



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0100794
 (43) 공개일자 2017년09월05일

- | | |
|---|---|
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
<i>C08G 73/10</i> (2006.01) <i>C07D 307/89</i> (2006.01)
<i>C08J 5/18</i> (2006.01) <i>G02B 5/20</i> (2006.01)
<i>G02F 1/1335</i> (2006.01) <i>G02F 1/1337</i> (2006.01) | (71) 출원인
코오롱인더스트리 주식회사
경기도 과천시 코오롱로 11(별양동, 코오롱타워) |
| (52) CPC특허분류
<i>C08G 73/1039</i> (2013.01)
<i>C07D 307/89</i> (2013.01) | (72) 발명자
김재일
경기도 용인시 기흥구 마북로154번길 30 (마북동) |
| (21) 출원번호 10-2016-0023085
(22) 출원일자 2016년02월26일
심사청구일자 없음 | (74) 대리인
특허법인 해담 |

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **폴리아믹산, 폴리이미드 수지, 폴리이미드 필름 및 이를 포함하는 영상표시 소자**

(57) 요약

본 발명은 폴리아믹산, 폴리이미드 수지, 폴리이미드 필름 및 이를 포함하는 영상표시 소자에 관한 것으로, 무색 투명하면서 내열성과 기계적 특성이 우수하여 영상 표시소자 소재로 유용한 장점을 가진다.

(52) CPC특허분류

C08G 73/1067 (2013.01)

C08J 5/18 (2013.01)

G02B 5/20 (2013.01)

G02F 1/133514 (2013.01)

G02F 1/133723 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10037872

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 PLASTIC 소재 및 필름 개발

연구과제명 WPM 사업

기여율 1/1

주관기관 코오롱중앙기술원

연구기간 2015.04.01 ~ 2016.03.31

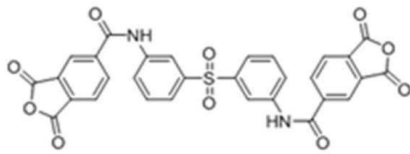
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 디안하이드라이드 및 트리플루오로메틸벤지딘(TFDB)를 포함하는 디아민을 포함하여 공중합된 폴리아믹산.

<화학식 1>



청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 디안하이드라이드 총 함량에 대하여 50 내지 100몰%의 함량으로 포함되고, 상기 트리플루오로메틸벤지딘은 디아민 총 함량에 대하여 50 내지 100몰%로 포함되는 것을 특징으로 하는 폴리아믹산.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 디안하이드라이드 총 함량에 대하여 50 내지 70몰%의 함량으로 포함되고, 상기 트리플루오로메틸벤지딘은 디아민 총 함량에 대하여 50 내지 70몰%로 포함되는 것을 특징으로 하는 폴리아믹산.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 디안하이드라이드는 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 디안하이드라이드 (6FDA), 사이클로부탄테트라카르복실릭 디안하이드라이드 (CBDA), 비페닐테트라카르복실릭 디안하이드라이드 (BPDA), 바이시클로[2.2.2]옥트-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복실릭 디안하이드라이드(BTA), 4-(2,5-디옥소테트라하이드로푸란-3-일)-1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-1,2-디카르복실릭디안하이드라이드(TDA), 피로멜리틱산 디안하이드라이드(1,2,4,5-벤젠 테트라카르복실릭 디안하이드라이드 (PMDA), 벤조페논 테트라카르복실릭 디안하이드라이드 (BTDA), 비스카르복시페닐 디메틸 실란 디안하이드라이드(SiDA), 옥시디프탈릭 디안하이드라이드 (ODPA), 비스 디카르복시페녹시 디페닐 설페이드 디안하이드라이드 (BDSDA), 술폰닐 디프탈릭안하이드라이드 (SO₂DPA), 이소프로필리텐이페녹시 비스 프탈릭안하이드라이드 (6HDBA), 방향족 디카르보닐 화합물로는 테레프탈로일 클로라이드(p-Terephthaloyl chloride, TPC), 테레프탈릭 엑시드(Terephthalic acid), 이소프탈로일 디클로라이드(Iso-phthaloyl dichloride), 4,4'-벤조일 디클로라이드(4,4'-benzoyl chloride) 및 이들로부터 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 폴리아믹산.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 디아민은 옥시디아닐린 (ODA), p-페닐렌디아민 (pPDA), m-페닐렌디아민 (mPDA), p-메틸렌디아민 (pMDA), m-메틸렌디아민 (mMDA), 사이클로헥산디아민 (13CHD, 14CHD), 비스 아미노페녹시 벤젠 (133APB, 134APB, 144APB), 비스 아미노페닐 헥사플루오로 프로판 (33-6F, 44-6F), 비스 아미노페닐술폰 (4DDS, 3DDS), 비스 아미노 페녹시 페닐 헥사플루오로프로판 (4BDAF), 비스 아미노 페녹시 페닐프로판 (6HMDA), 비스 아미노페녹시 디페닐 술폰 (DBSDA), 2,2-Bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)-hexafluoropropane(6FAP) 및 이들로부터 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 폴리아믹산.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 폴리아믹산으로 제조된 폴리이미드 수지.

