



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2018년10월30일  
 (11) 등록번호 10-1912738  
 (24) 등록일자 2018년10월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C08G 73/10 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)  
 C08L 79/08 (2006.01)  
 (52) CPC특허분류  
 C08G 73/1039 (2013.01)  
 C08G 73/1014 (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2017-0063302  
 (22) 출원일자 2017년05월23일  
 심사청구일자 2017년05월23일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 W02013114685 A1\*  
 KR1020160132092 A\*  
 CN102504255 A  
 CN101062980 A  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**주식회사 대림코퍼레이션**  
 서울특별시 중구 세종대로 39, 11층 (남대문로4가, 대한상공회의소빌딩)  
 (72) 발명자  
**강진수**  
 세종특별자치시 보듬2로 43, 1508동 702호(도당동, 도람마을15단지)  
**김진모**  
 대전광역시 유성구 어은로 57, 126동 1503호(어은동, 한빛아파트)  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**한라특허법인(유한)**

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 유은결

(54) 발명의 명칭 **광 특성 및 위상 지연 특성이 우수한 고투명성을 갖는 폴리이미드 전구체 수지 조성물, 이를 이용한 폴리이미드 필름 제조방법, 및 이에 의해 제조된 폴리이미드 필름**

**(57) 요약**

본 발명은 낮은 열팽창 계수를 갖으며, 용액 캐스팅 시 백탁 현상이 발생하지 않으며, 우수한 고투명성을 갖으면서도 광 특성 및 위상 지연 특성이 우수한 폴리이미드 전구체 수지 조성물, 이를 이용한 폴리이미드 필름 제조방법, 및 이에 의해 제조된 폴리이미드 필름에 관한 것으로, 플렉서블 디스플레이 기관 소재, 반도체 소재에 유용하게 활용될 수 있다.

(52) CPC특허분류

*C08J 5/18* (2013.01)

*C08L 79/08* (2013.01)

*C08L 2201/10* (2013.01)

(72) 발명자

**안용호**

대전광역시 유성구 신성남로 106(신성동) 대림연구소

**김상현**

경기도 용인시 기흥구 동백8로 90, 2401동 1701호  
(동백동, 백현마을모아미래도1단지아파트)

---

**오경옥**

대전광역시 대덕구 오정로89번길 16-7(오정동)

명세서

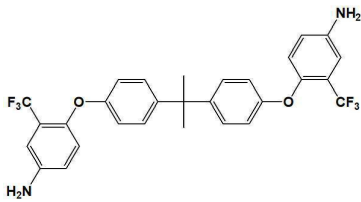
청구범위

청구항 1

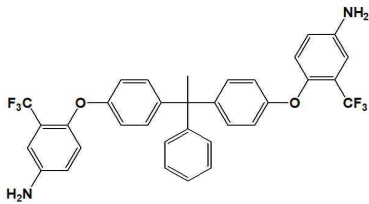
디아민 성분, 산 이무수물 화합물, 및 유기 용매를 포함하는 폴리이미드 전구체 수지 조성물에 있어서,

상기 디아민 성분은 하기 화학식 1로 표시되는 2,2-비스[4-(4-아미노-2-트리플루오로메틸페녹시)-페닐]프로판 (BATP), 하기 화학식 2로 표시되는 1,1-비스[4-(4-아미노-2-트리플루오로메틸페녹시)-페닐]-1-페닐-에탄 (BATPPE) 및 하기 화학식 4로 표시되는 4,4'-비스(4-아미노-2-트리플루오로메틸페녹시)비페닐 (BATPB)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 방향족 디아민을 포함하는 것을 특징으로 하는 광 특성 및 위상 지연 특성이 우수한 고투명성을 갖는 폴리이미드 전구체 수지 조성물.

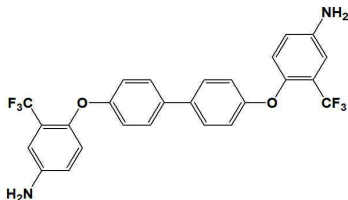
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 4]



청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 화학식 1, 2 및 4 로 표기되는 방향족 디아민 화합물은 디아민 성분 총 함량에 대해 5 ~ 30 몰%를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드 전구체 수지 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 디아민 성분은 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐(TFMB), 4,4'-옥시디아닐린(ODA), 4,4'-메틸렌디아닐린 (MDA), p-페닐렌디아민(pPDA), m-페닐렌디아민(mPDA), p-메틸렌디아닐린(pMDA), m-메틸렌디아닐린(mMDA), p-시클로헥산디아민 (pCHDA), p-자일리렌디아민 (pXDA), m-자일리렌디아민(mXDA), m-시클로헥산디아민(mCHDA), 4,4'-디아미노디페닐설폰(DDS), 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판 (BAFP), 및 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판 (BAPP)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드 전구체 수지 조성물.

**청구항 4**

제 1 항에 있어서, 상기 유기 용매는 감마-부티로락톤(GBL) 및 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)의 혼합물, 또는 감마-부티로락톤(GBL) 및 3-메톡시-N,N-디메틸 프로판아미드(DMPA)의 혼합물 또는 3-메톡시-N,N-디메틸 프로판아미드(DMPA) 단독물인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 전구체 수지 조성물.

**청구항 5**

제 1 항에 있어서, 상기 유기 용매는 감마-부티로락톤(GBL) 30 ~ 70 몰%에 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 또는 3-메톡시-N,N-디메틸 프로판아미드(DMPA) 70 ~ 30 몰%인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 전구체 수지 조성물.

