



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년06월09일  
(11) 등록번호 10-1404571  
(24) 등록일자 2014년05월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08J 5/18 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2009-7002612  
(22) 출원일자(국제) 2007년07월23일  
심사청구일자 2012년06월08일  
(85) 번역문제출일자 2009년02월09일  
(65) 공개번호 10-2009-0036130  
(43) 공개일자 2009년04월13일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2007/064468  
(87) 국제공개번호 WO 2008/013151  
국제공개일자 2008년01월31일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2006-200149 2006년07월23일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP평성05112481 A  
JP평성04253931 A  
JP평성03267130 A  
JP2003024755 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
우베 고산 가부시카이가샤  
일본 야마구치켄 우베시 오아자 고구시 1978 반지  
노 96  
(72) 발명자  
요시나가 토시무네  
일본국 치바켄 이치하라시 고이-미나미카이간 8-1  
우베고산 가부시카이가샤 고분자연연구소 내  
후쿠나가 켄지  
일본국 치바켄 이치하라시 고이-미나미카이간 8-1  
우베고산 가부시카이가샤 고분자연연구소 내  
호시노 하루토시  
일본국 치바켄 이치하라시 고이-미나미카이간 8-1  
우베고산 가부시카이가샤 고분자연연구소 내  
(74) 대리인  
윤동열

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 최춘식

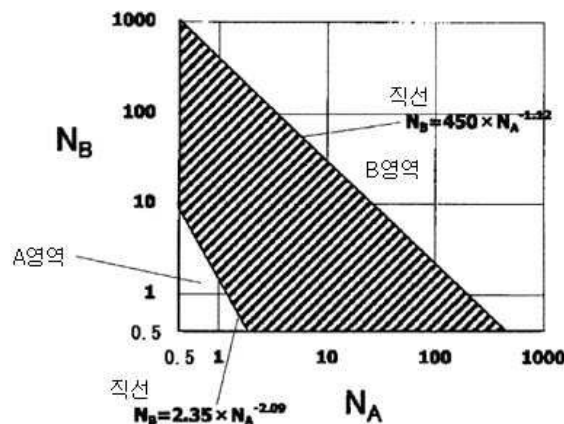
(54) 발명의 명칭 다성분 폴리이미드로 이루어지는 폴리이미드 필름 및 그 제조방법

(57) 요약

예를 들면, 폴리이미드 A의 용해도 파라미터( $SP_A$ )와 폴리이미드 B의 용해도 파라미터( $SP_B$ )의 차의 절대값  $|SP_B - SP_A|$  이  $0.5MPa^{1/2}$  이상인, 폴리이미드 A의 원료성분 및/또는 상기 원료성분의 중합이미드화 반응물(폴리이미드 성분 A)과, 폴리이미드 B의 원료성분 및/또는 상기 원료성분의 중합이미드화 반응물(폴리이미드 성분 B)로 이루어지는 다성분 폴리이미드와 같이, 2 이상의 다른 폴리이미드 성분으로 이루어지는 다성분 폴리이미드에 의해 형성된 폴리이미드 필름.

이 폴리이미드 필름은, 필름을 형성하고 있는 전체 폴리이미드의 원료성분이 랜덤하게 결합한 폴리이미드 필름에 비해, 표면이 현저하게 개질되어 있다.

대표도 - 도1



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

삭제

### 청구항 2

삭제

### 청구항 3

삭제

### 청구항 4

삭제

### 청구항 5

삭제

### 청구항 6

삭제

### 청구항 7

삭제

### 청구항 8

삭제

### 청구항 9

폴리이미드 A의 원료성분 및/또는 상기 원료성분의 중합이미드화 반응물을 폴리이미드 성분 A라 하고, 폴리이미드 B의 원료성분 및/또는 상기 원료성분의 중합이미드화 반응물을 폴리이미드 성분 B라 하고, 상기 폴리이미드 성분 A의 수평균 중합도를  $N_A$ 라 하고, 상기 폴리이미드 성분 B의 수평균 중합도를  $N_B$ 라 했을 때에,

(공정 1)폴리이미드 성분 A와 폴리이미드 성분 B를,  $N_A$ 와  $N_B$ 가 하기 수학식 1을 만족시키는 조합으로 혼합하여 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 조제하고,

[수학식 1]

$$2.35 \times N_A^{-2.09} < N_B < 450 \times N_A^{-1.12}$$

(공정 2)상기 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 또한 중합이미드화 반응시키고, 이어서,

(공정 3)상기 다성분 폴리이미드로 이루어지는 필름 형상물로부터 용매를 제거하는 것을 특징으로 하는 다성분 폴리이미드로 이루어지는 폴리이미드 필름의 제조방법:

상기  $N_A$  및  $N_B$ 는, 폴리이미드 원료인 미반응의 테트라카르복실산 성분과 디아민 성분의 중합도를 각각 0.5로서 산출하고, 상기 폴리이미드 성분 A 및 상기 폴리이미드 성분 B 모두가 각각의 원료 성분인 경우는 제외한다.

### 청구항 10

제9항에 있어서,

폴리이미드 A의 용해도 파라미터( $SP_A$ )와 폴리이미드 B의 용해도 파라미터( $SP_B$ )의 차의 절대값  $|SP_B - SP_A|$  이  $0.5 \text{MPa}^{1/2}$  이상인 것을 특징으로 하는 다성분 폴리이미드로 이루어지는 폴리이미드 필름의 제조방법.

#### 청구항 11

제9항에 있어서,

폴리이미드 A의 필름의 탄성율( $E_A$ )과 폴리이미드 B의 필름의 탄성율( $E_B$ )의 비( $E_B/E_A$ )가 1.05 이상인 것을 특징으로 하는 다성분 폴리이미드로 이루어지는 폴리이미드 필름의 제조방법.

#### 청구항 12

제9항에 있어서,

폴리이미드 A의 유리전이온도( $T_{gA}$ )가 폴리이미드 B의 유리전이온도( $T_{gB}$ )보다 20℃ 이상 높은 것을 특징으로 하는 다성분 폴리이미드로 이루어지는 폴리이미드 필름의 제조방법.

#### 청구항 13

제9항에 있어서,

폴리이미드 A가 화학구조에 불소원자를 포함하는 것을 특징으로 하는 다성분 폴리이미드로 이루어지는 폴리이미드 필름의 제조방법.

#### 청구항 14

제13항에 있어서,

폴리이미드 B가 화학구조에 불소원자를 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 다성분 폴리이미드로 이루어지는 폴리이미드 필름의 제조방법.

#### 청구항 15

제9항에 있어서,

폴리이미드 B가, 인장파단신장이 4% 이상인 것을 특징으로 하는 다성분 폴리이미드로 이루어지는 폴리이미드 필름의 제조방법.

#### 청구항 16

제9항에 있어서,

폴리이미드 A가 화학구조에 규소원자를 포함하는 것을 특징으로 하는 다성분 폴리이미드로 이루어지는 폴리이미드 필름의 제조방법.

#### 청구항 17

제16항에 있어서,

폴리이미드 B가 화학구조에 규소원자를 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 다성분 폴리이미드로 이루어지는 폴리이미드 필름의 제조방법.

### 명세서

#### 기술분야

[0001]

본 발명은, 다(多)성분 폴리이미드로 이루어지는 폴리이미드 필름 및 그 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 폴리이미드 필름은, 예를 들면 필름의 표면층에 있어서 불소원자함유 폴리이미드의 비율이 제어되어 있는 점, 그 표면장력이, 원료성분이 랜덤하게 결합한 폴리이미드 필름의 표면장력에 비해 대폭 개질된 점, 또한 그 기계적 성질이, 원료성분이 랜덤하게 결합한 폴리이미드 필름의 기계적 성질에 비해 대폭 개질된 점 등을 특징으로 한다.

#### 배경기술

[0002]

폴리이미드는 뛰어난 내열성이나 기계적 특성을 가지기 때문에 각종 산업분야에서 널리 이용되고 있다. 폴리

미드를 실제로 응용할 때에 있어서, 자주 그 표면의 접착성이나 젖음성 등의 표면특성의 개질이 문제가 된다. 이 때문에, 코로나 방전처리, 플라즈마처리, 샌드 블라스트처리, 케미칼 에칭처리 등에 의해, 폴리이미드 필름의 표면을 개질하는 방법이 제안되어 있다. 예를 들면, 특허문헌 1에는 폴리이미드 필름 표면을 방전처리하는 방법이 개시되어 있다. 특허문헌 2에는 감압 플라즈마처리한 폴리이미드 필름을 이용한 금속박막 부착 폴리이미드 필름이 개시되어 있다. 특허문헌 3에는 폴리이미드 필름에 표면개질제를 도포하는 표면개질법이 제안되어 있다.

[0003] 한편, 특허문헌 4에는, 특정 화학조성에 의해 접착 강도를 개량한 폴리이미드 필름이 제안되어 있다.

[0004] 특허문헌 1: 일본국 공개특허공보 평5-1160호

[0005] 특허문헌 2: 일본국 공개특허공보 2005-125721호

[0006] 특허문헌 3: 일본국 공개특허공보 2003-192811호

[0007] 특허문헌 4: 일본국 공개특허공보 2005-146074호

### 발명의 상세한 설명

[0008] 본 발명의 목적은, 원료성분이 랜덤하게 결합한 폴리이미드 필름에 비해, 필름 표면의 성질이나 필름의 기계적인 성질이 개질된 다성분 폴리이미드 필름 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명은, 폴리이미드 A의 용해도 파라미터( $SP_A$ )와 폴리이미드 B의 용해도 파라미터( $SP_B$ )의 차의 절대값  $|SP_B - SP_A|$ 이  $0.5MPa^{1/2}$  이상인, 폴리이미드 A의 원료성분 및/또는 상기 원료성분의 중합이미드화 반응물(폴리이미드 성분 A라고 부르기도 함)과 폴리이미드 B의 원료성분 및/또는 상기 원료성분의 중합이미드화 반응물(폴리이미드 성분 B라고 부르기도 함)로 이루어지는 다성분 폴리이미드로 형성된 필름으로서,

[0010] 전체 원료성분을 랜덤 중합하여 얻어지는 필름의 표면장력( $\gamma_{rand}$ )에 비해, 적어도 한쪽의 필름 표면의 표면장력( $\gamma$ )이  $|\gamma - \gamma_{rand}| > 0.3mN/m$ 이고, 또한 필름에 매크로상분리(macrophase separation)가 발생하지 않은 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름에 관한 것이다.

[0011] 또한, 본 발명은, 폴리이미드 A의 필름의 탄성율( $E_A$ )과 폴리이미드 B의 필름의 탄성율( $E_B$ )의 비( $E_B/E_A$ )가 1.05 이상인, 폴리이미드 A의 원료성분 및/또는 상기 원료성분의 중합이미드화 반응물(폴리이미드 성분 A라고 부르기도 함)과 폴리이미드 B의 원료성분 및/또는 상기 원료성분의 중합이미드화 반응물(폴리이미드 성분 B라고 부르기도 함)로 이루어지는 다성분 폴리이미드로 형성된 필름으로서,

[0012] 전체 원료성분을 랜덤 중합하여 얻어지는 필름의 탄성율( $E_{rand}$ )에 비해, 그 탄성율( $E$ )이  $E/E_{rand} > 1.005$ 이고, 또한 필름에 매크로상분리가 발생하지 않은 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름에 관한 것이다.

[0013] 또한, 본 발명은, 폴리이미드 A의 유리전이온도( $Tg_A$ )와 폴리이미드 B의 유리전이온도( $Tg_B$ )의 차의 절대값  $|Tg_B - Tg_A|$ 이  $20^\circ C$  이상인, 폴리이미드 A의 원료성분 및/또는 상기 원료성분의 중합이미드화 반응물(폴리이미드 성분 A라고 부르기도 함)과 폴리이미드 B의 원료성분 및/또는 상기 원료성분의 중합이미드화 반응물(폴리이미드 성분 B라고 부르기도 함)로 이루어지는 다성분 폴리이미드로 형성된 필름으로서,

[0014] 전체 원료성분을 랜덤 중합하여 얻어지는 필름의 탄성율( $E_{rand}$ )에 비해, 그 탄성율( $E$ )이  $E/E_{rand} > 1.005$ 이고, 또한 필름에 매크로상분리가 발생하지 않은 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름에 관한 것이다.

[0015] 또한, 본 발명은, 폴리이미드 A의 용해도 파라미터( $SP_A$ )와 폴리이미드 B의 용해도 파라미터( $SP_B$ )의 차의 절대값  $|SP_B - SP_A|$ 이  $0.5MPa^{1/2}$  이상이고, 또한 폴리이미드 A의 필름의 탄성율( $E_A$ )과 폴리이미드 B의 필름의 탄성율( $E_B$ )의 비( $E_B/E_A$ )가 1.05 이상인, 폴리이미드 A의 원료성분 및/또는 상기 원료성분의 중합이미드화 반응물(폴리이미드 성분 A라고 부르기도 함)과 폴리이미드 B의 원료성분 및/또는 상기 원료성분의 중합이미드화 반응물(폴리이미드 성분 B라고 부르기도 함)로 이루어지는 다성분 폴리이미드로 형성된 필름으로서,

[0016] 전체 원료성분을 랜덤 중합하여 얻어지는 필름의 탄성율( $E_{rand}$ )에 비해, 그 탄성율( $E$ )의 비가  $E/E_{rand} > 1.005$ 이며, 전체 원료성분을 랜덤 중합하여 얻어지는 필름의 표면장력( $\gamma_{rand}$ )에 비해, 적어도 한쪽의 필름 표면의 표면장력

( $\gamma$ )이  $|\gamma - \gamma_{rand}| > 0.3\text{mN/m}$ 이고, 또한 필름에 매크로상분리가 발생하지 않은 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름에 관한 것이다.

[0017] 또한, 본 발명은, 불소원자를 포함하는 다성분 폴리이미드로 형성된 폴리이미드 필름으로서, X선 광전자분광(XPS)으로 측정한 적어도 한쪽의 필름 표면의 불소원자농도( $\Phi_s$ )와, 필름 전체의 평균 불소원자농도( $f$ )의 비( $\Phi_s/f$ )가 1.3~3인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름에 관한 것이다.

[0018] 또한, 본 발명은, 불소원자를 포함하는 다성분 폴리이미드로 형성된 폴리이미드 필름으로서, X선 광전자분광(XPS)으로 측정한 적어도 한쪽의 필름 표면의 불소원자농도( $\Phi_s$ )와, 전체 원료성분을 랜덤 중합하여 얻어지는 필름 표면의 불소원자농도( $\Phi_{s,rand}$ )의 비( $\Phi_s/\Phi_{s,rand}$ )가 1.1~2.6, 바람직하게는 1.2~2.4인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름에 관한 것이다.

[0019] 또한, 본 발명은, 규소원자를 포함하는 다성분 폴리이미드로 형성된 폴리이미드 필름으로서, X선 광전자분광(XPS)으로 측정한 적어도 한쪽의 필름 표면의 규소원자농도( $\Phi_s$ )와, 전체 원료성분을 랜덤 중합하여 얻어지는 필름 표면의 규소원자농도( $\Phi_{s,rand}$ )의 비( $\Phi_s/\Phi_{s,rand}$ )가 1.1~4인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름에 관한 것이다.

[0020] 또한, 본 발명은, 필름의 두께가  $10\mu\text{m}$  미만  $10\text{nm}$  이상인 극박(極薄) 필름인 것을 특징으로 하는 상기의 폴리이미드 필름에 관한 것이다.

[0021] 또한, 본 발명은, 폴리이미드 A의 원료성분 및/또는 상기 원료성분의 중합이미드화 반응물을 폴리이미드 성분 A라 하고, 폴리이미드 B의 원료성분 및/또는 상기 원료성분의 중합이미드화 반응물을 폴리이미드 성분 B라 하고, 상기 폴리이미드 성분 A의 수평균 중합도를  $N_A$ 라 하고, 상기 폴리이미드 성분 B의 수평균 중합도를  $N_B$ 라 했을 때에,

[0022] (공정 1)폴리이미드 성분 A와 폴리이미드 성분 B를,  $N_A$ 와  $N_B$ 가 하기 수학적 식 1을 만족시키는 조합으로 혼합하여 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 조제하고,

### 수학적 식 1

[0023]  $2.35 \times N_A^{-2.09} < N_B < 450 \times N_A^{-1.12}$

[0024] (공정 2)상기 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 또한 중합이미드화 반응시키고, 이어서,

[0025] (공정 3)상기 다성분 폴리이미드로 이루어지는 필름 형상물로부터 용매를 제거하는 것을 특징으로 하는 다성분 폴리이미드로 이루어지는 폴리이미드 필름의 제조방법에 관한 것이다.

[0026] 여기서,  $N_A$  및  $N_B$ 는, 폴리이미드 원료인 미반응의 테트라카르복실산 성분과 디아민 성분의 중합도를 각각 0.5로서 산출한다.

[0027] 또한, 본 발명은, 폴리이미드 A의 용해도 파라미터( $SP_A$ )와 폴리이미드 B의 용해도 파라미터( $SP_B$ )의 차의 절대값  $|SP_B - SP_A|$ 이  $0.5\text{MPa}^{1/2}$  이상인 것을 특징으로 하는 상기의 다성분 폴리이미드로 이루어지는 폴리이미드 필름의 제조방법에 관한 것이다.

[0028] 또한, 본 발명은, 폴리이미드 A의 필름의 탄성율( $E_A$ )과 폴리이미드 B의 필름의 탄성율( $E_B$ )의 비( $E_B/E_A$ )가 1.05 이상인 것을 특징으로 하는 상기의 다성분 폴리이미드로 이루어지는 폴리이미드 필름의 제조방법에 관한 것이다.

[0029] 또한, 본 발명은, 폴리이미드 A의 유리전이온도( $Tg_A$ )가 폴리이미드 B의 유리전이온도( $Tg_B$ )보다  $20^\circ\text{C}$  이상 높은 것을 특징으로 하는 상기의 다성분 폴리이미드로 이루어지는 폴리이미드 필름의 제조방법에 관한 것이다.

[0030] 또한, 본 발명은, 폴리이미드 A가 화학구조에 불소원자를 포함하는 것을 특징으로 하는 상기의 다성분 폴리이미드로 이루어지는 폴리이미드 필름의 제조방법에 관한 것이다.

[0031] 또한, 본 발명은, 폴리이미드 B가 화학구조에 불소원자를 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 상기의 다성분 폴

리이미드로 이루어지는 폴리이미드 필름의 제조방법에 관한 것이다.

- [0032] 또한, 본 발명은, 폴리이미드 B가, 인장과단신장이 4% 이상인 것을 특징으로 하는 상기의 다성분 폴리이미드로 이루어지는 폴리이미드 필름의 제조방법에 관한 것이다.
- [0033] 또한, 본 발명의 폴리이미드 A가 화학구조에 규소원자를 포함하는 것을 특징으로 하는 상기의 다성분 폴리이미드로 이루어지는 폴리이미드 필름의 제조방법에 관한 것이다.
- [0034] 또한, 본 발명은, 폴리이미드 B가 화학구조에 규소원자를 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 상기의 폴리이미드 필름의 제조방법에 관한 것이다.
- [0035] 본 발명에 의하면, 매크로상분리를 발생시키지 않고 다성분 폴리이미드로 이루어지는 폴리이미드 필름을 얻을 수 있다. 이 폴리이미드 필름은, 원료성분이 랜덤하게 결합한 폴리이미드 필름에 비해, 필름 표면의 성질이나 필름의 기계적인 성질이 대폭 개질된 것이다.

## 실시예

- [0047] 먼저, 본 발명의, 반복단위가 다른 폴리이미드 A와 폴리이미드 B의 2개의 폴리이미드 성분으로 이루어지는 다성분 폴리이미드에 의해 형성된 폴리이미드 필름의 제조방법을, 폴리이미드 A가 화학구조에 불소원자를 포함하는 것이고 또한 폴리이미드 B가 화학구조에 불소원자를 포함하지 않는 것일 경우에 대하여 설명한다.
- [0048] 본 발명에 있어서, '폴리이미드 성분'이란, 폴리이미드의 원료성분(미반응의 테트라카르복실산 성분, 미반응의 디아민 성분), 및/또는 상기 원료성분의 중합이미드화 반응물로 이루어진다. 여기서, 상기 중합이미드화물은 중합도가 큰 폴리머만을 의미하지 않는다. 폴리이미드의 원료성분을 중합이미드화했을 때에 반응 초기에 생성되는 모노머나 중합도가 낮은 올리고머 등을 포함한다. 즉, 중합이미드화 반응물은, 모노머(테트라카르복실산 성분과 디아민 성분이 각 1분자의 합계 2분자로 이미드화 반응한 것), 및/또는 폴리머(테트라카르복실산 성분과 디아민 성분이 합계 3분자 이상으로 이미드화 반응한 것)로 이루어진다.
- [0049] 본 발명에 있어서, 중합이미드화 반응물의 중합도는 거기에 포함되는 폴리이미드의 반복단위수에 따른 것으로 하였다. 즉, 모노머의 중합도는 1이고, 폴리머의 중합도는 >1이다. 한편 폴리이미드의 원료성분의 중합도는 반복단위를 가지지 않으므로, 0.5로 정의하였다. 수평균 중합도는 상기과 같이 정의한 중합도로부터 산출된다.
- [0050] 폴리이미드 성분 A는, 폴리이미드 A의 원료성분(미반응의 테트라카르복실산 성분, 미반응의 디아민 성분) 및/또는 상기 원료성분의 중합이미드화 반응물로 이루어진다. 그리고 폴리이미드 성분 B는, 폴리이미드 B의 원료성분(미반응의 테트라카르복실산 성분, 미반응의 디아민 성분) 및/또는 상기 원료성분의 중합이미드화 반응물로 이루어진다.
- [0051] 폴리이미드 성분 A와 폴리이미드 성분 B를, 모두 미반응의 테트라카르복실산 성분과 디아민 성분의 상태(중합도는 모두 0.5)로 혼합하여 중합이미드화 반응시켰을 경우, 양 성분이 현저하게 랜덤성을 띠며 결합한 랜덤 공중합체를 주성분으로 하는 폴리이미드가 생성된다. 본 발명에서는, 이렇게 하여 중합이미드화 반응하여 얻어진 폴리이미드를 전체 폴리이미드 원료(전체 원료성분)가 랜덤 중합한 폴리이미드로 간주한다. 이 폴리이미드로 이루어지는 용액을 기재상에 캐스트하여 도막(필름 형성물)을 형성하고 이어서 용매를 건조 제거하여 폴리이미드 필름을 얻었을 경우에는, 얻어지는 폴리이미드 필름의 표면층에 불소원자함유 폴리이미드가 편재(偏在)하는 일은 없으며, 표면층의 화학조성은 필름 전체의 평균 화학조성과 거의 동일하게 된다.
- [0052] 폴리이미드 A와 폴리이미드 B를 따로따로 중합이미드화 반응시키고, 모두 중합도가 큰 폴리이미드의 상태로 혼합할 경우, 균일한 혼합용액을 조제하는 것은 통상 곤란하다. 상기 혼합용액을 매우 단시간에 거의 균일한 상태로 할 수 있는 경우도 있지만, 균일한 상태를 장시간 유지시켜 폴리이미드 필름을 안정적으로 제조하는 것은 용이하지 않다. 중합도가 큰 복수의 폴리이미드로 이루어지는 혼합용액을 기재상에 캐스트하여 도막을 형성하고 이어서 용매를 제거할 경우, 용매를 제거하는 과정에 있어서, 근소하더라도 화학적 성질의 차이에 따른 양 폴리이미드간의 반발적 상호작용에 의해 매크로상분리가 급속하게 진행된다. 여기서 매크로상분리란 이종(異種)의 폴리이미드가 상분리하여, 최대 지름이 0.1 $\mu$ m 이상, 종종 1 $\mu$ m 이상 사이즈의 이종 도메인을 포함하는 매크로한 상분리구조가 형성되는 것을 말한다. 매크로상분리구조는 투과전자현미경(이하 TEM이라고 부르기도 함)상을 관찰함으로써, 명료한 계면을 가지는 이종 도메인으로서 TEM상 중에 관찰된다. 매크로상분리가 발생하면 필름 내부에 생긴 매크로한 이종 도메인구조로 인해, 필름은 탁한 색조의 것이 되기 쉬우며, 안정적으로 필름을 얻는 것이 용이하지 않게 된다. 또한 탁한 필름은 필름의 반대측을 투과하여 보는 것이 곤란하기 때문에, 실용상 종종 부적절하게 된다.



[0053] 즉, 본 발명의 폴리이미드 필름은 매크로상분리가 발생하지 않은 것이다. 매크로상분리가 발생하지 않았다는 것은, 최대 지름이  $1\mu\text{m}$  이상인 도메인이 없는 것, 바람직하게는 최대 지름이  $0.1\mu\text{m}$  이상인 도메인이 없는 것을 의미한다. 이 결과, 본 발명의 폴리이미드 필름은 육안으로는 탁함이 관찰되지 않는다. 탁함의 척도로서 헤이즈값을 이용할 수 있다. 본 발명의 폴리이미드 필름에서는, 이 헤이즈값이 바람직하게는 50% 미만, 보다 바람직하게는 30% 이하, 특히 4% 이하이다.

[0054] 본 발명의 제조방법은, 상기 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 사용하여, 용액 캐스트법 등의 방법에 의해 폴리이미드 필름을 제조하는 제조방법으로서, 용매를 건조 제거하는 과정의 이중 폴리이미드간의 상분리에 의해, 필름의 단면방향(막의 표면에 수직인 방향)을 따라 보았을 때에 불소원자 함유 폴리이미드를 보다 많이 포함한 표면층이 형성되는 것을 특징으로 한다. 한편, 본 발명에서는, 용매를 건조 제거하는 과정에서 이중 폴리이미드간의 상분리를 행하는 것이므로, 다성분 폴리이미드의 혼합용액이 적어도 육안으로 균일하게 용해되어 있는 것이 적당하며, 다성분 폴리이미드의 혼합용액이 상분리하는 것은 본 발명의 제조방법에 있어서는 바람직하지 않다.