청구항 7

제6항의 폴리이미드 수지로 제조된 폴리이미드 필름.

청구항 8

제7항의 폴리이미드 필름을 포함하는 영상 표시소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리아믹산, 폴리이미드 수지, 폴리이미드 필름 및 이를 포함하는 표시 기관 모듈에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 무색 투명하며, 신율이 높은 폴리아믹산 용액 및 이의 용액으로부터 얻어지는 폴리이미드 수지, 이의 폴리이미드 필름 및 이를 포함하는 영상표시소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 광통신분야 또한 액정배향막, 컬러 필터등의 표시장치 분야에서는 유리 기판을 경량이고 플렉서블성이 우수한 플라스틱으로 대체 하여 구부리거나 접을 수 있는 디스플레이를 개발하고자 노력하고 있다.

[0003] 폴리이미드는 그 우수한 내열성과 기계적 특성, 내약품성, 전기적 특성 등에 있어서 우수한 특성을 가지고 있어서 폴리이미드를 재료로 한 필름은 성형재료, 복합재료, 전기 전자부품 및 표시장치 등의 분야에 있어서 폭넓게 이용되고 있다. 그러나 유리를 대체하여 디스플레이 재료로 사용하기 위해서는 투명성과 내열성 열팽창계수가 더 요구 되고 있다.

[0004] 일반적으로 폴리이미드(PI) 필름은 폴리이미드 수지를 필름화한 것으로, 폴리이미드 수지는 방향족 디안하이드라이드와 방향족 디아민 또는 방향족 디이소시아네이트를 용액 중합하여 폴리아믹산 유도체를 제조한 후, 고온에서 폐환 탈수시켜 이미드화하여 제조되는 고내열 수지를 일컫는다.

[0005] 그러나 폴리이미드 수지는 높은 방향족 고리 밀도로 인하여 갈색 및 황색으로 착색되어 있어 가시광선 영역에서의 투과도가 낮고 노란색 계열의 색을 나타내어 광투과율을 낮게 하며 큰 복굴절률을 가지게 하여 광학부재로 사용하기에는 곤란한 점이 있다.

[0006] 이러한 점을 해결하기 위하여 단량체 및 용매를 정제하여 중합하는 방법이 시도 되었으나, 투과율의 개선점은 크지 않았다.

[0007] 또한, 미국특허 제5053480호에는 방향족 디안하이드라이드 대신 지방족 고리계 디안하이드라이드 성분을 사용하는 방법이 기재되어 있는데, 정제방법에 비해서는 용액상이나 필름화하였을 경우 투명도 및 색상의 개선이 있었으나, 역시 투과도의 개선에 한계가 있어 높은 투과도는 만족하지 못하였으며, 또한 열 및 기계적 특성의 저하를 가져오는 결과를 나타내었다.