**청구항 6**

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항의 조성물을 이용하여 제조된 폴리아믹산 용액을 열처리하여 필름으로 제조되는 것을 특징으로 하는 폴리이미드 수지 필름의 제조방법.

**청구항 7**

제 6 항에 있어서, 상기 폴리아믹산 용액은 고형분 함량 10 ~ 40wt% 조건 기준으로 유기 용매 함량 사용하며, 디아민 성분 95 ~ 100몰부 및 산 이무수물 화합물 100 ~ 105 몰부를 혼합하여 제조된 것을 특징으로 하는 폴리이미드 수지 필름의 제조방법.

**청구항 8**

제 6 항에 있어서, 상기 폴리아믹산 용액은 1,000 ~ 10,000 cP인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 수지 필름의 제조방법.

**청구항 9**

제 6 항의 방법으로 제조된 필름의 두께가 10 ~ 15  $\mu\text{m}$  기준으로 유리전이온도가 300 $^{\circ}\text{C}$  이상, 100 ~ 300 $^{\circ}\text{C}$  범위에서의 열팽창계수가 25 ppm/ $^{\circ}\text{C}$  이하, 550 nm의 파장에서의 투과율이 85 % 이상, 550nm 파장에서의 황색도 (Yellow Index, Y.I.)가 7 이하인 폴리이미드 수지 필름.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 낮은 열팽창 계수를 갖으며, 용액 캐스팅 시 백탁 현상이 발생하지 않으며, 우수한 고투명성을 갖으면서도 광 특성 및 위상 지연 특성이 우수한 폴리이미드 전구체 수지 조성물, 이를 이용한 폴리이미드 필름 제조방법, 및 이에 의해 제조된 폴리이미드 필름에 관한 것으로, 플렉서블 디스플레이 기판 소재, 반도체 소재에 유용하게 활용될 수 있다.

**배경 기술**

[0003] 차세대 디스플레이 장치로 주목 받고 있는 플렉서블 디스플레이의 기판 소재는 가볍고, 깨지지 않으며, 힘이 가늱하고, 용이한 가공성으로 형태의 제약이 없어야 한다. 현재 디스플레이 기판 소재로 사용되는 유리 기판보다 가벼울 뿐만 아니라 깨지지 않고, 제조가 용이하여, 박막형 필름의 제조가 가능한 고분자 재료가 플렉서블 디스플레이의 구현을 위한 가장 적합한 소재로 주목 받고 있다.

- [0004] 현재 플렉서블 디바이스는 일반적으로 유기 발광 다이오드(OLED) 디스플레이를 사용하고, 높은 공정 온도(300~500℃)의 TFT 공정이 사용되고 있다. 이러한 높은 공정 온도를 견디는 고분자 재료는 극히 제한적이다. 따라서 최근에는 투명 플렉서블 디스플레이용 플라스틱 기판 후보로서 내열성 및 치수 안정성이 우수한 폴리이미드(PI) 수지에 대한 관심이 증대되고 있다.
- [0005] 플렉서블 디스플레이 기판의 적용을 위해서는 우수한 내열성 및 치수 안정성뿐만 아니라, 디스플레이 시야각 확보를 위한 우수한 투과성, 낮은 굴절율, 위상 지연 특성이 필수적이다. 하지만 통상적인 폴리이미드의 색상은 갈색 또는 황색을 띄고 있으며, 이는 폴리이미드의 분자 내(intra molecular) 및 분자 간(inter molecular) 상호작용에 의한 전자 이동 복합체(Charge Transfer Complex, CTC)가 주된 원인이다. 이것은 폴리이미드 박막의 광 투과율을 저하시키고, 복굴절을 높여 좁은 시야각 문제를 발생시킨다. 관련 선행기술로서, 한국 공개특허 제 2015-0046463호는 무색 투명 하면서도 복굴절 및 위상차 특성을 개선 하기 위해 다양한 산이수물, 디아민 화합물을 사용하여 폴리아믹산(polyamic acid)용액을 제조하고, 이를 이용하여 폴리이미드 필름을 제조하는 방법을 제공하고 있다.
- [0006] 한편 유기 발광 다이오드(OLED) 디스플레이는 유리 기판에 수지를 도포하고 열경화하여 필름화 하고, 여러 단계의 공정을 거친 후 유리 기판에서 떼어내는 방법으로 디스플레이를 제조한다. 이러한 제작 과정 중에서 유리기판에 수지를 도포 했을 때, 상온에서의 수지 안정성이 중요하다. 수지의 안정성이 확보 되지 못하면, 수지의 뭉침, 수분에 의한 백탁 현상 등으로 경화 후 균일한 필름이 제막 되지 못하고 결국 제품 결함이 발생 할 수 있다.
- [0007] 따라서 디스플레이 재료로서의 적용을 위해 최적의 단량체 및 유기 용매의 조합을 통하여 상온에서 수지 안정성을 가지고, 색상 발현이 없으며, 복굴절율을 낮추어 위상 지연 특성이 우수한 무색 투명 폴리이미드의 수지의 개발이 필요하다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0009] (특허문헌 0001) 1: 한국 공개특허 제2015-0046463호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0010] 이에 본 발명자들은 상기 문제를 해결하기 위해 광 특성 및 위상 지연 특성이 우수한 고투명성을 갖는 폴리이미드 필름을 제조함에 있어 신규한 디아민 화합물을 포함하는 방향족 디아민 혼합물의 조성, 백탁 현상이 발생되지 않는 유기 용매의 조성을 발견하여, 종래의 폴리이미드 필름 보다 고투명성, 광 특성 및 위상 지연 특성이 우수한 폴리이미드 전구체 수지 조성물을 발견함으로써 본 발명을 완성하였다.
- [0011] 따라서 본 발명은 광 특성 및 위상 지연 특성이 우수한 고투명성을 갖는 플렉서블 디스플레이 기판 소재로서 사용할 수 있는 폴리이미드 전구체 수지 조성물을 제공하는데 그 목적이 있다.
- [0012] 또한 본 발명은 상기 조성물을 이용하여 폴리이미드 수지 필름의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.
- [0013] 또한 본 발명은 상기 제조방법으로 제조된 필름의 두께가 10 ~ 15 μm 기준으로 굴절율 0.01 이하, 면 방향의 위상차(Ro)가 1nm 이하, 두께 방향의 위상차(Rth)가 100nm 이하, 탁도(Haze) 1.0 이하, 투과율(Transmittance)이 85% 이상, 및 황색도(Yellow Index, Y.I.)가 7이하인 폴리이미드 수지 필름을 제공하는데 그 목적이 있다.

