



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년03월22일
(11) 등록번호 10-1827645
(24) 등록일자 2018년02월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 79/06 (2006.01) B29C 71/02 (2006.01)
C08G 73/22 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 79/06 (2013.01)
B29C 71/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0124194
(22) 출원일자 2016년09월27일
심사청구일자 2016년09월27일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020160002386 A*
KR1020030047541 A*
KR1020160000232 A
JP08027678 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
이장주
경기도 수원시 영통구 봉영로1482번길 17-1, 204호 (영통동)
(72) 발명자
백상현
경기도 성남시 분당구 정자일로 120, B동 1404호 (정자동, 삼성아데나루체아파트)
이장주
경기도 수원시 영통구 봉영로1482번길 17-1, 204호 (영통동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김연권

전체 청구항 수 : 총 8 항

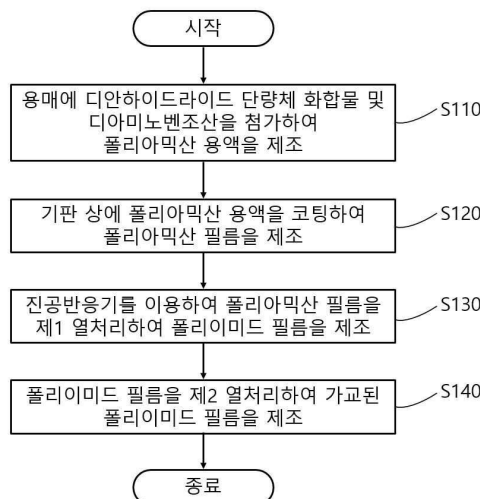
심사관 : 서진화

(54) 발명의 명칭 고내열성 및 고투명성 가교형 폴리이미드 필름의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 고내열성 및 고투명성 가교형 폴리이미드 필름의 제조방법을 개시한다. 본 발명의 실시예에 따른 고내열성 및 고투명성 가교형 폴리이미드 필름의 제조방법은, 용매에 디안하이드라이드(Dianhydride) 단량체 화합물 및 디아미노벤조산(Diaminobenzoic acid; DABA)을 첨가하여 폴리아믹산 용액을 제조하는 단계; 기판 상에 폴리아믹산 용액을 코팅하여 폴리아믹산 필름을 제조하는 단계; 진공반응기를 이용하여 폴리아믹산 필름을 제1 열처리하여 폴리이미드 필름을 제조하는 단계; 및 상기 폴리이미드 필름을 제2 열처리하여 가교된 폴리이미드 필름을 제조하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08G 73/22 (2013.01)

C08J 5/18 (2013.01)

C08L 2201/02 (2013.01)

C08L 2203/16 (2013.01)

(72) 발명자

김성수

경기도 성남시 분당구 판교역로 49, 901동 102호(
백현동, 백현마을 아파트)

김슬기

경기도 수원시 영통구 반달로 31(영통동)

명세서

청구범위

청구항 1

용매에 디안하이드라이드(Dianhydride) 단량체 화합물 및 디아미노벤조산(Diaminobenzoic acid; DABA)을 첨가하여 폴리아믹산 용액을 제조하는 단계;

기판 상에 상기 폴리아믹산 용액을 코팅하여 폴리아믹산 필름을 제조하는 단계;

상기 폴리아믹산 필름을 열 이미드화하기 위해, 진공반응기를 이용한 진공 분위기 및 360 °C 내지 400 °C의 온도에서 상기 폴리아믹산 필름을 제1 열처리하여 폴리이미드 필름을 제조하는 단계;

상기 폴리이미드 필름을 가교화하기 위해, 400 °C 내지 520 °C의 온도에서_상기 폴리이미드 필름을 제2 열처리하여 가교된 폴리이미드 필름을 제조하는 단계; 및

상기 가교된 폴리이미드 필름을 급랭시켜 상기 가교된 폴리이미드 필름의 분자 내 전하이동복합체(CTC)를 제어하는 단계

를 포함하는 고내열성 및 고투명성 가교형 폴리이미드 필름의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

가교된 폴리이미드 필름의 두께는 1 μm 내지 100 μm 인 것을 특징으로 하는 고내열성 및 고투명성 가교형 폴리이미드 필름의 제조방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제2 열처리는 5분 내지 120분 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 고내열성 및 고투명성 가교형 폴리이미드 필름의 제조방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제1 열처리는 5분 내지 120분 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 고내열성 및 고투명성 가교형 폴리이미드 필름의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 진공반응기 내부의 압력은 1×10^{-2} Torr 내지 760×10^0 Torr의 범위를 갖는 것을 특징으로 하는 고내열성 및 고투명성 가교형 폴리이미드 필름의 제조방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 급랭 속도는 4 °C/분 내지 60 °C/분인 것을 특징으로 하는 고내열성 및 고투명성 가교형 폴리이미드 필름의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 디안하이드라이드 단량체 화합물은, 4,4'-(헥사프루오로이소프로필리덴)디프탈산 안하이드라이드(6FDA), 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복시산 디안하이드라이드(BPDA), 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복시산 디안하이드라이드(CBDA) 및 피로멜리트산 디안하이드라이드(PMDA)로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 고내열성 및 고투명성 가교형 폴리이미드 필름의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 디안하이드라이드 단량체 화합물 및 상기 디아미노벤조산(DABA)은 1 : 0.95 내지 1 : 1.05의 몰비로 반응시키는 것을 특징으로 하는 고내열성 및 고투명성 가교형 폴리이미드 필름의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고내열성 및 고투명성 가교형 폴리이미드 필름의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

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

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

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

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

[0007] 기존의 폴리이미드는 플라스틱 소재의 고내열성, 내화학성 및 절연성을 확보하기 위해서 개발되었던 고분자 소재이지만, 낮은 광투과도(transmittance) 및 높은 황색화도(Yellow Index; Y.I.)가 수반된다. 특히, 디스플레이에서 사용되는 투명 폴리이미드는 트랜지스터 공정에서의 안정성을 확보하기 위하여 우수한 광투과도(무색성)를 가지면서도 높은 내열성이 요구된다.

[0008] 기존의 고내열성 폴리이미드의 광특성(광투과도, 황색화도)의 개선을 위해서는 폴리이미드 필름의 전하이동복합체(Charge Transfer Complex; CTC)의 생성을 억제하는 분자구조를 연구하거나 무기물과 복합체를 만드는 것이 대부분이었다.

[0009] 그러나, CTC 억제를 유도하는 분자구조를 가진 폴리이미드 필름은 광특성이 개선되지만 폴리이미드가 가지는 고내열성의 장점을 저해한다. 또한, 일정 수준의 내열성을 확보된 투명 폴리이미드 필름의 경우에도 고온(300 ℃ 이상)의 이미드화(소성) 공정을 거치면 황색화 현상이 두드러지기 때문에 광특성 개선이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 대한민국등록특허공보 제10-1599898호(2016.02.26), "기체분리용 가교구조를 갖는 열전환 폴리(벤즈옥사졸-이미드) 막의 제조방법 및 그에 의하여 제조된 기체분리막"

(특허문헌 0002) 대한민국등록특허공보 제10-0995530호(2010.11.15), "플로린을 함유한 가교된 폴리이미드 필름의 제조방법"

(특허문헌 0003) 대한민국등록특허공보 제10-1387031호(2014.04.14), "유리섬유직물이 매립된 플렉시블 디스플레이용 무색투명 폴리이미드 필름 제조방법"

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명의 실시예는 광투과도 및 황색화도가 개선된 고내열성 및 고투명성 가교형 폴리이미드 필름의 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명의 실시예에 따른 고내열성 및 고투명성 가교형 폴리이미드 필름의 제조방법은, 용매에 디안하이드라이드(Dianhydride) 단량체 화합물 및 디아미노벤조산(Diaminobenzoic acid; DABA)을 첨가하여 폴리아믹산 용액을 제조하는 단계; 기판 상에 상기 폴리아믹산 용액을 코팅하여 폴리아믹산 필름을 제조하는 단계; 진공반응기를 이용하여 상기 폴리아믹산 필름을 제1 열처리하여 폴리이미드 필름을 제조하는 단계; 및 상기 폴리이미드 필름을 제2 열처리하여 가교된 폴리이미드 필름을 제조하는 단계를 포함한다.