[0055] 본 발명의 제조방법에 있어서, 보다 바람직한 양태는 소정의 중합도와 블록 공중합체를 포함하는 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 조제하고, 상기 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 사용하여, 용액 캐스트법 등의 방법으로 폴리이미드 필름을 제조하는 제조방법이다. 이러한 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 기재상에 캐스트하여 도막(필름 형상물)을 형성하고 이어서 상기 도막으로부터 용매를 건조 제거하면, 이 과정에서는 매크로상분리는 발생하지 않으며, 마이크로상분리(microphase separation)라고 해야 할 상분리가 진행된다. 여기서는 이중 도메인을 포함하는 상분리구조(매크로상분리)는 보이지 않는다. 수 $\text{nm}$ ~ $0.1\mu\text{m}$  정도의 미세한 도메인이 형성되어 있다고 생각되는데, 전체적으로는 도메인의 경계가 불명확해지고, 이중의 폴리이미드가 완전히는 상분리하지 않는 애매한 영역을 많이 포함하는 구조가 형성된다. 이 상분리의 과정에서, 필름의 면 내 방향(막의 표면에 평행한 방향)을 따라 보았을 때에는 폴리이미드 조성의 매크로한 호트리짐을 발생시키지 않으며, 필름의 단면방향(막의 표면에 수직인 방향)을 따라 보았을 때에 불소원자 함유 폴리이미드를 보다 많이 포함한 표면층이 형성된다. 즉, 본 발명의 보다 바람직한 양태는, 다성분 폴리이미드로 이루어지는 폴리이미드 필름의 제조방법에 있어서, 이중 폴리이미드간에 마이크로한 상분리를 발생시키면서 동시에 상기 상분리가 매크로상분리에 이르지 않도록 이중 폴리이미드간의 상분리를 제어함으로써, 매크로상분리의 진행에 따른 필름의 매크로한 불균일화를 발생시키지 않고, 폴리이미드 필름의 표면층과 내부(여기서 내부란 필름 표면으로부터의 거리가 10nm 정도 이상의 깊이에 있는 부분을 말함)의 각각의 화학적·물리적 성질을 다르게 할 수 있는 개량된 폴리이미드 필름의 제조방법이다.

[0056] 본 발명의 다성분 폴리이미드로 이루어지는 폴리이미드 필름의 제조방법은, 예를 들면 화학구조에 불소원자를 포함하는 폴리이미드 A의 원료성분 및/또는 상기 원료성분의 중합이미드화 반응물을 폴리이미드 성분 A라 하고, 상기 폴리이미드 성분 A의 수평균 중합도를  $N_A$ 라 하고, 폴리이미드 B의 원료성분 및/또는 상기 원료성분의 중합이미드화 반응물을 폴리이미드 성분 B라 하고, 상기 폴리이미드 성분 B의 수평균 중합도를  $N_B$ 라 하여, 다음의 공정 1~공정 4로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0057] (공정 1)폴리이미드 성분 A와 폴리이미드 성분 B를  $N_A$ 와  $N_B$ 가 하기 수학적 2를 만족시키는 조합으로 혼합하여 성분 폴리이미드의 혼합용액을 조제한다.

### 수학적 2

[0058]  $2.35 \times N_A^{-2.09} < N_B$

[0059] (공정 2)상기 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 또한 중합이미드화 반응시킨다.

[0060] (공정 3)상기 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 필름 형상으로 성형한다.

[0061] (공정 4)성형된 다성분 폴리이미드의 혼합용액으로 이루어지는 필름 형상물로부터 용매를 건조 제거한다.

[0062] 한편, 공정 1의, 보다 바람직한 양태에 있어서는, 폴리이미드 성분 A와 폴리이미드 성분 B를  $N_A$ 와  $N_B$ 가 하기 수학적 1을 만족시키는 조합으로 혼합하여 성분 폴리이미드의 혼합용액을 조제한다.

[0063] [수학적 1]

[0064]  $2.35 \times N_A^{-2.09} < N_B < 450 \times N_A^{-1.12}$

- [0065] 여기서, 화학구조에 불소원자를 포함하는 폴리이미드 A는 원료성분인 테트라카르복실산 성분 및 디아민 성분 중 적어도 한쪽이 불소원자를 함유한 것이다.
- [0066] 폴리이미드 A를 이루는 불소원자를 함유한 테트라카르복실산 성분으로서는, 특별히 한정하지 않지만, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4',5,5'-비페닐테트라카르복실산, 4,4'-(헥사플루오로트리메틸렌)-디프탈산, 4,4'-(옥타플루오로테트라메틸렌)-디프탈산, 및 그들의 이무수물, 및 그들의 에스테르화물 등을 들 수 있다. 특히, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판, 그 이무수물(이하, 6FDA로 약기하기도 함), 및 그 에스테르화물이 바람직하다.
- [0067] 폴리이미드 A를 이루는 불소원자를 함유한 디아민 성분으로서는, 특별히 한정하지 않지만, 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판, 2-트리플루오로메틸-p-페닐렌디아민 등을 들 수 있다.
- [0068] 이들 불소원자를 함유한 원료성분은 단독이어도 되지만, 다른 2종의 혼합물이어도 되고, 불소원자를 함유하지 않는 모노머 성분과 조합해도 상관없다. 또한, 폴리이미드 A를 이루는 원료성분은, 테트라카르복실산 성분 또는 디아민 성분 중 어느 하나가 불소원자를 함유하는 원료성분을 주성분(50몰% 이상, 통상 55몰% 이상)으로 하는 것이 바람직하다.
- [0069] 폴리이미드 A를 이루는 불소원자를 함유한 테트라카르복실산 성분을 주성분으로 했을 때에 조합시키는 디아민 성분은, 공지의 폴리이미드에서 채용되는 방향족 디아민, 지방족 디아민을 바람직하게 사용할 수 있다. 예를 들면, p-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민(이하, MPD로 약기하기도 함), 4,4'-디아미노디페닐에테르(이하, DADE로 약기하기도 함), 4,4'-디아미노디페닐메탄, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노디페닐메탄, 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-디아미노디페닐메탄, 3,3'-디클로로-4,4'-디아미노디페닐메탄, 디메틸-3,7-디아미노디벤조티오펜-5,5-디옥시드(이하, TSN으로 약기하기도 함, 한편 통상의 TSN은 2,8-디메틸-3,7-디아미노디벤조티오펜-5,5-디옥시드를 주성분으로 하고, 메틸기의 위치가 다른 이성체 2,6-디메틸-3,7-디아미노디벤조티오펜-5,5-디옥시드, 4,6-디메틸-3,7-디아미노디벤조티오펜-5,5-디옥시드 등을 포함하는 혼합물임), 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 3,3'-디아이드록시-4,4'-디아미노디페닐, 3,3'-디카르복시-4,4'-디아미노디페닐, 3,3'-디카르복시-4,4'-디아미노디페닐메탄, 3,3',5,5'-테트라클로로-4,4'-디아미노디페닐, 디아미노나프탈렌, 2,4-디메틸-m-페닐렌디아민, 3,5-디아미노 안식향산(이하, DABA로 약기하기도 함), 3,3'-디아미노디페닐술폰(이하, MASN으로 약기하기도 함), 4,4'-디아미노벤조페논, 3,3'-디아미노벤조페논, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠 등의 방향족 디아민이 바람직하다.
- [0070] 또한, 폴리이미드 A를 이루는 불소원자를 함유한 디아민 성분과 조합시키는 테트라카르복실산 성분으로서는, 특별히 한정하지 않지만, 피로멜리트산, 벤조페논테트라카르복실산, 나프탈렌테트라카르복실산, 비스(디카르복시페닐)에테르, 비스(디카르복시페닐)술폰, 2,2-비스(디카르복시페닐)프로판, 2,3,3',4'-비페닐테트라카르복실산, 2,2',3,3'-비페닐테트라카르복실산, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산, 그들의 이무수물, 및 그들의 에스테르화물을 들 수 있다. 특히 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물(이하, s-BPDA로 약기하기도 함)이 바람직하다.
- [0071] 폴리이미드 B를 이루는 원료성분으로서는, 얻어지는 폴리이미드 B로 이루어지는 필름이, 인장강도 100MPa 이상, 바람직하게는 150MPa 이상, 또한 인장파단신장 10% 이상, 바람직하게는 15% 이상인 것이 바람직하게 사용된다. 화학구조에 불소원자를 포함하는 폴리이미드는 비교적 기계적 강도가 낮으므로, 폴리이미드 B를 이루는 모노머 성분에 있어서는, 테트라카르복실산 성분 및 디아민 성분 중 어느 것에도 적어도 주성분으로서는 불소원자를 포함하지 않는 것, 바람직하게는 불소원자를 전혀 포함하지 않는 것이, 얻어지는 폴리이미드 필름의 기계적 특성이 뛰어나므로 바람직하다.
- [0072] 폴리이미드 B의 테트라카르복실산 성분으로서는 특별히 한정하지 않지만, 피로멜리트산, 벤조페논테트라카르복실산, 나프탈렌테트라카르복실산, 비스(디카르복시페닐)에테르, 비스(디카르복시페닐)술폰, 2,2-비스(디카르복시페닐)프로판, 2,3,3',4'-비페닐테트라카르복실산, 2,2',3,3'-비페닐테트라카르복실산, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산, 그들 이무수물, 및 그들의 에스테르화물을 들 수 있다. 특히 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물이 바람직하다.
- [0073] 이들 테트라카르복실산 성분은 단독으로 사용해도 되고, 다른 2종류 이상의 혼합물을 사용해도 되며, 또한 그 혼합물에는 불소원자함유 테트라카르복실산 성분을 소량 포함해도 상관없다. 예를 들면, s-BPDA 1몰부에 대하여 0.3몰부 이하의 6FDA를 조합하여 사용해도 상관없다.



- [0074] 폴리이미드 B의 디아민 성분으로서, 상기 폴리이미드 A를 이루는 원료성분의 설명에 있어서, 예시한 디아민을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0075] 본 발명의 제조방법의 공정 1에서는, 수학적 2를 만족시키는 수평균 중합도  $N_A$ 와  $N_B$ 를, 바람직하게는 수학적 1을 만족시키는 수평균 중합도  $N_A$ 와  $N_B$ 를 각각이 가지는, 화학구조에 불소원자를 포함하는 폴리이미드 A의 원료성분 및/또는 상기 원료성분의 중합이미드화 반응물로 이루어지는 폴리이미드 성분 A와, 폴리이미드 B의 원료성분 및/또는 상기 원료성분의 중합이미드화 반응물로 이루어지는 폴리이미드 성분 B를 혼합하여 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 조제한다. 수학적 1, 수학적 2를 만족시키는  $N_A$ 와  $N_B$ 의 조합의 범위를 도 1의 그래프로 설명하면, 수학적 2를 만족시키는 영역은 직선  $N_B=2.35 \times N_A^{-2.09}$ 보다도 오른쪽위의 영역이다. 또한 수학적 1을 만족시키는 영역은, 상기 영역 중에서 또한 직선  $N_B=450 \times N_A^{-1.12}$ 보다도 왼쪽아래의 영역(사선영역으로서 나타내는 영역)이다. 한편, 폴리이미드의 원료성분(미반응의 테트라카르복실산 성분, 미반응의 디아민 성분)의 중합도를 0.5로 정의했으므로,  $N_A$  및  $N_B$ 는 당연히 0.5 이상이다.
- [0076] 이어서, 공정 2에서는, 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 또한 중합이미드화 반응시킨다. 이 결과, 상기 폴리이미드 성분 A와 폴리이미드 성분 B가 또한 중합이미드화 반응한 혼합물로서, 적어도 폴리이미드 성분 A로 이루어지는 중합체와, 폴리이미드 성분 B로 이루어지는 중합체에 더하여, 폴리이미드 성분 A와 폴리이미드 성분 B가 서로의 말단에서 결합한 디 또는 멀티 블록 공중합체를 함유하면서 또한 적당한 중합도를 가진 다성분 폴리이미드의 혼합액을 얻을 수 있다.
- [0077] 여기서, 디 블록 공중합체란, 폴리이미드 성분 A로 이루어지는 블록과 폴리이미드 성분 B로 이루어지는 블록의 각 1개가 서로의 말단에서 결합한 공중합체를 말하고, 멀티 블록 공중합체란 상기 디 블록 공중합체의 말단에 상기 2종의 블록이 1개 이상 더 결합한 공중합체를 말한다. 디 또는 멀티 블록 공중합체에는, 폴리이미드 성분 A로 이루어지는 블록이 연속하여 결합한 부분이나 폴리이미드 성분 B로 이루어지는 블록이 연속하여 결합한 부분도 존재할 수 있다.
- [0078] 상기 도 1의 그래프를 참조하여 설명한다.
- [0079] 공정 1에서 도 1의 A영역의  $N_A$ 와  $N_B$ 의 조합으로 이루어지는 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 조제하고, 공정 2에서 또한 중합이미드화 반응시키면, 생성 폴리머를 평균하여 보았을 때에, 폴리이미드 성분 A만으로 이루어지는 블록이나 폴리이미드 성분 B만으로 이루어지는 블록이 형성되지 않고, 폴리이미드 성분 A와 폴리이미드 성분 B가 평균화된 랜덤성이 매우 높은 공중합체(랜덤 코폴리이미드)밖에 얻을 수 없다.
- [0080] 공정 1에서 도 1의 B영역의  $N_A$ 와  $N_B$ 의 조합으로 이루어지는 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 조제하고, 공정 2에서 또한 중합이미드화 반응시키면, 블록 공중합체를 포함하는 다성분 폴리이미드의 혼합액을 얻을 수 있을지도 모르지만, 그 중합도가 커지기 때문에, 각 폴리이미드간의 반발적 상호작용이 커서 매크로상분리가 발생하기 쉬워진다. 이로 인해 도 1B영역에서는 매크로상분리가 일어나기 쉬워져, 폴리이미드 필름 표면의 불소원자농도를 높게 하여 표면을 개질하는 본 발명의 효과를 달성할 수 있지만, 필름의 면 내 방향(막의 표면에 평행한 방향)을 따라 보았을 때에는 폴리이미드 조성의 매크로한 호트러짐을 발생시키기 쉽기 때문에, 상기효과, 예를 들면 표면장력의 제어를 행할 수는 있지만 충분하지 않은 경우가 있다.
- [0081] 수학적 1을 만족시키는  $N_A$ 와  $N_B$ 의 조합 범위 내(도 1의 그래프의 사선영역)에서는, 적어도 폴리이미드 성분 A로 이루어지는 중합체와, 폴리이미드 성분 B로 이루어지는 중합체에 더하여, 폴리이미드 성분 A와 폴리이미드 성분 B가 서로의 말단에서 결합한 블록을 가지는 디 또는 멀티 블록 공중합체를 함유하면서 또한 적당한 중합도를 가진 다성분 폴리이미드의 혼합액을 얻을 수 있다. 이 다성분 폴리이미드는, 반발적 상호작용에 의한 매크로상분리를 억제하는 것이 가능하며, 마이크로상분리라고 해야 할 제어된 상분리를 가능하게 한다. 이 결과, 필름의 면 내 방향(막의 표면에 평행한 방향)을 따라 보았을 때에는 폴리이미드 조성의 매크로한 호트러짐을 발생시키지 않고, 필름의 단면방향(막의 표면에 수직인 방향)을 따라 보았을 때에 불소원자함유 폴리이미드를 보다 많이 포함한 표면층을 형성할 수 있으므로, 폴리이미드 필름의 표면의 제어를 보다 바람직하게 행할 수 있다.
- [0082] 본 발명의 공정 1은, 상기 수학적 1, 또는 수학적 2를 만족시키는 수평균 중합도  $N_A$ 와  $N_B$ 를 각각이 가지는, 화학구조에 불소원자를 포함하는 폴리이미드 A의 원료성분 및/또는 상기 원료성분의 중합이미드화 반응물로 이루어지는 폴리이미드 성분 A와, 폴리이미드 B의 원료성분 및/또는 상기 원료성분의 중합이미드화 반응물로 이루어지

는 폴리이미드 성분 B를 혼합하여 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 조제하는 공정이다. 이 공정은 상기 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 얻을 수 있다면 구체적 방법은 특별히 한정되지 않는다. 폴리이미드 A의 원료성분과 폴리이미드 B의 원료성분을 각각 독립적으로 필요에 따라 중합이미드화 반응에 의해 조제한 후에 그들을 균일해 지도록 혼합하여 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 얻을 수도 있다. 또한, 공정 1의 다성분 폴리이미드의 혼합용액이, 어느 한쪽의 폴리이미드 성분이 원료성분(미반응의 테트라카르복실산 성분, 미반응의 디아민 성분)인 경우에는, 한쪽의 폴리이미드 성분의 원료성분을 소정의 수평균 중합도가 되도록 중합이미드화 반응한 용액을 조제하고, 이어서 상기 용액에 다른쪽의 폴리이미드 성분인 미반응의 테트라카르복실산 성분과 디아민 성분을 첨가해도 상관없다. 특히 폴리이미드 B를 보다 고분자량화하는 것이 필름의 기계적 강도를 향상시킬 수 있어 바람직하므로, 공정 1에서 우선 폴리이미드 B를 이루는 원료성분을 극성용매 중에서 중합이미드화 반응시켜 적당한 중합도의 폴리이미드 B를 생성하고, 이것에 폴리이미드 A를 이루는 원료성분을 첨가하여 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 조제하는 방법이 바람직하다.

[0083] 폴리이미드를 얻는 중합이미드화 반응에 대하여 설명한다. 중합이미드화 반응은, 극성용매 중 테트라카르복실산 성분과 디아민 성분을, 소정의 조성비로, 120℃ 이상, 바람직하게는 160℃ 이상, 또한 바람직하게는 사용하는 용매의 비점 이하의 온도범위로, 폴리이미드산을 생성하는 동시에 탈수폐환반응을 행하게 하여 이미드화함으로써 바람직하게 행해진다. 소정의 중합도를 달성하기 위해 보다 저온의 반응온도를 채용해도 된다. 아미드산 결합이 남으면 교환반응에 의해 폴리이미드의 블록성이 손상되는 일이 있으므로, 중합이미드화 반응에서는 적어도 이미드화율이 40% 이상인 것이 바람직하고, 실질적으로 이미드화를 완료시키는 것이 보다 바람직하다.

[0084] 중합이미드화 반응에 있어서, 테트라카르복실산 성분과 디아민 성분의 조성비를 근접시켜 반응시키면 비교적 고분자량(수평균 중합도가 큼)의 폴리이미드를 합성할 수 있다. 최초로 비교적 고분자량의 폴리이미드를 조제할 경우에는, 테트라카르복실산 성분 1몰부에 대하여 디아민 성분이 0.95~0.995몰부 또는 1.005~1.05몰부, 특히 0.98~0.995몰부 또는 1.005~1.02몰부의 범위의 조성비로 반응시켜, 비교적 고분자량의 폴리이미드 성분을 조제하는 것이 바람직하다.

[0085] 예를 들면, 테트라카르복실산 성분으로서 6FDA를 사용하고, 디아민 성분으로서 TSN을 사용한 경우, 6FDA 1몰부에 대하여 TSN을 1.02몰부가 되는 조성으로 190℃에서 30시간 탈수폐환반응을 행했을 경우, 수평균 분자량이 15000~25000정도(수평균 중합도가 20~40정도)인 폴리이미드를 합성할 수 있다. 또한 6FDA 1몰부에 대하여 TSN을 1.005몰부가 되는 조성으로 190℃에서 30시간 탈수폐환반응을 행했을 경우, 수평균 분자량이 30000~40000정도(수평균 중합도가 40~60정도)인 폴리이미드를 합성할 수 있다.

[0086] 예를 들면, 테트라카르복실산 성분으로서 6FDA를 사용하고, 디아민 성분으로서 DABA를 사용한 경우, 6FDA 1몰부에 대하여 DABA를 1.02몰부가 되는 조성으로 190℃에서 30시간 탈수폐환반응을 발생시킨 경우, 수평균 분자량이 15000~25000정도(수평균 중합도가 25~45정도)인 폴리이미드를 합성할 수 있다. 또한 6FDA 1몰부에 대하여 DABA를 1.005몰부가 되는 조성으로 190℃에서 30시간 탈수폐환반응을 발생시킨 경우, 수평균 분자량 40000~50000정도(수평균 중합도가 70~90정도)인 폴리이미드를 합성할 수 있다.

[0087] 한편, 테트라카르복실산 성분 1몰부에 대하여 디아민 성분이 0.98몰부 이하 또는 1.02몰부 이상의 조성비로 반응함으로써, 비교적 저분자량(수평균 중합도가 작음)의 폴리이미드 성분을 조제할 수도 있다.

[0088] 공정 1에서 얻어지는 다성분 폴리이미드의 혼합용액은, 테트라카르복실산 성분의 총 몰수에 대한 디아민 성분의 총 몰수의 조성비((디아민 성분의 총 몰수)/(테트라카르복실산 성분의 총 몰수))가 0.95~0.99 또는 1.01~1.05 몰부, 보다 바람직하게는 0.96~0.99 또는 1.015~1.04몰부의 범위 내가 되도록 하는 것이, 공정 2의 결과 얻어지는 다성분 폴리이미드의 혼합용액의 수평균 분자량이나 용액점도가 적합하므로 바람직하다.

[0089] 본 발명의 공정 2는, 공정 1에서 얻어진 수학적 2, 바람직하게는 수학적 1을 만족시키는  $N_A$ 와  $N_B$ 의 조합의 폴리이미드 A 성분과 폴리이미드 B 성분으로 이루어지는 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 또한 중합이미드화 반응시켜, 적어도 폴리이미드 성분 A로 이루어지는 중합체와, 폴리이미드 성분 B로 이루어지는 중합체에 더하여, 폴리이미드 성분 A와 폴리이미드 성분 B가 서로의 말단에서 결합한 디 또는 멀티 블록 공중합체를 함유하면서 또한 적당한 중합도를 가진 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 얻는 공정이다.

[0090] 본 발명의 공정 2는, 공정 1에서 얻어지는 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 또한 중합이미드화 반응시키는 것에 특징이 있으며, 상술한 중합이미드화 반응의 방법을 바람직하게 채용할 수 있다.

[0091] 공정 1 및 공정 2의 결과 얻어지는 다성분 폴리이미드의 혼합용액에 외관상 명확한 탁함 발생했을 경우에는, 균일한 폴리이미드 필름을 얻을 수 없다. 따라서, 상기 공정 1 및 공정 2의 다성분 폴리이미드의 혼합용액에서

는, 다성분 폴리이미드를 균일하게 용해하는 극성용매가 사용된다. 여기서 균일하게 용해한다는 것은, 용액 내부에 가시광을 산란시킬 정도의 사이즈를 가진 매크로상분리된 도메인이 존재하지 않으며, 외관상 명확한 탁함이 없는 상태를 말한다. 가시광을 산란하지 않을 정도의 사이즈의 마이크로상분리된 도메인은 존재해도 되며, 분자쇄 수준으로 균일하게 되는 것을 필수 요건으로 하지는 않는다.

[0092] 이러한 극성용매로서 특별히 한정은 없지만, 페놀, 크레졸, 크실레놀 등과 같은 페놀류, 2개의 수산기를 벤젠환에 가지는 카테콜류, 3-클로로페놀, 4-클로로페놀(이하, PCP로 약기하기도 함), 4-브롬페놀, 2-클로로-5-하이드록시톨루엔 등의 할로겐화 페놀류 등의 페놀계 용매, 또는 N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디에틸아세트아미드 등의 아미드계 용매, 혹은 그들의 혼합물이 바람직하다.

[0093] 본 발명의 공정 2의 중합이미드화 반응은, 폴리이미드 성분 A와 폴리이미드 성분 B가 서로의 말단에서 결합한 디 또는 멀티 블록 공중합체를 생성시킬 수 있다면 특별히 한정되지 않는다. 통상은 다성분 폴리이미드 혼합용액의 수평균 분자량이 바람직하게는 2배 이상, 보다 바람직하게는 5배 이상이 되는 정도까지 중합이미드화 반응을 행하면, 디 또는 멀티 블록 공중합체를 바람직하게 생성시킬 수 있다. 공정 2의 중합이미드화 반응에 의해 얻어지는 다성분 폴리이미드의 혼합용액의 수평균 중합도는 20~1000, 바람직하게는 20~500, 보다 바람직하게는 30~200이 적합하다. 수평균 중합도가 너무 낮으면, 혼합용액의 용액점도가 지나치게 낮아서 공정 3이 곤란해지고, 얻어지는 폴리이미드 필름의 기계적 강도가 저하하므로 바람직하지 않다. 수평균 중합도가 너무 높으면, 매크로상분리하기 쉬워지며, 또한 용액점도가 지나치게 높아져 공정 3이 곤란해지므로 바람직하지 않다.

[0094] 공정 2에서 얻어지는 다성분 폴리이미드의 혼합용액의 용액점도(회전점도)는, 용액을 소정의 필름 형성물로 하고 그 형상을 더욱 안정화하기 위해 요구되는 특성이다. 본 발명에 있어서는, 다성분 폴리이미드의 혼합용액의 용액점도를 100℃에 있어서 20~17000포이즈, 바람직하게는 100~15000포이즈, 특히 200~10000으로 조제하는 것이 바람직하다.

[0095] 바람직한 다성분 폴리이미드의 혼합용액의 수평균 중합도 및 바람직한 용액점도는, 공정 1에서 얻어지는 다성분 폴리이미드의 혼합용액의 테트라카르복실산 성분의 총 몰수에 대한 디아민 성분의 총 몰수의 조성비((디아민 성분의 총 몰수)/(테트라카르복실산 성분의 총 몰수))를 0.95~0.99 또는 1.01~1.05몰부, 보다 바람직하게는 0.96~0.99 또는 1.015~1.04몰부의 범위 내로 하여, 공정 2의 중합이미드화 반응에 의해 용이하게 얻어진다.

[0096] 한편, 공정 1 및 공정 2의 다성분 폴리이미드의 혼합용액의 폴리머 농도는, 통상 5~40중량%, 바람직하게는 8~25중량%, 보다 바람직하게는 9~20중량%이다.

[0097] 본 발명의 공정 3은, 상기 공정 2에서 얻어진 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 필름 형상으로 성형하는 공정이다. 이 공정은, 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 필름 형상으로 성형할 수 있다면 어떠한 방법이라도 상관없지만, 예를 들면 기재상에 용액을 캐스트하여 도막을 형성하는 방법이어도 되고, 기재를 이용하지 않고 단순히 소정의 슬릿 폭으로부터 압출해서 용액을 필름 형상으로 성형하는 방법이어도 상관없다. 기재를 이용하지 않을 경우에는 압출한 필름 형성물이 자기 지지성을 가질 필요가 있으므로, 용액을 고점도로 조제할 필요가 생긴다. 또한, 기재상에 용액을 캐스트하여 도막을 형성하고, 그 후에 용매의 일부를 건조 제거하여 필름 형성물이 자기 지지성을 가지게 된 시점에서 기재로부터 박리해도 상관없다.

[0098] 본 발명의 공정 4는, 공정 3에서 성형한 다성분 폴리이미드의 혼합용액으로 이루어지는 필름 형성물로부터 용매를 건조 제거하여 폴리이미드 필름을 얻는 공정이다. 용매를 건조 제거하는 조건은, 폴리이미드 용액의 도막으로부터 용매를 건조 제거할 때에 통상 이용되는 압력 및 온도조건을 바람직하게 채용할 수 있다. 예를 들면, 가열처리, 갑자기 고온으로 가열처리하여 최고 열처리온도까지 온도를 올려도 되지만, 140℃ 이하의 비교적 저온으로 용매를 건조 제거하고 이어서 최고 가열처리온도까지 온도를 올려도 된다. 최고 가열처리온도는 200~600℃, 바람직하게는 250~550℃, 보다 바람직하게는 280~450℃의 온도범위로 하고, 이 온도범위에서 0.01~20시간, 바람직하게는 0.01~6시간, 보다 바람직하게는 0.01~5시간 가열처리하는 것이 바람직하다. 또한, 이 가열처리, 질소가스 중 등의 불활성 분위기하에서 행해져도 되고, 또한 용매를 건조 제거할 때에는 감압상태로 하여 건조 제거를 촉진시켜도 된다.

