Y AF43Y AF62Y BB02 BC01

4J043 PA04 PA05 PA08 PA09 QB31 RA35 SA06 SA54 SB01 TA22

TB01 TB03 UA131 UA132 UB062 UB401 UB402 VA021 VA041 XA16

YA06 ZA12 ZA31 ZA35 ZA51 ZA52