[0015] 본 발명의 실시예에 따른 고내열성 및 고투명성 가교형 폴리이미드 필름의 제조방법에 있어서, 가교된 폴리이미드 필름의 두께는 1 μm 내지 100 μm일 수 있다.

[0016] 본 발명의 실시예에 따른 고내열성 및 고투명성 가교형 폴리이미드 필름의 제조방법에 있어서, 상기 제2 열처리는 400 ℃ 내지 550 ℃의 온도에서 수행할 수 있다.

[0017] 본 발명의 실시예에 따른 고내열성 및 고투명성 가교형 폴리이미드 필름의 제조방법에 있어서, 상기 제2 열처리는 5분 내지 120분 동안 수행할 수 있다.

[0018] 본 발명의 실시예에 따른 고내열성 및 고투명성 가교형 폴리이미드 필름의 제조방법에 있어서, 상기 제1 열처리는 360 ℃ 내지 520 ℃의 온도에서 수행할 수 있다.

[0019] 본 발명의 실시예에 따른 고내열성 및 고투명성 가교형 폴리이미드 필름의 제조방법에 있어서, 상기 제1 열처리는 5분 내지 120분 동안 수행할 수 있다.

[0020] 본 발명의 실시예에 따른 고내열성 및 고투명성 가교형 폴리이미드 필름의 제조방법에 있어서, 상기 진공반응기

내부의 압력은 1×10^{-2} Torr 내지 760×10^0 Torr의 범위를 가질 수 있다.

- [0021] 본 발명의 실시예에 따른 고내열성 및 고투명성 가교형 폴리이미드 필름의 제조방법은 상기 가교된 폴리이미드 필름을 제조하는 단계 후, 상기 가교된 폴리이미드 필름을 냉각시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0022] 본 발명의 실시예에 따른 고내열성 및 고투명성 가교형 폴리이미드 필름의 제조방법에 있어서, 상기 제조된 폴리이미드 필름을 냉각시키는 단계에서 상기 냉각 속도는 $4^\circ\text{C}/\text{분}$ 내지 $60^\circ\text{C}/\text{분}$ 일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 실시예에 따른 고내열성 및 고투명성 가교형 폴리이미드 필름의 제조방법에 있어서, 상기 디안하이드라이드 단량체 화합물은, 4,4'-(헥사프루오로이소프로필리덴)디프탈산 안하이드라이드(6FDA), 3,3',4,4'-비페닐 테트라카르복시산 디안하이드라이드(BPDA), 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복시산 디안하이드라이드(CBDA) 및 피로멜리트산 디안하이드라이드(PMDA)로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 실시예에 따른 고내열성 및 고투명성 가교형 폴리이미드 필름의 제조방법에 있어서, 상기 디안하이드라이드 단량체 화합물 및 상기 디아미노벤조산(DABA)은 1 : 0.95 내지 1 : 1.05의 몰비로 반응시킬 수 있다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명의 실시예에 따르면, 폴리이미드 필름의 제조시 폴리이미드의 가교화를 통해 폴리이미드의 화학적 분자 구조를 최적화하여 내열성을 개선시킨 고내열성 및 고투명성 가교형 폴리이미드 필름을 제조할 수 있다.
- [0027] 또한, 본 발명의 실시예에 따르면, 폴리이미드 필름의 제조시 진공반응기를 이용하여 반응기 내부의 산소 및 부가반응에 따른 부산물의 제거 및 내부 압력을 제어함으로써, 폴리이미드의 유색화를 억제하여 광투과도 및 황색화도 등의 광특성을 개선시킨 고내열성 및 고투명성 가교형 폴리이미드 필름을 제조할 수 있다.
- [0028] 또한, 본 발명의 실시예에 따르면, 폴리이미드 필름의 제조시 냉각 속도를 조절함으로써, 폴리이미드의 고분자 사슬의 재배열을 제어하여 폴리이미드 필름의 광투과도 및 황색화도 등의 광특성을 극대화시킨 고내열성 및 고투명성 가교형 폴리이미드 필름을 제조할 수 있다.
- [0029] 또한, 본 발명의 실시예에 따르면, 고온의 공정온도에서 광투과도 및 황색화도 등의 광특성을 유지하면서도 내열성을 극대화시킨 고내열성 및 고투명성 가교형 폴리이미드 필름을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

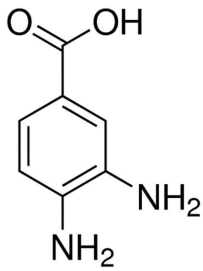
- [0031] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 고내열성 및 고투명성 가교형 폴리이미드 필름의 제조방법을 나타내는 순서도를 도시한 것이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 진공반응기(진공반응시스템)의 단면도를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 이하에서 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐리는 경우 그 상세한 설명을 생략하기로 한다. 또한, 후술되는 용어들은 본 발명에서의 기능을 고려하여 설정된 용어들로서 이는 생산자의 의도 또는 당 업계의 관례에 따라 달라질 수 있으므로, 그 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.
- [0034] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.
- [0036] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 고내열성 및 고투명성 가교형 폴리이미드 필름의 제조방법을 나타내는 순서도를 도시한 것이다.
- [0037] 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 고내열성 및 고투명성 가교형 폴리이미드 필름의 제조방법은 폴리아미산(Polyamic Acid; PAA) 용액을 제조하는 단계(S110), 기판 상에 상기 폴리아미산 용액을 코팅하여 폴리아미산 필름을 제조하는 단계(S120), 진공반응기를 이용하여 상기 폴리아미산 필름을 제1 열처리하여 폴리이미드 필름을 제조하는 단계(S130) 및 상기 폴리이미드 필름을 제2 열처리하여 가교된 폴리이미드 필름을 제조하는 단계(S140)를 포함한다.
- [0038] 본 발명의 실시예에 따른 고내열성 및 고투명성 가교형 폴리이미드 필름의 제조방법은 상기 폴리이미드 필름을 제조하는 단계(S130) 후, 상기 제조된 폴리이미드 필름을 냉각시키는 단계(미도시)를 더 포함할 수 있다.