**과제의 해결 수단**

- [0015] 본 발명은 디아민 성분, 산 이무수물 화합물, 및 유기 용매를 포함하는 폴리이미드 전구체 수지 조성물에 있어서, 상기 디아민 성분은 하기 화학식 1로 표시되는 2,2-비스[4-(4-아미노-2-트리플루오로메틸페녹시)-페닐]프로판(BATP), 하기 화학식 2로 표시되는 1,1-비스[4-(4-아미노-2-트리플루오로메틸페녹시)-페닐]-1-페닐-에탄(BATPPE), 하기 화학식 3으로 표시되는 4,4'-비스(4-아미노-2-트리플루오로메틸페녹시)페닐 (BATPP), 및 하기 화학식 4로 표시되는 4,4'-비스(4-아미노-2-트리플루오로메틸페녹시)비페닐 (BATPB)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 방향족 디아민을 포함하는 것을 특징으로 하는 광 특성 및 위상 지연 특성이 우수한 고투명

성을 갖는 폴리이미드 전구체 수지 조성물을 제공한다.

[0016] 또한 본 발명은 상기 조성물을 이용하여 제조된 폴리아미산 용액을 열처리하여 필름으로 제조되는 것을 특징으로 하는 투명 폴리이미드 수지 필름의 제조방법을 제공한다.

[0017] 또한 본 발명은 상기 제조방법으로 제조된 필름의 두께가 10 ~ 15 μm 기준으로 유리전이온도가 300℃ 이상, 100 ~ 300℃ 범위에서의 열팽창계수가 25 ppm/℃ 이하, 550 nm의 파장에서의 투과율이 85 % 이상, 550nm 파장에서의 황색도(Yellow Index, Y.I.)가 7 이하인 투명 폴리이미드 수지 필름을 제공한다.

**발명의 효과**

[0019] 본 발명에 의한 시 종래의 폴리아미산 용액보다 용액 캐스팅 시 백탁 현상이 발생하지 않는 상온에서의 수지 안정성이 우수하며, 열 경화를 통해 필름 제조 시 투명하면서도 우수한 기계적 특성 및 광학 특성, 위상 지연 특성, 내열 특성을 제공함으로써, 플렉서블 디스플레이 기판 소재, 반도체 소재 등에 유용하게 활용될 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

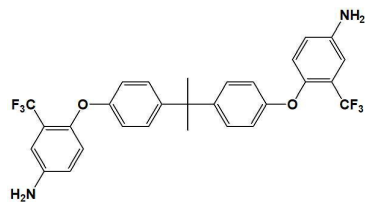
[0021] 본 발명의 폴리이미드 전구체 수지 조성물(이하 '폴리아미산 조성물'이라고 함)은 광 특성 및 위상 지연 특성이 향상을 위해 신규한 특정 아미 화합물을 포함하는 방향족 디아민 성분과, 백탁 현상이 발생되지 않는 유기 용매의 조성, 이들의 사용량을 최적화하여 광 특성 및 위상 지연 특성이 우수하고 고투명성을 갖는 폴리이미드 필름을 제공한다는 점에서 그 특징이 있다. 본 발명에 따른 폴리이미드 전구체 조성물, 다시 말해 '폴리아미산 조성물'은 폴리이미드 필름 제조에 사용되는 폴리아미산 용액을 제조하는데 사용되는 조성물을 의미한다.

[0022] 구체적으로, 본 발명에 따른 폴리아미산 조성물은 디아민 성분, 산 이무수물 화합물, 및 유기 용매를 포함하는 폴리이미드 전구체 수지 조성물에 있어서, 상기 디아민 성분은 2,2-비스[4-(4-아미노-2-트리플루오로메틸페녹시)-페닐]프로판(BATP), 1,1-비스[4-(4-아미노-2-트리플루오로메틸페녹시)-페닐]-1-페닐-에탄 (BATPPE), 하기 4,4'-비스(4-아미노-2-트리플루오로메틸페녹시)페닐 (BATPP), 및 4,4'-비스(4-아미노-2-트리플루오로메틸페녹시)비페닐 (BATPB)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 방향족 디아민을 포함함으로써 우수한 광투과도 및 위상 지연 특성을 갖습니다. 각 성분에 대해 구체적으로 설명하면 하기와 같다.

