

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0010834

(43) 공개일자 2025년01월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 65/40 (2006.01) *C08G 65/46* (2006.01)*C08J 5/18* (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08G 65/4012 (2013.01)*C08G 65/4093* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0090926

(22) 출원일자 2023년07월13일

심사청구일자 2023년07월13일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

서지훈

서울특별시 성북구 고려대로17가길 64, 107동 1103호

장문석

서울특별시 송파구 올림픽로 435, 110동 2601호

(74) 대리인

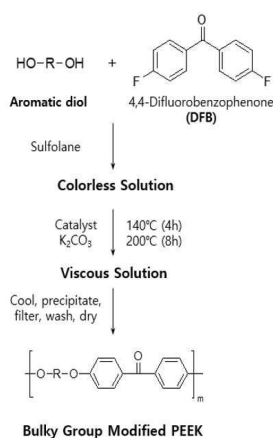
특허법인시공

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 폴리에테르에터케톤 고분자 재료 및 그의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 폴리에테르에터케톤 고분자 재료에 관한 것으로, 상세하게는 방향족 다이올 및 방향족 디할로젠이 중합된 중합체 조성물을 함유하는 폴리에테르에터케톤 고분자 재료로서 상기 중합체 조성물은 28GHz의 주파수 영역대에서 측정 시 2.4 내지 2.85의 유전율 및 0.0059 내지 0.024의 유전손실을 갖는 폴리에테르에터케톤 고분자 재료가 제공될 수 있다.

대표도 - 도4

(52) CPC특허분류

C08G 65/46 (2013.01)

C08J 5/18 (2021.05)

C08J 2371/10 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711195435
과제번호	2020M3D1A2100818
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노소재기술개발
연구과제명	고내열성 PEEK 합성을 통한 5G용 FCCL 본딩 쉬트 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2023.01.01 ~ 2023.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

방향족 다이올 및 방향족 디할로젠이 중합된 중합체 조성물을 함유하는 폴리에테르에터케톤 고분자 재료로서,
상기 방향족 다이올은 t-부틸히드로퀴논 및 비스페놀 AP로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는, 폴리에테르에터케톤 고분자 재료.

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 중합체 조성물은 자유 부피(free volume)를 갖도록 벌크한 무극성 분자를 포함하는, 폴리에테르에터케톤 고분자 재료.

청구항 3

제1 항에 있어서,

상기 중합체 조성물은 28GHz의 주파수 영역대에서 측정 시 2.4 내지 2.85의 유전율 및 0.0059 내지 0.024의 유전손실을 가지고, 77 MPa 이하의 인장강도 및 8% 이상의 연신율을 가지며, 1% 이하의 흡습률 및 열중량분석 측정 시 450 °C 이상의 분해 온도를 갖는, 폴리에테르에터케톤 고분자 재료.

청구항 4

제1 항에 있어서,

상기 방향족 디할로젠은 4,4'-디플루오로벤조페논을 포함하는, 폴리에테르에터케톤 고분자 재료.

청구항 5

방향족 다이올 및 방향족 디할로젠을 포함하는 혼합물을 유기용매에 넣어 반응 용액을 획득하는 단계; 및

상기 반응 용액에서 친핵성 방향족 치환 반응을 포함하는 중합 반응에 의해 중합된 폴리에테르에터케톤 고분자를 포함하는 반응 생성물을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 방향족 다이올은 t-부틸히드로퀴논 및 비스페놀 AP로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는, 폴리에테르에터케톤 고분자 재료의 제조 방법.

청구항 6

제5 항에 있어서,

상기 폴리에테르에터케톤 고분자는 자유 부피를 갖도록 벌크한 무극성 분자를 포함하는, 폴리에테르에터케톤 고분자 재료의 제조 방법.

청구항 7

제5 항에 있어서,

상기 방향족 다이올은 t-부틸히드로퀴논 및 비스페놀 AP을 포함하고,

상기 t-부틸히드로퀴논의 몰수는 상기 비스페놀 AP의 몰 수의 1/3 이상인, 폴리에테르에터케톤의 고분자 재료의 제조 방법.

청구항 8

제5 항에 있어서,

상기 반응 용액은 알칼리 탄산을 포함하고,

상기 알칼리 탄산의 몰수는 상기 방향족 다이올의 몰수의 1 내지 1.5배수인, 폴리에테르에터케톤의 고분자 재료의 제조 방법.

청구항 9

제5 항에 있어서,

상기 반응 생성물을 형성하는 단계는 120 내지 200 °C 범위에서 수행되는, 폴리에테르에터케톤의 고분자 재료의 제조 방법.

청구항 10

제9 항에 있어서,

상기 반응 생성물을 형성하는 단계는

120 내지 140 °C에서 2 내지 4시간 수행되는 제1 열처리 단계와,

상기 제1 열처리 단계가 수행된 후, 160 내지 200 °C에서 4 내지 8시간 수행되는 제2 열처리 단계를 포함하는, 폴리에테르에터케톤의 고분자 재료의 제조 방법.

청구항 11

제5 항에 있어서,

상기 반응 생성물을 추출 및 여과하는 단계; 및

상기 여과된 생성물을 건조하는 단계를 더 포함하고,

상기 여과하는 단계는 알코올 용매 및 물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 여과액을 통해 수행되는, 폴리에테르에터케톤 고분자 재료의 제조 방법.

청구항 12

제11 항에 있어서,

상기 건조된 생성물을 필름화하는 단계를 더 포함하고,

상기 필름화하는 단계는,

상기 건조된 생성물을 녹인 용액을 지지체에 배치하고 상기 용액의 용매를 증발시켜 폴리에테르에터케톤 필름을 만드는 단계; 및

상기 폴리에테르에터케톤 필름을 가압하는 단계를 포함하는, 폴리에테르에터케톤 고분자 재료의 제조 방법.