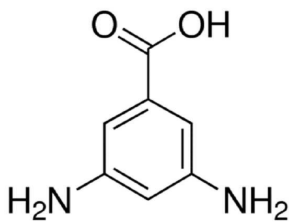
- [0039] 구체적으로, 본 발명의 실시예에 따른 고내열성 및 고투명성 가교형 폴리이미드 필름의 제조방법은 디아민 단량체 화합물로서 디아미노벤조산을 이용하고, 이를 이용하여 제조된 폴리이미드 필름을 가교를 위한 열처리를 하는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 실시예에 따라 가교된 폴리이미드 필름은 화학적 분자구조가 최적화되어 고온 공정을 가능하게 해주며, 우수한 내열성을 확보할 수 있다.
- [0040] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 고내열성 및 고투명성 가교형 폴리이미드 필름의 제조방법은 진공 조건 하에 폴리아믹산 필름을 폴리이미드 필름으로 이미드화하기 위한 열처리를 하는 것을 특징으로 한다. 진공 조건 하에 이미드화를 수행할 경우, 360 °C 이상의 고온 소성 환경에서도 폴리이미드 필름의 우수한 광특성을 확보할 수 있다.
- [0041] 본 발명의 실시예에 따른 고내열성 및 고투명성 가교형 폴리이미드 필름의 제조방법은 폴리아믹산 필름을 열 이미드화시켜 폴리이미드 필름을 제조하기 위한 제1 열처리 단계 및 상기 폴리이미드 필름을 가교반응시켜 가교된 폴리이미드 필름을 제조하기 위한 제2 열처리 단계를 포함하는 2단계의 열처리를 통하여, 고투명성을 유지하면서도 내열성을 극대화시킬 수 있다.
- [0042] 이하, 본 발명의 실시예에 따른 고내열성 및 고투명성 가교형 폴리이미드 필름의 제조방법을 보다 상세하게 설명하기로 한다.
- [0044] 단계 S110: 폴리아믹산 용액의 제조
- [0045] 본 발명의 실시예에 따른 고내열성 및 고투명성 가교형 폴리이미드 필름의 제조방법의 단계 S110은, 폴리아믹산 (Polyamic Acid; PAA) 용액을 제조하는 단계이다.
- [0046] 구체적으로, 상기 폴리아믹산 용액은 필름으로 제조시 내열 특성을 나타내는 폴리아믹산 용액으로서, 디안하이드라이드(Dianhydride) 단량체 화합물과 디아민(Diamine) 단량체 화합물을 용매 중에서 용액중합하여 제조할 수 있다.
- [0047] 상기 디안하이드라이드(Dianhydride) 단량체 화합물은 물질 또는 화학구조로 특별히 한정되지는 않는다.
- [0048] 상기 디안하이드라이드 단량체 화합물은 예를 들어, 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 안하이드라이드(4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride)(6FDA), 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복시산 디안하이드라이드(3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic dianhydride)(BPDA), 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복시산 디안하이드라이드(1,2,3,4-Cyclobutanetetracarboxylic dianhydride)(CBDA), 피로멜리트산 디안하이드라이드(Pyromellitic dianhydride)(PMDA), 4,4'-옥시디프탈산 안하이드라이드(4,4'-Oxydiphthalic anhydride)(ODPA) 등에서 선택된 단독 혹은 2 종 이상일 수 있다.
- [0049] 상기 디안하이드라이드 단량체 화합물은 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 안하이드라이드(6FDA), 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복시산 디안하이드라이드(BPDA), 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복시산 디안하이드라이드(CBDA) 및 피로멜리트산 디안하이드라이드(PMDA)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나인 것이 바람직하고, 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 안하이드라이드(6FDA) 및 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복시산 디안하이드라이드(BPDA)가 가장 바람직하다.
- [0050] 상기 디아민(Diamine) 단량체 화합물은 디아미노벤조산(Diaminobenzoic acid; DABA)을 포함한다.
- [0051] 디아미노벤조산(DABA)은 3,4-디아미노벤조산, 3,5-디아미노벤조산, 2,3-디아미노벤조산 또는 2,4-디아미노벤조산일 수 있다.
- [0052] 구체적으로, 3,4-디아미노벤조산은 하기 화학식 1로 표시되는 구조를 갖고, 3,5-디아미노벤조산은 하기 화학식 2로 표시되는 구조를 가지며, 2,3-디아미노벤조산은 하기 화학식 3으로 표시되는 구조를 갖고, 2,4-디아미노벤조산은 하기 화학식 2 로 표시되는 구조를 갖는다.

[0053] [화학식 1]



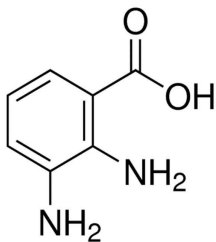
[0054]

[0055] [화학식 2]



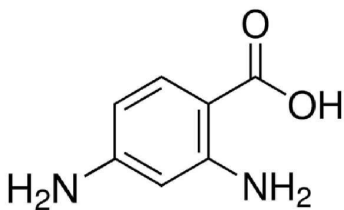
[0056]

[0057] [화학식 3]



[0058]

[0059] [화학식 4]



[0060]

[0061] 디아미노벤조산(DABA)은 바람직하게는 상기 화학식 2로 표시되는 3,5-디아미노벤조산 또는 상기 화학식 4로 표시되는 2,4-디아미노벤조산일 수 있다.

[0062] 디아미노벤조산(DABA)은 열특성이 우수한 벤젠과 가교결합(cross-linking)이 가능한 카복시기(carboxyl group) (-COOH)를 포함하고 있어, 360 °C 이상의 초고온 공정에서도 우수한 광특성을 유지할 수 있고, 카복시기의 가교결합을 통하여 내열성을 극대화할 수 있다.

[0063] 또한, 디아미노벤조산(DABA)은 360 °C 이상에서의 고온 열에너지에 의해 반응하여 많은 반응에너지를 사용한다. 따라서, 디아미노벤조산(DABA)이 포함된 폴리이미드는 필름 제조 시에 400 °C 이상의 초고온에서 공정이 가능하게 되고, 그로 인하여 높은 열안정성을 확보하게 된다.

[0064] 상기 용매는 폴리아믹산을 용해하는 용매라면 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어, N,N-디메틸 아세트아미드(N,N-Dimethyl acetamide)(DMAc), 디메틸포름아미드(Dimethylformamide)(DMF), N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone)(NMP), m-크레졸(m-cresol), 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran)(THF), 클로로포름(Chloroform) 또는 이들의 혼합용매가 가능하고, 이 중 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc)이나 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 또는 이

두 용매의 혼합용매가 바람직하다.

- [0065] 상기 디안하이드라이드 단량체 화합물 및 상기 디아미노벤조산(DABA)은 1 : 0.95 내지 1 : 1.05의 몰비로 반응시키는 것이 바람직하고, 1 : 1의 몰비로 반응시키는 것이 보다 바람직하다.
- [0066] 단계 S110에서 실시되는 중합반응의 조건은 특별히 한정되지 않으나, 질소 등의 불활성 분위기에서 -10 ℃ 내지 80 ℃의 반응온도로 10분 내지 24시간 동안 반응시키는 것이 바람직하다.
- [0067] 최종 제조된 폴리아믹산 용액의 고형분 함량은 5 중량%(wt%) 내지 80 wt%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 wt% 내지 50 wt%이며, 상기 범위 내일 때, 적절한 분자량과 점도를 갖는 폴리아믹산 용액을 얻을 수 있다.
- [0069] 단계 S120: 폴리아믹산 필름의 제조
- [0070] 본 발명의 실시예에 따른 고내열성 및 고투명성 가교형 폴리아미드 필름의 제조방법의 단계 S120은, 단계 S110에서 제조 및 준비된 폴리아믹산 용액을 기판 상에 코팅(coating)하여 폴리아믹산 필름을 제조하는 단계이다.
- [0071] 구체적으로, 폴리아믹산 필름을 지지하기 위한 기판을 준비하고, 상기 기판 상에 단계 S110에서 제조 및 준비된 폴리아믹산 용액을 코팅한 후, 상기 폴리아믹산 용액이 코팅된 기판을 건조함으로써 폴리아믹산 용액 중의 용매를 제거하여 폴리아믹산 필름을 제조할 수 있다.
- [0072] 일 실시예에 따라, 폴리아믹산 용액이 코팅된 기판의 건조는 약 40 ℃ 내지 140 ℃의 온도 범위에서, 약 10분 내지 180분 동안 수행할 수 있으며, 50 ℃ 내지 80 ℃의 온도 범위로 30분 내지 120분 동안 수행하는 것이 바람직하다.
- [0073] 일 실시예에 따라, 건조 후의 폴리아믹산 필름은 1 μm 내지 100 μm의 두께를 가질 수 있고, 바람직하게는 10 μm 내지 75 μm의 두께를 가질 수 있다.
- [0074] 단계 S120에서는 균일한 폴리아믹산 필름의 제조를 위해, 폴리아믹산 용액의 고형분 함량에 따른 최적의 반응온도 및 시간을 결정하는 것이 필요하다. 상기 반응 온도 및 시간 조건들은 폴리아믹산 용액의 고형분 함량과 점도에 따라 결정될 수 있다.
- [0076] 단계 S130: 폴리아미드 필름의 제조
- [0077] 본 발명의 실시예에 따른 고내열성 및 고투명성 가교형 폴리아미드 필름의 제조방법의 단계 S130은, 진공반응기를 이용하여 단계 S120에서 제조된 폴리아믹산 필름을 제1 열처리하여 폴리아미드 필름을 제조하는 단계이다.
- [0078] 구체적으로, 본 발명의 실시예에 따른 고내열성 및 고투명성 가교형 폴리아미드 필름은 본 발명의 실시예에 따른 진공반응기를 이용하여 진공 분위기 하에서 단계 S120에서 제조된 폴리아믹산 필름을 열 이미드화(Thermal Imidization)하기 위한 제1 열처리를 수행함으로써 제조할 수 있다.
- [0080] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 진공반응기(진공반응시스템)의 단면도를 도시한 것이다.
- [0081] 본 발명의 실시예에 따른 진공반응기(200)는 반응 챔버(110), 반응 챔버(110) 내부로 가스를 공급시키는 가스주입라인(220), 반응 챔버(110) 내부의 가스를 외부로 배출시키는 진공라인(230), 반응물이 탑재되며 열을 전달할 수 있는 열전달지지판(240), 열전달지지판(240) 내부의 적어도 일측에 형성된 냉각수단(250), 반응 챔버(110)의 적어도 일측에 형성된 가열수단(260)을 구비할 수 있다.
- [0082] 진공반응기(200)는 도 2에 도시된 바와 같이, 반응물로 열을 전달할 수 있는 열전달지지판(240) 및 가열수단(260)을 구비하고 있어 반응온도를 소정의 온도로 증가시킬 수 있고, 냉각수단(250)을 구비하고 있어 반응온도를 소정의 온도로 감소시킬 수 있다. 또한, 진공라인(230) 및 진공펌프(미도시)를 구비하고 있어 챔버 내 압력을 진공에 유사할 정도의 소정의 압력으로 감소시킬 수 있다.
- [0083] 일 실시예에 따라, 단계 S130에서의 제1 열처리는 360 ℃ 이상의 고온에서 수행할 수 있고, 바람직하게는 360 ℃ 내지 520 ℃에서 수행할 수 있으며, 보다 바람직하게는 400 ℃ 내지 450 ℃에서 수행할 수 있다.
- [0084] 상기 제1 열처리를 360 ℃ 이상의 고온에서 수행할 경우, 360 ℃ 미만의 온도에서 수행하는 경우에 비하여 이미드화도가 향상되어 폴리아미드 필름의 유리전이온도(Tg), 열팽창계수(CTE) 및 열분해온도(Td) 등의 내열성을 향상시킬 수 있고, 기계적 특성 및 내화화성을 향상시킬 수 있다.
- [0085] 상기 제1 열처리는 수 분 내지 수십 분 동안 수행할 수 있고, 바람직하게는 5분 내지 180분 동안 수행할 수 있으며, 보다 바람직하게는 5분 내지 120분 동안 수행할 수 있고, 더욱 바람직하게는 30분 내지 120분 동안 수행