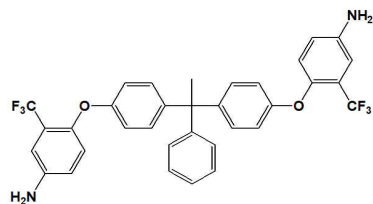
[0024] (A) 디아민 성분

[0025] 본 발명에서의 디아민 성분은 하기 화학식 1로 표시되는 2,2-비스[4-(4-아미노-2-트리플루오로메틸페녹시)-페닐]프로판(BATP), 하기 화학식 2로 표시되는 1,1-비스[4-(4-아미노-2-트리플루오로메틸페녹시)-페닐]-1-페닐-에탄 (BATPPE), 하기 화학식 3으로 표시되는 4,4'-비스(4-아미노-2-트리플루오로메틸페녹시)페닐 (BATPP), 및 하기 화학식 4로 표시되는 4,4'-비스(4-아미노-2-트리플루오로메틸페녹시)비페닐 (BATPB)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 방향족 디아민을 포함합니다.

[0026] [화학식 1]

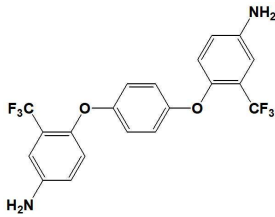


[0027] [화학식 2]



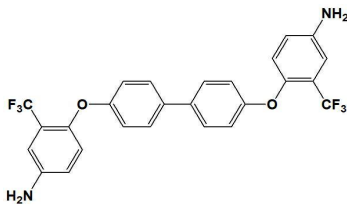
[0029]

[0030] [화학식 3]



[0031]

[0032] [화학식 4]



[0033]

[0034] 이때 상기 화학식 1 내지 4 로 표기되는 방향족 디아민 화합물은 디아민 성분 총 함량에 대해 5 ~ 30 몰%을 포함하는 것이 바람직하다. 화학식 1 내지 4 로 표기되는 방향족 디아민 화합물이 5 몰% 미만인 경우 복굴절, 위상차 특성의 향상에 한계가 있고, 30 몰% 초과인 경우 열적 특성 저하에 따른 한계가 있기에 상기 범위 내에서 포함하는 것이 바람직하다.

[0035] 상기 디아민 성분은 TFMB와 같은 불소화 방향족 디아민 단량체 뿐만 아니라, 비불소화 방향족 디아민 단량체도 포함할 수 있다. 구체적으로, 방향족 디아민 성분은 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐(TFMB), 4,4'-옥시디아닐린(ODA), 4,4'-메틸렌디아닐린 (MDA), p-페닐렌디아민(pPDA), m-페닐렌디아민(mPDA), p-메틸렌디아닐린(pMDA), m-메틸렌디아닐린(mMDA), p-시클로hex산디아민 (pCHDA), p-자일리렌디아민 (pXDA), m-자일리렌디아민 (mXDA), m-시클로hex산디아민(mCHDA), 4,4'-디아미노디페닐설폰(DDS), 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판 (BAFP), 및 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판 (BAPP)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0037] (B) 산 이무수물 화합물

[0038] 본 발명의 방향족 산 이무수물 화합물은 불소화 방향족 산 이무수물, 비불소화 방향족 산 이무수물 화합물, 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0039] 불소화 방향족 산 이무수물과 비불소화 방향족 산 이무수물 화합물을 혼합하여 사용할 경우, 폴리이미드 필름의 광학적 특성 및 내열 특성이 동시에 향상될 수 있다. 상기 불소화 방향족 산 이무수물의 불소 치환기로 인해서 광학적 특성이 우수한 폴리이미드 필름이 제조될 수 있고, 방향족 산 이무수물의 강직한 분자 구조로 인해서 내열 특성이 우수한 폴리이미드 필름을 제조할 수 있다.

[0040] 구체적으로, 불소화 방향족 산 이무수물은 불소 치환기가 도입된 방향족 산 이무수물로, 예를 들어, 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 무수물(4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride, 6FDA), 및 4,4'-(4,4'-헥사플루오로이소프로필리덴디페녹시)비스-(프탈산 무수물) (4,4'-(4,4'-Hexafluoroisopropylidenediphenoxy)bis-(phthalic anhydride, 6-FDPDA)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.

[0041] 다음으로, 비불소화 방향족 산 이무수물은 불소 치환기가 도입되지 않은 방향족 산 이무수물로, 피로멜리트산 이무수물 (pyromellitic dianhydride, PMDA), 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물 (3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic acid dianhydride, BPDA), 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물 (3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride, BTDA), 4,4'옥시다이프탈산 무수물 (4,4'-oxydiphthalic anhydride, ODPDA), 2,2-비스[4-(3,4-디카르복시페녹시)페닐]프로판 무수물 (2,2-Bis[4-(3,4-dicarboxyphenoxy)phenyl]propane dianhydride, BPADA), 3,3',4,4'-디페닐 술폰 테트라 카르복실산 무수물 (3,3',4,4'-Diphenyl sulfone tetracarboxylic dianhydride, DSDA), 및 에틸렌 글리콜 비스(4-트리멜리테이트 무수물) (ethylene glycol bis(4-trimellitate anhydride), TMEG)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.