청구항 13

제12 항에 있어서,

상기 용매는 클로로포름 및 테트라하이드로푸란 중의 적어도 하나를 포함하며,

상기 건조된 생성물은 상기 용매에 6wt% 이상 녹은, 폴리에테르에터케톤 고분자 재료의 제조 방법.

청구항 14

제12 항에 있어서,

상기 폴리에테르에터케톤 필름은 가압시 180 내지 250 °C까지 가열되는, 폴리에테르에터케톤 고분자 재료의 제조 방법.

청구항 15

제14 항에 있어서,

상기 폴리에테르에터케톤 필름은 가압시 5 내지 10 °C/min 승온 속도로 가열되는, 폴리에테르에터케톤 고분자 재료의 제조 방법.

청구항 16

제14 항에 있어서,

상기 폴리에테르에터케톤 필름은 가열된 이후 상온까지 냉각되는, 폴리에테르에터케톤 고분자 재료의 제조 방법.

청구항 17

제5 항에 있어서,

상기 폴리에테르에터케톤 고분자는 28GHz의 주파수 영역대에서 측정 시 2.4 내지 2.85의 유전율 및 0.0059 내지 0.024의 유전손실을 가지고, 77 MPa 이하의 인장강도 및 8% 이상의 연신율을 가지며, 1% 이하의 흡습률 및 열중량분석 측정 시 450 °C 이상의 분해 온도를 갖는, 폴리에테르에터케톤 고분자 재료의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 폴리에테르에터케톤 고분자 재료 및 그의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 저유전율 및 고내열성을 가지는 폴리에테르에터케톤 고분자 재료 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 5G 통신은 실시간으로 대용량의 데이터를 초저지연으로 연결하는 기술로 디지털 헬스케어, 핀테크, 자율주행자동차, 스마트시티 등 다양한 분야로 응용될 수 있어 전세계적으로 많은 주목을 받고 있다.

[0004] 또한 최근 수요가 증가되고 있는 웨어러블 소자용 플렉서블 기관의 제작을 위한 FCCL에 대한 기술적 요구 역시 증가하고 있는 추세이며, 특히 5G에 해당하는 고주파대역에서 통신 신호를 고속으로 처리할 수 있도록 저유전율 및 저유전손실 특성을 지닌 5G FCCL용 고분자 소재에 대한 요구가 증가하고 있다.

[0005] 도 1은 FCCL의 구조를 설명하기 위한 도면이다.

[0006] 도 1을 참고하면 FCCL(Flexible Copper Clad Laminate, 연성동박적층판)은 구리박막, 고분자기판, 그리고 접착층으로 이루어져 있다. 무선통신 기기에서 전자기파 신호를 수신할 때 고분자기판 및 접착층에서 유전손실 거동을 보여 전자기파 신호의 손실 및 지연이 발생한다. 따라서 4G LTE의 약 30배에 달하는 주파수 대역을 사용하는 5G 무선통신 방식은 FCCL 기관의 유전율에 따라 매우 극심한 손실이 열의 형태로 나타나며, 이를 막기 위해서는 저유전율 및 고내열성의 소재 개발이 필수적이다.

[0007] 도 2는 폴리이미드(Polyimide) 및 폴리에테르에터케톤(PEEK, Poly(ether ether ketone))의 구조를 설명하기 위한 도면이다.

[0008] 도 2를 참고하면, 종래 산 이무수물(dianhydride), 디아민(diamine)의 중합으로 합성되는 polyimide(PI)계 고분자 필름이 높은 절연파괴 전압, 우수한 기계적 강도, 내화학성, 내열성, 그리고 높은 흡습성으로 인해 FCCL용 기관소재로 주로 사용되고 있지만 여전히 높은 유전상수로 인하여 5G FCCL용 기관소재로 응용되기에 한계를 가진다.

[0009] 방향족 에터(aromatic ether) 및 방향족 케톤(aromatic ketone)을 반복단위로 가지는 폴리에테르에터케톤의 경우 PI에 준하는 우수한 기계적 강도, 내화학성, 내열성 및 낮은 흡습성 등으로 FCCL 기관소재로의 활용가능성에 대한 검토도 진행되어왔지만, 여전히 높은 유전상수로 인하여 5G 소재로의 응용은 한계가 있다.