[0099] 본 발명에 있어서는, 공정 4에 있어서 다성분 폴리이미드와 용매의 건조 제거에 따라 상분리할 때에, 폴리이미드 성분 A와 폴리이미드 성분 B가 서로의 말단에서 결합한 디 또는 멀티 블록 공중합체가 서로 비상용(非相溶)인 폴리이미드 성분 A로 이루어지는 중합체와 폴리이미드 성분 B로 이루어지는 중합체의 일종의 계면활성제적인 기능을 함으로써, 혹은 다르게 표현하자면, 폴리이미드 성분 A로 이루어지는 도메인과 폴리이미드 성분 B로 이

루어지는 도메인의 계면에 상기 디 또는 멀티 블록 공중합체가 분포함으로써, 이중 도메인간의 반발적 상호작용을 차폐(遮蔽)하여, 매크로상분리를 억제하고, 바람직한 마이크로상분리를 발생시킨다.

[0100] 불소원자함유 폴리이미드는 불소원자를 함유하지 않는 폴리이미드보다도 통상은 용해성이 높으므로, 폴리이미드 필름의 표면층에는 석출하기 어렵다고 생각된다. 그러나, 불소함유 폴리이미드는 표면자유에너지가 낮기 때문에 열역학적으로는 필름 표면에 보다 많이 분포함으로써 필름 표면의 엔탈피(enthalpy)를 저하시킬 수 있다. 본 발명의 공정 4에서, 폴리이미드 필름의 표면층에 불소함유 폴리이미드가 보다 높은 비율로 존재하는 것은, 이 열역학적 이유에 따른다고 추정할 수 있다.

[0101] 본 발명에 의해 얻어지는 폴리이미드 필름의 하나의 양태는, 불소원자함유 폴리이미드를 포함하는 다성분의 폴리이미드로 이루어지며, 필름 표면층에 불소함유 폴리이미드를 보다 높은 비율로 존재시켜 얻어진 폴리이미드 필름이다. 두께방향의 부위에 의해 포함되는 각 폴리이미드의 비율이 변화하고 있다는 의미에 있어서 필름 표면 근방이 경사구조를 가지는 폴리이미드 필름이라고 할 수 있다.

[0102] 이러한 경사구조가 얻어지는 것은, 다이내믹 2차이온 질량분석법(이하 dSIMS로 약기하기도 함)을 이용하여 알 수 있다. 이 방법은  $O_2^+$  이온을 필름 표면에 조사하여, 필름의 스퍼터 에칭(sputter etching)을 행하고, 각 에칭 깊이에 있어서 스퍼터되어 온 2차이온을 질량분석함으로써 깊이방향의 분석을 실시하는 방법이다. 본 발명의 제조방법에 의해 제조된 디 또는 멀티 블록 공중합체를 함유하면서 또한 적당한 중합도를 가진 다성분 폴리이미드의 혼합액을, 유리판상에 캐스트하여 도막을 형성하고 이어서 용매를 건조 제거하여 얻어진 폴리이미드 필름에 대하여, 필름 표면에서 내부를 향해 불소농도의 깊이방향 분석을 실시한 결과를 도 6(Atomica dynamic SIMS4000)을 이용하여, 조사 전류  $15nA/\mu m^2$ 로  $O_2^+$  이온을 시료 표면에 조사하여 측정한 불소원자분포의 깊이 프로파일. 한편 도면의 가로축은, 샘플 표면에 쏘인 두께가 기지(既知)인 중수소화 폴리스티렌 커버층을 스퍼터 에칭하는데 필요한 시간으로부터 평균 에칭속도를 산출하고, 샘플을 스퍼터 에칭한 시간을 샘플 표면으로부터의 깊이로 환산하여 표시한 것임)에 나타낸다. 여기서는, 표면으로부터 150nm 이하의 깊이의 필름 내부에 있어서의 불소농도의 값에 대하여, 불소농도가 높은 영역이 표면으로부터 50nm정도의 깊이에 이르러 관찰된다.

[0103] 한편, 불소원자함유 폴리이미드를 포함하는 다성분 폴리이미드의 전체 원료성분조성과 동일한 원료성분조성을 이용하여 통상의 중합이미드화법에 의해 랜덤 공중합 폴리이미드 용액을 조제하고, 그 폴리이미드의 용액을 유리판상에 캐스트하여 도막을 형성하고 이어서 용매를 건조 제거하여 얻어진 폴리이미드 필름에 대한 동일한 분석 결과를 도 7에 나타낸다. 여기서는, 필름 표면 부근의 불소농도분포에 큰 경사구조는 관찰되지 않는다.

[0104] 즉, 불소원자함유 폴리이미드를 포함하는 다성분 폴리이미드의 전체 원료성분조성과 동일한 원료성분조성을 이용하여 통상의 중합이미드화법에 의해 랜덤 공중합 폴리이미드 용액을 조제하고, 그 폴리이미드 용액으로부터 폴리이미드 필름을 얻은 경우에는 불소원자농도비( $\Phi_S/f$ )가 1.0정도이다.

[0105] 한편, 본 발명의 폴리이미드 필름은, 표면층에 불소원자함유 폴리이미드가 보다 많이 존재하기 때문에, X선 광전자분광으로 측정한 적어도 한쪽의 필름 표면의 불소원자농도( $\Phi_S$ )와, 필름 전체의 평균 불소원자농도(f)의 비( $\Phi_S/f$ )가 1.3 이상, 바람직하게는 1.3~3, 보다 바람직하게는 1.4~2.6의 범위인 것이다.

[0106] 또한 본 발명의 폴리이미드 필름은, X선 광전자분광(XPS)으로 측정한 적어도 한쪽의 필름 표면의 불소원자농도( $\Phi_S$ )와, 전체 원료성분을 랜덤 중합하여 얻어지는 필름 표면의 불소원자농도( $\Phi_{S,rand}$ )의 비( $\Phi_S/\Phi_{S,rand}$ )가 1.1~2.6, 바람직하게는 1.2~2.4의 범위인 것이다.

[0107] 또한 본 발명의 폴리이미드 필름은 표면장력이 제어된 것이다. 즉, 필름을 형성하고 있는 전체 폴리이미드 원료성분이 랜덤하게 결합한 폴리이미드에 비해, 표면층에 불소원자함유 폴리이미드가 보다 많은 비율로 존재하고 있다. 이로 인해, 필름 표면의 특성은, 이 불소원자함유 폴리이미드의 영향을 보다 많이 받는다. 그 결과 중 하나로서, 필름 표면의 표면장력을 바람직하게 제어할 수 있다. 즉, 본 발명의 폴리이미드 필름에 있어서, 하나의 양태는, 폴리이미드 A가 극성기를 가지지 않거나 혹은 적어도 친수성이 높은 극성기를 가지지 않는 경우이며, 이 경우에는, 폴리이미드 필름 표면의 표면장력이, 필름을 형성하고 있는 전체 폴리이미드 원료성분이 랜덤하게 결합한 폴리이미드 필름의 표면장력에 비해, 바람직하게는 10% 이상 낮다. 다른 하나의 양태는, 폴리이미드 A가 극성기 특히 친수성이 높은 극성기를 가지는 경우이며, 이 경우에는, 폴리이미드 필름 표면의 표면장력이, 필름을 형성하고 있는 전체 폴리이미드 원료성분이 랜덤하게 결합한 폴리이미드 필름의 표면장력에 비해, 바람직하게는 10% 이상 높다.

[0108] 상기 극성기는, 상기와 같이 친수성이 높은 것이 바람직하며, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면  $-COOH$ ,  $-OH$ ,



-SO<sub>3</sub>H, -SO<sub>3</sub>NH<sub>4</sub>, -NHR<sub>1</sub>, -NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>(여기서, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>은 각각 독립적으로 알킬기, 또는 아릴기) 등의 치환기, 또는 이들 치환기를 포함하는 알킬기, 또는 아릴기 등을 특히 바람직하게 들 수 있다.

- [0109] 이상, 폴리이미드 A가 화학구조에 불소원자를 포함하는 동시에 폴리이미드 B가 화학구조에 불소원자를 포함하지 않는 2개의 폴리이미드 성분으로 이루어지는 다성분 폴리이미드에 의해 형성된 폴리이미드 필름의 경우에 대하여 설명하였다.
- [0110] 그러나, 본 발명은, 다성분 폴리이미드의 분자구조(쇄구조)에 적당한 블록성을 부여함으로써, 필름 중에 마이크로상분리라고도 해야 할 상분리 상태를 발생시키는 것을 통해, 폴리이미드 필름의 성질을 개량하는 것이기 때문에, 폴리이미드 A와 폴리이미드 B가 다른 반복단위로 이루어지는(상용하지 않는) 조합이라면, 화학구조에 불소원자를 포함하는 다성분 폴리이미드에 한정되지 않는다.
- [0111] 본 발명은, 불소원자 대신에 규소원자를 포함하는 다성분 폴리이미드에서도 바람직하게 적용할 수 있다.
- [0112] 또한, 본 발명은, 폴리이미드가 화학구조에 불소원자나 규소원자를 포함하지 않는 다성분 폴리이미드의 조합이더라도, 반복단위가 상이하고, 서로 상용성이 낮은 것이나, 탄성율이나 유리전이온도 등으로 특징지어지는 기계적 성질이 다른 것을 이용하면 바람직하게 적용할 수 있다.
- [0113] 그리고, 이하에 설명하는 이러한 폴리이미드 A와 폴리이미드 B의 조합은, 앞서 설명해 온, 폴리이미드 A가 화학구조에 불소원자를 포함하는 것이고 또한 폴리이미드 B가 화학구조에 불소원자를 포함하지 않는 것일 경우에도 성립한다.
- [0114] 즉, 본 발명은, 폴리이미드 A의 용해도 파라미터(SP<sub>A</sub>)와 폴리이미드 B의 용해도 파라미터(SP<sub>B</sub>)의 차의 절대값  $|SP_B - SP_A|$  이  $0.5\text{MPa}^{1/2}$  이상, 바람직하게는  $0.6 \sim 5\text{MPa}^{1/2}$ 인 경우, 폴리이미드 A의 필름의 탄성율(E<sub>A</sub>)과 폴리이미드 B의 필름의 탄성율(E<sub>B</sub>)의 비(E<sub>B</sub>/E<sub>A</sub>)가 1.05 이상, 바람직하게는 1.08~400인 경우, 폴리이미드 A의 유리전이온도(Tg<sub>A</sub>)와 폴리이미드 B의 유리전이온도(Tg<sub>B</sub>)의 차의 절대값  $|Tg_B - Tg_A|$  이 20℃ 이상, 바람직하게는 24~300℃인 경우 등에 바람직하게 적용할 수 있다.
- [0115] 용해도 파라미터는 각 폴리이미드의 상용성의 하나의 척도이다. 폴리이미드 A와 폴리이미드 B의 용해도 파라미터의 차가 작을수록 폴리이미드 A와 폴리이미드 B간의 상용성이 높고, 이 용해도 파라미터의 차가 클수록 폴리이미드 A와 폴리이미드 B간의 상용성이 낮다고 할 수 있다. 폴리이미드의 용해도 파라미터는, 페도스(Fedors)의 방법(참조: R.F.Fedors, Polym.Eng.Sci.14(1974)147), 반 크레블렌(van Krevelen) 등의 방법(참조: D.W.van Krevelen, P.J.Hofsteyzer, Properties of Polymers, Their Estimation and Correlation with Chemical Structure, 2nd ed., Elsevier, NY(1990)) 등에 따라서 바람직하게 얻어진다.
- [0116] 본 발명에 있어서, 폴리이미드 A의 용해도 파라미터(SP<sub>A</sub>)와 폴리이미드 B의 용해도 파라미터(SP<sub>B</sub>)의 차의 절대값  $|SP_B - SP_A|$  은  $0.5\text{MPa}^{1/2}$  이상, 바람직하게는  $5\text{MPa}^{1/2}$  이하이며, 보다 바람직하게는  $0.6 \sim 5\text{MPa}^{1/2}$ 이다.  $|SP_B - SP_A|$  가 너무 작으면, 폴리이미드 A 성분과 폴리이미드 B 성분간의 마이크로상분리가 진행하지 않게 된다. 한편,  $|SP_B - SP_A|$  가 너무 크면 폴리이미드 A 성분과 폴리이미드 B 성분간의 매크로상분리를 억제하는 것이 곤란해진다.
- [0117] 본 발명에 있어서, 폴리이미드 A의 필름의 탄성율(E<sub>A</sub>)과 폴리이미드 B의 필름의 탄성율(E<sub>B</sub>)의 비(E<sub>B</sub>/E<sub>A</sub>)는 1.05 이상, 바람직하게는 400 이하이며, 보다 바람직하게는 1.08~400이다. 기계적 성질의 차이가 너무 작으면(E<sub>B</sub>/E<sub>A</sub>가 극히 1에 가까우면), 필름의 기계적 성질이 개량되지 않는다. 기계적 성질의 차이가 너무 크면(E<sub>B</sub>/E<sub>A</sub>가 매우 크면), 필름에 변형이 가해졌을 때에 폴리이미드 A 성분으로 이루어지는 상과 폴리이미드 B 성분으로 이루어지는 상의 계면에 응력이 집중하여, 계면박리가 발생하기 쉬워지기 때문에 바람직하지 않다.
- [0118] 한편, 탄성율은 온도에 의존하는데, 상기의 비(E<sub>B</sub>/E<sub>A</sub>)는 필름이 사용되는 온도, 통상은 실온에서의 값이 바람직하게 이용된다.
- [0119] 본 발명에 있어서, 폴리이미드 A의 유리전이온도(Tg<sub>A</sub>)와 폴리이미드 B의 유리전이온도(Tg<sub>B</sub>)의 차의 절대값  $|Tg_B - Tg_A|$  은 20℃ 이상, 바람직하게는 300℃ 이하이다. 특히 폴리이미드 B보다 탄성율이 낮은 폴리이미드 A의 유리전이온도(Tg<sub>A</sub>)가 상기 폴리이미드 B의 유리전이온도(Tg<sub>B</sub>)보다 20℃ 이상, 특히 24~300℃ 낮은 것이 바람직하다.



- [0120] 한편, 폴리이미드의 유리전이온도의 실측에 의한 결정이 열분해의 영향 등으로 인해 곤란할 경우, 원자단 기여법 등의 물성추산수법에 의한 추산값을 대용할 수도 있다. 예를 들면 비세라노(Bicerano)의 방법(참조: J.Bicerano, Prediction of Polymer Properties, 3rd ed., Marcel Dekker, NY(2002)) 등을 유리전이온도의 견적에 바람직하게 이용할 수 있다.
- [0121] 상술한 바와 같이, 본 발명의 다성분 폴리이미드로 이루어지는 폴리이미드 필름의 제조방법은, 화학구조에 불소 원자를 포함하는 다성분 폴리이미드에 한정되지 않는다.
- [0122] 불소원자 대신에 규소원자를 포함하는 다성분 폴리이미드에서도 바람직하게 적용할 수 있다.
- [0123] 또한, 폴리이미드 A가 화학구조에 불소원자나 규소원자를 포함하지 않는 다성분 폴리이미드의 조합이더라도, 반복단위가 상이하고, 폴리이미드 A와 폴리이미드 B의 상용성이 낮은 것이나, 탄성율이나 유리전이온도 등으로 특징지어지는 기계적 성질이 다른 것을 이용했을 경우에는 바람직하게 적용할 수 있다.
- [0124] 구체적으로는, 폴리이미드 A의 용해도 파라미터( $SP_A$ )와 폴리이미드 B의 용해도 파라미터( $SP_B$ )의 차의 절대값  $|SP_B - SP_A|$  이  $0.5MPa^{1/2}$  이상, 바람직하게는  $5MPa^{1/2}$  이하, 보다 바람직하게는  $0.6 \sim 5MPa^{1/2}$ 인 경우, 폴리이미드 A의 필름의 탄성율( $E_A$ )과 폴리이미드 B의 필름의 탄성율( $E_B$ )의 비( $E_B/E_A$ )가 1.05 이상, 바람직하게는 400 이하, 보다 바람직하게는 1.08~400인 경우, 폴리이미드 A의 유리전이온도( $T_{gA}$ )와 폴리이미드 B의 유리전이온도( $T_{gB}$ )의 차의 절대값  $|T_{gB} - T_{gA}|$  이  $20^\circ C$  이상, 바람직하게는  $300^\circ C$  이하, 보다 바람직하게는  $24 \sim 300^\circ C$ 인 경우 등에 바람직하게 적용할 수 있다.
- [0125] 즉, 폴리이미드 A의 원료성분 및/또는 상기 원료성분의 중합이미드화 반응물을 폴리이미드 성분 A라 하고, 상기 폴리이미드 성분 A의 수평균 중합도를  $N_A$ 라 하고, 폴리이미드 B의 원료성분 및/또는 상기 원료성분의 중합이미드화 반응물을 폴리이미드 성분 B라 하여, 폴리이미드 A와 폴리이미드 B가 각각 상기와 같은 경우에 있어서,
- [0126] (공정 1)폴리이미드 성분 A와 폴리이미드 성분 B를,  $N_A$ 와  $N_B$ 가 하기 수식식 1을 만족시키는 조합으로 혼합하여 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 조제하고,
- [0127] [수식식 1]
- [0128]  $2.35 \times N_A^{-2.09} < N_B < 450 \times N_A^{-1.12}$
- [0129] (공정 2)상기 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 또한 중합이미드화 반응시키고, 이어서,
- [0130] (공정 3)상기 다성분 폴리이미드로 이루어지는 필름 형상물로부터 용매를 제거함으로써 바람직하게 본 발명의 폴리이미드 필름을 얻을 수 있다.
- [0131] 본 발명에 있어서, 상기 폴리이미드 A가 화학구조에 불소원자를 포함하고, 바람직하게는 상기 폴리이미드 B가 화학구조에 불소원자를 포함하지 않는 것이며, 더욱 바람직하게는 상기 폴리이미드 B는 인장파단신장치가 4% 이상, 바람직하게는 10% 이상, 보다 바람직하게는 10~100%이다.
- [0132] 또한, 본 발명에 있어서, 다성분 폴리이미드 중에서, 폴리이미드 A 성분이 차지하는 비율은 바람직하게는 15~85중량%, 보다 바람직하게는 20~80중량%이다.
- [0133] 또한, 본 발명에 있어서, 상기 폴리이미드 A가 화학구조에 규소원자를 포함하는 것이며, 바람직하게는 상기 폴리이미드 B가 화학구조에 규소원자를 포함하지 않는 것이어도 된다.
- [0134] 화학구조에 규소원자를 포함하는 폴리이미드 A로서는 특별히 한정하지 않지만, 예를 들면, 규소를 함유하는 디아민인  $\alpha, \omega$ -비스(2-아미노에틸)폴리디메틸실록산,  $\alpha, \omega$ -비스(3-아미노프로필)폴리디메틸실록산,  $\alpha, \omega$ -비스(4-아미노페닐)폴리디메틸실록산,  $\alpha, \omega$ -비스(4-아미노-3-메틸페닐)폴리디메틸실록산,  $\alpha, \omega$ -비스(3-아미노프로필)폴리디페닐실록산,  $\alpha, \omega$ -비스(4-아미노부틸)폴리디메틸실록산, 혹은 상기 화합물의 에테르기가 페닐렌기로 치환된 화합물, 1,3-비스(2-아미노에틸)테트라메틸디실록산, 1,3-비스(3-아미노프로필)테트라메틸디실록산, 1,3-비스(4-아미노페닐)테트라메틸디실록산, 1,3-비스(4-아미노-3-메틸페닐)테트라메틸디실록산, 1,3-비스(3-아미노프로필)테트라페닐디실록산, 1,3-비스(4-아미노부틸)테트라메틸디실록산, 1,4-비스(2-아미노에틸디메틸실릴)벤젠, 1,4-비스(3-아미노프로필디메틸실릴)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페닐디메틸실릴)벤젠, 1,4-비스(4-아미노-3-메틸페닐디메틸실릴)벤젠, 1,4-비스(3-아미노프로필디페닐실릴)벤젠, 1,4-비

스(4-아미노부틸디메틸실릴)벤젠 등과, 테트라카르복실산 성분인 피로멜리트산, 벤조페논테트라카르복실산, 나프탈렌테트라카르복실산, 비스(디카르복시페닐)에테르, 비스(디카르복시페닐)술폰, 2,2-비스(디카르복시페닐)프로판, 2,3,3',4'-비페닐테트라카르복실산, 2,2',3,3'-비페닐테트라카르복실산, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산, 그들 이무수물, 및 그들의 에스테르화물을, 축합중합이미드화한 것을 들 수 있다.

[0135] 본 발명에 있어서, 상기 폴리이미드 A, B가 화학구조에 불소원자 및 규소원자를 포함하지 않는 것이어도 된다. 즉, 본 발명에 있어서, 테트라카르복실산 성분과 디아민 성분은 반복단위가 상이하고, 서로 상용성이 낮은 것이나, 탄성율이나 유리전이온도 등으로 특징지어지는 기계적 성질이 다른 다성분 폴리이미드의 조합이면 되며, 종래 공지된 폴리이미드로 채용되는 것을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0136] 상기 폴리이미드 A는 그 유리전이온도( $T_{gA}$ )가 상기 폴리이미드 B의 유리전이온도( $T_{gB}$ )보다 20℃ 이상, 특히 24~300℃ 낮은 것이 바람직하다.

[0137] 본 발명의 다성분 폴리이미드로 이루어지는 폴리이미드 필름의 제조방법 등에 의해 바람직하게 얻어지는 본 발명의 폴리이미드 필름에는 이하와 같은 특징을 가진 양태가 있다.

[0138] 폴리이미드 A의 용해도 파라미터( $SP_A$ )와 폴리이미드 B의 용해도 파라미터( $SP_B$ )의 차의 절대값  $|SP_B - SP_A|$  이  $0.5MPa^{1/2}$  이상, 바람직하게는  $0.6 \sim 5MPa^{1/2}$  인, 폴리이미드 성분 A와 폴리이미드 성분 B로 이루어지는 다성분 폴리이미드로 형성된 필름으로서,

[0139] 전체 원료성분을 랜덤 중합하여 얻어지는 필름의 표면장력( $\gamma_{rand}$ )에 비해, 적어도 한쪽의 필름 표면의 표면장력( $\gamma$ )이  $|\gamma - \gamma_{rand}| > 0.3mN/m$ , 바람직하게는  $0.4mN/m \leq |\gamma - \gamma_{rand}| \leq 10mN/m$ 이고, 또한 필름에 매크로상분리가 발생하지 않은 것을 특징으로 한다.

[0140] 또한, 폴리이미드 A의 필름의 탄성율( $E_A$ )과 폴리이미드 B의 필름의 탄성율( $E_B$ )의 비( $E_B/E_A$ )가 1.05 이상, 바람직하게는 1.08~400인, 폴리이미드 성분 A와 폴리이미드 성분 B로 이루어지는 다성분 폴리이미드로 형성된 필름으로서,

[0141] 전체 원료성분을 랜덤 중합하여 얻어지는 필름의 탄성율( $E_{rand}$ )에 비해, 그 탄성율( $E$ )이  $E/E_{rand} > 1.005$ , 바람직하게는  $1.01 \leq E/E_{rand} \leq 1.5$ 이고, 또한 필름에 매크로상분리가 발생하지 않은 것을 특징으로 한다.

[0142] 또한, 폴리이미드 A의 유리전이온도( $T_{gA}$ )와 폴리이미드 B의 유리전이온도( $T_{gB}$ )의 차의 절대값  $|T_{gB} - T_{gA}|$  이 20℃ 이상, 바람직하게는 24~300℃인, 폴리이미드 성분 A와 폴리이미드 성분 B로 이루어지는 다성분 폴리이미드로 형성된 필름으로서,

[0143] 전체 원료성분을 랜덤 중합하여 얻어지는 필름의 탄성율( $E_{rand}$ )에 비해, 그 탄성율( $E$ )이  $E/E_{rand} > 1.005$ , 바람직하게는  $1.01 \leq E/E_{rand} \leq 1.5$ 이고, 또한 필름에 매크로상분리가 발생하지 않은 것을 특징으로 한다.

[0144] 또한, 불소원자를 포함하는 다성분 폴리이미드로 형성된 폴리이미드 필름으로서, X선 광전자분광(XPS)으로 측정된 적어도 한쪽의 필름 표면의 불소원자농도( $\Phi_s$ )와, 필름 전체의 평균 불소원자농도( $f$ )의 비( $\Phi_s/f$ )가 1.3~3, 바람직하게는 1.4~2.6인 것을 특징으로 한다.

[0145] 또한, 불소원자를 포함하는 다성분 폴리이미드로 형성된 폴리이미드 필름으로서, X선 광전자분광(XPS)으로 측정된 적어도 한쪽의 필름 표면의 불소원자농도( $\Phi_s$ )와, 전체 원료성분을 랜덤 중합하여 얻어지는 필름 표면의 불소원자농도( $\Phi_{s,rand}$ )의 비( $\Phi_s/\Phi_{s,rand}$ )가 1.1~2.6, 바람직하게는 1.2~2.4인 것을 특징으로 한다.

[0146] 또한, 규소원자를 포함하는 다성분 폴리이미드로 형성된 폴리이미드 필름으로서, X선 광전자분광(XPS)으로 측정된 적어도 한쪽의 필름 표면의 규소원자농도( $\Phi_s$ )와, 전체 원료성분을 랜덤 중합하여 얻어지는 필름 표면의 규소원자농도( $\Phi_{s,rand}$ )의 비( $\Phi_s/\Phi_{s,rand}$ )가 1.1~4, 바람직하게는 1.2~3.4인 것을 특징으로 한다.

[0147] 본 발명의 폴리이미드 필름은, 상술한 바와 같이, 필름 표면의 성질뿐 아니라, 필름의 기계적인 성질이 개질된 것이다. 이것은 폴리이미드 필름의 표면 및 내부에 있어서의 각 폴리이미드 성분의 공간적 분포나 응집 상태가 제어된 결과 이루어진 것이라 생각된다. 즉, 본 발명의 폴리이미드 필름은, 파단면의 모르폴로지(morphology)가 나타내는 미소(微小)한 입자의 지름, 혹은 미소한 노듈(nodule)형상물의 길이방향과 수직인 방향에 있어서의

단면지름을 FE-SEM상상에서 측정하고, 그 평균값을 응집구조의 특징적인 사이즈  $\lambda$ 로 했을 때에, 바람직하게는  $\lambda$ 가 50nm 이하인 것이다.

[0148] 본 발명에 있어서, 폴리이미드의 용해도 파라미터, 및 필름의 표면장력은 다음과 같이 하여 측정(결정)한 것이다.