- [0042] 바람직하게는, 본 발명은 디아민 성분으로 상기 화학식 1 ~ 4로 표기되는 화합물을 포함할 경우, 산 이수물 성분으로 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 무수물 (6FDA), 4,4'-(4,4'-헥사플루오로이소프로필리덴 디페녹시)비스-(프탈산 무수물)(6-FDPDA), 사이클로부탄테트라카르복실산 이수물(CBDA), 3,3',4',4'-비페닐테트라카르복실산 이수물 (s-BPDA), 바이시클로[2.2.2]옥트-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복실산 이수물(BTDA), 4-(2,5-디옥소테트라하이드로푸란-3-일)-1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-1,2-디카르복실산 이수물(TDA), 피로멜리틱산 이수물 (PMDA), 벤조페논 테트라카르복실산 이수물(BTDA), 및 옥시디프탈릭 이수물 (ODPA)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [0044] (C) 유기 용매
- [0045] 본 발명에서의 유기 용매는 m-크레졸, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), N,N-디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸설폭사이드(DMSO), 디에틸아세테이트(DEA), 3-메톡시-N,N-디메틸 프로판아미드(DMPA)등과 같은 극성용매, 테트라하이드로퓨란(THF), 클로로포름등과 같은 저 비점 용매 또는 감마-부티로락톤과 GBL) 같은 저 흡수성 용매를 사용할 수 있다.
- [0046] 구체적으로, 본 발명에서 사용하는 유기 용매는 백탁 현상 개선에 중요한 역할을 하는데, 상온에서 용액 캐스팅 시 백탁 현상을 개선하기 위해, 감마-부티로락톤(GBL) 및 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)의 혼합물, 또는 감마-부티로락톤(GBL) 및 3-메톡시-N,N-디메틸 프로판아미드(DMPA)의 혼합물 또는 3-메톡시-N,N-디메틸 프로판아미드(DMPA) 단독물인 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0047] 이때 유기 용매의 사용량은 감마-부티로락톤(GBL) 30 ~ 70 몰%에 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 또는 3-메톡시-N,N-디메틸 프로판아미드(DMPA) 70 ~ 30 몰%를 사용하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 감마-부티로락톤(GBL) 50 ~ 70 몰%에 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 또는 3-메톡시-N,N-디메틸 프로판아미드(DMPA) 30 ~ 50 몰%이다. 또는 감마-부티로락톤(GBL) 단독물 100 몰%를 사용할 수 있다.
- [0049] (D) 반응 촉매
- [0050] 본 발명은 상기 성분 이외 반응 촉매를 더 포함할 수 있다. 본 발명의 반응 촉매는 반응성에 따라 트리메틸아민 (Trimethylamine), 자일렌(Xylene), 피리딘(Pyridine) 및 퀴놀린(Quinoline)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 추가적으로 더 포함할 수 있으며, 반드시 이에 제한되지는 않는다. 또한, 폴리아믹산 조성물은 본 발명의 목적과 효과를 현저히 손상시키지 않는 범위 내에서, 필요에 따라 가소제, 산화방지제, 난연화제, 분산제, 점도 조절제, 레벨링제 등의 첨가제를 소량 포함할 수 있다.
- [0052] 아울러, 본 발명에 따른 폴리아믹산 조성물인 디아민 성분, 산 이무수물 화합물, 유기 용매, 및 반응 촉매를 이용하여 중합하여 얻은 폴리아믹산 용액은 폴리아믹산 용액의 전체 중량에 대해 고형분 10 ~ 40 중량%, 바람직하게는 10 ~ 25 중량% 포함한다. 고형분이 10 중량% 미만인 경우 필름 제조시 필름의 두께를 높이는데 한계가 있으며, 고형분이 40 중량% 초과인 경우 폴리아믹산 수지 점도를 조절하는데 한계가 있기에 상기 범위 내에서 형성한다.
- [0053] 구체적으로, 상기 폴리아믹산 용액은 고형분 함량 10 ~ 40wt% 조건 기준으로 유기 용매 함량 사용하며, 디아민 성분 95 ~ 100몰부 및 산 이무수물 화합물 100 ~ 105 몰부를 혼합하여 10 ~ 70°C 온도 조건에서 12 ~ 48 시간 동안 수행하는 것이 바람직하다. 이때 반응 온도는 사용 단량체에 따라 유동적일 수 있다.
- [0054] 여기서 산 이무수물 화합물은 방향족 디아민 성분에 대비 -5 ~ 5몰%를 과량으로 첨가하여 목표점도에 도달하도록 하는 것이 바람직한데, 이는 적절한 점도 조절 및 저장 안정성 확보의 이유에서이다.
- [0055] 이러한 반응을 통해 생성된 폴리아믹산 용액은 점도가 1,000 ~ 10,000 cP 범위 내인 것이 바람직하다. 점도가 1,000 cP 미만인 경우 적정 수준의 필름 두께를 얻는데 문제가 있으며, 10,000 cP 초과인 경우 균일한 코팅 및 효과적인 용매 제거에 문제가 있기에 상기 범위 내인 것이 좋다.
- [0057] 아울러, 본 발명에서 투명 폴리이미드 필름 및 이의 제조방법은 다음과 같다. 본 발명은 앞서 설명한 폴리아믹산 조성물로 제조한 폴리아믹산 용액을 열이미드화하여 제조된 투명 폴리이미드 필름을 제공한다. 본 발명에 따른 폴리아믹산 용액은 점도성을 갖는 것으로, 필름 제조시 유리기관에 적절한 방법으로 코팅 후 열처리하여 제조된다. 상기 코팅 방법은 알려진 통상적인 방법을 제한 없이 사용할 수 있으며, 예로 스핀 코팅(Spincoating), 딥코팅(Dip coating), 용매 캐스팅(Solvent casting), 슬롯다이 코팅(Slot die coating), 스프레이 코팅(Spray coating) 등이 있는데, 이에 한정되지 않는다.
- [0058] 본 발명의 폴리아믹산 조성물은 고온 대류 오븐에서 열처리하여 폴리이미드 필름으로 제조될 수 있다. 이때 열



처리 조건은 질소 분위기 하에서 진행되며, 100 ~ 450℃ 조건에서 30 ~ 120 분 동안 수행된다. 보다 바람직하게는 100℃/30min, 220℃/30min, 350℃/30min의 온도 및 시간 조건 하에서 필름을 획득하는 것이 바람직하다. 이는 적절한 용매의 제거와 특성을 극대화 할 수 있는 이미드화의 이유에서 이다.