[0010] 따라서 저유전율, 고내열성, 저흡습성을 특성을 가지는 폴리에테르에터케톤 고분자 재료를 합성하는 기술 개발이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 해결하고자 하는 일 과제는 별크한 무극성 분자를 폴리에테르에터케톤 사슬에 도입하여 유전율이 큰 폭으로 감소하며 원래 폴리에테르에터케톤의 장점인 고강도, 고내열성, 저흡습성 특성은 유지하는 폴리에테르에터케톤 고분자 재료 및 그의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0013] 본 출원의 해결하고자 하는 과제가 상술한 과제로 제한되는 것은 아니며, 언급되지 아니한 과제들은 본 명세서 및 첨부된 도면으로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0015] 본 발명의 일 양상에 따르면, 방향족 다이올 및 방향족 디할로젠이 중합된 중합체 조성물을 함유하는 폴리에테르에터케톤 고분자 재료로서, 상기 방향족 다이올은 t-부틸히드로퀴논 및 비스페놀 AP로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 폴리에테르에터케톤 고분자 재료가 제공될 수 있다.
- [0016] 일 실시예에서, 상기 중합체 조성물은 자유 부피(free volume)를 갖도록 별크한 무극성 분자를 포함할 수 있다.
- [0017] 일 실시예에서, 상기 중합체 조성물은 28GHz의 주파수 영역대에서 측정 시 2.4 내지 2.85의 유전율 및 0.0059 내지 0.024의 유전손실을 가지고, 77 MPa 이하의 인장강도 및 8% 이상의 연신율을 가지며, 1% 이하의 흡습률 및 열중량분석 측정 시 450 °C 이상의 분해 온도를 가질 수 있다.
- [0018] 일 실시예에서, 상기 방향족 디할로젠은 4,4'-디플루오로벤조페논을 포함할 수 있다.
- [0019] 본 발명의 다른 일 양상에 따른 폴리에테르에터케톤 고분자 재료의 제조 방법은 방향족 다이올 및 방향족 디할로젠을 포함하는 혼합물을 유기용매에 넣어 반응 용액을 획득하는 단계; 및 상기 반응 용액에서 친핵성 방향족 치환 반응을 포함하는 중합 반응에 의해 중합된 폴리에테르에터케톤 고분자를 포함하는 반응 생성물을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 방향족 다이올은 t-부틸히드로퀴논 및 비스페놀 AP로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0020] 일 실시예에서, 상기 방향족 다이올은 비스페놀 AP와, 비스페놀 AP의 몰 수의 1/3 이상의 몰 수로 함유되는 t-부틸히드로퀴논을 포함할 수 있다.
- [0021] 일 실시예에서, 상기 반응 용액은 알칼리 탄산을 포함하고, 상기 알칼리 탄산의 몰수는 상기 방향족 다이올의 몰수의 1 내지 1.5배수일 수 있다.
- [0022] 일 실시예에서, 상기 반응 생성물을 형성하는 단계는 120 내지 200 °C 범위에서 수행될 수 있다.
- [0023] 일 실시예에서, 상기 반응 생성물을 형성하는 단계는 120 내지 140 °C에서 2 내지 4시간 수행되는 제1 열처리 단계와, 상기 제1 열처리 단계가 수행된 후, 160 내지 200 °C에서 4 내지 8시간 수행되는 제2 열처리 단계를 포함할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 실시예에 따른 폴리에테르에터케톤 고분자 재료의 제조 방법은 상기 반응 생성물을 추출 및 여과하는 단계; 및 상기 여과된 생성물을 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 여과하는 단계는 알코올 용매 및 물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 여과액을 통해 수행될 수 있다.
- [0025] 본 발명의 실시예에 따른 폴리에테르에터케톤 고분자 재료의 제조 방법은 상기 건조된 생성물을 필름화하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 필름화하는 단계는 상기 건조된 생성물을 녹인 용액을 지지체에 배치하고 상기 용액의 용매를 증발시켜 폴리에테르에터케톤 필름을 만드는 단계; 및 상기 폴리에테르에터케톤 필름을 가압하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0026] 일 실시예에서, 상기 용매는 클로로포름 및 테트라하이드로푸란 중의 적어도 하나를 포함하며, 상기 건조된 생성물은 상기 용매에 6wt% 이상 용해될 수 있다.
- [0027] 일 실시예에서, 상기 폴리에테르에터케톤 필름은 가압시 180 내지 250 °C까지 가열될 수 있다.

- [0028] 일 실시예에서, 상기 폴리에테르에터케톤 필름은 가압시 5 내지 10 °C/min 승온 속도로 가열될 수 있다.
- [0029] 일 실시예에서, 상기 폴리에테르에터케톤 필름은 가열된 이후 상온까지 냉각될 수 있다.
- [0030] 본 발명의 과제의 해결 수단이 상술한 해결 수단들로 제한되는 것은 아니며, 언급되지 아니한 해결 수단들은 본 명세서 및 첨부된 도면으로부터 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

발명의 효과

- [0031] 본 출원의 일 실시예에 의하면 폴리에테르에터케톤 고분자에 벌크한 무극성 분자를 폴리에테르에터케톤 사슬에 도입하여 유전율이 큰 폭으로 감소하며 원래 폴리에테르에터케톤의 장점인 고강도, 고내열성, 저흡습성 특성은 유지하여 5G 무선통신 전자기기 등 여러 전자부품에 적용시 안정적인 성능을 유지할 수 있다.
- [0032] 본 출원의 효과가 상술한 효과들로 제한되는 것은 아니며, 언급되지 아니한 효과들은 본 명세서 및 첨부된 도면으로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확히 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0034] 도 1은 FCCL의 구조를 설명하기 위한 도면이다.
- 도 2는 폴리이미드 및 폴리에테르에터케톤의 구조를 설명하기 위한 도면이다.
- 도 3은 기존 폴리에테르에터케톤 및 벌크한 무극성 분자가 도입된 폴리에테르에터케톤을 설명하기 위한 도면이다.
- 도 4 및 도 5는 폴리에테르에터케톤 고분자 재료의 제조방법을 설명하기 위한 도면이다.
- 도 6은 본 발명에 있어 t-부틸히드로퀴논 및 비스페놀 AP의 비율별 ¹H-NMR 측정 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 7은 본 발명에 있어 t-부틸히드로퀴논 및 비스페놀 AP의 비율별 28GHz 주파수 영역대의 유전율 및 유전손실을 나타낸 도면이다.
- 도 8은 본 발명에 있어 t-부틸히드로퀴논 및 비스페놀 AP의 비율별 DSC 측정 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 9는 본 발명에 있어 t-부틸히드로퀴논 및 비스페놀 AP의 비율별 TGA 측정 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 10은 본 발명에 있어 t-부틸히드로퀴논 및 비스페놀 AP의 비율별 인장 시험 측정 결과를 나타낸 도면이다.