[0149] 폴리이미드의 용해도 파라미터의 측정방법: 악셀리스(Accelrys)사 제조 메터리얼 스튜디오(Materials Studio)(ver. 4.0)의 신시아(Synthia) 모듈을 사용하여, 각 폴리이미드 성분의 화학구조에 대하여 페도스의 방법에 따라 구하였다. 랜덤 코폴리이미드에 대해서는, 상기 랜덤 코폴리이미드를 구성하는 각 호모폴리이미드 성분(i)에 대하여, 상기 페도스의 방법으로 구한 용해도 파라미터를, 랜덤 코폴리이미드 중에 있어서의 각 호모폴리이미드 성분(i)의 체적분률( $\psi_i$ )을 곱하고 더하여 평균함으로써 얻어졌다.

[0150] 필름의 표면장력의 측정방법: 표면장력이 기지인 동시에 그 값이 다른 각종 시험용 혼합액을 사용하여, 필름상에 형성한 이들의 액적의 접촉각( $\theta$ )을 23℃에서 측정하고, 각종 시험용 혼합액의 표면장력에 대하여  $\cos\theta$ 를 플롯한 지스만(Zisman) 플롯으로부터, 외삽(外插)에 의해  $\cos\theta$ 가 1이 되는 표면장력(임계표면장력)을 구하여, 이 임계표면장력값을 이용하였다.

[0151] 또한, 상기 랜덤 코폴리머란, 폴리이미드 A 및 폴리이미드 B의 전체 원료성분(미반응의 테트라카복실산 성분과 디아민 성분)을 일제히 혼합하여 중합이미드화 반응(랜덤 중합)시킴으로써 얻어지는 다성분 폴리이미드를 말한다.

[0152] 한편, 폴리이미드 필름이 폴리이미드 A 및 폴리이미드 B 이외의 제3성분을 포함할 경우, 랜덤 코폴리머로 이루어지는 필름의 표면장력( $\gamma_{rand}$ )은, 동일한 양의 제3성분을 더한 랜덤 코폴리머로 이루어지는 필름의 표면장력이다.

[0153] 여기서, 상기 폴리이미드 필름의 탄성율은 다음과 같이 하여 측정한 것이다.

[0154] 폴리이미드 필름의 탄성율: 온도 23℃, 상대습도 50%의 분위기에서 조습(調濕)된 시험편 필름을, 변형속도(strain rate) 50%/분으로 인장시험을 행하고, 초기 탄성율을 측정하여 탄성율로서 이용하였다.

[0155] 한편, 폴리이미드 필름이 폴리이미드 A 및 폴리이미드 B 이외의 제3성분을 포함할 경우, 랜덤 코폴리머로 이루어지는 필름의 탄성율( $E_{rand}$ )은, 동일한 양의 제3성분을 더한 랜덤 코폴리머로 이루어지는 필름의 탄성율이다.

[0156] 본 발명에 의한 폴리이미드 필름 중에 있어서의 폴리이미드 A 성분과 폴리이미드 B 성분의 비율은, 폴리이미드 필름 중에 있어서의 폴리이미드 A 성분의 중량( $W_A$ )과 폴리이미드 B 성분의 중량( $W_B$ )으로부터 산출되는 폴리이미드 A 성분의 중량분률  $w_A=W_A/(W_A+W_B) \times 100(\%)$ 의 값이, 바람직하게는 15~85%, 보다 바람직하게는 20~80%이다. 폴리이미드 A 성분의 양이 상기의 범위보다 적어지면, 폴리이미드 A 성분에 의한 물성의 개량 효과가 충분히 얻어지지 않게 되므로 바람직하지 않다. 또한 폴리이미드 A 성분의 양이 상기의 범위보다 많아지면, 반대로 폴리이미드 B 성분에 의한 물성의 개량 효과가 충분히 얻어지지 않게 되므로 바람직하지 않다.

[0157] 본 발명의 폴리이미드 필름은 모두, 필름의 두께가 10 $\mu$ m 미만 10nm 이상인 극박 필름이어도 된다.

[0158] <실시예>

[0159] 본 발명에서 채용한 각종 측정방법에 대하여 이하에 설명한다.

[0160] (중합도의 측정)

[0161] 본 발명에 있어서, 중합도는 예를 들면 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)측정 또는 적외분광법 등에 의한 이미드화율의 측정에 의해 미리 수평균 중합도와 용액점도의 대응을 조사해 두고, 반응 용액의 용액점도의 측정에 의해 수평균 중합도를 알 수 있다. 한편, 이미드화율이 90% 이상인 것이 대상인 경우에는 GPC측정법으로 구하고, 이미드화율이 90% 미만인 경우에는, 적외분광법에 의한 이미드화율 측정법으로 구하였다.

[0162] 본 발명에 있어서 GPC측정은 아래와 같이 행하였다. 니혼분코고교 가부시킴이샤 제조 800시리즈 HPLC시스템을 이용하고, 칼럼(column)은 Shodex KD-806M을 1개, 칼럼부 온도는 40℃, 검출기는 미지 시료용으로서 인텔리전트 자외가시분광 검출기(흡수파장 350nm), 표준물질용으로서 시차굴절계(표준물질은 폴리에틸렌글리콜)를 사용하였다. 용매는 염화리튬 및 인산을 각각 0.05몰/L 포함하는 N-메틸-2-피롤리돈 용액을 사용하고, 용매의 유속은 0.5mL/분, 샘플의 농도는 약 0.1%로 하였다. 데이터의 취득 및 데이터처리는 JASCO-JMBS/BORWIN을 이용하여 행

하였다. 데이터의 취득은 2회/초 행하여, 시료의 크로마토그램을 얻었다. 한편, 표준물질로서 분자량 82,250, 28,700, 6,450, 1,900의 폴리에틸렌글리콜을 사용하여, 이들의 크로마토그램으로부터 피크를 검출하고, 유지 시간과 분자량의 관계를 나타내는 교정곡선(calibration curve)을 얻었다. 미지 시료의 분자량 해석은 교정곡선으로부터 각 유지 시간에 있어서의 분자량( $M_i$ )을 각각 구하고, 또한, 각 유지 시간에 있어서의 크로마토그램의 높이( $h_i$ )의 합계에 대한 분률  $W_i = h_i / \sum h_i$ 를 구하고, 그들을 바탕으로 수평균 분자량( $M_n$ )은  $1 / \{ \sum (W_i / M_i) \}$ 로부터, 중량평균 분자량( $M_w$ )은  $\sum (W_i \cdot M_i)$ 로부터 구하였다.

[0163] 수평균 중합도( $N$ )는, 중합시의 투입 비율에 따라 평균화한 모노머 단위 분자량  $\langle m \rangle$ 으로 수평균 분자량( $M_n$ )을 나누어 구하였다.

### 수학식 3

[0164]  $N = M_n / \langle m \rangle$

[0165] 한편, 모노머 단위 분자량  $\langle m \rangle$ 은 하기와 같이 구하였다. 즉, 복수종의 테트라카르복실산 성분(분자량  $m_1$ ,  $i$ , 투입 몰비  $R_1$ ,  $i$ , 단,  $\sum R_1$ ,  $i=1, i=1,2,3, \dots, n_1$ ), 복수종의 디아민 성분(분자량  $m_2$ ,  $j$ , 투입 몰비  $R_2$ ,  $j$ , 단,  $\sum R_2$ ,  $j=1, j=1,2,3, \dots, n_2$ )을 투입했을 경우의 모노머 단위 분자량  $\langle m \rangle$ 은 하기의 식에 따라 구하였다.

### 수학식 4

[0166]  $\langle m \rangle = (\sum R_1, i m_1, i + \sum R_2, j m_2, j) - 36$

[0167] 한편, 폴리에미드 성분의 일부에 대해서는, N-메틸-2-피롤리돈에의 용해성이 부족하기 때문에 사용하는 용매를 변경하여, CF<sub>3</sub>COONa를 0.01몰/L 포함하는 헥사플루오로이소프로판올을 용매로 하여 GPC측정을 행하였다. 이때, 칼럼은 Shodex HFIP-LG+HFIP-806M을 2개, 칼럼부 온도는 40℃, 검출기는 RI-8011, 표준물질용으로서 시차굴절계를 사용하였다. 용매의 유속은 0.8mL/분, 샘플의 농도는 약 0.1%로 하였다. 표준물질로서 분자량 1,400,000, 820,000, 480,000, 260,000, 127,000, 67,000, 34,500, 15,100, 6,400, 2,400, 960의 폴리메틸메타크릴레이트를 사용하여, 이들의 크로마토그램으로부터 피크를 검출하고, 유지 시간과 분자량의 관계를 나타내는 교정곡선을 얻었다. 미지 시료의 분자량 해석은 N-메틸-2-피롤리돈 용매를 사용하는 경우와 마찬가지로, 교정곡선으로부터 각 유지 시간에 있어서의 분자량( $M_i$ )을 각각 구하고, 또한 각 유지 시간에 있어서의 크로마토그램의 높이( $h_i$ )의 합계에 대한 분률  $W_i = h_i / \sum h_i$ 를 구하고, 그것을 바탕으로 수평균 분자량( $M_n$ )은  $1 / \{ \sum (W_i / M_i) \}$ 로부터, 중량평균 분자량( $M_w$ )은  $\sum (W_i \cdot M_i)$ 로부터 구하였다.

[0168] (이미드화율의 측정에 의한 중합도의 측정)

[0169] 적외분광법에 의한 이미드화율의 측정은 퍼킨엘머(Perkin Elmer)사 제조 스펙트럼원(spectrum-One)을 사용하고, 진반사 흡수 측정법-페리에(Fourier) 변환 적외분광법(ATR-FTIR)으로 행하였다. 이미드화율(pI)의 산출은, 이미드 결합의 C-N 신축진동(파수(波數) 약 1360cm<sup>-1</sup>)의 흡광도(A)를 방향족 C=C 먼 내 진동(파수 약 1500cm<sup>-1</sup>)의 흡광도(AI)를 내부표준으로서 규격화한 값(A/AI)을, 190℃에서 5시간 열처리한 후의 시료에 대하여 앞서와 마찬가지로 하여 구한 C-N 신축진동의 흡광도(A<sub>s</sub>)를 방향족 C=C 먼 내 진동의 흡광도(A<sub>s</sub>I)를 내부표준으로서 규격화한 값(A<sub>s</sub>/A<sub>s</sub>I)으로 나누어서 구하였다.

### 수학식 5

[0170]  $pI = (A/AI) / (A_s/A_sI)$

[0171] 한편, 흡수 밴드의 흡광도는 흡수 밴드의 양측 골(valley)을 연결한 선을 베이스 라인으로 한 피크 강도로 하였다.

[0172] 여기서 얻어진 이미드화율의 값으로부터, 또한 하기식에 의해 수평균 중합도( $N$ )를 구하였다.

### 수학식 6

[0173]  $N = (1+r) / (2r(1-pI) + (1-r))$

[0174] 여기서  $r$ 은 폴리에미드의 테트라카르복실산 성분의 총 몰수에 대한 디아민 성분의 총 몰수의 조성비로서, 디아민 성분이 테트라카르복실산 성분보다 많을 경우 그 역수를 취하는 것으로 하고(즉 어느 경우에도  $r$ 은 1 이하),

pI는 이미드화율이다.

[0175] (X선 광전자분광에 의한 치밀층 표면의 불소원자농도의 측정)

[0176] 본 발명에 있어서, 불소원자함유 폴리이미드가 치밀층에 존재하는 비율은, X선 광전자분광(이하, XPS 또는 ESCA로 약기하기도 함)으로 치밀층 표면의 불소원자농도( $\Phi_s$ )를 조사함으로써 알 수 있다.

[0177] 여기서, 특정 원소(j)의 원자농도( $\Phi_j$ )는, 폴리이미드에 포함되는 검출 가능한(수소원자와 헬륨원자는 검출할 수 없음) 각 원소의 원자수를  $N_i$ (아래첨자는 원소의 종류를 나타냄)라 하고, 특정한 원소(j)의 원자수를  $N_j$ 라 하여, 하기 수학식으로 표현되는 것이다.

### 수학식 7

[0178]  $\Phi_j = N_j / \sum N_i$

[0179] (여기서,  $\sum N_i$ 는 폴리이미드에 포함되는 검출 가능한 전체 원소의 원자수의 합을 나타낸다.)

[0180] XPS의 측정은 X선을 폴리이미드막의 표면에 조사하고, 폴리이미드에 포함되는 각각의 원소의 각 궤도에 있는 전자를 진공 중에 방출시키고, 방출된 전자(광전자)의 운동에너지에 대한 광전자의 강도(광전자 스펙트럼)를 측정함으로써 행해진다. 본 발명에 있어서는, 조사하는 X선으로서, 폴리이미드 표면의 손상 등을 억제하기 위해, XPS에 불필요한 X선 성분을 제거한 단색화 AlK $\alpha$ 선이 바람직하게 이용된다.

[0181] 또한, 광전자의 운동에너지( $E_k$ )로부터 전자의 물질원자 중에서의 속박에너지( $E_b$ )가 하기 수학식으로 구해진다.

### 수학식 8

[0182]  $E_b = h\nu - E_k - W$

[0183] (여기서,  $h\nu$ 는 조사 X선의 에너지,  $W$ 는 광전자를 검출한 분광기의 일함수(work function)이다.)

[0184] 이 속박에너지의 값은, 원소와 전자궤도에 의해 거의 정해진 값을 취하므로, 조사 X선의 에너지를 적당히 선택하면, 원리적으로는 전체 원소의 검출이 가능하다. 그러나, 각 궤도의 전자가 X선에 의해 여기될 확률(광이온화 단면적)이 작은 수소와 헬륨에 관해서는 실제로는 관측할 수 없다.

[0185] 폴리이미드에 포함되는 특정한 원소(j)의 l궤도로부터 X선 조사에 의해 방출된 광전자의 강도( $I_j$ )는 하기 수학식으로 나타난다.

### 수학식 9

[0186]  $I_j = N_j \sigma_j^l \lambda_j^l A_j^l R$

[0187] (여기서,  $N_j$ 는 단위체적당 원소(j)의 원자수,  $\sigma_j^l$ 은 원소(j)의 l셸(shell)에 대한 광이온화 단면적,  $\lambda_j^l$ 은 원소(j)의 l셸로부터 방출된 전자가 폴리이미드 중을 주행할 때의 비탄성 산란 평균자유행정(mean-free-path),  $A_j^l$ 은 원소(j)의 l셸로부터 방출된 전자에 대한 장치함수,  $R$ 은 폴리이미드막의 표면거칠기 계수이다.)

[0188] 광이온화 단면적  $\sigma_j^l$ , 비탄성 산란 평균자유행정  $\lambda_j^l$ 의 값은 공지이다.  $A_j^l$ 은 장치와 측정 조건으로부터 정해지는 값이다.  $R$ 의 값은 샘플에 따라 다르지만, 강도비를 취하면 소거되는 값이기 때문에, 후술하는 원자농도의 산출에는 불필요하다.

[0189] 본 발명에 있어서, 폴리이미드에 포함되는 특정한 원소(j)의 원자농도( $\Phi_j$ )는, 측정된 광전자의 강도( $I_j$ )를 이용하여 하기 수학식으로 구하였다.

### 수학식 10

[0190]  $\Phi_j = (I_j/S_j) / \sum (I_i/S_i)$

[0191] (여기서,  $S_j = \sigma_j^l \lambda_j^l A_j^l$ 이며,  $S_j$ 는 원소(i)에 대한 상대적인 감도를 나타내고,  $\sum (I_i/S_i)$ 는 폴리이미드에 포함되는 검출할 수 있는 모든 원소(i)에 대하여 광전자의 강도를 상기의 상대감도로 나눈 값의 합을 나타낸다.)

[0192] 한편, 상대감도( $S_j$ )는 원자농도가 기지인 기준물질 등을 이용하여 별도 결정할 수 있다. 상대감도( $S_j$ )로서, XPS



의 장치 메이커 등으로부터 제공되어 있는 상대감도( $S'j$ )를 편의상 이용하는 경우가 있지만, 본 발명에서는, 단일 조성으로 이루어지는, 바꿔 말하면 1종류의 테트라카르복실산 성분과 1종류의 디아민 성분으로 이루어지는 호모폴리이미드(원자농도가 기지)를 이용하여 상대감도를 결정하였다.

[0193] 즉, 단일 조성의 폴리이미드(1종류의 테트라카르복실산 성분과 1종류의 디아민 성분으로 이루어지는 호모폴리이미드)로 이루어지는 샘플에 대해서는, 표면원자농도( $\Phi_{s,j}$ )의 값과 상기 폴리이미드에 있어서의 평균 원자농도의 값( $f_j$ )이 거의 일치하는 것이 기대되지만, 표면원자농도( $\Phi_{s,j}$ )를 구할 때에 이용하는 상대감도( $S_j$ )로서, XPS의 장치 메이커 등으로부터 제공되어 있는 상대감도 계수를 장치함수로 보정한 상대감도( $S'j$ )를 그대로 이용했을 경우,  $\Phi_{s,j}$ 와  $f_j$ 의 사이에 자주 차이가 발생한다. 이는 상기 상대감도( $S'j$ )가 폴리이미드 이외의 다른 표준물질을 이용하여 실험적으로 정해진 값인 것에 따른다. 이 때문에 폴리이미드 재료의 표면원자농도를 구할 때의 상대감도( $S_j$ )는, 단일 조성의 호모폴리이미드로 이루어지는 샘플을 이용했을 때의 표면원자농도( $\Phi_{s,j}$ )와 평균 원자농도( $f_j$ )가 일치하도록,  $S'j$ 를 보정한 값을 이용하였다. 즉, 본 발명의 상대감도( $S_j$ )는 하기 수학식으로 나타난다.

### 수학식 11

[0194]  $S_j = S'j \times \alpha_j$

[0195] (여기서  $\alpha_j$ 는 원소(j)에 대하여, 다른 표준재료를 이용하여 결정된 상대감도( $S'j$ )를 폴리이미드 재료에 적용하기 위해 사용하는 보정 계수이다.)

[0196] 본 발명에서는 상기 보정 계수를 원소마다 측정하여 구하고, 그 보정 계수로 보정한 상대감도( $S_j$ )를 이용하였다.

[0197] 본 발명에 있어서, 광전자의 강도( $I_j$ )는 XPS측정의 결과 얻어지는 광전자 스펙트럼에 대하여, 광전자 피크의 면적으로부터 구하였다. 광전자 피크 중, 비교적 광이온화 단면적이 큰 천이에 관한 것이 바람직하게 이용된다. 통상은 광이온화 단면적의 값이 탄소 1s궤도 값의 10%보다 높은 천이에 관한 광전자 피크가 바람직하게 이용된다. 본 발명에서는, 불소에 관해서는 1s궤도로부터의 광전자 피크를 바람직하게 이용할 수 있고, 예를 들면 탄소에 관해서는 1s궤도, 질소에 관해서는 1s궤도, 산소에 관해서는 1s궤도, 유황에 관해서는 2p궤도로부터 방출된 광전자 피크를 바람직하게 이용할 수 있었다.

[0198] 또한, 광전자 스펙트럼은, 광전자가 시료로부터 진공 중으로 탈출하는 과정에서 비탄성 산란을 일으킴으로써 발생한 백그라운드를 포함하고 있다. 이 때문에, 원자농도의 결정에 이용하는 각 광전자 피크에 대하여, 상기의 백그라운드를 차감한 후에 구한 나머지 면적을  $I_j$ 로 하였다.

[0199] 또한, 본 발명의 XPS의 측정에 있어서, 폴리이미드 비대칭막이 중공사(hollow fiber)인 경우, 조사 지름을 중공사 지름보다 좁게 압축한 X선이 사용된다. 중공사 지름이 30 $\mu$ m 이상 대략 100 $\mu$ m 정도 이상이므로, 조사 지름으로서 100 $\mu$ m 정도 이하가 바람직하게 채용되며, 20 $\mu$ m 정도가 더욱 바람직하게 채용되었다.

[0200] 또한, 광전자의 방출에 의해 폴리이미드 표면이 대전하기 때문에, 전자선 조사 등에 의한 시료 표면전하의 중화가 바람직하게 채용되었다.

[0201] XPS의 측정에 있어서, 시료 표면으로부터 측정된 광전자의 방출 각도(에미션(emission) 각)  $\theta$ 에 따라, XPS로 측정되는 두께가 변화한다. XPS로 검출되는 광전자의 95%는 시료 표면으로부터 측정된 두께  $3\lambda_j^1 \sin\theta$ 의 범위에서 방출된 것이다.  $\theta$ 의 값에는 측정이 가능한 범위라면 특별히 제한은 없지만, 45° 등이 바람직하게 이용된다. 분석되는 두께로서는 시료 표면으로부터 수nm 두께의 범위가 된다. 이 때문에 XPS로 측정된 원자농도는 표면으로부터 수nm 두께의 범위에서의 표면원자농도( $\Phi_{s,j}$ )이다.

[0202] 한편, 막 전체를 형성한 다성분의 폴리이미드에 포함되는 원소(j)에 대한 평균 원자농도( $f_j$ )는 하기 수학식으로 나타난다.

### 수학식 12

[0203]  $f_j = \sum m_k n_k / \sum m_k N_k$

[0204] (여기서  $n_k$ 는 모노머(k)에 포함되는 원소(j)의 원자수이고, 모노머(k)가 테트라카르복실산 또는 그 무수물인 경

우에서 원소(j)가 산소인 경우, 폴리이미드 중합시에 축합수로서 탈리(脫離:release)하는 산소원자의 수를 제외한 수이고, N<sub>k</sub>는 모노머(k)에 포함되는 X선 광전자분광으로 검출 가능한 전체 원자수이며, 모노머(k)가 테트라카르복실산 또는 그 무수물인 경우, 폴리이미드 중합시에 축합수로서 탈리하는 산소원자의 수를 제외한 수이며, m<sub>k</sub>는 막을 형성한 다성분의 폴리이미드 중에 있어서의 모노머(k)의 몰분율이고, Σ는 다성분의 폴리이미드에 포함되는 모든 모노머(k)에 대하여 합을 취하는 것을 나타낸다.)

[0205] 본 발명에 있어서, 막 전체에 있어서의 평균 불소원자농도(f)는 상기 수학적식에 기초하여 산출된 것이다.

[0206] (표면장력의 측정)

[0207] 본 발명에 있어서 폴리이미드 필름의 표면장력측정은, 표면장력이 다른 각종 시험용 혼합액을 사용하여, 필름상에 이들의 액적을 형성시켜, 그 액적의 접촉각(θ)을 측정하고, 각종 시험용 혼합액의 표면장력과 cosθ의 관계, 즉 지스만 플롯으로부터 cosθ가 1이 되는 표면장력(임계표면장력)을 외삽에 의해 구하는 방법으로 행하였다.

[0208] 구체적으로 설명하면, 측정장치는 크루스 자동접촉각계(Kruss Drop Shape Analysis System) DSA20장치를 사용하였다. 측정온도는 23℃에서 행하였다. 측정 표면은 필름 형성시의 공기에 노출된 표면으로 하여, 와코준야쿠고고 가부시기가이샤 제조 젖음장력시험용 혼합액(표면장력이 다른 각종 혼합액)을 올리고, 각각의 액적의 접촉각을 측정하였다. 액적의 접촉각 평가방법으로서, 방치한 액적의 완전한 윤곽을 일반 원뿔곡선식으로 피팅(fitting)함으로써, 3상의 접점에서의 경사를 기준선에서의 곡선식의 도함수로서 구하고, 이것에 의해 접촉각을 결정하는 방법을 이용하였다. 접촉각은 먼저 시험용 혼합액을 5μL 올리고 30초 후에 측정하였다. 다음으로 시험용 혼합액을 5μL 더 늘려서 접촉각을 측정하고, 이것을 반복하여 합계량 30μL까지 구하였다. 시험용 혼합액의 액적량과 접촉각의 관계로부터 액적량이 0μL인 접촉각을 구하고, 이것을 시험 필름 표면에서의 그 시험용 혼합액의 접촉각(θ)으로 하였다. 표면장력이 다른 각종 액체를 사용하여, 마찬가지로 필름 표면에서의 각각의 접촉각(θ)을 구하고, 시험용 혼합액의 표면장력과 cosθ의 관계, 즉 지스만 플롯으로부터 시험 필름의 표면장력(임계표면장력)을 구하였다.

[0209] 한편, 원료조성을 랜덤 중합하여 얻어진 폴리이미드 필름의 표면장력을  $\gamma_{rand}$ 라 하고, 본 발명에서 얻어진 폴리이미드 필름의 표면장력을  $\gamma$ 라 했을 때의, 표면장력의 변화(δ)는  $\delta = \gamma - \gamma_{rand}$ 로 구하였다.

[0210] (유리전이온도의 측정)

[0211] 본 발명에 있어서 유리전이온도(Tg)는 레오메트릭스 사이언티픽사(Rheometric Scientific, Inc.) 제조 고체 점탄성 애널라이저 RSAIII를 이용하여, 각 폴리이미드 성분으로 이루어지는 필름에 대하여, 손실정접(tan δ)의 온도의존성 곡선을 측정하고, tan δ의 피크 위치의 온도로서 구하였다. 상기 tan δ 곡선의 측정은, 샘플을 미리 120℃에서 10분간 유지시킨 후, 질소기류하에서 -150℃에서 450℃까지 3℃ 간격으로 각 온도에 있어서, 측정 주파수 10Hz로 필름의 저장 탄성율(E'), 손실 탄성율(E'')을 측정하여 구하였다.

[0212] 상기 측정으로 tan δ 곡선에 명확한 피크가 관찰되지 않는 일부의 호모폴리이미드에 대해서는 비세라노의 방법에 따라 악셀리스사 제조 메터리얼 스튜디오(ver. 4.0)의 신시아 모듈을 이용하여, 유리전이온도의 추산값 Tg<sub>calc</sub>을 구하고, 참고값으로서 대응하였다. 랜덤 코폴리이미드 성분에 대하여 Tg<sub>calc</sub>을 추산하는 경우에 대해서는, 랜덤 코폴리이미드를 구성하는 각 호모폴리이미드 성분(i)에 대하여 상기 비세라노의 방법으로 구한 Tg<sub>calc</sub>, i, 및 랜덤 코폴리이미드 중에서의 각 호모폴리이미드 성분(i)의 중량분율(wi)을 이용하고, 다음의 폭스(Fox)의 식을 사용하여 어림잡았다.

### 수학적식 13

[0213] 랜덤 코폴리이미드의 Tg<sub>calc</sub> = 1/[Σ(wi/Tg<sub>calc</sub>, i)]

[0214] (회전점도의 측정방법)

[0215] 폴리이미드 용액의 용액점도는 회전점도계(로터의 전단속도(shear rate) 1.75sec<sup>-1</sup>)를 이용하여 온도 100℃에서 측정하였다.

[0216] (폴리이미드 필름의 제작)

[0217] 폴리이미드 용액은 용액점도가 100℃에서 50~1000포이즈가 되도록 조제하고, 400메쉬 금속망을 이용하여 여과

하고, 이어서 100℃에서 방치함으로써 탈포(脫泡)하였다. 이 폴리이미드 용액을 50℃에서 유리판상에 0.5mm 또는 0.2mm의 닥터 나이프를 이용하여 캐스트하고, 오븐 중 100℃에서 3시간 가열하여 용매를 증발시키고, 또한 오븐 중 300℃에서 1시간 가열처리를 행하여 폴리이미드 필름을 얻었다.