할 수 있다.

- [0086] 상기 제1 열처리를 360 °C 미만의 온도에서 5분 미만으로 수행할 경우, 이미드화도가 낮아져서 폴리이미드가 가지는 대부분의 특성(열적, 기계적 및 화학적)이 떨어지는 문제가 발생한다. 또한, 360 °C 이상의 온도에서 180분을 넘은 경우에는 필름의 유색화가 나타나면서 상대적으로 약한 결합을 가지는 부분의 분해가 일어나기 시작하여 폴리이미드 필름의 광특성을 저하하는 문제가 있다.
- [0087] 일 실시예에 따라, 도 2의 진공반응기를 이용하여 단계 S130의 모든 과정에서 고 진공도의 진공상태를 유지할 수 있다.
- [0088] 구체적으로, 진공반응기(200)의 내부 압력, 즉 반응 챔버(210)의 내부 압력은 1×10^{-2} Torr 내지 760×10^0 Torr의 범위일 수 있고, 바람직하게는 1×10^{-2} Torr 내지 100×10^0 Torr의 범위일 수 있으며, 보다 바람직하게는 1×10^{-2} Torr 내지 1×10^{-1} Torr의 범위일 수 있다.
- [0089] 반응 챔버(210)의 내부 압력은 0 Torr에 가까울수록 진공 압력에 근접하다. 그러나, 폴리믹산의 잔류 용매나 이미드화 반응에서 생성되는 수분에 의해서 반응 챔버(210)의 내부 압력을 0 Torr로 정확하게 조절하는 것은 다소 어렵기 때문에, 반응 챔버(210)의 내부 압력을 최대한 0 Torr에 근접하도록 1×10^{-1} Torr 이하로 조절하는 것이 바람직하다.
- [0090] 폴리이미드 필름은 300 °C 이상의 고온 공정에서 소성반응(제1 열처리)을 거치면 탈수반응에 의해서 발생하는 수분과 소량의 산소에 의하여 산화반응과 같은 부가반응을 일으킨다. 이러한 부가반응은 제조된 폴리이미드 필름의 광투과도를 저하시키고 황색화를 유발한다.
- [0091] 기존 폴리이미드 필름의 경우, 소성공정 시 고순도의 질소를 반응 챔버 내부로 충전하여 반응 챔버 내부의 산소나 수분을 제거하였다. 그러나 산소와 수분을 충분히 제거하기 위해서는 매우 많은 양의 고순도 질소와 장시간의 충전이 필요하였다.
- [0092] 본 발명의 실시예에 따르면, 진공반응기를 이용하여 소성반응 초기에 반응 챔버 내부의 산소를 손쉽게 제거할 수 있고, 360 °C 이상의 고온 소성반응에서 수분과 같은 부산물과 잔류 산소를 효율적으로 제어할 수 있다.
- [0093] 또한, 기존의 질소반응기를 사용한 경우, 외부 가스(질소)가 충전되기 때문에 반응 챔버 내부의 압력은 대기압 이상의 상압 상태가 된다. 이러한 대기압 이상에서 폴리이미드를 소성반응(제1 열처리)시킬 경우, 폴리이미드 필름은 두께 방향(필름의 수직방향)으로의 고분자의 밀도가 증가하여 전하이동복합체(Charge Transfer Complex; CTC)가 발생하기 유리한 구조가 된다.
- [0094] 본 발명의 실시예에 따르면, 진공반응기를 이용하여 반응 챔버 내부의 압력을 용이하게 조절하여 폴리이미드 필름의 두께 방향으로의 밀도를 제어할 수 있다.
- [0095] 구체적으로, 진공반응기를 이용하여 반응 챔버 내부의 압력을 진공(저압)-중압-대기압(상압)으로 미세하게 조절하여 반응 챔버 내부의 압력을 대기압 이하의 압력으로 조절함으로써, 폴리이미드 필름의 두께 방향으로의 밀도를 감소시켜 폴리이미드 필름의 광투과도의 감소와 황색화를 유발하는 전하이동복합체(CTC)를 제어할 수 있다.
- [0096] 따라서 본 발명의 실시예에 따르면, 폴리이미드 필름의 제조시 유색화, 즉 황색화를 유발하는 전하이동복합체(CTC)의 생성을 억제하여 폴리이미드 필름의 광투과도 및 황색화도 등의 광특성을 개선시킬 수 있다.
- [0098] 단계 S140: 폴리이미드 필름의 제조
- [0099] 본 발명의 실시예에 따른 고내열성 및 고투명성 가교형 폴리이미드 필름의 제조방법의 단계 S140은, 단계 S130에서 제조된 폴리이미드 필름을 제2 열처리하여 가교된 폴리이미드 필름을 제조하는 단계이다.
- [0100] 구체적으로, 본 발명의 실시예에 따른 고내열성 및 고투명성 가교형 폴리이미드 필름은 단계 S130에서 제조된 폴리이미드 필름을 가교반응시키기 위한 제2 열처리를 수행함으로써 제조할 수 있다.
- [0101] 단계 S140에서, 단계 S130에서 제조된 폴리이미드 필름은 제2 열처리에 디아미노벤조산의 카복시기에 의해 가교되고, 가교된 폴리이미드 필름은 카복시기의 가교결합으로 인해 내열성이 극대화될 수 있다.
- [0102] 일 실시예에 따라, 단계 S140에서의 제2 열처리는 400 °C 이상의 고온에서 수행할 수 있고, 바람직하게는 400 °C 내지 550 °C에서 수행할 수 있다.