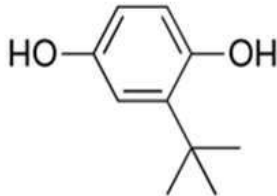
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 본 발명의 상술한 목적, 특징들 및 장점은 첨부된 도면과 관련된 다음의 상세한 설명을 통해 보다 분명해질 것이다. 다만, 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예들을 가질 수 있는 바, 이하에서는 특정 실시예들을 도면에 예시하고 이를 상세히 설명하고자 한다.
- [0037] 본 발명의 실시예에 따른 폴리에테르에터케톤 고분자 재료는 방향족 다이올 및 방향족 디할로젠이 중합된 중합체 조성물을 함유할 수 있다. 여기에서, 중합체 조성물은 자유 부피(free volume)를 갖도록 벌크한 무극성 분자를 포함할 수 있다.
- [0038] 도 3은 기존 폴리에테르에터케톤 및 벌크한 무극성 분자가 도입된 폴리에테르에터케톤을 설명하기 위한 도면이다.
- [0039] 고분자 재료의 유전율은 Debye equation에 따르면 반복 단위의 극성 및 쌍극자의 수밀도에 따라 증가한다고 알려져 있다. 폴리에테르에터케톤 소재의 경우 반복단위의 방향족 고리들 간의 pi-pi stacking에 의해 높은 결정질 구조를 가지며, 이에 비교적 높은 극성을 가지는 에터 및 케톤 작용기들이 고분자내에 높은 밀도로 정렬되어 있어 높은 유전율을 가진다.
- [0040] 반복 단위의 극성을 감소시키고, 폴리에테르에터케톤 소재 내에 free volume을 유발 및 쌍극자의 수밀도를 감소시키기 위해 폴리에테르에터케톤 고분자 사슬의 측쇄 부분에 상대적으로 크기가 큰 무극성 분자를 도입하여 저유전율을 폴리에테르에터케톤 소재를 합성하였다.

[0041] 일 실시예에서, 방향족 다이올은 t-부틸히드로퀴논(tert-butylhydroquinone, TBHQ) 및 비스페놀 AP(bisphenol AP; 4,4'-(1-Phenylethylidene)bisphenol)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

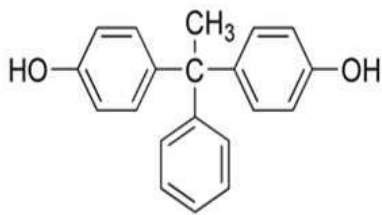
[0042] 폴리에테르에터케톤 고분자 재료는 하기의 (화학식 1) 또는 (화학식 2)에 의한 분자 구조를 갖는 벌크한 무극성 분자를 포함할 수 있다.

[0043] [화학식 1] (t-부틸히드로퀴논)



[0044]

[0045] [화학식 2] (비스페놀 AP)

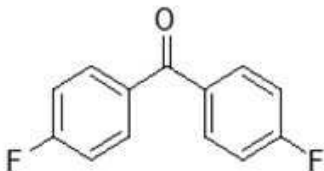


[0046]

[0047] 일 실시예에서, 방향족 디할로젠은 4,4'-디플루오로벤조페논을 포함할 수 있다.

[0048] 폴리에테르에터케톤 고분자 재료는 하기의 (화학식 3)에 의한 분자 구조를 갖는 분자를 포함할 수 있다.

[0049] [화학식 3]



[0050]

[0051] 방향족 다이올 및 방향족 디할로젠이 중합된 중합체 조성물 또는 상기 중합체 조성물을 포함하는 폴리에테르에터케톤 고분자 재료는 28GHz의 주파수 영역대에서 측정 시 2.4 내지 2.85의 유전율 및 0.0059 내지 0.024의 유전손실을 가질 수 있다.

[0052] 일반적인 PI 필름의 경우 약 3.4의 유전율을, 폴리에테르에터케톤 필름은 약 3.1의 유전율을 가지는 것으로 알려져 있어 다소 높은 유전율을 가져 5G용 FCCL로 활용되기에는 어려움이 있다. 5G 무선통신 FCCL에 사용되는 필름 기관의 경우 고주파 대역에서 3 미만의 유전율을 가지는 소재가 요구되며 일 실시예에 따른 폴리에테르에터케톤 고분자 재료는 28GHz의 주파수 영역대에서 측정 시 2.4 내지 2.85의 유전율 및 0.0059 내지 0.024의 유전손실을 가져 5G용 FCCL로 활용될 수 있다.

[0053] 방향족 다이올 및 방향족 디할로젠이 중합된 중합체 조성물 또는 상기 중합체 조성물을 포함하는 폴리에테르에터케톤 고분자 재료는 1% 이하의 흡습률을 가질 수 있다.

[0054] 물 분자의 유전율은 25℃에서 약 78.2로 흡습성이 있는 소재의 경우 소재 자체의 유전율은 낮더라도 물에 의해 높은 유전율을 가질 수 있다. 이에 1wt% 미만의 흡습율을 가진 소재의 개발이 요구되며 일 실시예에 따른 폴리에테르에터케톤 고분자 재료는 1% 이하의 흡습률을 가져 5G용 FCCL로 활용될 수 있다.

[0055] 방향족 다이올 및 방향족 디할로젠이 중합된 중합체 조성물 또는 상기 중합체 조성물을 포함하는 폴리에테르에터케톤 고분자 재료는 열중량분석 측정 시 450 ℃ 이상의 분해 온도를 가질 수 있다.

[0056] FCCL 소자 내 신호 수신 과정에서 유전손실에 의한 열의 방출이 동반되므로 소재의 고온에서의 안정성이 요구되

며 일 실시예에 따른 폴리에테르케톤 고분자 재료는 열중량분석 측정 시 450 °C 이상의 분해 온도를 가져 5G 용 FCCL로 활용될 수 있다.