[0218] (필름의 기계적 성질의 측정)

[0219] 폴리이미드를 폭 약 2mm로 잘라내어 얻어진 스트립(strip) 형상 시험편을, 종이테두리에 에폭시 접착제로 고정 한 것을 샘플로 하여 인장시험을 행하였다. 시험 필름의 단면적은, 샘플의 두께를 디지털 다이얼 게이지(digital dial gauge)를 이용하여 측정하고, 폭을 광학현미경상상에서 측정하여 산출하였다. 인장시험은 온도 23℃, 상대습도 50%의 분위기에서 유효길이 20mm, 인장속도 10mm/분으로 실시하고, 초기 탄성율(간단히 탄성율이라고 쓰기도 함), 파단강도, 파단신장을 측정하였다.

[0220] (필름의 탁함의 측정)

[0221] 필름의 탁함의 유무는 육안으로도 판정할 수 있지만, 필름의 헤이즈값을 이용하여 판정하였다. 니혼분코고교 가부시킴이가이샤 제조 V-570 자외가시근적외 분광 광도계를 이용하여, 적분구(니혼분코고교 가부시킴이가이샤 제조 ISN-470) 측정을 행함으로써, 각 필름에 대하여 전광선 투과율(Tt), 산란광선 투과율(Td)을 측정하여, 헤이즈값  $Th = Td / Tt \times 100(\%)$ 을 구하였다. 이 헤이즈값이 50%보다 큰 필름을 탁함이 있다고 판정하였다. 예를 들면, 후술하는 실시예 3, 비교예 3의 필름은 헤이즈값이 4% 미만인 것에 반해, 비교예 4, 비교예 5의 필름은 헤이즈값이 각각 61%, 87%이었다. 따라서 실시예 3, 비교예 3은 탁함이 없음, 비교예 4, 비교예 5의 필름은 탁함이 있다고 판정하였다.

[0222] (동결 파단면의 노들 사이즈의 측정)

[0223] 필름을 액체질소온도로 냉각하고, 미리 필름의 일부에 도입한 흠집 자국으로부터 순식간에 파단하여, 필름의 동결 파단면을 얻었다. 이 동결 파단면에 매우 얇은 도전막을 코팅한 후, 필드 에미션형 주사형 전자현미경(FE-SEM)을 이용하여 파단면의 형태를 관찰하였다. 필름의 파단은, 필름 중에 있어서의 다성분 폴리이미드의 다수의 분자쇄의 공간적인 배치가 만드는 구조(이후, 간단히 고차구조라고 부르기도 함)의 내에서 상대적으로 취약한 부분을 통해 진행하기 때문에, 파단면에는 상기 고차구조의 특징을 반영한 요철의 형태(이후, 간단히 파단면의 모르폴로지라고 부르기도 함)가 출현한다. 이 파단면의 모르폴로지는 1nm~100nm정도의 사이즈를 가지는 미소한 입자, 혹은 미소한 노들 형상물이라고도 해야 할 구조(이후, 이 구조를 노들이라고 부르기도 함)가 집합한 듯 보이는 고차구조를 나타냈다. 고차구조는 폴리이미드 분자쇄의 공간적인 배치에 따른 것이기 때문에, 다성분 폴리이미드의 분자구조(쇄구조)가 블록성을 가지는 경우와, 랜덤 공중합체인 경우에서 상기 고차구조는 다르며, 또한 미크로상분리라고도 해야 할 상분리 상태가 발생한 경우와 발생하지 않은 경우, 혹은 매크로상분리가 발생한 경우 각각에 있어서 상기 고차구조는 다르다. 한편, 파단면의 모르폴로지가 나타내는 미소한 입자의 지름, 혹은 미소한 노들 형상물의 길이방향과 수직인 방향에 있어서의 단면지름을 FE-SEM상상에서 측정하고, 그 평균값을 응집구조의 특징적인 사이즈  $\lambda$ 로 하였다.

[0224] (실시예 1)

[0225] 폴리이미드 A로서 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 이무수물(이하, 6FDA로 약기하기도 함)과 디메틸-3,7-디아미노디벤조티오펜-5,5-디옥시드(이하, TSN으로 약기하기도 함)로 이루어지는 호모폴리이미드(6FDA-TSN), 폴리이미드 B로서 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물(이하, s-BPDA로 약기하기도 함)과 TSN으로 이루어지는 폴리이미드(s-BPDA-TSN)를 선정하였다.

[0226] 이 경우, 폴리이미드 A의 용해도 파라미터( $SP_A$ )는  $24.33MPa^{1/2}$ , 폴리이미드 B의 용해도 파라미터( $SP_B$ )는  $25.38MPa^{1/2}$ 이고,  $|SP_B - SP_A| = 1.05MPa^{1/2}$ 이었다.

[0227] 또한 폴리이미드 A의 탄성율( $E_A$ )은 3.80GPa, 유리전이온도( $T_{gA}$ )(참고값)는 371℃이고, 폴리이미드 B의 탄성율( $E_B$ )은 5.07GPa, 유리전이온도( $T_{gB}$ )는 400℃ 이상이였다. 따라서  $E_B/E_A = 1.33$ ,  $|T_{gB} - T_{gA}| > 29^\circ C$ 이었다.

[0228] s-BPDA 12.36g과 TSN 11.38g(산이무수물 1몰부에 대하여 디아민이 0.988몰부, B/A=0.988)을, 용매인 파라클로로페놀(이하, PCP로 약기하기도 함) 171g과 함께 세퍼러블 플라스크(separable flask) 중에서 반응온도 190℃로 30시간 중합이미드화하여, 폴리머 농도가 11.5중량%인 폴리이미드 B 용액을 얻었다. 이 폴리이미드 B의 수평균 중합도( $N_B$ )를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 75이었다. 이 폴리이미드 용액에 2,2-비스(3,4-디카르복시페

닐)헥사플루오로프로판 이무수물(이하, 6FDA로 약기하기도 함) 12.44g과 TSN 8.30g(산이무수물 1몰부에 대하여 디아민이 1.081몰부)을 용매인 PCP 20g과 함께 첨가하였다. 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을, 또한 반응온도 190℃에서 8시간 중합이미드화하여, 회전점도가 2306포이즈, 폴리머 농도가 18중량%인 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 얻었다. 이 다성분 폴리이미드의 수평균 중합도를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 40이었다.

[0229] 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 사용하여, 상기에 나타낸 폴리이미드 필름의 제작방법에 따라 0.5mm의 닥터 나이프를 이용하여 필름을 제조하였다. 필름의 두께는 25 $\mu$ m이었다. 얻어진 필름의 특성을 측정하고, 그 결과를 표에 나타냈다.

[0230] 이 필름의 표면장력( $\gamma$ )은, 폴리이미드 A와 폴리이미드 B의 랜덤 코폴리이미드로 이루어지는 필름(비교예 1)의 표면장력( $\gamma_{rand}$ )과 비교하여, 그 차  $|\gamma - \gamma_{rand}|$ 가 5.0mN/m이었다. 또한 이 필름의 탄성율(E)은, 폴리이미드 A와 폴리이미드 B의 랜덤 코폴리이미드로 이루어지는 필름(비교예 1)의 탄성율( $E_{rand}$ )과 비교하여, 그 비( $E/E_{rand}$ )가 1.019이었다.

[0231] 이 필름 표면의 불소원자농도( $\Phi_s$ )는, 폴리이미드 A와 폴리이미드 B의 랜덤 코폴리이미드로 이루어지는 필름(비교예 1)의 불소원자농도( $\Phi_{s,rand}$ )와 비교하여, 그 비( $\Phi_s/\Phi_{s,rand}$ )가 2.2이었다.

[0232] 또한, 이 폴리이미드 필름 동결 파단면의 FE-SEM을 이용하여 관찰하고, 노들 사이즈를 구하였다(도 8).

[0233] (비교예 1)

[0234] s-BPDA 12.36g과 6FDA 12.44g과 TSN 19.68g을, 용매인 PCP 191g과 함께 세퍼러블 플라스크 중에서 반응온도 190℃로 16시간 중합이미드화하여, 회전점도가 2195포이즈, 폴리머 농도가 18중량%인 폴리이미드 용액을 얻었다. 이 폴리이미드의 수평균 중합도를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 44이었다.

[0235] 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 사용하여, 상기에 나타낸 폴리이미드 필름의 제작방법에 따라 0.5mm의 닥터 나이프를 이용하여 필름을 제조하였다. 필름의 두께는 25 $\mu$ m이었다. 얻어진 필름의 특성을 측정하고, 그 결과를 표에 나타냈다.

[0236] 이 예는 원료조성이 실시예 1과 거의 동일하지만,  $\Phi_s/f$ 가 1.05로 낮았다. 또한 이 필름의 탄성율, 파단강도는 실시예 1의 필름의 그것보다 낮았다.

[0237] 또한, 이 폴리이미드 필름 동결 파단면의 FE-SEM을 이용하여 관찰하고, 노들 사이즈를 구하였다(도 9).

[0238] (실시예 2)

[0239] 폴리이미드 A로서 6FDA와 3,5-디아미노 안식향산(이하, DABA로 약기하기도 함)으로 이루어지는 호모폴리이미드(6FDA-DABA), 폴리이미드 B로서 s-BPDA와 TSN으로 이루어지는 폴리이미드(s-BPDA-TSN)를 선정하였다.

[0240] 이 경우,  $SP_A$ 는 24.31MPa<sup>1/2</sup>,  $SP_B$ 는 25.38MPa<sup>1/2</sup>이고,  $|SP_B - SP_A| = 1.07MPa^{1/2}$ 이었다.

[0241] 또한  $E_A$ 는 3.87GPa,  $Tg_A$ (참고값)는 275℃이고,  $E_B$ 는 5.07GPa,  $Tg_B$ 는 400℃ 이상이었다. 따라서  $E_B/E_A = 1.31$ ,  $|Tg_B - Tg_A| > 125℃$ 이었다.

[0242] s-BPDA 12.36g과 TSN 11.38g을, 용매인 PCP 154g과 함께 세퍼러블 플라스크 중에서 반응온도 190℃로 30시간 중합이미드화하여, 폴리머 농도가 12.6중량%인 폴리이미드 B 용액을 얻었다. 이 폴리이미드 B의 수평균 중합도( $N_B$ )를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 75이었다. 이 폴리이미드 용액에 6FDA 12.44g과 DABA 4.61g을 용매인 PCP 20g과 함께 첨가하였다. 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을, 또한 반응온도 190℃에서 5시간 중합이미드화하여, 회전점도가 2120포이즈, 폴리머 농도가 18중량%인 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 얻었다. 이 다성분 폴리이미드의 수평균 중합도를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 78이었다.

[0243] 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 사용하여, 상기에 나타낸 폴리이미드 필름의 제작방법에 따라 0.5mm의 닥터 나이프를 이용하여 필름을 제조하였다. 필름의 두께는 27 $\mu$ m이었다. 얻어진 필름의 특성을 측정하고, 그 결과를 표에 나타냈다.

[0244] 이 필름의 표면장력( $\gamma$ )은, 폴리이미드 A와 폴리이미드 B의 랜덤 코폴리이미드로 이루어지는 필름(비교예 2)과 비교하여  $|\gamma - \gamma_{rand}|$ 가 4.6mN/m이고, 탄성율(E)은 마찬가지로 비교예 2와 비교하여, 그 비( $E/E_{rand}$ )가 1.136이

었다.

- [0245] 이 필름 표면의 불소원자농도( $\Phi_s$ )는, 폴리이미드 A와 폴리이미드 B의 랜덤 코폴리이미드로 이루어지는 필름(비교예 2)과 비교하여, 그 비( $\Phi_s/\Phi_{s,rand}$ )가 2.3이었다.
- [0246] (비교예 2)
- [0247] s-BPDA 12.36g과 6FDA 12.44g과 TSN 11.81g과 DABA 4.37g을, 용매인 PCP 175g과 함께 셰퍼러블 플라스크 중에서 반응온도 190℃로 26시간 중합이미드화하여, 회전점도가 1655포이즈, 폴리머 농도가 18중량%인 폴리이미드 용액을 얻었다. 이 폴리이미드의 수평균 중합도를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 44이었다.
- [0248] 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 사용하여, 상기에 나타난 폴리이미드 필름의 제작방법에 따라 0.5mm의 닥터 나이프를 이용하여 필름을 제조하였다. 필름의 두께는 29 $\mu$ m이었다. 얻어진 필름의 특성을 측정하고, 그 결과를 표에 나타냈다.
- [0249] 이 예는 원료조성이 실시예 2와 거의 동일하지만,  $\Phi_s/f$ 가 1.04로 낮았다. 또한 이 필름의 탄성율, 파단강도, 파단신장은 실시예 2의 필름의 그것보다 낮았다.
- [0250] (실시예 3)
- [0251] 폴리이미드 A로서 6FDA와 TSN, DABA(TSN과 DABA의 몰비 85/15)로 이루어지는 랜덤 코폴리이미드(6FDA-TSN-DABA), 폴리이미드 B로서 s-BPDA와 TSN으로 이루어지는 폴리이미드(s-BPDA-TSN)를 선정하였다.
- [0252] 이 경우,  $SP_A$ 는 24.33MPa<sup>1/2</sup>,  $SP_B$ 는 25.38MPa<sup>1/2</sup>이고,  $|SP_B-SP_A|=1.05MPa^{1/2}$ 이었다.
- [0253] 또한  $E_A$ 는 3.82GPa,  $T_{gA}$ (참고값)는 335℃이고,  $E_B$ 는 5.07GPa,  $T_{gB}$ 는 400℃ 이상이었다. 따라서  $E_B/E_A=1.33$ ,  $|T_{gB}-T_{gA}|>65℃$ 이었다.
- [0254] s-BPDA 12.36g과 TSN 11.35g을, 용매인 PCP 165g과 함께 셰퍼러블 플라스크 중에서 반응온도 190℃로 35시간 중합이미드화하여, 폴리머 농도가 11.9중량%인 폴리이미드 B 용액을 얻었다. 이 폴리이미드 B의 수평균 중합도( $N_B$ )를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 77이었다. 이 폴리이미드 용액에 6FDA 12.44g과 TSN 5.21g, DABA 1.73g을 용매인 PCP 20g과 함께 첨가하였다. 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을, 또한 반응온도 190℃에서 8시간 중합이미드화하여, 회전점도가 1618포이즈, 폴리머 농도가 18중량%인 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 얻었다. 이 다성분 폴리이미드의 수평균 중합도를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 41이었다.
- [0255] 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 사용하여, 상기에 나타난 폴리이미드 필름의 제작방법에 따라 0.5mm의 닥터 나이프를 이용하여 필름을 제조하였다. 필름의 두께는 26 $\mu$ m이었다. 얻어진 필름의 특성을 측정하고, 그 결과를 표에 나타냈다.
- [0256] 이 필름의 표면장력( $\gamma$ )은, 폴리이미드 A와 폴리이미드 B의 랜덤 코폴리이미드로 이루어지는 필름(비교예 3)과 비교하여  $|\gamma-\gamma_{rand}|$ 가 6.8mN/m이고, 탄성율(E)은 마찬가지로 비교예 3과 비교하여, 그 비( $E/E_{rand}$ )가 1.038이었다.
- [0257] 이 필름 표면의 불소원자농도( $\Phi_s$ )는, 폴리이미드 A와 폴리이미드 B의 랜덤 코폴리이미드로 이루어지는 필름(비교예 3)과 비교하여, 그 비( $\Phi_s/\Phi_{s,rand}$ )가 2.0이었다.
- [0258] (비교예 3)
- [0259] s-BPDA 12.36g과 6FDA 12.44g과 TSN 16.73g과 DABA 1.64g을, 용매인 PCP 185g과 함께 셰퍼러블 플라스크 중에서 반응온도 190℃로 13시간 중합이미드화하여, 회전점도가 2623포이즈, 폴리머 농도가 18중량%인 폴리이미드 용액을 얻었다. 이 폴리이미드의 수평균 중합도를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 37이었다.
- [0260] 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 사용하여, 상기에 나타난 폴리이미드 필름의 제작방법에 따라 0.5mm의 닥터 나이프를 이용하여 필름을 제조하였다. 필름의 두께는 28 $\mu$ m이었다. 얻어진 필름의 특성을 측정하고, 그 결과를 표에 나타냈다.
- [0261] 이 예는 원료조성이 실시예 3과 거의 동일하지만,  $\Phi_s/f$ 가 1.23으로 낮았다. 또한 이 필름의 탄성율, 파단강도,



파단신장은 실시예 3의 필름의 그것보다 낮았다.

[0262] (비교예 4)

[0263] 폴리아미드 A로서 6FDA와 TSN, DABA(TSN과 DABA의 몰비 5/3)로 이루어지는 호모폴리아미드(6FDA-TSN-DABA), 폴리아미드 B로서 s-BPDA와 TSN, 4,4'-디아미노디페닐에테르(이하, DADE로 약기하기도 함)(TSN과 DADE의 몰비 9/1)로 이루어지는 폴리아미드(s-BPDA-TSN-DADE)를 선정하였다. 한편 DADE의 양은 근소하기 때문에, 실시예 3의 조성의 조합과 거의 동일한 것이다.

[0264] 6FDA 27.32g과 TSN 10.29g과 DABA 3.42g을 용매인 PCP 162g과 함께 세퍼러블 플라스크 중에서 반응온도 190℃로 110시간 중합이미드화하여, 폴리머 농도가 19.3중량%인 폴리아미드 A 용액을 얻었다. 이 폴리아미드 A의 수평균 중합도( $N_A$ )를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 30이었다.

[0265] s-BPDA 52.66g과 TSN 46.00g과 DADE 3.73g을, 용매인 PCP 419g과 함께 세퍼러블 플라스크 중에서 반응온도 190℃로 25시간 중합이미드화하여, 폴리머 농도가 18.7중량%인 폴리아미드 B 용액을 얻었다. 이 폴리아미드 B의 수평균 중합도( $N_B$ )를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 63이었다.

[0266] 다음으로 상기 폴리아미드 A 용액 92g 및 상기 폴리아미드 B 용액 100g을 세퍼러블 플라스크에 저울질하여 혼합하였다. 이 다성분 폴리아미드의 혼합용액을, 또한 반응온도 190℃에서 3시간 중합이미드화하여, 회전점도가 1618포이즈, 폴리머 농도가 18.8중량%인 다성분 폴리아미드의 혼합용액을 얻었다. 이 다성분 폴리아미드의 수평균 중합도를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 76이었다. 이  $N_A$ ,  $N_B$ 는 본 발명의 범위에서 벗어나는 것이다.

[0267] 이 다성분 폴리아미드의 혼합용액을 사용하여, 상기에 나타난 폴리아미드 필름의 제작방법에 따라 0.5mm의 닥터 나이프를 이용하여 필름을 제조하였다. 필름의 두께는 27 $\mu$ m이었다. 얻어진 필름의 특성을 측정하고, 그 결과를 표에 나타냈다. 이 필름의 탄성율, 파단강도는 실시예 3의 필름의 그것보다 낮았다.

[0268] 이 필름은 매크로상분리를 나타내며 탁한 것이 되었다.

[0269] (비교예 5)

[0270] 폴리아미드 A, 폴리아미드 B는 비교예 4와 동일한 화학구조를 선정하였다.

[0271] 6FDA 26.65g과 TSN 10.49g과 DABA 3.49g을 용매인 PCP 161g과 함께 세퍼러블 플라스크 중에서 반응온도 190℃로 40시간 중합이미드화하여, 폴리머 농도가 19.3중량%인 폴리아미드 A 용액을 얻었다. 이 폴리아미드 A의 수평균 중합도( $N_A$ )를 상기 GPC측정법에 의해 측정한 결과, 44이었다.

[0272] s-BPDA 52.66g과 TSN 46.00g과 4,4'-디아미노디페닐에테르(이하, DADE로 약기하기도 함) 3.73g을, 용매인 PCP 419g과 함께 세퍼러블 플라스크 중에서 반응온도 190℃로 25시간 중합이미드화하여, 폴리머 농도가 18.7중량%인 폴리아미드 B 용액을 얻었다. 이 폴리아미드 B의 수평균 중합도( $N_B$ )를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 66이었다.

[0273] 다음으로 상기 폴리아미드 A 용액 90g 및 상기 폴리아미드 B 용액 100g을 세퍼러블 플라스크에 저울질하여 혼합하였다. 이 다성분 폴리아미드의 혼합용액을, 또한 온도 130℃에서 3시간 교반혼합하여, 회전점도가 2753포이즈, 폴리머 농도가 19중량%인 다성분 폴리아미드의 혼합용액을 얻었다. 이 다성분 폴리아미드의 수평균 중합도를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 56이었다. 이  $N_A$ ,  $N_B$ 는 본 발명의 범위에서 벗어나는 것이었다.

[0274] 이 다성분 폴리아미드의 혼합용액을 사용하여, 상기에 나타난 폴리아미드 필름의 제작방법에 따라 0.5mm의 닥터 나이프를 이용하여 필름을 제조하였다. 필름의 두께는 30 $\mu$ m이었다. 얻어진 필름의 특성을 측정하고, 그 결과를 표에 나타냈다. 이 필름의 탄성율, 파단강도는 실시예 3의 필름의 그것보다 낮았다.

[0275] 이 필름은 매크로상분리를 나타내며 탁한 것이 되었다.

[0276] (실시예 4)

[0277] 폴리아미드 A로서 6FDA, s-BPDA와 TSN, 3,3'-디아미노디페닐술포(이하 MASN으로 약기하기도 함), DABA(6FDA와 s-BPDA의 몰비 4/3, TSN, MASN, DABA의 몰비 4/2/1)로 이루어지는 랜덤 코폴리아미드(6FDA-s-BPDA-TSN-MASN-DABA), 폴리아미드 B로서 s-BPDA와 TSN으로 이루어지는 폴리아미드(s-BPDA-TSN)를 선정하였다.

- [0278] 이 경우,  $SP_A$ 는  $24.77\text{MPa}^{1/2}$ ,  $SP_B$ 는  $25.38\text{MPa}^{1/2}$ 이고,  $|SP_B - SP_A| = 0.61\text{MPa}^{1/2}$ 이었다.
- [0279] 또한  $E_A$ 는  $4.17\text{GPa}$ ,  $T_{gA}$ (참고값)는  $343^\circ\text{C}$ 이고,  $E_B$ 는  $5.07\text{GPa}$ ,  $T_{gB}$ 는  $400^\circ\text{C}$  이상이었다. 따라서  $E_B/E_A = 1.21$ ,  $|T_{gB} - T_{gA}| > 57^\circ\text{C}$ 이었다.
- [0280] s-BPDA 6.36g과 TSN 6.07g을, 용매인 PCP 171g과 함께 세퍼러블 플라스크 중에서 반응온도  $190^\circ\text{C}$ 로 27시간 중합이미드화하여, 폴리머 농도가 6.4중량%인 폴리이미드 B 용액을 얻었다. 이 폴리이미드의 수평균 중합도( $N_B$ )를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 57이었다. 이 폴리이미드 용액에 s-BPDA 6.36g과 6FDA 12.79g과 TSN 8.10g과 MASN 3.67g과 DABA 1.12g을 용매인 PCP 20g과 함께 첨가하였다. 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을, 또한 반응온도  $190^\circ\text{C}$ 에서 19시간 중합이미드화하여, 회전점도가 1507포이즈, 폴리머 농도가 18중량%인 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 얻었다. 이 다성분 폴리이미드의 수평균 중합도를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 50이었다.
- [0281] 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 사용하여, 상기에 나타낸 폴리이미드 필름의 제작방법에 따라 0.5mm의 닥터 나이프를 이용하여 필름을 제조하였다. 필름의 두께는  $34\mu\text{m}$ 이었다. 얻어진 필름의 특성을 측정하고, 그 결과를 표에 나타냈다.
- [0282] 이 필름의 표면장력( $\gamma$ )은, 폴리이미드 A와 폴리이미드 B의 랜덤 코폴리이미드로 이루어지는 필름(비교예 6)과 비교하여  $|\gamma - \gamma_{\text{rand}}|$ 가  $4.9\text{mN/m}$ 이고, 탄성율(E)은 마찬가지로 비교예 6과 비교하여, 그 비( $E/E_{\text{rand}}$ )가 1.055이었다.
- [0283] 이 필름 표면의 불소원자농도( $\Phi_s$ )는, 폴리이미드 A와 폴리이미드 B의 랜덤 코폴리이미드로 이루어지는 필름(비교예 6)과 비교하여, 그 비( $\Phi_s/\Phi_{s,\text{rand}}$ )가 1.2이었다.
- [0284] (실시예 5)
- [0285] 폴리이미드 A로서 6FDA와 TSN, MASN, DABA(TSN, MASN, DABA의 몰비 1/2/1)로 이루어지는 랜덤 코폴리이미드(6FDA-TSN-MASN-DABA), 폴리이미드 B로서 s-BPDA와 TSN으로 이루어지는 폴리이미드(s-BPDA-TSN)를 선정하였다.
- [0286] 이 경우,  $SP_A$ 는  $24.34\text{MPa}^{1/2}$ ,  $SP_B$ 는  $25.38\text{MPa}^{1/2}$ 이고,  $|SP_B - SP_A| = 1.04\text{MPa}^{1/2}$ 이었다.
- [0287] 또한  $E_A$ 는  $3.76\text{GPa}$ ,  $T_{gA}$ (참고값)는  $279^\circ\text{C}$ 이고,  $E_B$ 는  $5.07\text{GPa}$ ,  $T_{gB}$ 는  $400^\circ\text{C}$  이상이었다. 따라서  $E_B/E_A = 1.35$ ,  $|T_{gB} - T_{gA}| > 121^\circ\text{C}$ 이었다.
- [0288] 6FDA 23.10g과 TSN 3.66g과 MASN 6.62g과 DABA 2.03g을 용매인 PCP 153g과 함께 세퍼러블 플라스크 중에서 반응온도  $190^\circ\text{C}$ 로 6시간 중합이미드화하여, 폴리머 농도가 18중량%인 폴리이미드 A 용액을 얻었다. 이 폴리이미드 A의 수평균 중합도( $N_A$ )를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 4.9이었다.
- [0289] s-BPDA 21.18g과 TSN 20.25g을, 용매인 PCP 177g과 함께 세퍼러블 플라스크 중에서 반응온도  $190^\circ\text{C}$ 로 0.5시간 중합이미드화하여, 폴리머 농도가 18중량%인 폴리이미드 B 용액을 얻었다. 이 폴리이미드의 수평균 중합도( $N_B$ )를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 6.0이었다.
- [0290] 다음으로 상기 폴리이미드 A 용액 88g 및 상기 폴리이미드 B 용액 110g을 세퍼러블 플라스크에 저울질하여 혼합하였다. 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을, 또한 반응온도  $190^\circ\text{C}$ 에서 19시간 중합이미드화하여, 회전점도가 1376포이즈, 폴리머 농도가 18중량%인 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 얻었다. 이 다성분 폴리이미드의 수평균 중합도를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 57이었다.
- [0291] 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 사용하여, 상기에 나타낸 폴리이미드 필름의 제작방법에 따라 0.5mm의 닥터 나이프를 이용하여 필름을 제조하였다. 필름의 두께는  $30\mu\text{m}$ 이었다. 얻어진 필름의 특성을 측정하고, 그 결과를 표에 나타냈다.
- [0292] 이 필름의 표면장력( $\gamma$ )은, 폴리이미드 A와 폴리이미드 B의 랜덤 코폴리이미드로 이루어지는 필름(비교예 6)과 비교하여  $|\gamma - \gamma_{\text{rand}}|$ 가  $5.0\text{mN/m}$ 이고, 탄성율(E)은 마찬가지로 비교예 6과 비교하여, 그 비( $E/E_{\text{rand}}$ )가 1.175이었다.