[0008] 또한 일본 특허 2013-147599호에서는 지방족 테트라카르복실산 성분과 둘이상의 아마이드 결합과 하나 이상의 지방족 고리를 가지는 방향족 디아민 성분으로 이루어진 폴리이미드 전구체로 투명성과 고내열성을 가지지만, 기계적 물성이 저하되는 결과를 보였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 필름이나 막 형성 후, 무색 투명 하면서, 기계적 특성 우수하여 영상 표시소자 소재로 유용한 폴리아

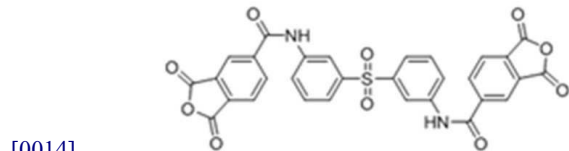
믹산 수지, 이로부터 제조된 폴리이미드 필름을 제공하는데 있다.

[0010] 본 발명은 또한, 상기 폴리이미드 필름을 포함하는 영상 표시소자를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 바람직한 일 구현예는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 디안하이드라이드 및 트리플루오로메틸벤지딘(TFDB)를 포함하는 디아민을 포함하여 공중합된 폴리아믹산을 제공하는 것이다.

[0013] <화학식 1>



[0016] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 디안하이드라이드 총 함량에 대하여 50 내지 100몰%의 함량으로 포함되고, 상기 트리플루오로메틸벤지딘은 디아민 총 함량에 대하여 50 내지 100몰%로 포함되는 것을 특징으로 하는 폴리아믹산을 제공하는 것이다.

[0017] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 디안하이드라이드 총 함량에 대하여 50 내지 70몰%의 함량으로 포함되고, 상기 트리플루오로메틸벤지딘은 디아민 총 함량에 대하여 50 내지 70몰%로 포함되는 것을 특징으로 하는 폴리아믹산을 제공하는 것이다.

[0018] 상기 디안하이드라이드는 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 디안하이드라이드 (6FDA), 사이클로부탄테트라카르복실릭 디안하이드라이드 (CBDA), 비페닐테트라카르복실릭 디안하이드라이드 (BPDA), 바이시클로[2.2.2]옥트-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복실릭 디안하이드라이드(BTA), 4-(2,5-디옥소테트라하이드로푸란-3-일)-1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-1,2-디카르복실릭디안하이드라이드(TDA), 피로멜리틱산 디안하이드라이드 (1,2,4,5-벤젠 테트라카르복실릭 디안하이드라이드 (PMDA), 벤조페논 테트라카르복실릭 디안하이드라이드 (BTDA), 비스카르복시페닐 디메틸 실란 디안하이드라이드(SiDA), 옥시디프탈릭 디안하이드라이드 (ODPA), 비스 디카르복시페녹시 디페닐 설페이드 디안하이드라이드 (BDSDA), 술폰닐 디프탈릭안하이드라이드 (SO₂DPA), 이소프로필렌이페녹시 비스 프탈릭안하이드라이드 (6HDBA), 방향족 디카르보닐 화합물로는 테레프탈로일 클로라이드(p-Terephthaloyl chloride, TPC), 테레프탈릭 엑시드(Terephthalic acid), 이소프탈로일 디클로라이드 (Iso-phthaloyl dichloride), 4,4'-벤조일 디클로라이드(4,4'-benzoyl chloride) 및 이들로부터 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 폴리아믹산을 제공하는 것이다.