- [0057] 방향족 다이올 및 방향족 디할로젠이 중합된 중합체 조성물 또는 상기 중합체 조성물을 포함하는 폴리에테르케톤 고분자 재료는 77 MPa 이하의 인장강도 및 8% 이상의 연신율을 가질 수 있다.
- [0058] 방향족 다이올 및 방향족 디할로젠이 중합된 중합체 조성물 또는 상기 중합체 조성물을 포함하는 폴리에테르케톤 고분자 재료는 160°C 이상의 유리전이 온도를 가질 수 있다.
- [0060] 한편, 상술한 구성으로 이루어지는 본 발명의 실시예에 따른 폴리에테르케톤 고분자 재료는 하기와 같은 제조 공정에 의해 제조될 수 있다.
- [0061] 도 4 및 도 5는 폴리에테르케톤 고분자 재료의 제조방법을 설명하기 위한 도면이다.
- [0062] 도 4 및 도 5를 참조하면 일 실시예에 따른 폴리에테르케톤 고분자 재료의 제조방법은 폴리에테르케톤 고분자를 제조하는 단계 및 제조된 폴리에테르케톤 고분자를 필름화하는 단계로 이루어질 수 있다.
- [0063] 일 실시예에 따른 폴리에테르케톤 고분자를 제조하는 단계는 방향족 다이올 및 방향족 디할로젠을 포함하는 혼합물을 유기용매에 넣어 반응 용액을 획득하는 단계, 반응 용액에서 친핵성 방향족 치환 반응을 포함하는 중합 반응에 의해 중합된 폴리에테르케톤 고분자를 포함하는 반응 생성물을 형성하는 단계, 반응 생성물을 추출 및 여과하는 단계 및 여과된 생성물을 건조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0064] 방향족 다이올 및 방향족 디할로젠을 포함하는 혼합물을 유기용매에 넣어 반응 용액을 획득할 수 있다. 여기서, 방향족 다이올과 방향족 디할로젠을 1:1로 반응시켜야 고분자량을 얻을 수 있으므로 같은 비율의 방향족 다이올과 방향족 디할로젠이 혼합될 수 있다.
- [0065] 제조할 폴리에테르케톤 고분자는 자유 부피를 갖도록 벌크한 무극성 분자를 포함할 수 있으며 이를 위해 방향족 다이올은 t-부틸히드로퀴논 및 비스페놀 AP로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0066] 바람직하게는, 제조 방법에 사용되는 t-부틸히드로퀴논의 몰수는 비스페놀 AP의 몰 수의 1/3 이상일 수 있다.
- [0067] 방향족 다이올 및 방향족 디할로젠을 포함하는 혼합물이 투입되는 유기용매는 술폴란 및 톨루엔으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0068] 폴리에테르케톤 고분자의 제조를 돕기 위해 반응 용액에 알칼리 탄산이 포함될 수 있다. 여기서, 알칼리 탄산의 몰수는 방향족 다이올 몰수보다 같거나 많을 수 있다. 알칼리 탄산이 첨가될 때의 반응은 $R(OH)_2 + CO_3^{2-} \rightarrow R(O^-)_2 + H_2CO_3$, $H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2$ 이므로 방향족 다이올과 동일 몰수 혹은 그 이상의 탄산염이 필요하다. 상세하게는, 알칼리 탄산의 몰수는 방향족 다이올의 몰수의 1 내지 1.5배수일 수 있다.
- [0069] 추가로, 반응 용액을 아르곤 기체로 탈기(degassing)할 수 있다.
- [0070] 반응 용액에서 친핵성 방향족 치환 반응을 포함하는 중합 반응에 의해 중합된 폴리에테르케톤 고분자를 포함하는 반응 생성물을 형성할 수 있다.
- [0071] 예를 들어, 반응 용액을 Dean-Stark 트랩, 콘덴서가 연결된 둥근 플라스크에 넣고 반응을 시킬 수 있다.
- [0072] 반응 생성물을 형성하는 단계는 120 내지 200 °C 범위에서 수행될 수 있다. 이러한 온도 범위에서 수행하는 이유는 물이 증발하여 제거될 수 있으며, 친핵성 방향족 치환 반응이 일어날 수 있기 때문이다.
- [0073] 상세하게는 반응 생성물을 형성하는 단계는 물이 증발하여 제거되도록 120 내지 140 °C에서 2 내지 4시간 수행될 수 있다. 이후, 반응 생성물을 형성하는 단계는 친핵성 방향족 치환 반응이 일어날 수 있도록 160 내지 200 °C에서 4 내지 8시간 수행될 수 있다.
- [0074] 반응 생성물을 형성하는 단계 이후 반응 생성물을 추출 및 여과할 수 있다. 또한, 추출 및 여과 이후 여과된 생성물을 건조할 수 있다.
- [0075] 예를 들어, 알코올 용매 및 물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 여과액을 통해 여과될 수 있다. 상세하게는 알코올 용매 또는 물, 또는 알코올류와 물 모두를 통해 2번 이상 반응 생성물을 재침전 및 필터링 후 진공

에서 건조시킬 수 있다.

[0076] 또한 건조된 생성물을 필름화할 수 있다.

[0077] 건조된 생성물의 필름화는 건조된 생성물을 녹인 용액을 지지체에 배치하고 용액의 용매를 증발시켜 폴리에테터케톤 필름을 만드는 단계 및 폴리에테터케톤 필름을 가압하는 단계를 포함할 수 있다.

[0078] 여기서, 용매는 클로로포름(Chloroform) 및 테트라하이드로푸란(Tetrahydrofuran) 중의 적어도 하나를 포함할 수 있으며, 건조된 생성물은 용매에 6wt% 이상으로 녹을 수 있다.

[0079] 건조된 생성물은 필름화를 위한 가압시 180 내지 250 °C까지 가열될 수 있다. 이는 필름 성형을 위해 유리전이 온도 Tg보다는 높은 온도를 가해야 하며 너무 높은 온도에서는 변형이 일어나기 때문이다. 여기서, 가압시 5 내지 10 °C/min 승온 속도로 가열될 수 있다. 이는 승온 속도가 너무 낮을 시 가열 시간이 길어 필름에 변형이 일어나며, 너무 높을 시 필름에서 기포가 발생할 우려가 있기 때문이다. 가열된 이후에는 상온까지 냉각될 수 있다.

[0080] 예를 들어, 클로로포름(또는 테트라하이드로푸란)에 약 6wt% 이상(예를 들어, 6~10wt%) 녹인 후 결정화 접시에 용액을 붓고 상온에서 건조할 수 있다. 이후 건조된 폴리에테터케톤 고분자 필름을 분리한 후에 1MPa 이상의 압력 하에서 5~10 °C/min의 승온 속도로 180~250 °C까지 가열할 수 있다. 해당 온도 범위의 온도를 약 10분 유지한 후 온도가 상온으로 하강할 때까지 자연 냉각하고 폴리에테터케톤 고분자 필름을 회수할 수 있다(압력은 회수 전까지 유지).