- [0103] 상기 제2 열처리를 400 ℃ 이상의 고온에서 수행할 경우, 400 ℃ 미만의 온도에서 수행하는 경우에 비하여 가교화도가 향상되어 폴리이미드 필름의 유리전이온도(Tg), 열팽창계수(CTE) 및 열분해온도(Td) 등의 내열성을 향상시킬 수 있고, 기계적 특성 및 내화학성을 향상시킬 수 있다. 또한, 폴리이미드 필름의 공정 온도를 높여 열안정성을 극대화할 수 있다.
- [0104] 그러나 상기 제2 열처리를 550 ℃ 초과하는 온도에서 수행할 경우, 고온에 의한 열분해반응에 의해 폴리이미드 필름이 타거나 황색화가 증가하여 광특성을 저하시킬 수 있다.
- [0105] 상기 제2 열처리는 수 분 내지 수십 분 동안 수행할 수 있고, 바람직하게는 5분 내지 180분 동안 수행할 수 있으며, 보다 바람직하게는 5분 내지 120분 동안 수행할 수 있고, 더욱 바람직하게는 30분 내지 60분 동안 수행할 수 있다.
- [0106] 상기 제2 열처리를 5분 미만으로 수행할 경우, 폴리이미드 필름의 가교화도가 낮아져서 내열성이 개선되지 않는 문제가 발생하고, 상기 제2 열처리를 180분 초과로 수행할 경우, 열분해반응이 일어나는 문제가 있다.
- [0107] 일 실시예에 따라, 가교된 폴리이미드 필름은 1 μm 내지 100 μm의 두께를 가질 수 있고, 바람직하게는 10 μm 내지 75 μm의 두께를 가질 수 있다.
- [0109] 본 발명의 실시예에 따른 고내열성 및 고투명성 가교형 폴리이미드 필름의 제조방법은 단계 S140 후, 단계 S140에서 제조된 가교된 폴리이미드 필름을 냉각시키는 단계, 즉 단계 S140에서 제조된 가교된 폴리이미드 필름의 냉각 속도를 제어하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0110] 구체적으로, 단계 S140의 가교된 폴리이미드 필름의 제2 열처리(가교반응)가 끝난 후, 상온(25 ℃)으로 냉각시키는 과정에서 고분자의 유리전이온도(Tg)의 전후 범위로 냉각 속도를 제어함으로써, 고분자 사슬들의 정렬을 방해하여 전하이동복합체(CTC)의 생성을 억제할 수 있다.
- [0111] 고분자는 유리전이온도 이상의 온도에서 고분자 사슬 말단이나 사슬들 사이의 자유 부피(free volume)에서 작은 유동성을 갖게 된다. 이러한 유동성을 가지고 있던 고분자는 온도가 감소하여 유리전이온도 이하로 떨어지게 되면 보다 안정적인 형태를 가지는 구조를 가지도록 사슬들이 배치되게 된다.
- [0112] 폴리이미드의 가교화를 일으키는 가교온도는 약 400 ℃ 내지 550 ℃로, 폴리이미드가 가지는 유리전이온도인 250 ℃ 내지 400 ℃ 보다 높다. 따라서, 소성반응을 마친 폴리이미드 사슬들은 냉각 시에 보다 안정적인 구조로 가지기 위해서 이동한다. 이때, 폴리이미드 사슬들이 선호하는 안정적인 구조는 사슬간의 전하이동복합체(CTC)를 증가시키고 이로 인하여 광특성을 저하시키게 된다.
- [0113] 본 발명의 실시예에 따르면, 폴리이미드의 가교반응을 마친 후 반응 챔버를 급랭(quenching)시켜서 고분자 사슬들간의 자유로운 배치를 억제하여 전하이동복합체(CTC)를 감소시킴으로써 가교된 폴리이미드 필름의 광특성을 개선할 수 있다.
- [0114] 본 발명의 실시예에 따라, 가교된 폴리이미드 필름의 냉각 속도는 수 ℃/분 내지 수십 ℃/분일 수 있고, 바람직하게는 1 ℃/분 내지 90 ℃/분일 수 있으며, 보다 바람직하게는 4 ℃/분 내지 60 ℃/분일 수 있고, 더욱 바람직하게는 8 ℃/분 내지 60 ℃/분일 수 있다. 여기서, 일반적인 자연 냉각 속도는 2 ℃/분 내지 4 ℃/분일 수 있다.
- [0115] 가교된 폴리이미드 필름의 냉각 속도가 전술한 범위로 조절될 경우, 폴리이미드의 고분자 사슬들이 파이-파이 결합을 하는 구조로 재배열을 하지 못하고 보다 자유로운(random) 사슬배열을 한 상태로 상온까지 냉각하게 되면서 분자간의 전하이동복합체(CTC)의 유발을 억제하여 광특성을 향상시킬 수 있다.
- [0116] 따라서 본 발명의 실시예에 따르면, 가교된 폴리이미드 필름의 제조시 냉각 속도 조절을 통해 유색화, 즉 황색화를 유발하는 전하이동복합체(CTC)의 생성을 억제하여 폴리이미드 필름의 광투과도 및 황색화도 등의 광특성을 개선시킬 수 있다.
- [0117] 이하, 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 하기 실시예는 본 발명의 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0119] 실시예
- [0120] 실시예 1: 단량체 = AN1+DN1, 제2 열처리= 400 ℃ + 30분
- [0121] (폴리아믹산 용액의 제조)

- [0122] 폴리아믹산은 디안하이드라이드(Dianhydride) 단량체 화합물과 디아민(Diamine) 단량체 화합물의 몰(mole) 비율을 1:1로 유지하며 용액상에서 축합중합 방법으로 다음과 같은 단계를 거쳐 제조(합성)하였다.
- [0123] 먼저, 플라스크에 질소(99.99 %)를 100 ml/min으로 10분 동안 주입하여 플라스크의 내부를 질소 충전 상태로 만들었다. 이후, 플라스크에 0.2 μm 분리막 필터가 포함된 질소 주입기를 장착하여 20 ml/min으로 질소를 넣어주면서 폴리아믹산의 합성 중에도 플라스크 내부를 질소 충전 상태를 유지하였다.
- [0124] 여기서, 디안하이드라이드 단량체 화합물은 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복시산 디안하이드라이드(BPDA)(AN1)를 사용하고, 디아민 단량체 화합물은 디아미노벤조산(DABA)(DN1)을 사용하였다.
- [0125] [AN1+DN1]
- [0126] 용매로서 순도 95%의 N,N-디메틸 아세트아미드(DMAc)(덕산약품, 한국) 5.0000 g을 플라스크 넣고, 상기 용매에 디아미노벤조산(DABA)(DN1) 1.5215 g(10 g mol)을 넣어 2 m(molality, 몰랄농도)의 용액을 만든 후 5분 내지 20분 동안 상온(25 $^{\circ}\text{C}$)의 질소 분위기 하에서 완전히 용해시켰다.
- [0127] 또한, 별도의 플라스크에 DMAc 5.0000 g을 넣고 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복시산 디안하이드라이드(BPDA)(AN1) 2.9422 g(10 g mol)을 넣어, 2 m의 용액을 만들어 5분 내지 20분 동안 상온(25 $^{\circ}\text{C}$)의 질소 분위기 하에서 완전히 용해시켰다.
- [0128] 이후, AN1 용액을 DN1 용액이 담겨있는 플라스크에 넣고 폴리아믹산 용액의 고형분이 20 wt%가 되도록 DMAc 7.8548 g을 추가한 후, 상온(25 $^{\circ}\text{C}$) 내지 저온(-10 $^{\circ}\text{C}$)의 질소 분위기 하에서 22시간 동안 60 rpm 내지 100 rpm의 속도로 교반하여 중합반응 통해 20 wt%의 고형분을 가지는 폴리아믹산 용액을 제조(합성)하였다.
- [0130] (폴리아믹산 필름의 제조)
- [0131] 폴리아믹산 필름을 제조하기 위하여, 두께가 1.2mm, 가로×세로의 사이즈가 76mm×52mm인 소다 석회 유리(soda-lime glass, MATSUNAMI(일본))를 준비하였다. 상기 유리의 표면에 묻은 이물질 또는 불순물을 제거하기 위하여, 초음파 세척기(Ultrasonicator)를 이용하여 아세톤(acetone) 내에서 10분 동안 세척하고, 이소프로필알코올(IPA) 내에서 약 10분 동안 세척한 후, 17 M 이상의 초순수(DI-water)에서 30분 동안 충분히 세척을 반복한 다음, 120 $^{\circ}\text{C}$ 의 대류식 건조오븐에서 60분 동안 건조하였다.
- [0132] 세척된 유리 상에 상기 제조된 폴리아믹산 용액을 일정량 도포하고, 스핀 코터(spin-coater)나 슬릿-다이 코터(slits-die coater)를 이용하여 박막화하였다. 코팅된 필름은 핫 플레이트(hot plate)를 이용하여 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 60분 동안 사전 건조를 한 후, 70 $^{\circ}\text{C}$ 에서 120분 동안 추가 건조를 통해서 충분히 건조하여 용매를 제거하였다. 건조를 마친 폴리아믹산 필름은 표면 분석기(surface profiler)(Dektak 150, Veeco, USA)를 이용하여 두께를 측정된 결과, 약 $18\pm 2\ \mu\text{m}$ 의 두께를 나타내었다.
- [0134] (폴리이미드 필름의 제조)
- [0135] 진공반응기를 이용한 진공 분위기 하에서 상기 제조된 폴리아믹산 필름을 360 $^{\circ}\text{C}$ 내지 400 $^{\circ}\text{C}$ 온도에서 제1 열처리(열 이미드화)하여 폴리이미드 필름을 제조하였다.
- [0136] 먼저, 폴리아믹산 필름이 형성된 기판을 진공반응기 내의 열 가열판(열전달판) 상에 장착하였다. 이후, 반응기 내부를 진공(저압) 상태로 만들기 위하여 120분 동안 진공펌프를 가동(pumping)하여 1×10^{-1} Torr 이하의 진공상태로 만들었다. 진공상태에 도달한 이후에도 계속 진공펌프를 가동(pumping)하면서 1×10^{-1} Torr 이하의 진공도를 유지하였다.
- [0137] 폴리아믹산 필름을 폴리이미드 필름으로 제1 열처리(열 이미드화)시키기에 앞서 폴리아믹산에 잔류하고 있는 용매를 완전히 제거하기 위해서 70 $^{\circ}\text{C}$ 에서 120분 동안 건조시켰다.
- [0138] 제1 열처리는 270 $^{\circ}\text{C}$ 까지 분당 4 $^{\circ}\text{C}$ 로 승온시킨 후, 270 $^{\circ}\text{C}$ 에서 120분 동안 등은 상태로 유지하였고, 이어서 최종 제1 열처리 온도인 60 $^{\circ}\text{C}$ 까지 분당 5 $^{\circ}\text{C}$ 로 승온시킨 후, 360 $^{\circ}\text{C}$ 내지 400 $^{\circ}\text{C}$ (최종 제1 열처리 온도)에서 약 60분 동안 등은 상태로 유지하여 폴리아믹산 필름을 열 이미드화시켜 폴리이미드 필름을 제조하였다.
- [0140] (가교된 폴리이미드 필름의 제조)
- [0141] 폴리이미드 필름의 가교반응을 위하여 최종 열 이미드화가 끝난 후, 폴리이미드 필름을 제2 열처리(가교반응)하였다. 제2 열처리는 분당 5 $^{\circ}\text{C}$ 로 승온시킨 후, 추가적으로 400 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분 동안 등은 상태로 유지하여 가교된