[0019] 상기 디아민은 옥시디아닐린 (ODA), p-페닐렌디아민 (pPDA), m-페닐렌디아민 (mPDA), p-메틸렌디아민 (pMDA), m-메틸렌디아민 (mMDA), 사이클로헥산디아민 (13CHD, 14CHD), 비스 아미노페녹시 벤젠 (133APB, 134APB, 144APB), 비스 아미노페닐 헥사플루오로 프로판 (33-6F, 44-6F), 비스 아미노페닐술폰 (4DDS, 3DDS), 비스 아미노 페녹시 페닐 헥사플루오로프로판 (4BDAF), 비스 아미노 페녹시 페닐프로판 (6HMDA), 비스 아미노페녹시 디페닐 술폰 (DBSDA), 2,2-Bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)-hexafluoropropane(6FAP) 및 이들로부터 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 폴리아믹산을 제공하는 것이다.

[0020] 본 발명의 바람직한 다른 일 구현예는 상기 구현예에 따른 폴리아믹산으로 제조된 폴리이미드 수지를 제공하는 것이다.

[0021] 본 발명의 바람직한 다른 일 구현예는 상기 구현예에 따른 폴리이미드 수지로 제조된 폴리이미드 필름을 제공하는 것이다.

[0022] 본 발명의 바람직한 다른 일 구현예는 상기 구현예에 따른 폴리이미드 필름을 포함하는 영상 표시소자를 제공하는 것이다.

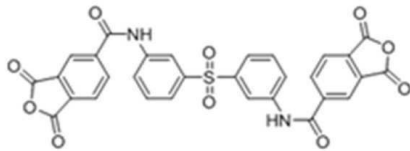
발명의 효과

[0023] 본 발명에 따르면, 무색 투명하면서 내열성 및 기계적 특성이 우수하여 플렉서블 디스플레이의 기판 또는 보호층으로 유용한 폴리아미산, 이로부터 제조된 폴리이미드 필름을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 발명의 일 양태에 따르면 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 디안하이드라이드 및 트리플루오로메틸벤지딘(TFDB)를 포함하는 디아민을 포함하여 공중합된 폴리아미산을 제공할 수 있다.

[0026] <화학식 1>



[0027]

[0029] 본 발명에서는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하여 -SO₂-의 덩치가 큰(bulky) 작용기를 가지고 있고, 아마이드(amide)기가 굽은 형태로 메타(meta)의 위치에 있기 때문에 투과도 및 색상의 장점 및 신율의 가질 수 있다.

[0031] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 디안하이드라이드 총 함량에 대하여 50 내지 100몰%의 함량으로 포함되고, 바람직하게는 50 내지 70몰%의 함량으로 포함되는 것이 좋다. 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 상기 함량으로 포함하는 경우 무색 투명하여 신율이 향상되는 장점을 가진다.

[0032] 상기 트리플루오로메틸벤지딘(TFDB)은 디아민 총 함량에 대하여 50 내지 100몰%로 포함되고, 바람직하게는 50 내지 70몰%의 함량으로 포함되는 것이 좋다. 상기 트리플루오로메틸벤지딘이 상기 함량으로 포함하는 경우 -CF₃-의 작용기의 영향으로 무색 투명한 장점을 가진다.

[0033] 본 발명에서는 디안하이드라이드성분으로서 상기 화학식 1로 표시되는 아마이드기를 함유한 화합물 및 디아민 성분으로서 트리플루오로메틸벤지딘(TFDB)를 포함하여 디안하이드라이드는 구조내 덩치가 큰(bulky) 작용기 및 굽은 구조를 가지고 있고, 디아민의 (TFDB)의 경우 -CF₃-의 작용기를 가지고 있어 고분자의 분자간 고리밀도를 줄일 수 있기 때문에 무색 투명한 장점을 가질 수 있고, 고분자 분자내에서는 아마이드(amide)기가 포함되어 있어 신율의 강점도 가질 수 있다.