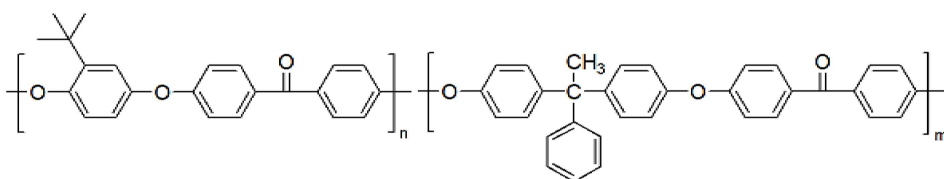
[0082] 이하에서는 본 발명에 따른 보다 구체적인 실시예 및 이를 통한 다양한 분석들을 수행하였으며, 이를 통해 본 발명에 따른 작용성 및 효용성 등을 설명함과 더불어 본 발명의 추가적인 이해를 돕기로 한다.

[0083] (실시예)

[0084] 1. 폴리에테터케톤 고분자 재료 제조

[0085] 0.02몰의 t-부틸히드로퀴논 및 비스페놀 AP의 일정 비율의 혼합물과 0.02몰의 4,4'-디플루오로벤조페논 그리고 0.035 몰의 K₂CO₃을 술포란 40 mL 및 톨루엔 20 mL에 혼합한 용액을 아르곤 기체로 탈기했다. 용액을 Dean-Stark 트랩, 콘덴서가 연결된 둥근 플라스크에 넣고 용액을 140 °C에서 4시간, 200 °C에서 8시간 반응한 후에 메탄올과 물에 각각 2번 재침전 후 건조시켰다. 합성된 폴리에테터케톤 고분자의 분자 구조는 하기의 화학식 4와 같다.

[0086] [화학식 4]



[0087]

[0088] 얻어진 PEEK 고분자를 클로로포름 10 mL에 0.75 g을 녹인 후 결정화 접시에 용액을 붓고 상온에서 건조했다. 건조된 고분자 필름을 분리한 후에 3MPa의 압력 하에서 5 °C/min의 승온 속도로 250 °C까지 가열했다. 계속 압력을 유지하며 250 °C에서 10분 유지 후에 온도가 상온으로 하강할 때까지 기다린 후에 필름을 회수했다.

[0090] 2. 분석 및 결과

[0091] t-부틸히드로퀴논의 비율T(x) 및 비스페놀 AP의 비율B(100-x)에 따라 샘플명을 T(x)B(100-x)로 두고 설명한다.

[0092] 도 6은 본 발명에 있어 t-부틸히드로퀴논 및 비스페놀 AP의 비율별 ¹H-NMR 측정 결과를 나타낸 도면이다.

[0093] 합성한 폴리에테터케톤 고분자는 ¹H-NMR(proton nuclear magnetic resonance) 측정을 통해 합성 여부를 확인할 수 있다. 약 7.18, 6.91 ppm 에서의 t-부틸히드로퀴논 피크와 7.11, 6.98 에서의 비스페놀 AP피크를 통해 각 샘플들의 폴리에테터케톤 고분자 합성 여부를 확인할 수 있다.

- [0094] 도 7은 본 발명에 있어 t-부틸히드로퀴논 및 비스페놀 AP의 비율별 28GHz 주파수 영역대의 유전율 및 유전손실을 나타낸 도면이다.
- [0095] 진동하는 전자기장에서 복소 유전상수(complex permittivity)는 $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$ 로 주어지며 실수부를 유전율(dielectric constant), 실수부와 허수부의 비를 유전손실로 정의하였다.
- [0096] 각 샘플별 유전 특성을 측정한 결과, bare PEEK 보다 현저히 낮은 유전율(2.844 내지 2.421)을 갖는 것을 확인할 수 있으며, 다소 높은 유전손실(0.00591 내지 0.0242)을 갖는 것을 확인할 수 있다.
- [0097] 이는 벌키 그룹에 의한 자유 부피가 발생하여 낮은 유전율을 나타내게 되고, 그 자유 부피에 의해 분자 운동성이 증가하여 높은 유전손실을 보이는 것으로 이해된다.
- [0098] 도 8은 본 발명에 있어 t-부틸히드로퀴논 및 비스페놀 AP의 비율별 DSC 측정 결과를 나타낸 도면이다. 도 9는 본 발명에 있어 t-부틸히드로퀴논 및 비스페놀 AP의 비율별 TGA 측정 결과를 나타낸 도면이다.
- [0099] 고분자 샘플들의 내열성을 확인하기 위해 DSC(differential scanning calorimetry) 및 TGA(thermogravimetric analysis)를 분석을 진행하였다.
- [0100] 도 8을 참고하면 폴리에테르에터케톤 샘플들의 경우 모두 bare PEEK (약 146 ℃)보다 높은 수치(160 내지 170 ℃)를 갖는 것을 확인할 수 있다. 이는 주사슬에 크기가 큰 작용기가 도입되어 사슬의 운동성을 방해하였기 때문으로 이해된다.
- [0101] 도 9를 참고하면 Thermogravimetric analysis, 열중량분석) 측정 결과 시편 T100B0이 가장 높은 분해 온도($T_{d,i}$: 초기 분해 온도, $T_{d,max}$: 최대 분해 속도일 때의 분해 온도)를 갖는 것을 확인할 수 있으며, T0B100이 가장 낮은 분해 온도를 갖는 것을 확인할 수 있다.
- [0102] 각 샘플들은 모두 450 ℃ 이상의 분해 온도를 가졌으며, 이는 5G용 FCCL 기판에 사용하기 적합한 수준으로 이해된다.
- [0103] 도 10은 본 발명에 있어 t-부틸히드로퀴논 및 비스페놀 AP의 비율별 인장 시험 측정 결과를 나타낸 도면이다.
- [0104] 각 샘플별로 인장 시험을 측정한 결과 66.80~76.38 MPa의 인장강도, 10.81~27.02 %의 연신율을 갖는 것을 확인할 수 있다. 현재 가장 널리 상용화된 일반 polyimide 필름이 약 78.3 MPa의 인장 강도, 7.4 %의 연신율인 것에 비교하면 매우 우수한 기계적 물성을 갖는 것을 확인할 수 있다.