폴리이미드 필름을 제조하였다.

- [0143] 실시예 2: 단량체 = AN1+DN1, 제2 열처리= 450 °C + 30분
- [0144] 제2 열처리 온도를 450 °C로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 공정조건 및 절차로 실시하여 가교된 폴리이미드 필름을 제조하였다.
- [0146] 실시예 3: 단량체 = AN1+DN1, 제2 열처리= 480 °C + 30분
- [0147] 제2 열처리 온도를 480 °C로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 공정조건 및 절차로 실시하여 가교된 폴리이미드 필름을 제조하였다.
- [0149] 실시예 4: 단량체 = AN2+DN1, 제2 열처리= 400 °C + 30분
- [0150] 디안하이드라이드 단량체 화합물의 종류를 4,4'-(헥사프루오로이소프로필리덴)디프탈산 안하이드라이드(6FDA)(AN2)로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 공정조건 및 절차로 실시하여 가교된 폴리이미드 필름을 제조하였다.
- [0151] [AN2+DN1]
- [0152] 용매로서 순도 95%의 N,N-디메틸 아세트아미드(DMAc)(덱산약품, 한국) 5.0000 g을 플라스크 넣고, 상기 용매에 디아미노벤조산(DABA)(DN1) 1.5215 g(10 g mol)을 넣어 2 m(molality, 몰랄농도)의 용액을 만든 후 5분 내지 20분 동안 상온(25 °C)의 질소 분위기 하에서 완전히 용해시켰다.
- [0153] 또한, 별도의 플라스크에 DMAc 5.0000 g을 넣고 4,4'-(헥사프루오로이소프로필리덴)디프탈산 안하이드라이드(6FDA)(AN2) 4.4424 g(10 g mol)을 넣어, 2 m의 용액을 만들어 5분 내지 20분 동안 상온(25 °C)의 질소 분위기 하에서 완전히 용해시켰다.
- [0154] 이후, AN1 용액을 DN1 용액이 담겨있는 플라스크에 넣고 폴리아믹산 용액의 고형분이 20 wt%가 되도록 DMAc 13.8556 g을 추가한 후, 상온(25 °C) 내지 저온(-10 °C)의 질소 분위기 하에서 22시간 동안 60 rpm 내지 100 rpm의 속도로 교반하여 중합반응 통해 20 wt%의 고형분을 가지는 폴리아믹산 용액을 제조(합성)하였다.
- [0155] 전술한 바와 같이, 이후 폴리아믹산 필름의 제조, 폴리이미드 필름의 제조 및 가교된 폴리이미드 필름의 제조는 상기 실시예 1과 동일한 공정조건 및 절차로 실시하였다.
- [0157] 실시예 5: 단량체 = AN2+DN1, 제2 열처리= 450 °C + 30분
- [0158] 제2 열처리 온도를 450 °C로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 4와 동일한 공정조건 및 절차로 실시하여 가교된 폴리이미드 필름을 제조하였다.
- [0160] 실시예 6: 단량체 = AN2+DN1, 제2 열처리= 480 °C + 30분
- [0161] 제2 열처리 온도를 480 °C로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 4와 동일한 공정조건 및 절차로 실시하여 가교된 폴리이미드 필름을 제조하였다.
- [0163] 실시예 7: 단량체 = AN1+DN1, 제2 열처리= 400 °C + 60분
- [0164] 제2 열처리 시간을 60분으로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 공정조건 및 절차로 실시하여 가교된 폴리이미드 필름을 제조하였다.
- [0166] 실시예 8: 단량체 = AN1+DN1, 제2 열처리= 400 °C + 120분
- [0167] 제2 열처리 시간을 120분으로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 공정조건 및 절차로 실시하여 가교된 폴리이미드 필름을 제조하였다.
- [0169] 실시예 9: 단량체 = AN1+DN1, 제2 열처리= 450 °C + 60분
- [0170] 제2 열처리 시간을 60분으로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 2와 동일한 공정조건 및 절차로 실시하여 가교된 폴리이미드 필름을 제조하였다.
- [0172] 비교예 1: 단량체 = AN1+DN2, 제2 열처리= 400 °C + 30분
- [0173] 비교예에서는 디아민 단량체 화합물의 종류를 m-페닐렌디아민(m-Phenylenediamine)(m-PDA)(DN2)으로 변경하였다.