[0035] 본 발명에서는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 이외에 다른 디안하이드라이드를 포함할 수 있는데, 이러한 디안하이드라이드로는 예를 들면, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 디안하이드라이드 (6FDA), 사이클로부탄테트라카르복실릭 디안하이드라이드 (CBDA), 비페닐테트라카르복실릭 디안하이드라이드 (BPDA), 바이시클로[2.2.2]옥트-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복실릭 디안하이드라이드(BTA), 4-(2,5-디옥소테트라하이드로푸란-3-일)-1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-1,2-디카르복실릭디안하이드라이드(TDA), 피로멜리틱산 디안하이드라이드(1,2,4,5-벤젠 테트라카르복실릭 디안하이드라이드 (PMDA), 벤조페논 테트라카르복실릭 디안하이드라이드 (BTDA), 비스카르복시페닐 디메틸 실란 디안하이드라이드(SiDA), 옥시디프탈릭 디안하이드라이드 (ODPA), 비스디카르복시페녹시 디페닐 설파이드 디안하이드라이드 (BDSDA), 술폰일 디프탈릭안하이드라이드 (SO₂DPA), 이소프로필리덴이페녹시 비스 프탈릭안하이드라이드 (6HDBA), 방향족 디카르보닐 화합물로는 테레프탈로일 클로라이드(p-Terephthaloyl chloride, TPC), 테레프탈릭 엑시드(Terephthalic acid), 이소프탈로일 디클로라이드 (Iso-phthaloyl dichloride), 4,4'-벤조일 디클로라이드(4,4'-benzoyl chloride) 및 이들로부터 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 들 수 있다.

[0036] 본 발명에서는 상기 트리플루오로메틸벤지딘 이외에 다른 디아민을 포함할 수 있는데, 이러한 디아민으로는 예를 들면, 옥시디아닐린 (ODA), p-페닐렌디아민 (pPDA), m-페닐렌디아민 (mPDA), p-메틸렌디아민 (pMDA), m-메틸렌디아민 (mMDA), 사이클로헥산디아민 (13CHD, 14CHD), 비스 아미노페녹시 벤젠 (133APB, 134APB, 144APB),

비스 아미노페닐 헥사플루오로 프로판 (33-6F, 44-6F), 비스 아미노페닐술포 (4DDS, 3DDS), 비스 아미노 페녹시 페닐 헥사플루오로프로판 (4BDAF), 비스 아미노 페녹시 페닐프로판 (6HMDA), 비스 아미노페녹시 디페닐 술포 (DBSDA), 2,2-Bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)-hexafluoropropane(6FAP) 및 이들로부터 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상인 것을 들 수 있다.