표 1

샘플	$M_n (\times 10^3)$	$M_w (\times 10^3)$	유전율	유전손실 ($\times 10^{-3}$)	$T_g (^\circ\text{C})$	$T_{d,i} (^\circ\text{C})$	$T_{d,max} (^\circ\text{C})$	인장강도(MPa)	연신율(%)	흡습률(%)
T100B0	50.7	89.1	2.476	6.64	163.0	469.2	516.7	66.80	27.02	0.217
T75B25	44.3	83.7	2.643	10.02	169.7	477.8	498.9	69.46	13.26	0.120
T50B50	46.8	92.9	2.646	6.88	169.8	473.5	497.5	67.61	26.45	0.263
T25B75	10.5	71.7	2.421	5.91	167.7	477.0	499.6	62.14	10.81	0.497
T0B100	48.0	109.1	2.844	24.21	-	458.9	478.5	76.38	19.73	0.350

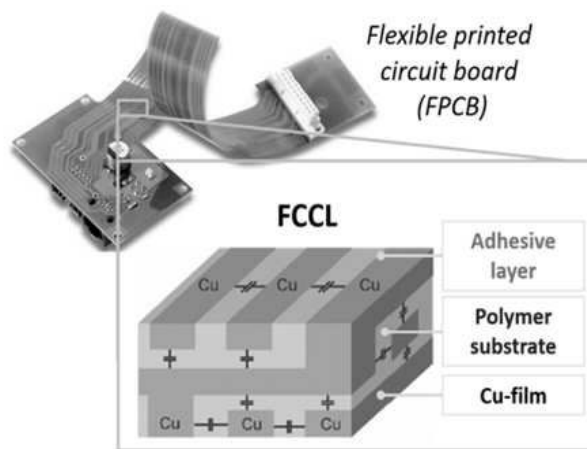
- [0106] 표 1은 t-부틸히드로퀴논 및 비스페놀 AP의 비율별 샘플들의 물성 결과를 나타내는 표이다.
- [0107] 물의 유전율은 약 78.4로 매우 높은데, 고분자가 물을 흡습하는 정도에 따라 그 고분자의 유전율은 급격히 증가하게 된다. 따라서 낮은 흡습률 또한 FCCL 고분자 기판으로서 필요한 조건이다.
- [0108] 표 1을 참고하면 준비된 폴리에테르에터케톤 필름을 물에 24 h 침적시킨 후, 겉의 물기를 닦아내고 다시 무게를 측정하여 무게 변화량과 초기 무게의 비를 구하여 흡습률을 측정하였으며, 모두 0.5% 이하의 우수한 흡습률을 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0109]

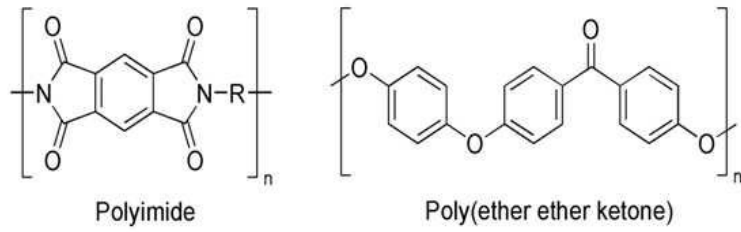
이상에서 설명한 실시예는 본 발명의 바람직한 실시예를 설명한 것에 불과하고 이러한 실시예에 극히 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술적 사상과 청구범위 내에서 이 기술분야의 당해업자에 의하여 다양한 수정과 변형 또는 단계의 치환 등이 이루어질 수 있다 할 것이며, 이는 본 발명의 기술적 권리범위 내에 속한다 할 것이다.