[0059] 본 발명의 투명 폴리이미드 필름은 상기 폴리아믹산 조성물을 이용하여 제조되기 때문에, 높은 투명성을 나타내면서 동시에 낮은 열팽창계수를 가진다.

[0060] 본 발명의 폴리이미드 필름은 필름의 두께가 10 ~ 15 μm 기준으로, 굴절율 0.01 이하, 면 방향의 위상차(Ro)가 1.0nm 이하, 두께 방향의 위상차 (Rth)가 100nm 이하, 탁도(Haze) 1.0 이하, 투과율(Transmittance)이 85% 이상, 바람직하게는 88% 이상, 황색도(Yellow Index, Y.I.)가 7 이하, 바람직하게는 5이하로 낮다.

[0061] 본 발명의 폴리이미드 필름은 다양한 분야에 사용될 수 있으며, 특히 고투명성 및 위상지연 특성이 요구되는 OLED용 디스플레이, 액정 소자용 디스플레이, TFT 기관, 플렉서블 인쇄회로기판, 플렉서블(Flexible) OLED 면조명 기관, 전자 종이용 기관 소재와 같은 플렉서블(Flexible) 디스플레이용 기관 및 보호막으로 제공될 수 있다.

[0063] 이하, 본 발명을 실시예를 통하여 더욱 상세히 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0065] **비교예 1**

[0066] 하기 표 1에 나타난 조성물로서, 디아민계 단량체인 TFMB 32.329g(0.101mole)를 유기용매인 DMPA 444.08g에 녹여 질소분위기, 상온에서 30분 ~ 1시간 동안 용해시켰다. 이후 이무수물계 단량체인 6FDA 45.333g(0.102mole)을 첨가한 후 24시간 동안 교반하여 폴리아믹산 용액을 제조하였다(반응온도: 30℃, 이때 고형분은 반응 용매의 전체 중량에 대해 15 중량%가 되도록 유지되도록 한다.) 점도측정 장비(Brookfield DV2T, SC4-27)로 측정된 결과, 점도가 4,500 cP였다.

[0068] **실시예 1**

[0069] 하기 표 1에 나타난 조성물로서, 디아민계 단량체인 TFMB 30.257g(0.094mole), BATPP 2.743g(0.005mole)를 유기용매인 DMPA 440.08g 에 녹여 질소분위기, 상온에서 30분 ~ 1시간 동안 용해시켰다. 이후 이무수물계 단량체인 6FDA 44.661g(0.100mole)을 첨가한 후 24시간 동안 교반하여 폴리아믹산 용액을 제조하였다(반응온도: 30℃, 이때 고형분은 반응 용매의 전체 중량에 대해 15 중량%가 되도록 유지되도록 한다.) 점도측정 장비(Brookfield DV2T, SC4-27)로 측정된 결과, 점도가 4,800 cP 였다.

[0071] **실시예 2**

[0072] 하기 표 2에 나타난 조성물로서, 디아민계 단량체인 TFMB 28.215g(0.088mole), BATPP 5.400g(0.010mole)를 유기용매인 DMPA 440.08g에 녹여 질소분위기, 상온에서 30분 ~ 1시간 동안 용해시켰다. 이후 이무수물계 단량체인 6FDA 44.047g(0.099mole)을 첨가한 후 24시간 동안 교반하여 폴리아믹산 용액을 제조하였다(반응온도: 30℃, 이때 고형분은 반응 용매의 전체 중량에 대해 15 중량%가 되도록 유지되도록 한다.) 점도측정 장비(Brookfield DV2T, SC4-27)로 측정된 결과, 점도가 4,500 cP였다.

[0074] **실시예 3**

[0075] 하기 표 2에 나타난 조성물로서, 디아민계 단량체인 TFMB 20.713g(0.065mole), BATPP 15.292g(0.028mol)를 유기용매인 DMAP 440.08g에 녹여 질소분위기, 상온에서 30분 ~ 1시간 동안 용해시켰다. 이후 이무수물계 단량체인 6FDA 41.657g(0.094mole)을 첨가한 후 24시간 동안 교반하여 폴리아믹산 용액을 제조하였다(반응온도: 30℃, 이때 고형분은 반응 용매의 전체 중량에 대해 15 중량%가 되도록 유지되도록 한다.) 점도측정 장비(Brookfield DV2T, SC4-27)로 측정된 결과, 점도가 4,600 cP였다

[0077] **실시예 4**

[0078] 하기 표 2에 나타난 조성물로서, 디아민계 단량체인 TFMB 30.136g(0.094mole), BATPPE 3.043g(0.005mol)를 유기용매 DMPA 440.08g에 녹여 질소분위기, 상온에서 30분 ~ 1시간 동안 용해시켰다. 이후 이무수물계 단량체인 6FDA 44.483g(0.100mole)을 첨가하여 24시간 교반한 후 폴리아믹산 용액을 제조하였다(반응온도: 30℃, 이때 고형분은 반응 용매의 전체 중량에 대해 15 중량%가 되도록 유지되도록 한다.) 점도측정 장비(Brookfield DV2T, SC4-27)로 측정된 결과, 점도가 4,700 cP였다