- [0037] 상기 특정한 모노머 반복단위 조합에 의해 구성되는 본 발명의 폴리아믹산에는 앞서 언급한 것처럼 특정 디안하이드라이드계 모노머인 화학식 1로 표시되는 화합물과 디아민계 모노머인 트리플루오로메틸벤지딘의 중합물이 반드시 포함되는 2성분계 혹은 그 이상의 모노머가 사용될 수 있으며 각 중합물은 유기용매 중에서 해당 단량체 원료들을 용액 중합하여 얻을 수 있고, 이들 원료들을 용액 형태로 혼합하여 반응시킴으로써 폴리아믹산 용액을 제조한다.
- [0038] 상기 디안하이드라이드와 디아민의 중합반응을 위한 용매(중합용 용매)로는 폴리아믹산을 용해하는 용매이면 특별히 한정되지 않는다. 공지된 반응용매로서 m-크레졸, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸설폭사이드(DMSO), 아세톤, 디에틸아세테이트 중에서 선택된 하나 이상의 극성용매를 사용한다. 이외에도 테트라하이드로퓨란(THF), 클로로포름과 같은 저비점 용액 또는 γ-부티로락톤과 같은 저흡수성 용매를 사용할 수 있다.
- [0039] 전술된 디안하이드라이드와 디아민을 1:1 당량비로 하여, 반응온도 -10 ~ 100℃, 반응시간 2 ~ 48시간 동안, 질소 또는 아르곤 분위기에서 중합하여 폴리아믹산을 제조할 수 있다.
- [0040] 상기 용매의 함량에 대하여 특별히 한정되지는 않으나, 적절한 폴리아믹산 용액의 분자량과 점도를 얻기 위하여 중합용 용매(제1 용매)의 함량은 전체 폴리아믹산 용액 중 50 ~ 95중량%가 바람직하고, 더욱 좋게는 70 ~ 90중량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0041] 본 발명의 바람직한 다른 일 구현예는 상기 구현예에 따른 폴리아믹산으로 제조된 폴리이미드 수지를 제공하는 것이다.
- [0042] 상술한 바와 같이 제조된 폴리아믹산 용액을 이미드화하여 제조된 폴리이미드 수지는 열안정성을 고려하여 유리전이온도(Tg)가 200 ~ 350℃인 것이 바람직하다.
- [0043] 또한, 본 발명의 바람직한 다른 일 구현예는 상기 구현예에 따른 폴리이미드 수지로 제조된 폴리이미드 필름을 제공하는 것이다.
- [0044] 상기 폴리이미드 필름 제조방법에 있어서, 중합된 폴리아믹산을 지지체에 캐스팅하여 이미드화하는 단계에서, 적용되는 이미드화법으로는 열이미드화법, 화학이미드화법, 또는 열이미드화법과 화학이미드화법을 병용하여 적용할 수 있다.
- [0045] 상기 열이미드화법은 폴리아믹산 용액을 지지체상에 캐스팅하여 40 ~ 350℃의 온도범위에서 서서히 승온시키면서 1 ~ 8시간 가열하여 폴리이미드 필름을 얻는 방법이다.
- [0046] 상기 화학이미드화법은 폴리아믹산 용액에 아세트산무수물 등의 산무수물로 대표되는 탈수제와 이소퀴놀린, β-피콜린, 피리딘 등의 3급 아민류 등으로 대표되는 이미드화 촉매를 투입하는 방법이다. 이러한, 화학이미드화법에 열이미드화법 또는 열이미드화법을 병용하는 경우, 폴리아믹산 용액의 가열 조건은 폴리아믹산 용액의 종류, 제조되는 폴리이미드 필름의 두께 등에 의하여 변동될 수 있다.
- [0047] 상기 열이미드화법과 화학이미드화법을 병용하는 경우의 폴리이미드 필름 제조예를 보다 구체적으로 설명하면, 폴리아믹산 용액에 탈수제 및 이미드화 촉매를 투입하여 지지체상에 캐스팅한 후 80 ~ 200℃, 바람직하게는 100 ~ 180℃에서 가열하여 탈수제 및 이미드화 촉매를 활성화함으로써 부분적으로 경화 및 건조한 후, 200 ~ 350℃에서 5 ~ 400초간 가열함으로써 폴리이미드 필름을 얻을 수 있다.
- [0048] 이상에서 설명한 바와 같은 방법으로 얻어지는 폴리이미드 필름의 두께는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 10 ~ 100μm 범위인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10 ~ 50μm인 것이 좋다.
- [0049] 또한, 본 발명에 따른 폴리이미드 필름은 두께 10 내지 50μm 기준으로 열팽창 계수(50~250℃)구간에서 2번 측정된 값이 55ppm/℃ 이하이고, 550nm에서 측정된 투과도가 87%, 신율이 10% 이상의 특성을 가지므로 무색이며, 투명하고, 내열 및 기계적 특성이 적합하므로 디스플레이 기판 또는 보호층 등의 광학소재로 사용 할 수 있다
- [0050] 본 발명의 바람직한 다른 일 구현예는 상기 구현예에 따른 폴리이미드 필름을 포함하는 영상 표시소자를 제공하는 것이다.