- [0174] 먼저, 플라스크에 질소(99.99 %)를 100 ml/min으로 10분 동안 주입하여 플라스크의 내부를 질소 충전 상태로 만들었다. 이후, 플라스크에 0.2 μm 분리막 필터가 포함된 질소 주입기를 장착하여 20 ml/min으로 질소를 넣어주면서 폴리아믹산의 합성 중에도 플라스크 내부를 질소 충전 상태를 유지하였다.
- [0175] 여기서, 디안하이드라이드 단량체 화합물은 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복시산 디안하이드라이드(BPDA)(AN1)를 사용하고, 디아민 단량체 화합물은 m-페닐렌디아민(m-PDA)(DN2)을 사용하였다.
- [0176] [AN1+DN2]
- [0177] 용매로서 순도 95%의 N,N-디메틸 아세트아미드(DMAc)(석산약품, 한국) 5.0000 g을 플라스크 넣고, 상기 용매에 m-페닐렌디아민(m-Phenylenediamine)(m-PDA)(DN2) 1.0814 g(10 g mol)을 넣어 2 m(molality, 몰랄농도)의 용액을 만든 후 5분 내지 20분 동안 상온(25 $^{\circ}\text{C}$)의 질소 분위기 하에서 완전히 용해시켰다.
- [0178] 또한, 별도의 플라스크에 DMAc 5.0000 g을 넣고 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복시산 디안하이드라이드(BPDA)(AN1) 2.9422 g(10 g mol)을 넣어, 2 m의 용액을 만들어 5분 내지 20분 동안 상온(25 $^{\circ}\text{C}$)의 질소 분위기 하에서 완전히 용해시켰다.
- [0179] 이후, AN1 용액을 DN2 용액이 담겨있는 플라스크에 넣고 폴리아믹산 용액의 고형분이 20 wt%가 되도록 DMAc 6.0944 g을 추가한 후, 상온(25 $^{\circ}\text{C}$) 내지 저온(-10 $^{\circ}\text{C}$)의 질소 분위기 하에서 22시간 동안 60 rpm 내지 100 rpm의 속도로 교반하여 중합반응 통해 20 wt%의 고형분을 가지는 폴리아믹산 용액을 제조(합성)하였다.
- [0180] 전술한 바와 같이, 이후 폴리아믹산 필름의 제조, 폴리이미드 필름의 제조 및 가교된 폴리이미드 필름의 제조는 상기 실시예 1과 동일한 공정조건 및 절차로 실시하였다.
- [0182] (폴리아믹산 필름의 제조)
- [0183] 폴리아믹산 필름을 제조하기 위하여, 두께가 1.2mm, 가로×세로의 사이즈가 76mm×52mm인 소다 석회 유리(soda-lime glass, MATSUNAMI(일본))를 준비하였다. 상기 유리의 표면에 묻은 이물질 또는 불순물을 제거하기 위하여, 초음파 세척기(Ultrasonicator)를 이용하여 아세톤(acetone) 내에서 10분 동안 세척하고, 이소프로필알코올(IPA) 내에서 약 10분 동안 세척한 후, 17 M 이상의 초순수(DI-water)에서 30분 동안 충분히 세척을 반복한 다음, 120 $^{\circ}\text{C}$ 의 대류식 건조오븐에서 60분 동안 건조하였다.
- [0184] 세척된 유리 상에 상기 제조된 폴리아믹산 용액을 일정량 도포하고, 스핀 코터(spin-coater)나 슬릿-다이 코터(slits-die coater)를 이용하여 박막화하였다. 코팅된 필름은 핫 플레이트(hot plate)를 이용하여 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 60분 동안 사전 건조를 한 후, 70 $^{\circ}\text{C}$ 에서 120분 동안 추가 건조를 통해서 충분히 건조하여 용매를 제거하였다. 건조를 마친 폴리아믹산 필름은 표면 분석기(surface profiler)(Dektak 150, Veeco, USA)를 이용하여 두께를 측정된 결과, 약 $18\pm 2\ \mu\text{m}$ 의 두께를 나타내었다.
- [0186] (폴리이미드 필름의 제조)
- [0187] 진공반응기를 이용한 진공 분위기 하에서 상기 제조된 폴리아믹산 필름을 360 $^{\circ}\text{C}$ 내지 400 $^{\circ}\text{C}$ 온도에서 열처리(열 이미드화)하여 폴리이미드 필름을 제조하였다.
- [0188] 먼저, 폴리아믹산 필름이 형성된 기판을 진공반응기 내의 열 가열판(열전달판) 상에 장착하였다. 이후, 반응기 내부를 진공(저압) 상태로 만들기 위하여 120분 동안 진공펌프를 가동(pumping)하여 1×10^{-1} Torr 이하의 진공상태로 만들었다. 진공상태에 도달한 이후에도 계속 진공펌프를 가동(pumping)하면서 1×10^{-1} Torr 이하의 진공도를 유지하였다.
- [0189] 폴리아믹산 필름을 폴리이미드 필름으로 열처리(열 이미드화)시키기에 앞서 폴리아믹산에 잔류하고 있는 용매를 완전히 제거하기 위해서 70 $^{\circ}\text{C}$ 에서 120분 동안 건조시켰다.
- [0190] 열처리는 270 $^{\circ}\text{C}$ 까지 분당 4 $^{\circ}\text{C}$ 로 승온시킨 후, 270 $^{\circ}\text{C}$ 에서 120분 동안 등온 상태로 유지하였고, 이어서 최종 열처리 온도인 60 $^{\circ}\text{C}$ 까지 분당 5 $^{\circ}\text{C}$ 로 승온시킨 후, 360 $^{\circ}\text{C}$ 내지 400 $^{\circ}\text{C}$ (최종 열처리 온도)에서 약 60분 동안 등온 상태로 유지하여 폴리아믹산 필름을 열 이미드화시켜 폴리이미드 필름을 제조하였다.
- [0192] 비교예 2: 단량체 = AN1+DN2, 제2 열처리= 450 $^{\circ}\text{C}$ + 30분
- [0193] 제2 열처리 온도를 450 $^{\circ}\text{C}$ 로 변경한 것을 제외하고는, 상기 비교예 1과 동일한 공정조건 및 절차로 실시하여 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[0195] 비교예 3: 단량체 = AN1+DN2, 제2 열처리= 480 ℃ + 30분

[0196] 제2 열처리 온도를 480 ℃로 변경한 것을 제외하고는, 상기 비교예 1과 동일한 공정조건 및 절차로 실시하여 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[0198] 비교예 4: 단량체 = AN2+DN2, 제2 열처리= 450 ℃ + 30분

[0199] 디안하이드라이드 단량체 화합물의 종류를 4,4'-(헥사프루오로이소프로필리덴)디프탈산 안하이드라이드 (6FDA)(AN2)로 변경한 것을 제외하고는, 상기 비교예 2과 동일한 공정조건 및 절차로 실시하여 가교된 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[0201] 비교예 5: 단량체 = AN2+DN2, 제2 열처리= 480 ℃ + 30분

[0202] 제2 열처리 온도를 480 ℃로 변경한 것을 제외하고는, 상기 비교예 4와 동일한 공정조건 및 절차로 실시하여 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[0204] 이하, 상기 실시예 1 내지 9 및 비교예 1 내지 5의 단량체 화합물의 종류 및 제2 열처리 조건(온도 및 시간)을 하기 표 1에 정리하였다.

표 1

[0205]

	단량체		제2 열처리	
	디안하이드라이드	디아민	온도(℃)	시간(분)
실시예 1	AN1	DN1	400	30
실시예 2	AN1	DN1	450	30
실시예 3	AN1	DN1	480	30
실시예 4	AN2	DN1	400	30
실시예 5	AN2	DN1	450	30
실시예 6	AN2	DN1	480	30
실시예 7	AN1	DN1	400	60
실시예 8	AN1	DN1	400	120
실시예 9	AN1	DN1	450	60
비교예 1	AN1	DN2	400	30
비교예 2	AN1	DN2	450	30
비교예 3	AN1	DN2	480	30
비교예 4	AN2	DN2	450	30
비교예 5	AN2	DN2	480	30

[0207] 특성 평가

[0208] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 폴리이미드 필름의 광특성 평가를 위하여, 색도 및 휘도 측정 장치(MCPD-3000, OSTKA, JAPAN)를 이용하여 550 nm 파장에서의 광투과도(total transmittance; T.T.)를 측정하였고, ASTM D1925 방법으로 황색화도(Yellow Index; Y.I.)를 측정하였다.

[0209] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 폴리이미드 필름의 광특성 평가 결과를 하기 표 2에 정리하였다.