[0080] **실시예 5**

[0081] 하기 표 2에 나타난 조성물로서, 디아민계 단량체인 TFMB 28.009g(0.087mole), BATPPE 5.970g(0.010mol)를 유기용매 DMPA 440.08g에 녹여 질소분위기, 상온에서 30분 ~ 1시간 동안 용해시켰다. 이후 이무수물계 단량체인 6FDA 44.483g(0.100mole)을 첨가하여 24시간 교반한 후 폴리아믹산 용액을 제조하였다(반응온도: 30℃, 이때 고형분은 반응 용매의 전체 중량에 대해 15 중량%가 되도록 유지되도록 한다.) 점도측정 장비(Brookfield DV2T, SC4-27)로 측정한 결과, 점도가 4,600 cP였다

[0083] **실시예 6**

[0084] 하기 표 2에 나타난 조성물로서, 디아민계 단량체인 TFMB 20.270g(0.063mole), BATPPE 16.665g(0.027mol)를 유기용매 DMPA 440.08g에 녹여 질소분위기, 상온에서 30분 ~ 1시간 동안 용해시켰다. 이후 이무수물계 단량체인 6FDA 40.727g(0.092mole)을 첨가하여 24시간 교반한 후 폴리아믹산 용액을 제조하였다(반응온도: 30℃, 이때 고형분은 반응 용매의 전체 중량에 대해 15 중량%가 되도록 유지되도록 한다.) 점도측정 장비(Brookfield DV2T, SC4-27)로 측정한 결과, 점도가 4,600 cP였다

[0086] **실시예 7**

[0087] 하기 표 2에 나타난 조성물로서, 디아민계 단량체인 TFMB 30.446g(0.095mole), BATPP 2.165g(0.005mol)를 유기용매 DMPA 440.08g에 녹여 질소분위기, 상온에서 30분 ~ 1시간 동안 용해시켰다. 이후 이무수물계 단량체인 6FDA 45.051g(0.101mole)을 첨가하여 24시간 교반한 후 폴리아믹산 용액을 제조하였다(반응온도: 30℃, 이때 고형분은 반응 용매의 전체 중량에 대해 15 중량%가 되도록 유지되도록 한다.) 점도측정 장비(Brookfield DV2T, SC4-27)로 측정한 결과, 점도가 4,800 cP였다

[0089] **실시예 8**

[0090] 하기 표 2에 나타난 조성물로서, 디아민계 단량체인 TFMB 21.626g(0.068mole), BATPP 12.520g(0.029mol)를 유기용매 DMPA 440.08g에 녹여 질소분위기, 상온에서 30분 ~ 1시간 동안 용해시켰다. 이후 이무수물계 단량체인 6FDA 43.515g(0.098mole)을 첨가하여 24시간 교반한 후 폴리아믹산 용액을 제조하였다(반응온도: 30℃, 이때 고형분은 반응 용매의 전체 중량에 대해 15 중량%가 되도록 유지되도록 한다.) 점도측정 장비(Brookfield DV2T, SC4-27)로 측정한 결과, 점도가 4,300 cP였다

[0092] **실시예 9**

[0093] 하기 표 2에 나타난 조성물로서, 디아민계 단량체인 TFMB 30.330g(0.095mole), BATPB 2.539g(0.005mol)를 유기용매 DMPA 440.08g에 녹여 질소분위기, 상온에서 30분 ~ 1시간 동안 용해시켰다. 이후 이무수물계 단량체인 6FDA 44.792g(0.101mole)을 첨가하여 24시간 교반한 후 폴리아믹산 용액을 제조하였다(반응온도: 30℃, 이때 고형분은 반응 용매의 전체 중량에 대해 15 중량%가 되도록 유지되도록 한다.) 점도측정 장비(Brookfield DV2T, SC4-27)로 측정한 결과, 점도가 4,700 cP였다

[0095] **실시예 10**

[0096] 하기 표 2에 나타난 조성물로서, 디아민계 단량체인 TFMB 21.069g(0.066mole), BATPB 14.364g(0.028mol)를 유기용매 DMPA 440.08g에 녹여 질소분위기, 상온에서 30분 ~ 1시간 동안 용해시켰다. 이후 이무수물계 단량체인 6FDA 42.228g(0.095mole)을 첨가하여 24시간 교반한 후 폴리아믹산 용액을 제조하였다(반응온도: 30℃, 이때 고형분은 반응 용매의 전체 중량에 대해 15 중량%가 되도록 유지되도록 한다.) 점도측정 장비(Brookfield DV2T, SC4-27)로 측정한 결과, 점도가 4,800 cP였다

[0098] **실험예: 물성 측정**

[0099] (1) 상온 백탁 현상 평가

[0100] 실시예 1 ~ 10 및 비교예 1에서 준비한 폴리아믹산 용액을 유리판 위에 떨어뜨려 스핀 코터를 이용하여 일정 두께(고형분 15% 기준, 용액의 두께 100 μm일 때 열처리 후 15 μm)를 올려, 온도 25℃, 습도 >90%의 분위기에서 30분간 방치한 후 백탁 현상을 관찰 하였다. 백탁 현상 발생 수준을 0 ~ 5 까지 수치화 하여 평가 하였다(0: 발생 안함, 5:심한 발생).