[0051] 즉, 본 발명의 폴리이미드 필름을 플렉시블 디스플레이와 같은 영상 표시소자용 기관에 적용함으로써 광학 특성이 우수하고 특히 광학적 등방성이 우수하고 고 신율 특성을 가지는 무색투명한 기관을 얻을 수 있다는 좋은 점이 있다.

[0053] **실시예**

[0054] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명 하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 이에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

[0056] **<실시예 1>**

[0057] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 500ml 반응기에 질소를 통과시키면서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 337.744g을 채운 후 TFDB 24.831g(0.1mol)을 용해 후 화학식 1로 표시되는 화합물 59.605g(0.1mol)을 첨가 후에 6시간 반응하여 고형분의 농도가 20중량%이고, 점도가 78poise인 폴리아믹산 수지 용액을 수득하였다.

[0058] 반응이 종료된 후 수득된 용액을 스테인레스관에 도포한 후, 60 μ m로 캐스팅하고 80 $^{\circ}$ C의 열풍으로 30분, 150 $^{\circ}$ C에서 30분, 250 $^{\circ}$ C에서 30분, 300 $^{\circ}$ C에서 30분 열풍으로 건조한 후, 서서히 냉각해 판으로부터 분리하여 두께가 14 μ m인 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[0060] **<실시예 2>**

[0061] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 500ml 반응기에 질소를 통과시키면서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 307.384g을 채운 후 TFDB 24.831g(0.1mol)을 용해 후 화학식 1로 표시되는 화합물 29.803g(0.05mol)을 첨가 후에 2시간 반응시킨다. 그 후 6FDA 22.213g(0.05mol)을 넣은 후 6시간 반응하여 고형분의 농도가 20중량%이고, 점도가 104poise인 폴리아믹산 수지 용액을 수득하였다.

[0062] 반응이 종료된 후 수득된 용액을 스테인레스관에 도포한 후, 60 μ m로 캐스팅하고 80 $^{\circ}$ C의 열풍으로 30분, 150 $^{\circ}$ C에서 30분, 250 $^{\circ}$ C에서 30분, 300 $^{\circ}$ C에서 30분 열풍으로 건조한 후, 서서히 냉각해 판으로부터 분리하여 두께가 14 μ m인 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[0064] **<실시예 3>**

[0065] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 500ml 반응기에 질소를 통과시키면서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 307.384g을 채운 후 TFDB 12.416g(0.05mol)을 용해 후 화학식 1로 표시되는 화합물 29.803g(0.05mol)을 첨가 후에 2시간 반응시켰다. 그 후 4DDS 12.416g(0.05mol)을 넣은 후 1시간 이후 6FDA 22.213g(0.05mol)을 넣어 4시간 반응 시킨 후 고형분의 농도가 20중량%이고, 점도가 154poise인 폴리아믹산 수지 용액을 수득하였다.

[0066] 반응이 종료된 후 수득된 용액을 스테인레스관에 도포한 후, 60 μ m로 캐스팅하고 80 $^{\circ}$ C의 열풍으로 30분, 150 $^{\circ}$ C에서 30분, 250 $^{\circ}$ C에서 30분, 300 $^{\circ}$ C에서 30분 열풍으로 건조한 후, 서서히 냉각해 판으로부터 분리하여 두께가 14 μ m인 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[0068] **<실시예 4>**

[0069] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 500ml 반응기에 질소를 통과시키면서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 330.367g을 채운 후 TFDB 12.416g(0.05mol)을 용해 후 화학식 1로 표시되는 화합물 29.803g(0.05mol)을 첨가 후에 2시간 반응시켰다. 그 후 6FAP 18.313g(0.05mol)을 넣은 후 1시간 이후 6FDA 22.213g(0.05mol)을 넣어 4시간 반응시킨 후 고형분의 농도가 20중량%이고, 점도가 87poise인 폴리아믹산 수지 용액을 수득하였다.