표 2

[0210]

	광투과도(%)	황색화도(Y.I.)
실시예 1	96.4	4.9
실시예 2	95.8	5.2
실시예 3	95.3	5.6
실시예 4	98.4	1.3
실시예 5	98.6	1.4
실시예 6	99.1	1.5
실시예 7	95.0	5.2
실시예 8	95.1	5.5
실시예 9	95.4	5.7
비교예 1	96.9	5.8

비교예 2	94.5	9.15
비교예 3	93.2	16.0
비교예 4	96.9	9.9
비교예 5	94.9	13.4

- [0212] 표 2를 참조하면, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3의 폴리이미드 필름은 광투과도 및 황색화도 측면에서 비교예 1 내지 3 보다 우수한 특성을 보이는 것을 확인할 수 있었다.
- [0213] 구체적으로, 디아민 단량체로서 디아미노벤조산(DN1) 이용한 실시예 1 내지 3(AN1+DN1, 400 °C/ 450 °C/ 480 °C)과, 비교예 1 내지 3(AN1+DN2, 400 °C/ 450 °C/ 480 °C)을 비교할 경우, 제2 열처리 온도가 400 °C인 실시예 1 및 비교예 1의 광특성은 유사하게 나타났다. 그러나, 450 °C 및 480 °C의 고온 공정을 거치면서 비교예 2 및 3은 광특성이 급격하게 저하되었지만, 실시예 2 및 3은 광특성의 저하가 거의 나타나지 않았다.
- [0214] 이를 통해, 가교결합이 가능한 디아미노벤조산이 포함된 폴리이미드 필름(실시예 1 내지 3)은 고온의 공정온도에서 가교반응이 일어나면서 열에너지를 소비하고 고분자 사슬들간의 가교결합에 의해서 간격이 증가하면서 분자내의 전하이동복합체(CTC)의 생성을 억제하여 광특성(광투과도, 황색화도)의 저하를 최소화하여 우수한 광특성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.
- [0215] 또한, 실시예 4 내지 6(AN2+DN1, 400 °C/ 450 °C/ 480 °C)은 실시예 1 내지 3(AN1+DN1, 400 °C/ 450 °C/ 480 °C)에 비해 불소(fluorine) 그룹이 도입되어 높은 전기음성도(electronegative)를 가지는 불소원자가 분자구조내의 전하의 이동을 억제함으로써 분자내의 CTC의 생성을 억제하여 보다 우수한 광특성을 확보할 수 있었다.
- [0216] 또한, 실시예 5 및 6(AN2+DN1, 450 °C/ 480 °C)은 메타-페닐렌디아민(DN2)이 포함된 비교예 4 및 5(AN2+DN2, 450 °C/ 480 °C)에 비해서 디아미노벤조산(DN1)이 이용함으로써 고온의 공정이 진행되어도 광특성의 저하가 거의 일어나지 않는 것을 확인할 수 있었다.
- [0217] 또한, 실시예 7 내지 9(AN1+DN1, 400 °C/ 450 °C, 60분/ 120분)는 실시예 1 및 2(AN1+DN1, 400 °C/ 450 °C, 30분)와 비교시, 가교반응을 위한 제2 열처리의 시간 조건을 60분 또는 120분으로 증가시키더라도 광특성의 저하 없이 유사한 특성값을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.
- [0219] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 폴리이미드 필름의 내열특성 평가를 위하여, TA instrument사의 TMA(Q400)를 이용하여 유리전이온도(T_g) 및 열팽창계수(CTE)를 측정하였다.
- [0220] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 폴리이미드 필름의 내열특성 평가 결과를 하기 표 3에 정리하였다. 단, 실시예 4 내지 6의 경우는 열팽창계수를 측정하지 않았다.

표 3

[0221]

	유리전이온도(°C)	열팽창계수(ppm/°C)
실시예 1	353	29
실시예 2	377	29
실시예 3	388	32
실시예 4	326	-
실시예 5	350	-
실시예 6	372	-
실시예 7	363	28
실시예 8	368	28
실시예 9	380	31
비교예 1	321	33
비교예 2	338	31
비교예 3	345	30
비교예 4	300	44
비교예 5	314	41

- [0223] 표 3을 참조하면, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3의 폴리이미드 필름은 내열성 측면에서 비교예 1 내지 3 보다 우수한 열적 특성을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

[0224] 구체적으로, 실시예 1 내지 3(AN1+DN1, 400 ℃ / 450 ℃ / 480 ℃) 및 비교예 1 내지 3(AN1+DN2, 400 ℃ / 450 ℃ / 480 ℃)의 비교시, 가교결합된 실시예 1 내지 3의 폴리이미드 필름은 강한 결합력이 형성되어 유리전이온도가 크게 증가하는 효과를 확인할 수 있었다. 특히, 공정온도가 높을수록 가교결합이 증가하여 유리전이온도의 향상이 극대화되었다.

[0225] 또한, 실시예 1과 2(AN1+DN1, 400 °C/ 450 °C, 30분) 및 실시예 7 내지 9(AN1+DN1, 400 °C, 60분/ 120분)의 비교시, 가교반응의 시간이 증가할수록 높은 유리전이온도를 나타낸 것을 확인할 수 있었다.

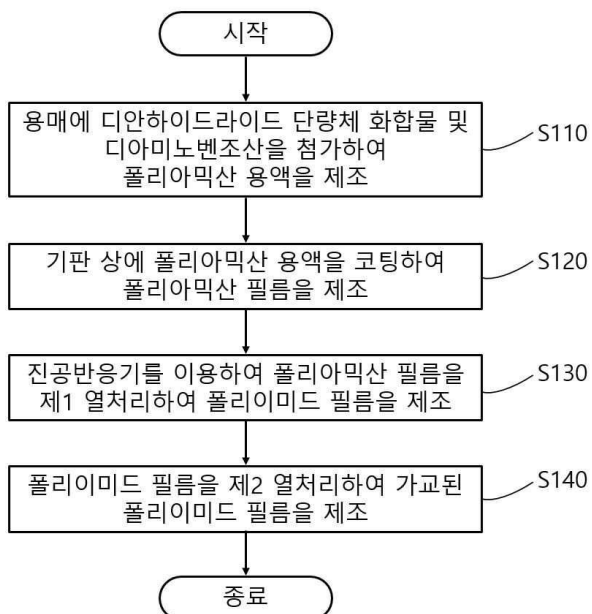
[0227] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범 위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

부호의 설명

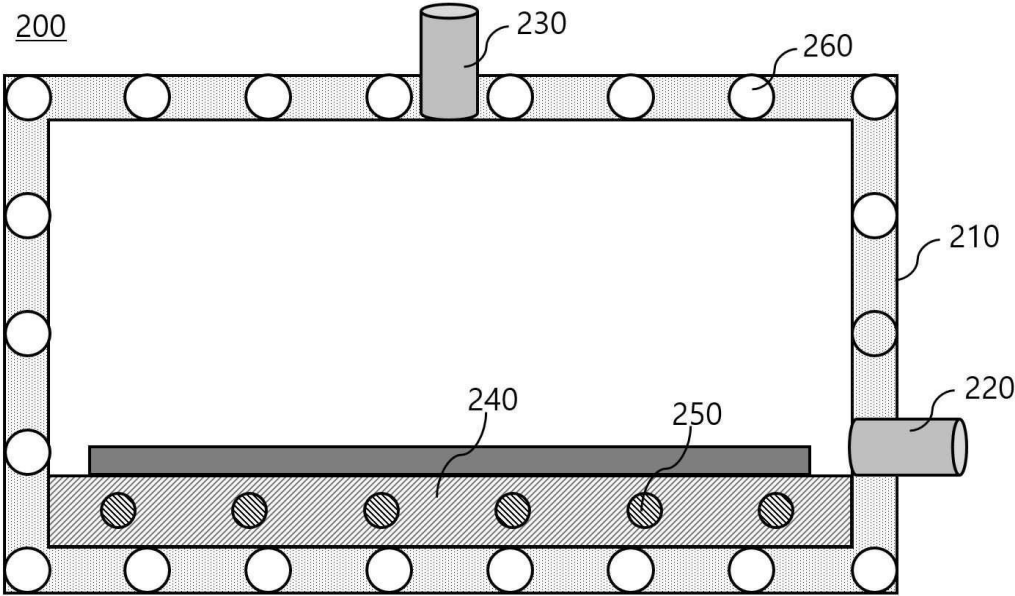
[0229]	200: 진공반응기	210: 반응 챔버
	220: 가스주입라인	230: 진공라인
	240: 열전달지지판	250: 냉각수단
	260: 가열수단	

도면

도면1



도면2



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 발명(고안)의 설명

【보정세부항목】 식별번호 [0179]

【변경전】

DN1

【변경후】

DN2