- [0293] 이 필름 표면의 불소원자농도( $\Phi_s$ )는, 폴리이미드 A와 폴리이미드 B의 랜덤 코폴리이미드로 이루어지는 필름(비교예 6)과 비교하여, 그 비( $\Phi_s/\Phi_{s,rand}$ )가 1.7이었다.
- [0294] (실시예 6)
- [0295] 폴리이미드 A, 폴리이미드 B는 실시예 5와 동일한 화학구조를 선정하였다.
- [0296] s-BPDA 12.36g과 TSN 11.35g을, 용매인 PCP 165g과 함께 세퍼러블 플라스크 중에서 반응온도 190℃로 27시간 중합이미드화하여, 폴리머 농도가 11.8중량%인 폴리이미드 B 용액을 얻었다. 이 폴리이미드 B의 수평균 중합도( $N_B$ )를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 76이었다. 이 폴리이미드 용액에 6FDA 12.44g과 TSN 2.08g과 MASN 3.77g과 DABA 1.16g을 용매인 PCP 20g과 함께 첨가하였다. 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을, 또한 반응온도 190℃에서 30시간 중합이미드화하여, 회전점도가 911포이즈, 폴리머 농도가 18중량%인 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 얻었다. 이 다성분 폴리이미드의 수평균 중합도를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 45이었다.
- [0297] 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 사용하여, 상기에 나타낸 폴리이미드 필름의 제작방법에 따라 0.5mm의 닥터 나이프를 이용하여 필름을 제조하였다. 필름의 두께는 36 $\mu$ m이었다. 얻어진 필름의 특성을 측정하고, 그 결과를 표에 나타냈다.
- [0298] 이 필름의 표면장력( $\gamma$ )은, 폴리이미드 A와 폴리이미드 B의 랜덤 코폴리이미드로 이루어지는 필름(비교예 6)과 비교하여  $|\gamma - \gamma_{rand}|$ 가 8.1mN/m이고, 탄성율(E)은 마찬가지로 비교예 6과 비교하여, 그 비( $E/E_{rand}$ )가 1.113이었다.
- [0299] 이 필름 표면의 불소원자농도( $\Phi_s$ )는, 폴리이미드 A와 폴리이미드 B의 랜덤 코폴리이미드로 이루어지는 필름(비교예 6)과 비교하여, 그 비( $\Phi_s/\Phi_{s,rand}$ )가 2.0이었다.
- [0300] (비교예 6)
- [0301] s-BPDA 12.71g과 6FDA 12.79g과 TSN 14.17g과 MASN 3.67g과 DABA 1.12g을, 용매인 PCP 191g과 함께 세퍼러블 플라스크 중에서 반응온도 190℃로 73시간 중합이미드화하여, 회전점도가 1190포이즈, 폴리머 농도가 18중량%인 폴리이미드 용액을 얻었다. 이 폴리이미드의 수평균 중합도를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 49이었다.
- [0302] 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 사용하여, 상기에 나타낸 폴리이미드 필름의 제작방법에 따라 0.5mm의 닥터 나이프를 이용하여 필름을 제조하였다. 필름의 두께는 34 $\mu$ m이었다. 얻어진 필름의 특성을 측정하고, 그 결과를 표에 나타냈다.
- [0303] 이 예는 원료조성이 실시예 6과 거의 동일하지만,  $\Phi_s/f$ 가 1.25로 낮았다. 또한 이 필름의 탄성율, 파단강도, 파단신장은 실시예 4, 5, 6의 각 필름의 그것보다 낮았다.
- [0304] (실시예 7)
- [0305] 폴리이미드 A로서 s-BPDA와 2,2-비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)헥사플루오로프로판(이하, HFBAPP로 약기하기도 함)으로 이루어지는 호모폴리이미드(s-BPDA-HFBAPP), 폴리이미드 B로서 s-BPDA와 1,4-디(4-아미노페녹시)벤젠(이하, TPEQ로 약기하기도 함), DADE(TPEQ, DADE의 몰비 3/2)로 이루어지는 랜덤 코폴리이미드(s-BPDA-TPEQ-DADE)를 선정하였다.
- [0306] 이 경우,  $SP_A$ 는 22.67MPa<sup>1/2</sup>,  $SP_B$ 는 23.80MPa<sup>1/2</sup>이고,  $|SP_B - SP_A| = 1.13MPa^{1/2}$ 이었다.
- [0307] 또한  $E_A$ 는 2.59GPa,  $Tg_A$ 는 260℃이고,  $E_B$ 는 3.49GPa,  $Tg_B$ 는 284℃이었다. 따라서  $E_B/E_A = 1.34$ ,  $|Tg_B - Tg_A| = 24℃$ 이었다.
- [0308] s-BPDA 4.61g과 2,2-비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)헥사플루오로프로판(이하, HFBAPP로 약기하기도 함) 8.30g을, 용매인 PCP 171g과 함께 세퍼러블 플라스크 중에서 반응온도 190℃로 8시간 중합이미드화하여, 폴리머 농도가 6.7중량%인 폴리이미드 A 용액을 얻었다. 이 폴리이미드 A의 수평균 중합도( $N_A$ )를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 18.2이었다. 이 폴리이미드 용액에 s-BPDA 18.45g과 1,4-디(4-아미노페녹시)벤젠(이하, TPEQ로 약기하기도 함) 11.23g과 DADE 5.13g을 용매인 PCP 20g과 함께 첨가하였다. 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을, 또한 반응온도 190℃에서 4시간 중합이미드화하여, 회전점도가 1190포이즈, 폴리머 농도가 19중량%인 다성분 폴리

미드의 혼합용액을 얻었다. 이 다성분 폴리이미드의 수평균 중합도를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 39이었다.

[0309] 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 사용하여, 상기에 나타낸 폴리이미드 필름의 제작방법에 따라 0.5mm의 닥터 나이프를 이용하여 필름을 제조하였다. 필름의 두께는 29 $\mu$ m이었다. 얻어진 필름의 특성을 측정하고, 그 결과를 표에 나타냈다.

[0310] 이 필름의 표면장력( $\gamma$ )은, 폴리이미드 A와 폴리이미드 B의 랜덤 코폴리이미드로 이루어지는 필름(비교예 7)과 비교하여  $|\gamma - \gamma_{rand}|$ 가 1.9mN/m이고, 탄성율(E)은 마찬가지로 비교예 7과 비교하여, 그 비( $E/E_{rand}$ )가 1.083이었다.

[0311] 이 필름 표면의 불소원자농도( $\Phi_s$ )는, 폴리이미드 A와 폴리이미드 B의 랜덤 코폴리이미드로 이루어지는 필름(비교예 7)과 비교하여, 그 비( $\Phi_s/\Phi_{s,rand}$ )가 2.0이었다.

[0312] (비교예 7)

[0313] s-BPDA 23.07g과 HFBAPP 8.30g과 TPEQ 11.23g과 DADE 5.13g을, 용매인 PCP 191g과 함께 세퍼러블 플라스크 중에서 반응온도 190℃로 3시간 중합이미드화하여, 회전점도가 1246포이즈, 폴리머 농도가 19중량%인 폴리이미드 용액을 얻었다. 이 폴리이미드의 수평균 중합도를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 41이었다.

[0314] 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 사용하여, 상기에 나타낸 폴리이미드 필름의 제작방법에 따라 0.5mm의 닥터 나이프를 이용하여 필름을 제조하였다. 필름의 두께는 27 $\mu$ m이었다. 얻어진 필름의 특성을 측정하고, 그 결과를 표에 나타냈다. 이 필름의 탄성율, 파단강도는 실시예 7의 필름의 그것보다 낮았다.

[0315] (실시예 8)

[0316] 폴리이미드 A, 폴리이미드 B는 실시예 7과 동일한 화학구조를 선정하였다(폴리이미드 A와 폴리이미드 B의 비율이 다름).

[0317] s-BPDA 6.92g과 HFBAPP 12.44g을, 용매인 PCP 180g과 함께 세퍼러블 플라스크 중에서 반응온도 190℃로 15시간 중합이미드화하여, 폴리머 농도가 9.3중량%인 폴리이미드 A 용액을 얻었다. 이 폴리이미드 A의 수평균 중합도( $N_A$ )를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 22.5이었다. 이 폴리이미드 용액에 s-BPDA 16.15g과 TPEQ 9.82g과 DADE 4.49g을 용매인 PCP 20g과 함께 첨가하였다. 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을, 또한 반응온도 190℃에서 4시간 중합이미드화하여, 회전점도가 1897포이즈, 폴리머 농도가 19중량%인 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 얻었다. 이 다성분 폴리이미드의 수평균 중합도를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 44이었다.

[0318] 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 사용하여, 상기에 나타낸 폴리이미드 필름의 제작방법에 따라 0.5mm의 닥터 나이프를 이용하여 필름을 제조하였다. 필름의 두께는 27 $\mu$ m이었다. 얻어진 필름의 특성을 측정하고, 그 결과를 표에 나타냈다.

[0319] 이 필름의 표면장력( $\gamma$ )은, 폴리이미드 A와 폴리이미드 B의 랜덤 코폴리이미드로 이루어지는 필름(비교예 8)과 비교하여  $|\gamma - \gamma_{rand}|$ 가 0.9mN/m이고, 탄성율(E)은 마찬가지로 비교예 8과 비교하여, 그 비( $E/E_{rand}$ )가 1.078이었다.

[0320] 이 필름 표면의 불소원자농도( $\Phi_s$ )는, 폴리이미드 A와 폴리이미드 B의 랜덤 코폴리이미드로 이루어지는 필름(비교예 8)과 비교하여, 그 비( $\Phi_s/\Phi_{s,rand}$ )가 1.8이었다.

[0321] (비교예 8)

[0322] s-BPDA 23.07g과 HFBAPP 12.44g과 TPEQ 9.82g과 DADE 4.49g을, 용매인 PCP 191g과 함께 세퍼러블 플라스크 중에서 반응온도 190℃로 3시간 중합이미드화하여, 회전점도가 1079포이즈, 폴리머 농도가 19중량%인 폴리이미드 용액을 얻었다. 이 폴리이미드의 수평균 중합도를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 37이었다.

[0323] 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 사용하여, 상기에 나타낸 폴리이미드 필름의 제작방법에 따라 0.5mm의 닥터 나이프를 이용하여 필름을 제조하였다. 필름의 두께는 27 $\mu$ m이었다. 얻어진 필름의 특성을 측정하고, 그 결과를 표에 나타냈다. 이 필름의 탄성율, 파단강도, 파단신장은 실시예 8의 필름의 그것보다 낮았다.

[0324] (실시예 9)

- [0325] 폴리이미드 A로서 s-BPDA와 1,4-비스(3-아미노프로필디메틸실릴)벤젠(이하, ADB로 약기하기도 함)으로 이루어지는 호모폴리이미드(s-BPDA-ADB), 폴리이미드 B로서 s-BPDA와 TSN으로 이루어지는 호모폴리이미드(s-BPDA-TSN)를 선정하였다
- [0326] 이 경우,  $SP_A$ 는  $20.71\text{MPa}^{1/2}$ ,  $SP_B$ 는  $25.38\text{MPa}^{1/2}$ 이고,  $|SP_B - SP_A| = 4.67\text{MPa}^{1/2}$ 이었다.
- [0327] 또한  $E_A$ 는  $0.02\text{GPa}$ ,  $T_{gA}$ 는  $125^\circ\text{C}$ 이고,  $E_B$ 는  $5.07\text{GPa}$ ,  $T_{gB}$ 는  $400^\circ\text{C}$  이상이었다. 따라서  $E_B/E_A=330$ ,  $|T_{gB}-T_{gA}| > 275^\circ\text{C}$ 이었다.
- [0328] s-BPDA 14.12g과 TSN 13.43g을, 용매인 PCP 126.1g과 함께 세퍼러블 플라스크 중에서 반응온도  $190^\circ\text{C}$ 로 15시간 중합이미드화하여, 폴리머 농도가 17.0중량%인 폴리이미드 B 용액을 얻었다. 이 폴리이미드 B의 수평균 중합도( $N_B$ )를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 57이었다. 이 폴리이미드 용액에 s-BPDA 3.53g과 1,4-비스(3-아미노프로필디메틸실릴)벤젠(이하, ADB로 약기하기도 함) 3.78g을 용매인 PCP 33.6g과 함께 첨가하였다. 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을, 또한 반응온도  $190^\circ\text{C}$ 에서 5시간 중합이미드화하여, 회전점도가 930포이즈, 폴리머 농도가 17중량%인 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 얻었다. 이 다성분 폴리이미드의 수평균 중합도를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 31이었다.
- [0329] 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 사용하여, 상기에 나타낸 폴리이미드 필름의 제작방법에 따라 0.5mm의 닥터 나이프를 이용하여 필름을 제조하였다. 필름의 두께는  $19\mu\text{m}$ 이었다. 얻어진 필름의 특성을 측정하고, 그 결과를 표에 나타냈다.
- [0330] 이 필름의 표면장력( $\gamma$ )은, 폴리이미드 A와 폴리이미드 B의 랜덤 코폴리이미드로 이루어지는 필름(비교예 9)과 비교하여  $|\gamma - \gamma_{\text{rand}}|$ 가  $8.6\text{mN/m}$ 이고, 탄성율(E)은 마찬가지로 비교예 9와 비교하여, 그 비( $E/E_{\text{rand}}$ )가 1.077이었다.
- [0331] 이 필름 표면의 규소원자농도( $\Phi_s$ )는, 폴리이미드 A와 폴리이미드 B의 랜덤 코폴리이미드로 이루어지는 필름(비교예 9)의 그것과 비교하여, 그 비( $\Phi_s/\Phi_{s,\text{rand}}$ )가 3.3이었다.
- [0332] (비교예 9)
- [0333] s-BPDA 17.65g과 TSN 13.43g과 ADB 3.78g을, 용매인 PCP 159.7g과 함께 세퍼러블 플라스크 중에서 반응온도  $190^\circ\text{C}$ 로 17시간 중합이미드화하여, 회전점도가 781포이즈, 폴리머 농도가 17중량%인 폴리이미드 용액을 얻었다. 이 폴리이미드의 수평균 중합도를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 49이었다.
- [0334] 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 사용하여, 상기에 나타낸 폴리이미드 필름의 제작방법에 따라 0.5mm의 닥터 나이프를 이용하여 필름을 제조하였다. 필름의 두께는  $26\mu\text{m}$ 이었다. 얻어진 필름의 특성을 측정하고, 그 결과를 표에 나타냈다.
- [0335] 이 예는 원료조성이 실시예 9와 거의 동일하지만,  $\Phi_s/f$ 가 2.2로 낮았다. 또한 이 필름의 탄성율, 파단강도, 파단신장은 실시예 9의 필름의 그것보다 낮았다.
- [0336] (실시예 10)
- [0337] 폴리이미드 A로서 s-BPDA와 2,2-비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)프로판(이하, BAPP로 약기하기도 함)으로 이루어지는 호모폴리이미드(s-BPDA-BAPP), 폴리이미드 B로서 s-BPDA와 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노디페닐(이하, m-ToL로 약기하기도 함)로 이루어지는 호모폴리이미드(s-BPDA-m-ToL)를 선정하였다.
- [0338] 이 경우,  $SP_A$ 는  $22.67\text{MPa}^{1/2}$ ,  $SP_B$ 는  $23.42\text{MPa}^{1/2}$ 이고,  $|SP_B - SP_A| = 0.75\text{MPa}^{1/2}$ 이었다.
- [0339] 또한  $E_A$ 는  $2.52\text{GPa}$ ,  $T_{gA}$ 는  $260^\circ\text{C}$ 이고,  $E_B$ 는  $6.53\text{GPa}$ ,  $T_{gB}$ 는  $330^\circ\text{C}$ 이었다. 따라서  $E_B/E_A=2.59$ ,  $|T_{gB}-T_{gA}| = 70^\circ\text{C}$ 이었다.
- [0340] s-BPDA 5.88g과 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노디페닐(이하, m-ToL로 약기하기도 함) 4.33g을, 용매인 PCP 53.8g과 함께 세퍼러블 플라스크 중에서 반응온도  $190^\circ\text{C}$ 로 12시간 중합이미드화하여, 폴리머 농도가 15중량%인 폴리이미드 B 용액을 얻었다. 이 폴리이미드 B의 수평균 중합도( $N_B$ )를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 51이었다. 이 폴리이미드 용액에 s-BPDA 5.88g과 2,2-비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)프로판(이하, BAPP로 약기하기도 함)



8.37g을 용매인 PCP 76.7g과 함께 첨가하였다. 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을, 또한 반응온도 190℃에서 5시간 중합이미드화하여, 회전점도가 751포이즈, 폴리머 농도가 15중량%인 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 얻었다. 이 다성분 폴리이미드의 수평균 중합도를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 68이었다.

[0341] 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 사용하여, 상기에 나타낸 폴리이미드 필름의 제작방법에 따라 0.5mm의 닥터 나이프를 이용하여 필름을 제조하였다. 필름의 두께는 20 $\mu$ m이었다. 얻어진 필름의 특성을 측정하고, 그 결과를 표에 나타냈다.

[0342] 이 필름의 표면장력( $\gamma$ )은, 폴리이미드 A와 폴리이미드 B의 랜덤 코폴리이미드로 이루어지는 필름(비교예 10)과 비교하여  $|\gamma - \gamma_{rand}|$ 가 6.6mN/m이고, 탄성율(E)은 마찬가지로 비교예 10과 비교하여, 그 비( $E/E_{rand}$ )가 1.032이었다.

[0343] 또한, 이 폴리이미드 필름 동결 파단면의 FE-SEM을 이용하여 관찰하고, 노들 사이즈를 구하였다(도 10).

[0344] (비교예 10)

[0345] s-BPDA 11.77g과 m-ToL 4.33g과 BAPP 8.37g을 용매인 PCP 130.5g과 함께 세퍼러블 플라스크 중에서 반응온도 190℃로 17시간 중합이미드화하여, 회전점도가 552포이즈, 폴리머 농도가 15중량%인 폴리이미드 용액을 얻었다. 이 폴리이미드의 수평균 중합도를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 50이었다.

[0346] 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 사용하여, 상기에 나타낸 폴리이미드 필름의 제작방법에 따라 0.5mm의 닥터 나이프를 이용하여 필름을 제조하였다. 필름의 두께는 20 $\mu$ m이었다. 얻어진 필름의 특성을 측정하고, 그 결과를 표에 나타냈다. 이 필름의 탄성율, 파단강도는 실시예 10의 필름의 그것보다 낮았다.

[0347] 또한, 이 폴리이미드 필름 동결 파단면의 FE-SEM을 이용하여 관찰하고, 노들 사이즈를 구하였다(도 11).

[0348] (실시예 11)

[0349] 폴리이미드 A와 폴리이미드 B는 실시예 10과 동일한 화학구조를 선정하였다(폴리이미드 A와 폴리이미드 B의 비율이 다름).

[0350] s-BPDA 8.24g과 m-ToL 6.06g을, 용매인 PCP 75.3g과 함께 세퍼러블 플라스크 중에서 반응온도 190℃로 13시간 중합이미드화하여, 폴리머 농도가 15중량%인 폴리이미드 B 용액을 얻었다. 이 폴리이미드 B의 수평균 중합도( $N_B$ )를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 56이었다. 이 폴리이미드 용액에 s-BPDA 3.53g과 BAPP 5.02g을 용매인 PCP 46.1g과 함께 첨가하였다. 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을, 또한 반응온도 190℃에서 4시간 중합이미드화하여, 회전점도가 460포이즈, 폴리머 농도가 15중량%인 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 얻었다. 이 다성분 폴리이미드의 수평균 중합도를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 42이었다.

[0351] 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 사용하여, 상기에 나타낸 폴리이미드 필름의 제작방법에 따라 0.5mm의 닥터 나이프를 이용하여 필름을 제조하였다. 필름의 두께는 27 $\mu$ m이었다. 얻어진 필름의 특성을 측정하고, 그 결과를 표에 나타냈다.

[0352] 이 필름의 표면장력( $\gamma$ )은, 폴리이미드 A와 폴리이미드 B의 랜덤 코폴리이미드로 이루어지는 필름(비교예 11)과 비교하여  $|\gamma - \gamma_{rand}|$ 가 1.5mN/m이고, 탄성율(E)은 마찬가지로 비교예 11과 비교하여, 그 비( $E/E_{rand}$ )가 1.100이었다.

[0353] (비교예 11)

[0354] s-BPDA 11.77g과 m-ToL 6.06g과 BAPP 5.02g을 용매인 PCP 121.4g과 함께 세퍼러블 플라스크 중에서 반응온도 190℃로 19시간 중합이미드화하여, 회전점도가 580포이즈, 폴리머 농도가 15중량%인 폴리이미드 용액을 얻었다. 이 폴리이미드의 수평균 중합도를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 53이었다.

[0355] 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 사용하여, 상기에 나타낸 폴리이미드 필름의 제작방법에 따라 0.5mm의 닥터 나이프를 이용하여 필름을 제조하였다. 필름의 두께는 29 $\mu$ m이었다. 얻어진 필름의 특성을 측정하고, 그 결과를 표에 나타냈다. 이 필름의 탄성율, 파단강도, 파단신장은 실시예 11의 필름의 그것보다 낮았다.

[0356] (실시예 12)

[0357] 폴리이미드 A와 폴리이미드 B는 실시예 10과 동일한 화학구조를 선정하였다(폴리이미드 A와 폴리이미드 B의 비율이 다름).

- [0358] s-BPDA 3.53g과 m-ToL 2.60g을, 용매인 PCP 32.3g과 함께 셰퍼러블 플라스크 중에서 반응온도 190℃로 15시간 중합이미드화하여, 폴리머 농도가 15중량%인 폴리이미드 B 용액을 얻었다. 이 폴리이미드 B의 수평균 중합도( $N_B$ )를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 50이었다. 이 폴리이미드 용액에 s-BPDA 8.24g과 BAPP 11.72g을 용매인 PCP 107.4g과 함께 첨가하였다. 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을, 또한 반응온도 190℃에서 5시간 중합이미드화하여, 회전점도가 420포이즈, 폴리머 농도가 15중량%인 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 얻었다. 이 다성분 폴리이미드의 수평균 중합도를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 39이었다.
- [0359] 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 사용하여, 상기에 나타낸 폴리이미드 필름의 제작방법에 따라 0.5mm의 닥터 나이프를 이용하여 필름을 제조하였다. 필름의 두께는 28 $\mu$ m이었다. 얻어진 필름의 특성을 측정하고, 그 결과를 표에 나타냈다.
- [0360] 이 필름의 표면장력( $\gamma$ )은, 폴리이미드 A와 폴리이미드 B의 랜덤 코폴리이미드로 이루어지는 필름(비교예 12)과 비교하여  $|\gamma - \gamma_{rand}|$ 가 2.4mN/m이고, 탄성율(E)은 마찬가지로 비교예 12와 비교하여, 그 비( $E/E_{rand}$ )가 1.064이었다.
- [0361] (비교예 12)
- [0362] s-BPDA 11.77g과 m-ToL 2.60g과 BAPP 11.72g을 용매인 PCP 139.7g과 함께 셰퍼러블 플라스크 중에서 반응온도 190℃로 17시간 중합이미드화하여, 회전점도가 550포이즈, 폴리머 농도가 15중량%인 폴리이미드 용액을 얻었다. 이 폴리이미드의 수평균 중합도를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 50이었다.
- [0363] 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 사용하여, 상기에 나타낸 폴리이미드 필름의 제작방법에 따라 0.5mm의 닥터 나이프를 이용하여 필름을 제조하였다. 필름의 두께는 24 $\mu$ m이었다. 얻어진 필름의 특성을 측정하고, 그 결과를 표에 나타냈다. 이 필름의 탄성율, 파단강도는 실시예 12의 필름의 그것보다 낮았다.
- [0364] (실시예 13)
- [0365] 폴리이미드 A로서 s-BPDA와 DADE로 이루어지는 호모폴리이미드(s-BPDA-DADE), 폴리이미드 B로서 s-BPDA와 m-ToL로 이루어지는 호모폴리이미드(s-BPDA-m-ToL)를 선정하였다.
- [0366] 이 경우,  $SP_A$ 는 24.12MPa<sup>1/2</sup>,  $SP_B$ 는 23.42MPa<sup>1/2</sup>이고,  $|SP_B - SP_A| = 0.70MPa^{1/2}$ 이었다.
- [0367] 또한  $E_A$ 는 2.94GPa,  $Tg_A$ 는 300℃이고,  $E_B$ 는 6.53GPa,  $Tg_B$ 는 330℃이었다. 따라서  $E_B/E_A = 2.22$ ,  $|Tg_B - Tg_A| = 30℃$ 이었다.
- [0368] s-BPDA 3.53g과 m-ToL 2.60g을, 용매인 PCP 32.3g과 함께 셰퍼러블 플라스크 중에서 반응온도 190℃로 11시간 중합이미드화하여, 폴리머 농도가 15중량%인 폴리이미드 B 용액을 얻었다. 이 폴리이미드 B의 수평균 중합도( $N_B$ )를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 49이었다. 이 폴리이미드 용액에 s-BPDA 8.24g과 DADE 5.72g을 용매인 PCP 73.4g과 함께 첨가하였다. 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을, 또한 반응온도 190℃에서 3시간 중합이미드화하여, 회전점도가 508포이즈, 폴리머 농도가 15중량%인 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 얻었다. 이 다성분 폴리이미드의 수평균 중합도를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 46이었다.
- [0369] 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 사용하여, 상기에 나타낸 폴리이미드 필름의 제작방법에 따라 0.5mm의 닥터 나이프를 이용하여 필름을 제조하였다. 필름의 두께는 24 $\mu$ m이었다. 얻어진 필름의 특성을 측정하고, 그 결과를 표에 나타냈다.
- [0370] 이 필름의 표면장력( $\gamma$ )은, 폴리이미드 A와 폴리이미드 B의 랜덤 코폴리이미드로 이루어지는 필름(비교예 13)과 비교하여  $|\gamma - \gamma_{rand}|$ 가 4.0mN/m이고, 탄성율(E)은 마찬가지로 비교예 13과 비교하여, 그 비( $E/E_{rand}$ )가 1.090이었다.
- [0371] (비교예 13)
- [0372] s-BPDA 11.77g과 m-ToL 2.60g과 DADE 5.72g을 용매인 PCP 105.7g과 함께 셰퍼러블 플라스크 중에서 반응온도 190℃로 13시간 중합이미드화하여, 회전점도가 470포이즈, 폴리머 농도가 15중량%인 폴리이미드 용액을 얻었다. 이 폴리이미드의 수평균 중합도를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 45이었다.
- [0373] 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 사용하여, 상기에 나타낸 폴리이미드 필름의 제작방법에 따라 0.5mm의 닥터

나이프를 이용하여 필름을 제조하였다. 필름의 두께는  $27\mu\text{m}$ 이었다. 얻어진 필름의 특성을 측정하고, 그 결과를 표에 나타냈다. 이 필름의 탄성율, 파단강도, 파단신장은 실시예 13의 필름의 그것보다 낮았다.