[0101] (2) 필름 제조 및 물성 평가

[0102] 폴리아믹산 용액을 유리판 위에 스핀 코터를 이용하여 코팅한 후, 고온 대류 오븐에서 열처리를 하였다. 열처리 조건은 질소 분위기에서 진행하며, 100℃/30min, 220℃/30min, 350℃/30min 의 온도 및 시간 조건에서 최종 필

를 얻었다. 이렇게 얻은 필름은 하기와 같은 방법으로 물성을 측정하여 하기 표 2에 그 결과를 나타내었다.

[0103] (a) 투과도(Transmittance)

[0104] UV-Vis NIR Spectrophotometer (Shimadzu社, UV-1800)를 이용하여 532nm에서 투과도를 측정하였다.

[0105] (b) 복굴절(birefringence) 및 위상차(Retardation)

[0106] 굴절을 측정기(Metricon社, Prism Coupler 2010M)를 이용하여 532nm에서 TE(Transeverse Elictric)모드, TM(Transverse Magnetic)모드로 측정하였고, (TE 값)-(TM 값)의 값을 복굴절 값으로 계산하였고, 위상차 측정장비(Otsuka社, RETs-100)를 이용하여 532nm의 면 방향의 위상차(R<sub>o</sub>), 두께 방향의 위상차(R<sub>th</sub>)를 측정하였다.

[0107] (c) 황색도 (Yellowness Index, YI)

[0108] 색차계(LabScan XE)를 이용하여 측정하였다.

[0109] (d) 탁도 (haze)

[0110] Haze meter(TOYOSEIKI社, HAZE-GARD)를 이용하여 측정하였다.

표 1

구성물			실시예										비교예	
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
구성물	산이수물	6FDA	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		디아민	TFMB	95	90	70	95	90	70	95	70	95	70	100
		BATP	5	10	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		BATPPE	-	-	-	5	10	30	-	-	-	-	-	-
		BATPP	-	-	-	-	-	-	5	30	-	-	-	-
		BATPB	-	-	-	-	-	-	-	-	5	30	-	-
유기 용매 (단위:물%)			DMPA=100											
물성 측정		목표 값	실시예										비교예	
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	
물성 측정	점도 (cP, 23℃)	1000 ~700 0	4800	4500	4600	4700	4600	4600	4800	4300	4700	4800	4500	
	백탁 발생 수준 (상온, RH >90%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	두께 (μm)	10	11	10	12	11	10	10	11	11	10	11	11	
	투과율 (%, @532nm)	>88	90	91	91	88	88	89	90	88	89	89	91	
	Haze	<1.0	0.31	0.38	0.33	0.29	0.42	0.35	0.71	0.66	0.53	0.55	0.33	
	YI	<10	5	4	4	6	6	5	4	6	7	9	4	
	복굴절 (@532nm)	<0.0 1	0.009 3	0.006 9	0.003 3	0.009 3	0.007 5	0.007 2	0.009 3	0.008 8	0.008 1	0.006 3	0.0101	
	위상차 (nm)	R <sub>o</sub>	<1.0	0.55	0.61	0.43	0.68	0.51	0.84	0.63	0.70	0.51	0.55	0.76
R <sub>th</sub>		<100	45	32	20	73	58	48	95	71	88	51	90	
*6FDA: 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산무수물(4,4'-(Hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride) *PMDA: 피로멜리트산 이무수물(pyromellitic dianhydride) *TFMB: 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-벤지딘(2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine) *BATP: 2,2-비스[4-(4-아미노-2-트리플루오로메틸페녹시)-페닐]프로판(2,2-Bis[4-(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy)-phenyl]propane) *BATPPE : 1,1-비스[4-(4-아미노-2-트리플루오로메틸페녹시)-페닐]-1-페닐-에탄(1,1-Bis-[4-(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy)-phenyl]-1-phenyl-ethane) *BATPP : 4,4'-비스(4-아미노-2-트리플루오로메틸페녹시)페닐(4,4'-Bis(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy)phenyl) *BATPB : 4,4'-비스(4-아미노-2-트리플루오로메틸페녹시)비페닐(4,4'-Bis(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy)biphenyl) *DMPA: 3-메톡시-N,N-디메틸 프로판아미드(3-methoxy-N,N-dimethyl propanamide)														

- [0112] 상기 표 1에서 나타낸 바와 같이, 비교예 1과 대비하여 실시예 1 ~ 10의 경우 신규 디아민 단량체인 BATPP, BATPPE, B ATP, BATPB가 소정량 포함되는 경우 높은 투과도를 나타면서 위상 지연 특성이 우수함을 확인할 수 있다. 아울러, 폴리이미드 필름에서 요구되는 투과율, 탁도, 황색도 등을 만족하며, 백탁 현상도 발생하지 않았음을 알 수 있다.
- [0113] 이로써 본 발명에 의해 제조된 폴리아믹산 전구체 수지 용액은 필름의 두께가 10 ~ 15  $\mu\text{m}$  기준으로, 532nm의 파장에서의 투과율이 88 % 이상, 황색도(Yellow Index, Y.I.)가 6 이하 복굴절이 0.01이하, 면방향의 위상차( $R_t$ )가 100이하인 투명 폴리이미드 필름으로 제공될 수 있다.
- [0114] 따라서 본 발명에 따라 제조된 폴리이미드 필름은 우수한 광투과도 및 위상 지연 특성을 만족하여 OLED용 디스플레이, 액정 소자용 디스플레이, TFT 기판, 플렉서블 인쇄회로기판, 플렉서블(Flexible) OLED 면조명 기판, 전자 종이용 기판 소재와 같은 플렉서블(Flexible) 디스플레이용 기판 및 보호막에 널리 적용될 수 있다.