도면

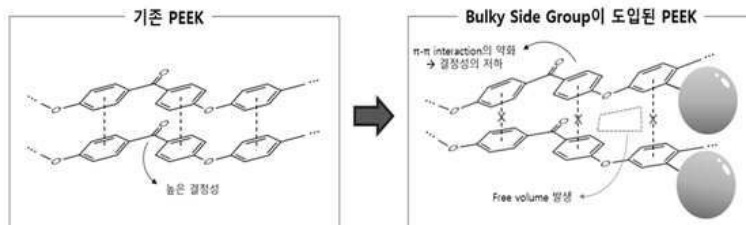
도면1



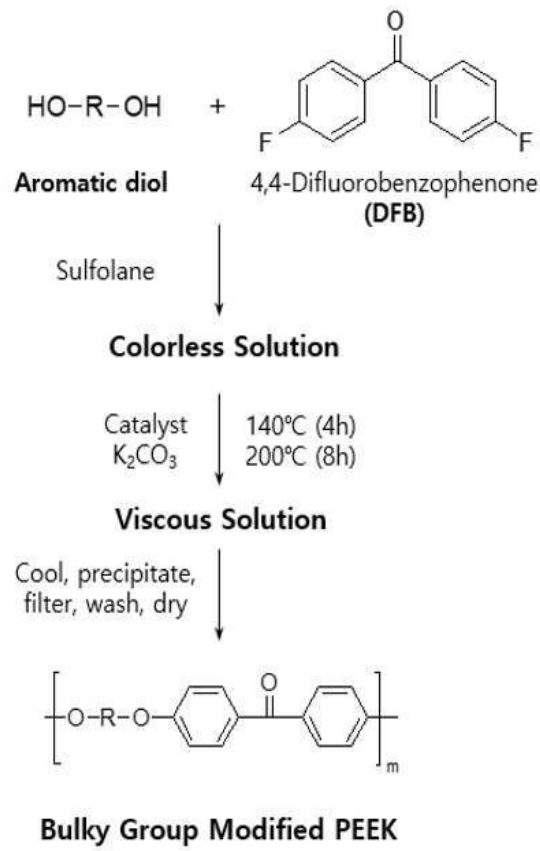
도면2



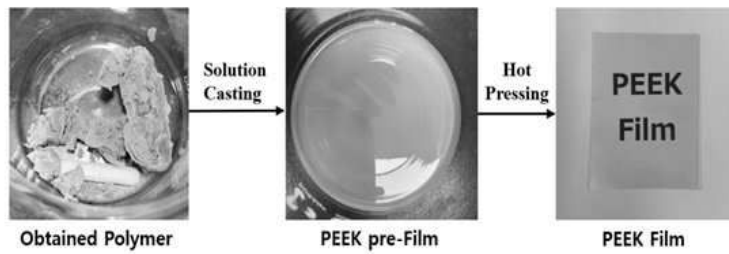
도면3



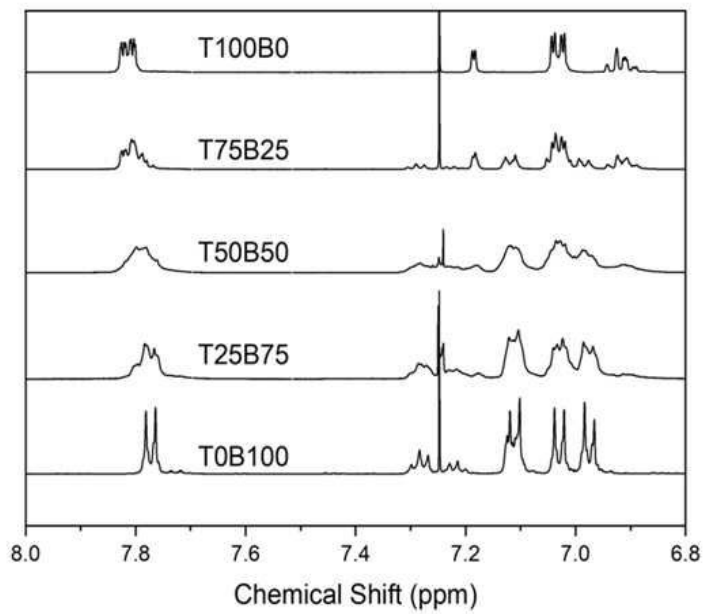
도면4



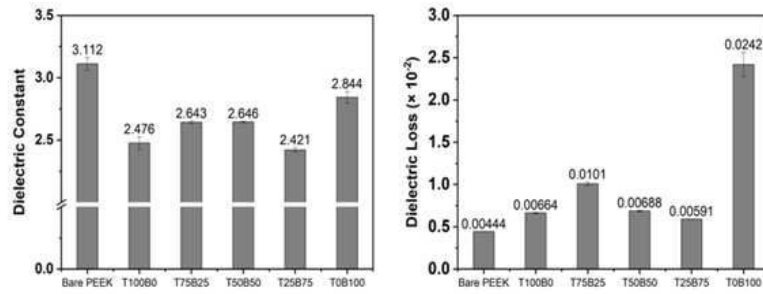
도면5



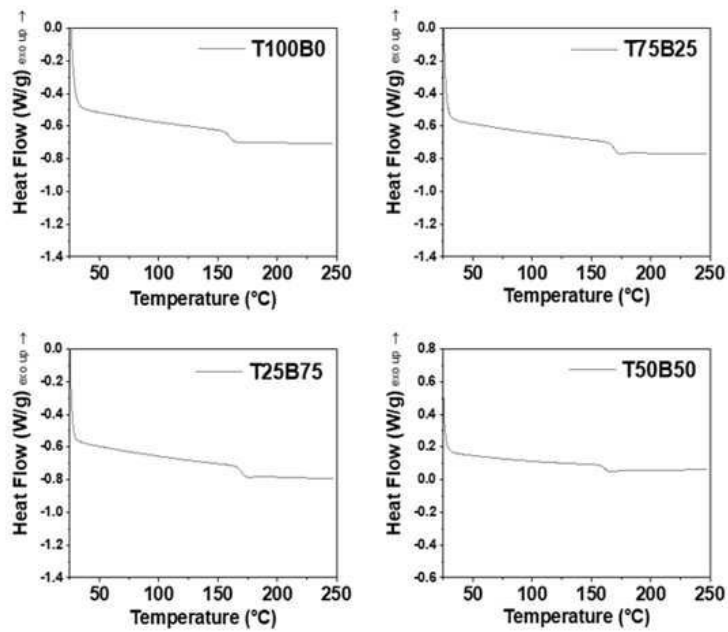
도면6



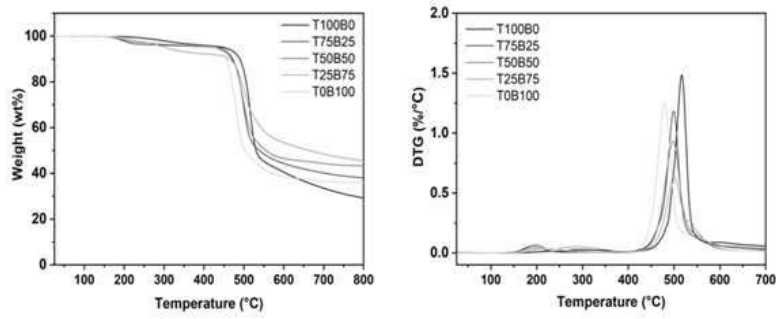
도면7



도면8



도면9



도면10