- [0374] (실시예 14)
- [0375] 폴리이미드 A와 폴리이미드 B는 실시예 10과 동일한 화학구조를 선정하였다(폴리이미드 A와 폴리이미드 B의 비율이 다름).
- [0376] s-BPDA 8.24g과 BAPP 11.72g을, 용매인 PCP 107.4g과 함께 세퍼러블 플라스크 중에서 반응온도  $190^{\circ}\text{C}$ 로 15시간 중합이미드화하여, 폴리머 농도가 15중량%인 폴리이미드 A 용액을 얻었다. 이 폴리이미드 A의 수평균 중합도( $N_A$ )를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 52이었다. 이 폴리이미드 용액에 s-BPDA 3.53g과 m-Tol 2.60g을 용매인 PCP 32.3g과 함께 첨가하였다. 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을, 또한 반응온도  $190^{\circ}\text{C}$ 에서 5시간 중합이미드화하여, 회전점도가 630포이즈, 폴리머 농도가 15중량%인 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 얻었다. 이 다성분 폴리이미드의 수평균 중합도를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 58이었다.
- [0377] 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 사용하여, 상기에 나타낸 폴리이미드 필름의 제작방법에 따라 0.5mm의 닥터 나이프를 이용하여 필름을 제조하였다. 필름의 두께는  $21\mu\text{m}$ 이었다. 얻어진 필름의 특성을 측정하고, 그 결과를 표에 나타냈다.
- [0378] 이 필름의 표면장력( $\gamma$ )은, 폴리이미드 A와 폴리이미드 B의 랜덤 코폴리이미드로 이루어지는 필름(비교예 14)과 비교하여  $|\gamma - \gamma_{\text{rand}}|$ 가 2.5mN/m이고, 탄성율(E)은 마찬가지로 비교예 14와 비교하여, 그 비( $E/E_{\text{rand}}$ )가 1.155이었다.
- [0379] (비교예 14)
- [0380] s-BPDA 11.77g과 m-Tol 2.60g과 BAPP 11.72g을 용매인 PCP 139.7g과 함께 세퍼러블 플라스크 중에서 반응온도  $190^{\circ}\text{C}$ 로 14시간 중합이미드화하여, 회전점도가 621포이즈, 폴리머 농도가 15중량%인 폴리이미드 용액을 얻었다. 이 폴리이미드의 수평균 중합도를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 56이었다.
- [0381] 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 사용하여, 상기에 나타낸 폴리이미드 필름의 제작방법에 따라 0.5mm의 닥터 나이프를 이용하여 필름을 제조하였다. 필름의 두께는  $26\mu\text{m}$ 이었다. 얻어진 필름의 특성을 측정하고, 그 결과를 표에 나타냈다. 이 필름의 탄성율, 파단강도는 실시예 14의 필름의 그것보다 낮았다.
- [0382] (실시예 15)
- [0383] 폴리이미드 A로서 3,3',4,4'-비페닐에테르테트라카르복실산 이무수물(이하, ETDA로 약기하기도 함)과 BAPP로 이루어지는 호모폴리이미드(ETDA-BAPP), 폴리이미드 B로서 ETDA와 m-Tol로 이루어지는 호모폴리이미드(ETDA-m-Tol)를 선정하였다.
- [0384] 이 경우,  $SP_A$ 는  $22.68\text{MPa}^{1/2}$ ,  $SP_B$ 는  $23.42\text{MPa}^{1/2}$ 이고,  $|SP_B - SP_A| = 0.74\text{MPa}^{1/2}$ 이었다.
- [0385] 또한  $E_A$ 는  $3.15\text{GPa}$ ,  $Tg_A$ 는  $204^{\circ}\text{C}$ 이고,  $E_B$ 는  $3.42\text{GPa}$ ,  $Tg_B$ 는  $285^{\circ}\text{C}$ 이었다. 따라서  $E_B/E_A = 1.08$ ,  $|Tg_B - Tg_A| = 80^{\circ}\text{C}$ 이었다.
- [0386] ETDA 4.65g과 m-Tol 3.25g을, 용매인 PCP 41.7g과 함께 세퍼러블 플라스크 중에서 반응온도  $190^{\circ}\text{C}$ 로 12시간 중합이미드화하여, 폴리머 농도가 15중량%인 폴리이미드 B 용액을 얻었다. 이 폴리이미드 B의 수평균 중합도( $N_B$ )를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 51이었다. 이 폴리이미드 용액에 ETDA 10.86g과 BAPP 14.66g을 용매인 PCP 137.4g과 함께 첨가하였다. 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을, 또한 반응온도  $190^{\circ}\text{C}$ 에서 4시간 중합이미드화하여, 회전점도가 577포이즈, 폴리머 농도가 15중량%인 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 얻었다. 이 다성분 폴리이미드의 수평균 중합도를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 52이었다.
- [0387] 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 사용하여, 상기에 나타낸 폴리이미드 필름의 제작방법에 따라 0.5mm의 닥터 나이프를 이용하여 필름을 제조하였다. 필름의 두께는  $39\mu\text{m}$ 이었다. 얻어진 필름의 특성을 측정하고, 그 결과를 표에 나타냈다.
- [0388] 이 필름의 표면장력( $\gamma$ )은, 폴리이미드 A와 폴리이미드 B의 랜덤 코폴리이미드로 이루어지는 필름(비교예 15)과 비교하여  $|\gamma - \gamma_{\text{rand}}|$ 가 3.0mN/m이고, 탄성율(E)은 마찬가지로 비교예 15와 비교하여, 그 비( $E/E_{\text{rand}}$ )가 1.234이

었다.

[0389] (비교예 15)

[0390] ETDA 12.41g과 m-ToL 2.60g과 BAPP 11.72g을 용매인 PCP 143.3g과 함께 세퍼러블 플라스크 중에서 반응온도 190℃로 17시간 중합이미드화하여, 회전점도가 595포이즈, 폴리머 농도가 15중량%인 폴리이미드 용액을 얻었다. 이 폴리이미드의 수평균 중합도를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 54이었다.

[0391] 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 사용하여, 상기에 나타낸 폴리이미드 필름의 제작방법에 따라 0.5mm의 닥터 나이프를 이용하여 필름을 제조하였다. 필름의 두께는 34 $\mu$ m이었다. 얻어진 필름의 특성을 측정하고, 그 결과를 표에 나타냈다. 이 필름의 탄성율, 파단강도, 파단신장은 실시예 15의 필름의 그것보다 낮았다.

[0392] (실시예 16)

[0393] 폴리이미드 A로서 s-BPDA와 BAPP로 이루어지는 호모폴리이미드(s-BPDA-BAPP), 폴리이미드 B로서 s-BPDA와 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노디페닐(이하, o-ToL로 약기하기도 함)로 이루어지는 호모폴리이미드(s-BPDA-o-ToL)를 선정하였다

[0394] 이 경우,  $SP_A$ 는 22.67MPa<sup>1/2</sup>,  $SP_B$ 는 23.42MPa<sup>1/2</sup>이고,  $|SP_B - SP_A| = 0.75MPa^{1/2}$ 이었다.

[0395] 또한  $E_A$ 는 2.52GPa,  $T_{gA}$ 는 260℃이고,  $E_B$ 는 6.35GPa,  $T_{gB}$ 는 400℃ 이상이었다. 따라서  $E_B/E_A = 2.52$ ,  $|T_{gB} - T_{gA}| > 140^\circ C$ 이었다.

[0396] s-BPDA 4.41g과 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노디페닐(이하, o-ToL로 약기하기도 함) 3.25g을, 용매인 PCP 40.4g과 함께 세퍼러블 플라스크 중에서 반응온도 190℃로 8시간 중합이미드화하여, 폴리머 농도가 15중량%인 폴리이미드 B 용액을 얻었다. 이 폴리이미드 B의 수평균 중합도( $N_B$ )를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 48이었다. 이 폴리이미드 용액에 s-BPDA 10.3g과 BAPP 14.66g을 용매인 PCP 134.3g과 함께 첨가하였다. 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을, 또한 반응온도 190℃에서 5시간 중합이미드화하여, 회전점도가 616포이즈, 폴리머 농도가 15중량%인 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 얻었다. 이 다성분 폴리이미드의 수평균 중합도를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 56이었다.

[0397] 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 사용하여, 상기에 나타낸 폴리이미드 필름의 제작방법에 따라 0.5mm의 닥터 나이프를 이용하여 필름을 제조하였다. 필름의 두께는 35 $\mu$ m이었다. 얻어진 필름의 특성을 측정하고, 그 결과를 표에 나타냈다.

[0398] 이 필름의 표면장력( $\gamma$ )은, 폴리이미드 A와 폴리이미드 B의 랜덤 코폴리이미드로 이루어지는 필름(비교예 16)과 비교하여  $|\gamma - \gamma_{rand}|$ 가 6.8mN/m이고, 탄성율(E)은 마찬가지로 비교예 16과 비교하여, 그 비( $E/E_{rand}$ )가 1.042이었다.

[0399] (비교예 16)

[0400] s-BPDA 11.77g과 o-ToL 2.60g과 BAPP 14.66g을 용매인 PCP 139.7g과 함께 세퍼러블 플라스크 중에서 반응온도 190℃로 17시간 중합이미드화하여, 회전점도가 651포이즈, 폴리머 농도가 15중량%인 폴리이미드 용액을 얻었다. 이 폴리이미드의 수평균 중합도를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 60이었다.

[0401] 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 사용하여, 상기에 나타낸 폴리이미드 필름의 제작방법에 따라 0.5mm의 닥터 나이프를 이용하여 필름을 제조하였다. 필름의 두께는 27 $\mu$ m이었다. 얻어진 필름의 특성을 측정하고, 그 결과를 표에 나타냈다. 이 필름의 탄성율, 파단신장은 실시예 16의 필름의 그것보다 낮았다.

[0402] (비교예 17)

[0403] 폴리이미드 A로서 s-BPDA와 TPEQ와 DADE로 이루어지는 호모폴리이미드(s-BPDA-TPEQ-DADE), 폴리이미드 B로서 s-BPDA와 DADE로 이루어지는 호모폴리이미드(s-BPDA-DADE)를 선정하였다.

[0404] 이 경우,  $SP_A$ 는 23.63MPa<sup>1/2</sup>,  $SP_B$ 는 24.12MPa<sup>1/2</sup>이고,  $|SP_B - SP_A| = 0.49MPa^{1/2}$ 이며, 이 폴리이미드 A와 폴리이미드 B는 상용성이 높은 조합으로 되어 있다.

[0405] 또한  $E_A$ 는 3.46GPa,  $T_{gA}$ 는 280℃이고,  $E_B$ 는 3.54GPa,  $T_{gB}$ 는 290℃이었다. 따라서  $E_B/E_A = 1.03$ ,  $|T_{gB} - T_{gA}| = 10^\circ C$ 이

며, 이 폴리이미드 A와 폴리이미드 B는 기계적 성질의 차가 작은 조합으로 되어 있다.

- [0406] s-BPDA 20.16g과 DADE 2.00g을 용매인 PCP 138g과 함께 세퍼러블 플라스크 중에서 반응온도 190℃로 2시간 중합이미드화하고, 이어서 TPEQ 17.54g을 용매인 PCP 20g과 함께 첨가해 3시간 중합이미드화하여, 폴리머 농도가 19중량%인 폴리이미드 A 용액을 얻었다. 이 폴리이미드 A의 수평균 중합도( $N_A$ )를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 51이었다.
- [0407] s-BPDA 6.04g과 DADE 4.21g을, 용매인 PCP 134g과 함께 세퍼러블 플라스크 중에서 반응온도 190℃로 11시간 중합이미드화하여, 폴리머 농도가 19중량%인 폴리이미드 B 용액을 얻었다. 이 폴리이미드 B의 수평균 중합도( $N_B$ )를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 44이었다.
- [0408] 다음으로 상기 폴리이미드 A 용액 137g 및 상기 폴리이미드 B 용액 49g을 세퍼러블 플라스크에 저울질하여 혼합하였다. 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을, 또한 온도 130℃에서 3시간 교반혼합하여, 회전점도가 1990포이즈, 폴리머 농도가 19중량%인 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 얻었다. 이 다성분 폴리이미드의 수평균 중합도를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 45이었다.
- [0409] 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 사용하여, 상기에 나타낸 폴리이미드 필름의 제작방법에 따라 0.5mm의 닥터 나이프를 이용하여 필름을 제조하였다. 필름의 두께는 24 $\mu$ m이었다. 얻어진 필름의 특성을 측정, 그 결과를 표에 나타냈다.
- [0410] 이 필름의 표면장력( $\gamma$ )은, 폴리이미드 A와 폴리이미드 B의 랜덤 코폴리이미드로 이루어지는 필름(비교예 19)과 비교하여  $|\gamma - \gamma_{rand}|$ 가 0.2mN/m 이하밖에 되지 않으며, 탄성율(E)은 마찬가지로 비교예 19와 비교하여, 그 비( $E/E_{rand}$ )가 0.986밖에 되지 않았다.
- [0411] (비교예 18)
- [0412] 폴리이미드 A 및 폴리이미드 B로서 비교예 17과 동일한 화학구조인 것을 선정하였다.
- [0413] s-BPDA 6.04g과 DADE 4.21g을, 용매인 PCP 131g과 함께 세퍼러블 플라스크 중에서 반응온도 190℃로 15시간 중합이미드화하여, 폴리머 농도가 6.7중량%인 폴리이미드 B 용액을 얻었다. 이 폴리이미드 B의 수평균 중합도( $N_B$ )를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 46이었다. 이 폴리이미드 용액에 s-BPDA 14.10g과 TPEQ 12.28g과 DADE 1.40g을 용매인 PCP 20g과 함께 첨가하였다. 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을, 또한 반응온도 190℃에서 3시간 중합이미드화하여, 회전점도가 1786포이즈, 폴리머 농도가 19중량%인 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 얻었다. 이 다성분 폴리이미드의 수평균 중합도를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 43이었다.
- [0414] 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 사용하여, 상기에 나타낸 폴리이미드 필름의 제작방법에 따라 0.5mm의 닥터 나이프를 이용하여 필름을 제조하였다. 필름의 두께는 26 $\mu$ m이었다. 얻어진 필름의 특성을 측정하고, 그 결과를 표에 나타냈다.
- [0415] 이 필름의 표면장력( $\gamma$ )은, 폴리이미드 A와 폴리이미드 B의 랜덤 코폴리이미드로 이루어지는 필름(비교예 19)과 비교하여  $|\gamma - \gamma_{rand}|$ 가 0.2mN/m 이하밖에 되지 않으며, 탄성율(E)은 마찬가지로 비교예 19와 비교하여, 그 비( $E/E_{rand}$ )가 1.003밖에 되지 않았다.
- [0416] (비교예 19)
- [0417] s-BPDA 20.14g과 TPEQ 12.28g과 DADE 5.61g을, 용매인 PCP 151g과 함께 세퍼러블 플라스크 중에서 반응온도 190℃로 3시간 중합이미드화하여, 회전점도가 1042포이즈, 폴리머 농도가 19중량%인 폴리이미드 용액을 얻었다. 이 폴리이미드의 수평균 중합도를 상기 GPC측정방법으로 측정한 결과, 36이었다.
- [0418] 이 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 사용하여, 상기에 나타낸 폴리이미드 필름의 제작방법에 따라 0.5mm의 닥터 나이프를 이용하여 필름을 제조하였다. 필름의 두께는 24 $\mu$ m이었다. 얻어진 필름의 특성을 측정하고, 그 결과를 표에 나타냈다.
- [0419] (실시예 17)
- [0420] 실시예 10에서 제조한 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 사용하여, 상기에 나타낸 폴리이미드 필름의 제작방법에 따라 0.2mm의 닥터 나이프를 이용하여 극박 필름을 제조하였다. 필름의 두께는 3 $\mu$ m이었다. 얻어진 필름의 특성



을 측정하고, 그 결과를 표에 나타냈다.

- [0421] 이 극박 필름의 표면장력( $\gamma$ )은, 폴리이미드 A와 폴리이미드 B의 랜덤 코폴리이미드로 이루어지는 극박 필름(비교예 20)과 비교하여  $|\gamma - \gamma_{rand}|$ 가 2.4mN/m이고, 탄성율(E)은 마찬가지로 비교예 20과 비교하여, 그 비( $E/E_{rand}$ )가 1.170이었다.
- [0422] (비교예 20)
- [0423] 비교예 10에서 제조한 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 사용하여, 실시예 17에 나타난 폴리이미드 필름의 제작 방법에 따라 0.2mm의 닥터 나이프를 이용하여 극박 필름을 제조하였다. 필름의 두께는 4 $\mu$ m이었다. 얻어진 필름의 특성을 측정하고, 그 결과를 표에 나타냈다. 이 필름의 탄성율, 파단강도, 파단신장은 실시예 17의 필름의 그것보다 낮았다.
- [0424] (실시예 18)
- [0425] 실시예 12에서 제조한 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 사용하여, 실시예 17에 나타난 폴리이미드 필름의 제작 방법에 따라 0.2mm의 닥터 나이프를 이용하여 극박 필름을 제조하였다. 필름의 두께는 5 $\mu$ m이었다. 얻어진 필름의 특성을 측정하고, 그 결과를 표에 나타냈다.
- [0426] 이 극박 필름의 표면장력( $\gamma$ )은, 폴리이미드 A와 폴리이미드 B의 랜덤 코폴리이미드로 이루어지는 극박 필름(비교예 21)과 비교하여  $|\gamma - \gamma_{rand}|$ 가 6.7mN/m이고, 탄성율(E)은 마찬가지로 비교예 21과 비교하여, 그 비( $E/E_{rand}$ )가 1.175이었다.
- [0427] (비교예 21)
- [0428] 비교예 12에서 제조한 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 사용하여, 실시예 17에 나타난 폴리이미드 필름의 제작 방법에 따라 0.2mm의 닥터 나이프를 이용하여 극박 필름을 제조하였다. 필름의 두께는 6 $\mu$ m이었다. 얻어진 필름의 특성을 측정하고, 그 결과를 표에 나타냈다. 이 필름의 탄성율, 파단강도, 파단신장은 실시예 18의 필름의 그것보다 낮았다.
- [0429] (실시예 19)
- [0430] 실시예 16에서 제조한 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 사용하여, 실시예 17에 나타난 폴리이미드 필름의 제작 방법에 따라 0.2mm의 닥터 나이프를 이용하여 극박 필름을 제조하였다. 필름의 두께는 4 $\mu$ m이었다. 얻어진 필름의 특성을 측정하고, 그 결과를 표에 나타냈다.
- [0431] 이 극박 필름의 표면장력( $\gamma$ )은, 폴리이미드 A와 폴리이미드 B의 랜덤 코폴리이미드로 이루어지는 극박 필름(비교예 22)과 비교하여  $|\gamma - \gamma_{rand}|$ 가 3.7mN/m이고, 탄성율(E)은 마찬가지로 비교예 22와 비교하여, 그 비( $E/E_{rand}$ )가 1.314이었다.
- [0432] (비교예 22)
- [0433] 비교예 16에서 제조한 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 사용하여, 실시예 17에 나타난 폴리이미드 필름의 제작 방법에 따라 0.2mm의 닥터 나이프를 이용하여 필름을 제조하였다. 필름의 두께는 4 $\mu$ m이었다. 얻어진 필름의 특성을 측정하고, 그 결과를 표에 나타냈다. 또한 이 필름의 탄성율, 파단강도, 파단신장은 실시예 19의 필름의 그것보다 낮았다.
- [0434] (실시예 20)
- [0435] 실시예 15에서 제조한 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 사용하여, 실시예 17에 나타난 폴리이미드 필름의 제작 방법에 따라 0.2mm의 닥터 나이프를 이용하여 극박 필름을 제조하였다. 필름의 두께는 7 $\mu$ m이었다. 얻어진 필름의 특성을 측정하고, 그 결과를 표에 나타냈다.
- [0436] 이 극박 필름의 표면장력( $\gamma$ )은, 폴리이미드 A와 폴리이미드 B의 랜덤 코폴리이미드로 이루어지는 극박 필름(비교예 23)과 비교하여  $|\gamma - \gamma_{rand}|$ 가 3.6mN/m이고, 탄성율(E)은 마찬가지로 비교예 23과 비교하여, 그 비( $E/E_{rand}$ )가 1.089이었다.
- [0437] (비교예 23)

- [0438] 비교예 15에서 제조한 다성분 폴리이미드의 혼합용액을 사용하여, 실시예 17에 나타난 폴리이미드 필름의 제작 방법에 따라 0.2mm의 닥터 나이프를 이용하여 극박 필름을 제조하였다. 필름의 두께는 7 $\mu$ m이었다. 얻어진 필름의 특성을 측정하고, 그 결과를 표에 나타냈다. 또한 이 필름의 탄성율, 파단강도, 파단신장은 실시예 20의 필름의 그것보다 낮았다.
- [0439] (비교예 24)
- [0440]  $N_A=1.7$ ,  $N_B=0.5$ 로 한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 하여 폴리이미드 필름을 얻었다. 이 필름의 탄성율(E)은 4.10GPa밖에 되지 않았으며, 폴리이미드 A와 폴리이미드 B의 랜덤 코폴리이미드로 이루어지는 필름(비교예 2)과 비교하여, 그 비( $E/E_{rand}$ )가 0.901밖에 되지 않았다.
- [0441] (비교예 25)
- [0442]  $N_A=0.5$ ,  $N_B=7.0$ 으로 한 것 이외에는 실시예 4와 동일하게 하여 폴리이미드 필름을 얻었다. 이 필름의 탄성율, 파단강도, 파단신장은 폴리이미드 A와 폴리이미드 B의 랜덤 코폴리이미드로 이루어지는 필름(비교예 6)과 거의 동일한 것이었다.
- [0443] 이상의 실시예와 비교예의 결과에 대하여, 실시예 1~8과 비교예 1~8을 표 1에, 실시예 9와 비교예 9를 표 2에, 실시예 10~16과 비교예 10~19를 표 3에, 실시예 17~20과 비교예 20~23을 표 4에 나타냈다. 한편, 표 중 B/A는 디아민 성분(B)과 테트라카르복실산 성분(A)의 몰비를 나타낸다.

표 1

표 1-1

다성분 폴리아미드의 혼합용액										필름의 평가결과					
	폴리아미드 A		폴리아미드 B		전체 모노머 조성비	수평균 분자량		용액점도 (폴리머 농도)	표면 장력 (mN/m)	$\delta =  \gamma - \gamma_{rand} $	$\phi s / f$ (F)	인장시험			필름의 특성
	모노머성분	N <sub>A</sub>	모노머성분	N <sub>B</sub>		중량도	점도					탄성률 (GPa)	파단 강도 (MPa)	파단 신장 (%)	
실시예1 SY4-32	GFDA 12.44g TSN 8.30g B/A=1.081)	0.5	s-BPTDA 12.36g 6FDA 12.44g TSN 11.38g B/A=0.988)	75	s-BPTDA 12.36g 6FDA 12.44g TSN 19.68g B/A=1.025)	1.2	40	2306 (18wt%)	33.1	5.0	2.36	4.90	205	14.1	없음
						44		2195 (18wt%)	38.1	0	1.05	4.81	202	27.9	없음
실시예2 SY4-36	GFDA 12.44g DABA 4.61g B/A=1.081)	0.5	s-BPTDA 12.36g 6FDA 12.44g TSN 11.38g B/A=0.988)	75	s-BPTDA 12.36g 6FDA 12.44g TSN 11.38g DABA 4.61g B/A=1.025)	1.2	78	2120 (18wt%)	40.6	4.6	2.44	5.17	223	20.6	없음
						44		1655 (18wt%)	36.0	0	1.04	4.55	192	9.5	없음

[0444]

(표 1-1에 이어서)

실시예3 SY4-18	GFDA 12.44g TSN 5.21g DABA 1.73g Q/A=1.085	0.5	s-RPDA 12.36g TSN 11.35g Q/A=0.985	77	s-RPDA 12.36g GFDA 12.44g TSN 16.56g DABA 1.73g Q/A=1.025	1.2	41	1618 (18wt%)	34.1	6.8	2.45	4.64	199	9.3	있음
비교예3 SY4-15	s-RPDA 12.36g GFDA 12.44g TSN 16.73g DABA 1.64g Q/A=1.025					37		2623 (18wt%)	40.9	0	1.23	4.47	174	11.8	있음
비교예4 SY5-12	GFDA 12.69g TSN 4.78g DABA 1.59g Q/A=0.976	30	s-RPDA 10.38g TSN 9.02g DADE 0.73g Q/A=1.035	63	s-RPDA 10.38g GFDA 12.69g TSN 13.80g DADE 0.73g DABA 0.73g Q/A=0.992	44	76	1618 (18.8wt%)	37.1	3.8	2.24	4.54	187	10.9	있음
비교예5 SY5-1	GFDA 12.24g TSN 4.82g DABA 1.60g Q/A=1.020	44	s-RPDA 10.38g TSN 9.02g DADE 0.73g Q/A=1.035	66	s-RPDA 10.38g GFDA 12.24g TSN 13.84g DADE 0.73g DABA 1.60g Q/A=1.029	55	56	2753±0.13 (19wt%)	37.2	3.7	2.42	4.46	184	9.5	있음

[0445]

표 1-2

실시예4 SY4-22	s-HPDA 6.36g BPA 12.79g TSN 8.10g MASN 3.67g DABA 1.12g Q/A=1.025	0.5	s-HPDA 6.36g TSN 6.07g Q/A=1.025	57	s-HPDA 12.72g BPA 12.79g TSN 14.17g MASN 3.67g DABA 1.12g Q/A=1.025	0.7	50	1507포인트 (18wt%)	32.0	4.9	1.50	4.39	189	11.0	없음
실시예5 SY5-17	s-HPDA 10.86g TSN 1.72g MASN 3.11g DABA 0.95g Q/A=1.025	4.9	s-HPDA 10.79g TSN 10.31g Q/A=1.025	6.0	s-HPDA 10.79g BPA 10.86g TSN 12.03g MASN 3.11g DABA 0.95g Q/A=1.025	5.5	57	1376포인트 (18wt%)	31.9	5.0	2.11	4.89	212	10.3	없음
실시예6 SY4-28	s-HPDA 12.44g TSN 2.08g MASN 3.77g DABA 1.16g Q/A=1.085	0.5	s-HPDA 12.36g TSN 11.35g Q/A=0.985	76	s-HPDA 12.36g BPA 12.44g TSN 13.43g MASN 3.77g DABA 1.16g Q/A=1.025	1.2	45	911포인트 (18wt%)	28.8	8.1	2.54	4.63	206	13.7	없음
비교예6 SY4-19	s-HPDA 12.71g BPA 12.79g TSN 14.17g MASN 3.67g DABA 1.12g Q/A=1.025					49		1190포인트 (18wt%)	36.9	0	1.25	4.16	173	9.2	없음

[0446]



(표 1-2에 이어서)

실시예7 SY6-11-2	S-PPDA 4.61g HFBA 8.30g B/A=1.02	18.2	S-PPDA 18.45g TPBQ 11.23g DADE 5.13g B/A=1.02	0.5	S-PPDA 23.07g HFBA 8.30g TPBQ 11.23g DADE 5.13g B/A=1.02	0.6	39	1190포이즈 (19wt%)	24.9	1.8	2.47	3.51	194	109.6	없음
비교예7 SY6-16-2	S-PPDA 23.07g HFBA 8.30g TPBQ 11.23g DADE 5.13g B/A=1.02					41		1246포이즈 (19wt%)	26.8	0	1.25	3.24	159	120.9	없음
실시예8 SY6-18-2	S-PPDA 6.92g HFBA 12.44g B/A=1.02	22.5	S-PPDA 18.15g TPBQ 9.82g DADE 4.49g B/A=1.02	0.5	S-PPDA 23.07g HFBA 12.44g TPBQ 9.82g DADE 4.49g B/A=1.02	0.7	44	1897포이즈 (19wt%)	26.3	0.9	1.75	3.45	211	110.7	없음
비교예8 SY6-17-2	S-PPDA 23.07g HFBA 12.44g TPBQ 9.82g DADE 4.49g B/A=1.02					37		1079포이즈 (19wt%)	27.2	0	0.99	3.20	111	15.6	없음

[0447]

표 2

다성분 폴리이미드의 혼합용액										필름의 평가결과					
폴리이미드 A		폴리이미드 B		전체 모노머 조성비		수평균 분량도		용액점도 (폴리머 농도)	표면 장력 (mN/m)	$\delta =  \gamma - \gamma_{\text{rad}} $	$\phi s / f$ (S1)	인장시험			필름의 탁광
모노머성분	N <sub>A</sub>	모노머성분	N <sub>B</sub>			정량 1호	정량 2호					탄성률 (GPa)	파단 강도 (MPa)	파단 신장 (%)	
실시예 9 H-203	s-BPDA 3.53g ADB 3.78g B/A=1.02	0.5	s-BPDA 14.12g TSN 13.43g B/A=1.02	57	s-BPDA 17.65g TSN 13.43g ADB 3.78g B/A=1.02	2.42	31	930포이즈 (17wt%)	24.5	8.6	7.30	9.80	448	14.9	없음
비교예 9 H-203	s-BPDA 17.65g TSN 13.43g ADB 3.78g B/A=1.02				49		781포이즈 (17wt%)	15.9	0	2.20	9.10	418	12.3	없음	

[0448]

표 3

표 3-1

다성분 폴리이미드의 혼합용액															필름의 평가결과				
폴리이미드 A	폴리이미드 B		전체 모노머 조성비			수평균 분자량		용액점도 (블리머 농도)	표면 장력 (mN/m)	$\delta =  \gamma - \gamma_{rand} $	$\phi s / f$	인장시험			필름의 투명도				
	모노머성분	N <sub>A</sub>	모노머성분	N <sub>B</sub>	s-BPDA m-Tol BAPP	s-BPDA m-Tol BAPP	1호					2호	탄성률 (GPa)	파단 강도 (MPa)		파단 신장 (%)			
실시예 10 H-265	s-BPDA 5.88g BAPP 8.37g B/A=1.02	0.5	s-BPDA 5.88g m-Tol 4.33g B/A=1.02	51	s-BPDA 11.77g m-Tol 4.33g BAPP 8.37g B/A=1.02		1.0	68	751포이즈 (15wt%)	31.1	6.6		4.55	322	68.9	없음			
비교예 10 H-265	s-BPDA 11.77g m-Tol 4.33g BAPP 8.37g B/A=1.02						50.0		552포이즈 (15wt%)	24.5	0		4.41	267	81.6	없음			
실시예 11 H-266	s-BPDA 3.53g BAPP 5.02g B/A=1.02	0.5	s-BPDA 8.24g m-Tol 6.06g B/A=1.02	56	s-BPDA 11.77g m-Tol 6.06g BAPP 5.02g B/A=1.02		1.6	42	460포이즈 (15wt%)	24.0	1.5		5.17	331	51.5	없음			
비교예 11 H-266	s-BPDA 11.77g m-Tol 6.06g BAPP 5.02g B/A=1.02						53.0		580포이즈 (15wt%)	25.5	0		4.70	262	49.4	없음			

[0449]

(표 3-10에 이어서)

실시예12 H-267	s-HPMA 8.24g BAPP 11.72g R/A=1.02	s-HPMA 3.53g m-Tol 2.6g BAPP 11.72g R/A=1.02	s-HPMA 11.77g m-Tol 2.6g BAPP 11.72g R/A=1.02	0.7	39	420포인트 (15wt%)	27.6	2.4		3.84	210	68.3	양음
비교예12 H-267	s-HPMA 11.77g m-Tol 2.6g BAPP 11.72g R/A=1.02			50	50	550포인트 (15wt%)	25.2	0		3.61	197	68.3	양음
실시예13 H-268	s-HPMA 8.24g DAE 5.72g R/A=1.02	s-HPMA 3.53g m-Tol 2.6g DAE 5.72g R/A=1.02	s-HPMA 11.77g m-Tol 2.6g DAE 5.72g R/A=1.02	0.7	46	508포인트 (15wt%)	27.8	4.0		4.47	288	58.1	양음
비교예13 H-268	s-HPMA 11.77g m-Tol 2.6g DAE 5.72g R/A=1.02			45.0	45.0	470포인트 (15wt%)	23.8	0		4.10	258	52.9	양음

[0450]

표 3-2

실시예14 H-283	S-BPDA 8.24g BAPP 11.72g Q/A=1.02	52	S-BPDA 3.53g m-Tol 2.60g Q/A=1.02	S-BPDA 11.77g m-Tol 2.60g BAPP 11.72g Q/A=1.02	0.7	53	630포인트 (15wt%)	27.7	2.5		3.79	154	47.2	있음
비교예14 H-283	S-BPDA 11.77g m-Tol 2.60g BAPP 11.72g Q/A=1.02				56		621포인트 (15wt%)	25.2	0		3.28	144	50.2	있음
실시예15 H-285	ETA 10.86g BAPP 14.66g Q/A=1.02	0.5	ETA 4.65g m-Tol 3.25g Q/A=1.02	ETA 15.51g m-Tol 3.25g BAPP 14.66g Q/A=1.02	0.7	52	577포인트 (15wt%)	21.8	3.0		2.95	124	43.2	있음
비교예15 H-285	ETA 12.41g m-Tol 2.60g BAPP 11.72g Q/A=1.02				54		595포인트 (15wt%)	24.8	0		2.39	92	36.8	있음

[0451]



(표 3-2에 이어서)

실시예16 H-282	s-RPDA 10.30g BAPP 14.66g B/A=1.022	0.5	s-RPDA 4.41g o-Tol 3.25g B/A=1.022	s-RPDA 14.71g o-Tol 3.25g BAPP 14.66g B/A=1.022	0.7	56.0	616포이즈 (15wt%)	30.3	6.8		3.23	139	35.6	없음
비교예16 H-282	s-RPDA 11.77g o-Tol 2.6g BAPP 14.66g B/A=1.022				60.0		651포이즈 (15wt%)	23.5	0		3.10	139	34.4	없음
비교예17 SY5-24	s-RPDA 14.10g TPBQ 12.28g DADE 1.40g B/A=1.022	51	s-RPDA 6.04g DADE 4.21g B/A=1.022	s-RPDA 20.14g TPBQ 12.28g DADE 5.61g B/A=1.022	45.9	45	1990포이즈 (19wt%)	30.5	3.1		3.46	187	97.1	없음
비교예18 SY6-1	s-RPDA 14.10g TPBQ 12.28g DADE 1.40g B/A=1.022	0.5	s-RPDA 6.04g DADE 4.21g B/A=1.022	s-RPDA 20.14g TPBQ 12.28g DADE 5.61g B/A=1.022	1.6	43	1786포이즈 (19wt%)	23.5	10.1		3.52	185	94.5	없음
비교예19 SY6-2	s-RPDA 20.14g TPBQ 12.28g DADE 5.61g B/A=1.022				36		1042포이즈 (19wt%)	33.6	0		3.51	183	97.4	없음

[0452]

표 4

표 4

다성분 폴리아미드의 혼합용액										필름의 평가결과				
폴리아미드 A	폴리아미드 B		전체 모노머 조성비	수평균 분량도		용액점도 (블리머 농도)	표면 장력 (mN/m)	$\delta =  \gamma - \gamma_{rand} $	$\phi s / f$	인장시험			필름의 탁함	
	모노머성분	N <sub>B</sub>		모노머성분	N <sub>A</sub>					모노머성분	탄성률 (GPa)	파단 강도 (MPa)		파단 신장 (%)
실시예17 H-265	S-PPDA 5.88g BAPP 8.37g Q/A=1.02	0.5	S-PPDA 5.88g m-Tol 4.33g Q/A=1.02	51	S-PPDA 11.77g m-Tol 4.33g BAPP 8.37g Q/A=1.02	1.0	68	751포이즈 (15wt%)	25.7	2.4	4.60	283	67.8	없음
비교예20 H-265	S-PPDA 11.77g m-Tol 4.33g BAPP 8.37g Q/A=1.02					50.0		552포이즈 (15wt%)	23.3	0	3.93	163	59.6	없음
실시예18 H-267	S-PPDA 8.24g BAPP 11.72g Q/A=1.02	0.5	S-PPDA 3.53g m-Tol 2.6g Q/A=1.02	50	S-PPDA 11.77g m-Tol 2.6g BAPP 11.72g Q/A=1.02	0.7	39	420포이즈 (15wt%)	29.5	6.7	5.04	293	81.6	없음
비교예21 H-267	S-PPDA 11.77g m-Tol 2.6g BAPP 11.72g Q/A=1.02					50		550포이즈 (15wt%)	22.8	0	4.29	195	63.4	없음

[0453]

(표 4에 이어서)

실시예19 H-282	s-PTDA 10.30g BAPP 14.66g R/A=1.02	0.5	s-PTDA 4.41g o-Tol 3.25g R/A=1.02	48	s-PTDA 14.71g o-Tol 3.25g BAPP 14.66g R/A=1.02	0.7	58.0	616포이즈 (15wt%)	24.4	3.7		3.35	117	36.5	없음
비교예22 H-282	s-PTDA 11.77g o-Tol 2.6g BAPP 14.66g R/A=1.02				60.0		60.0		28.1	0		2.55	81	14.3	없음
실시예20 H-285	ETA 10.86g BAPP 14.66g R/A=1.02	0.5	ETA 4.65g m-Tol 3.25g R/A=1.02	51	ETA 15.51g m-Tol 3.25g BAPP 14.66g R/A=1.02	0.7	52	577포이즈 (15wt%)	21.6	3.6		2.45	76	10.2	없음
비교예23 H-285	ETA 12.41g m-Tol 2.6g BAPP 11.72g R/A=1.02				54		54		25.2	0		2.25	75	8.4	없음

### 산업상 이용 가능성

본 발명에 의하면, 표면이 개질된 다성분 폴리이미드 필름을 얻을 수 있다. 이 폴리이미드 필름은 예를 들면, 필름을 형성하고 있는 전체 폴리이미드의 원료성분이 랜덤하게 결합한 폴리이미드 필름에 비해, 표면장력이 대폭 개질된 것이다.

### 도면의 간단한 설명

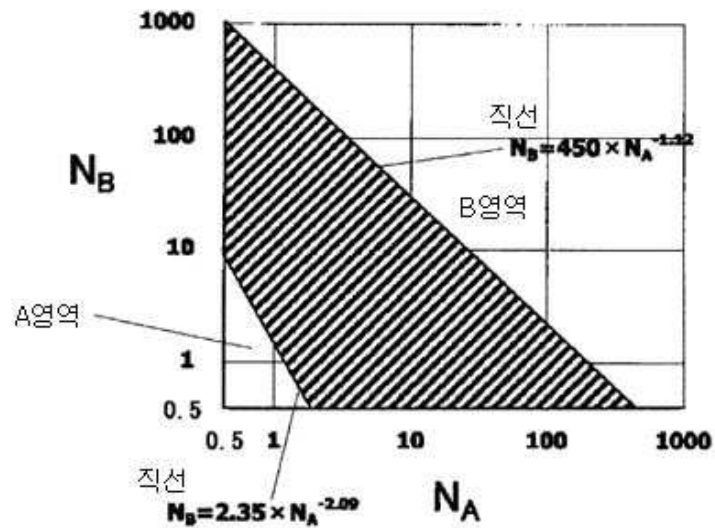
도 1은 본 발명의  $N_A$ 와  $N_B$ 의 조합을 설명하기 위한 그래프이다.

도 2는 실시예 1에서 얻어진 폴리이미드 필름 단면의 TEM상이다.

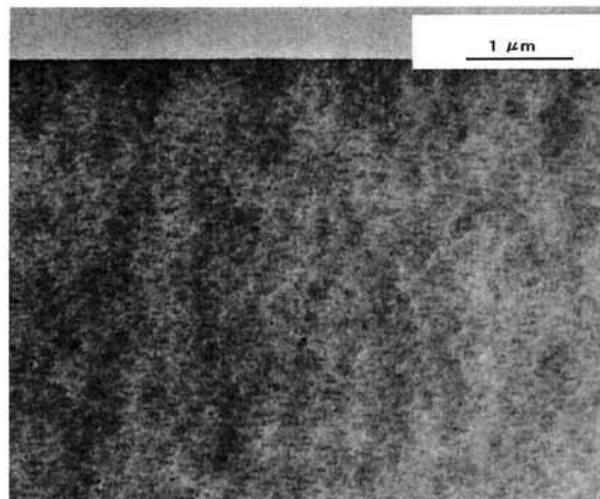
- [0038] 도 3은 비교예 1에서 얻어진 폴리이미드 필름 단면의 TEM상이다.
- [0039] 도 4는 비교예 4에서 얻어진 폴리이미드 필름 단면의 TEM상이다.
- [0040] 도 5는 비교예 5에서 얻어진 폴리이미드 필름 단면의 TEM상이다.
- [0041] 도 6은 실시예 6에서 유리판상에 캐스트(cast)하고 건조시켜 얻은 필름의 깊이방향의 불소원자를 dSIMS로 분석한 결과이다.
- [0042] 도 7은 비교예 6에서 유리판상에 캐스트하고 건조시켜 얻은 필름의 깊이방향의 불소원자를 dSIMS로 분석한 결과이다.
- [0043] 도 8은 실시예 1에서 얻어진 폴리이미드 필름 단면의 FE-SEM상이다.
- [0044] 도 9는 비교예 1에서 얻어진 폴리이미드 필름 단면의 FE-SEM상이다.
- [0045] 도 10은 실시예 10에서 얻어진 폴리이미드 필름 단면의 FE-SEM상이다.
- [0046] 도 11은 비교예 10에서 얻어진 폴리이미드 필름 단면의 FE-SEM상이다.

## 도면

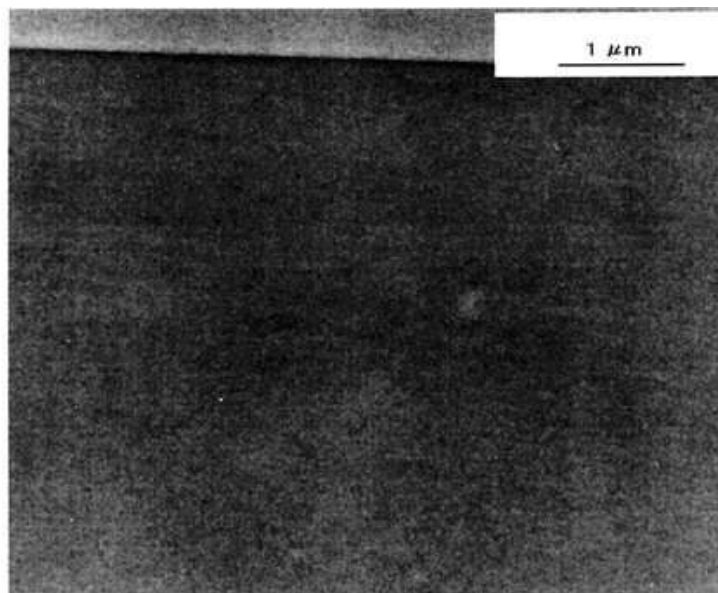
### 도면1



도면2

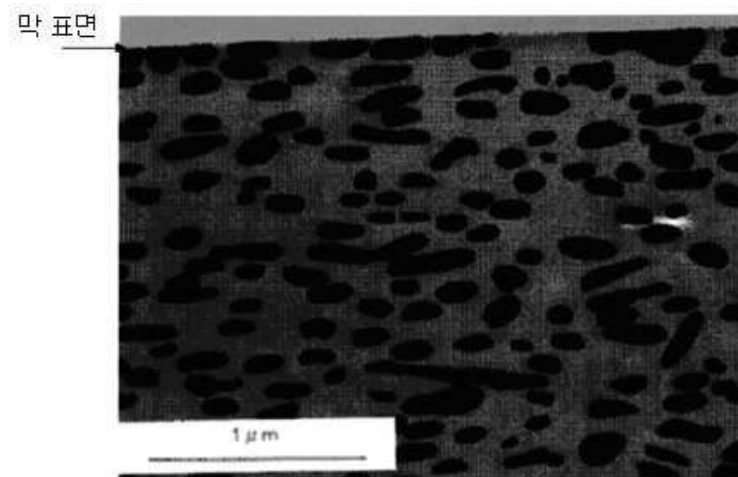


도면3

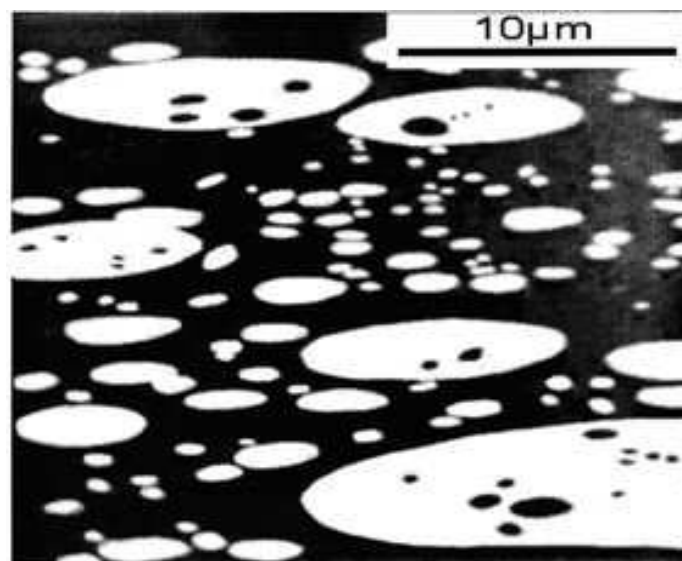




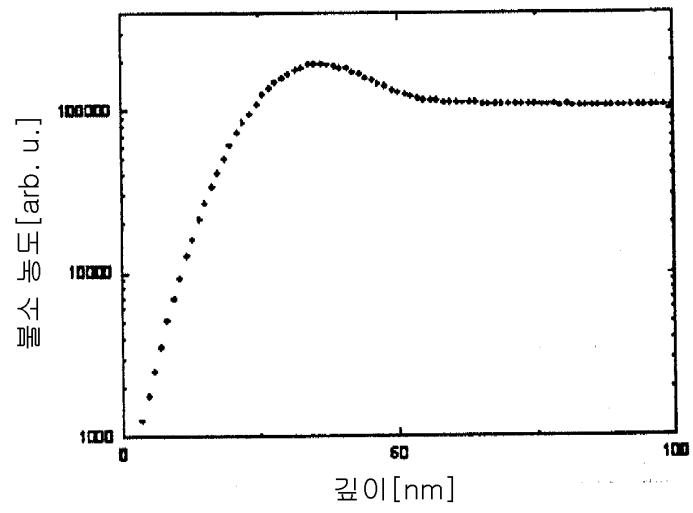
도면4



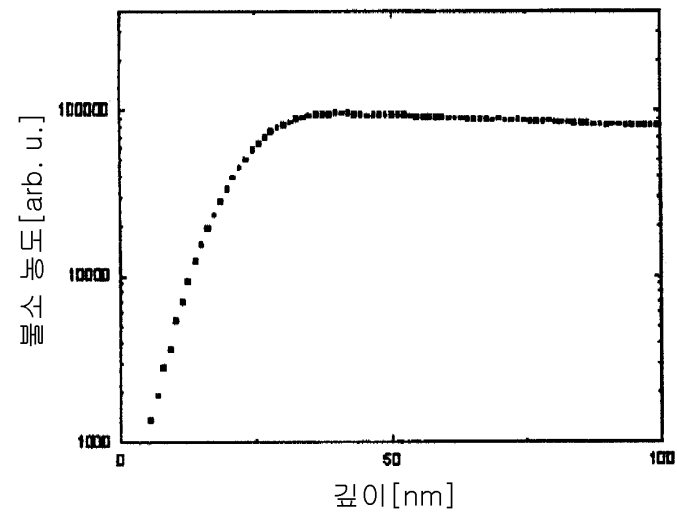
도면5



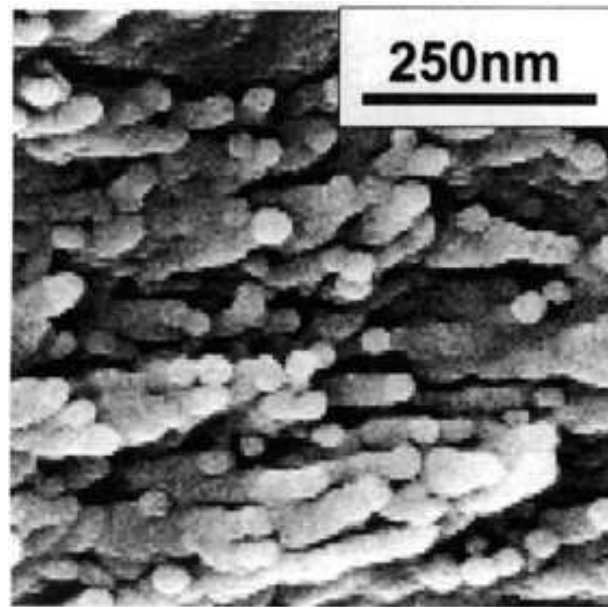
도면6



도면7

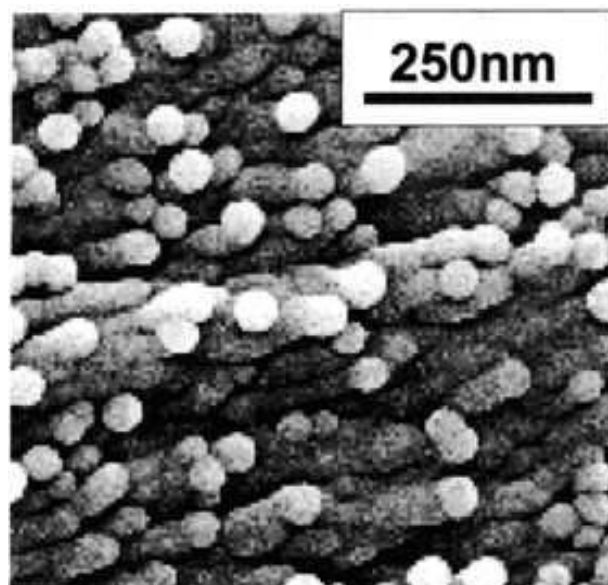


도면8



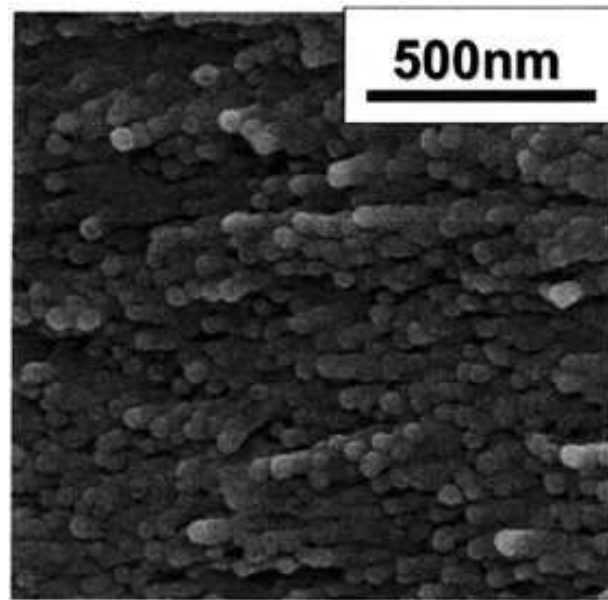
실시예 1의 필름의 동결파단면  
(응집구조의 평균 사이즈  $\lambda$ 는 39nm)

도면9



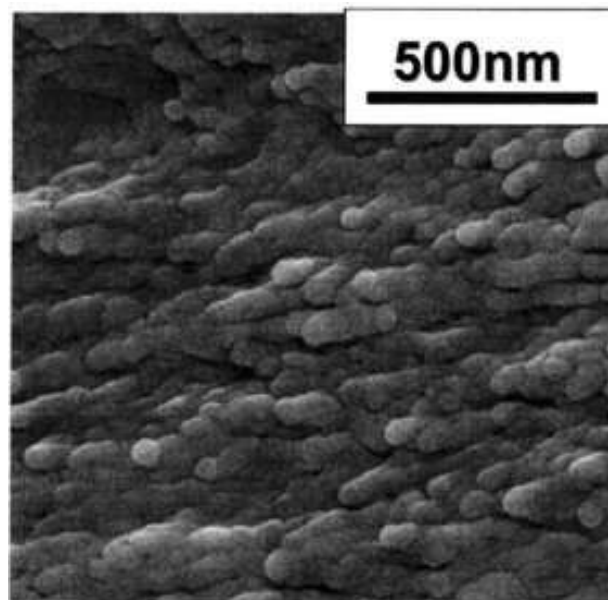
비교예 1의 필름의 동결파단면  
(응집구조의 평균 사이즈  $\lambda$ 는 57nm)

도면10



실시예 10의 필름의 동결파단면  
(응집구조의 평균 사이즈  $\lambda$ 는 47nm)

도면11



비교예 10의 필름의 동결파단면  
(응집구조의 평균 사이즈  $\lambda$ 는 72nm)