[0070] 반응이 종료된 후 수득된 용액을 스테인레스관에 도포한 후, 60 μ m로 캐스팅하고 80 $^{\circ}$ C의 열풍으로 30분, 150 $^{\circ}$ C에

서 30분, 250℃에서 30분, 300℃에서 30분 열풍으로 건조한 후, 서서히 냉각해 판으로부터 분리하여 두께가 12 μm인 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[0072] <실시예 5>

[0073] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 500ml 반응기에 질소를 통과시키면서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 319.528g을 채운 후 TFDB 17.382g(0.07mol)을 용해 후 화학식 1로 표시되는 화합물 41.724g(0.07mol)을 첨가 후에 2시간 반응시켰다. 그 후 6FAP 10.988g(0.03mol)을 넣은 후 1시간 이후 6FDA 13.328g(0.03mol)을 넣어 4시간 반응시킨 후 고형분의 농도가 20중량%이고, 점도가 84poise인 폴리아믹산 수지 용액을 수득하였다.

[0074] 반응이 종료된 후 수득된 용액을 스테인레스판에 도포한 후, 60μm로 캐스팅하고 80℃의 열풍으로 30분, 150℃에서 30분, 250℃에서 30분, 300℃에서 30분 열풍으로 건조한 후, 서서히 냉각해 판으로부터 분리하여 두께가 12 μm인 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[0076] <비교예 1>

[0077] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 500ml 반응기에 질소를 통과시키면서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 277.024g을 채운 후에 TFDB 24.831g(0.1mol)을 용해하였다. 여기에 BPDA 44.425g(0.1mol) 첨가한 후에 8시간 반응하여 고형분의 농도가 20중량%이고, 점도가 240poise인 폴리아믹산 수지 용액을 수득하였다.

[0078] 이후 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[0080] <비교예 2>

[0081] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 500ml 반응기에 질소를 통과시키면서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 384.924g을 채운 후에 6FAP 36.626g(0.1mol)을 용해하였다. 여기에 화학식 1로 표시되는 화합물 59.605g(0.1mol) 첨가한 후에 8시간 반응하여 고형분의 농도가 20중량%이고, 점도가 32poise인 폴리아믹산 수지 용액을 수득하였다.

[0082] 이후 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[0084] <비교예 3>

[0085] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 500ml 반응기에 질소를 통과시키면서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 337.744g을 채운 후에 4DDS 24.831g(0.1mol)을 용해하였다. 여기에 화학식 1로 표시되는 화합물 59.605g(0.1mol) 첨가한 후에 8시간 반응하여 고형분의 농도가 20중량%이고, 점도가 46poise인 폴리아믹산 수지 용액을 수득하였다.

[0086] 이후 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[0088] 측정방법

[0089] 상기 실시예 및 비교예로 제조된 폴리이미드 필름을 하기의 방법으로 물성을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0091] (1) 투과도 측정

[0092] UV분광계(코티카 미놀타 CM-3700d)를 이용하여 550nm에서 투과도를 3번 측정 하여 평균값을 표 1에 기재하였다.

[0094] (2) 열팽창 계수(CTE) 측정

[0095] TMA(TA Instrument사, Q400)을 이용하여 TMA- Method에 따라 2번에 걸쳐 50~250℃에서의 선형 열팽창 계수를 측정하였다. 시편의 크기는 4mm×24mm, 하중은 0.02N으로 승온 속도는 10/min으로 하였다.

[0096] 필름을 제막하고 열처리를 통하여 필름 내에 잔류 응력이 남아 있을 수 있기 때문에 첫 번째 작동(Run)으로 잔류응력을 완전히 제거 후, 두 번째 값을 실측정치로 제시하였다.

[0098] (3) 연신율 (Elongation)(%) 측정

[0099] Instron사의 5967을 사용하여 ASTM-D882의 기준에 맞추어 측정하였다. 시편의 크기는 13mm×100mm, Load cell 1KN, Tension rate를 50mm/min으로 측정하였다.

표 1

[0101]

구분	디안하이 드라이드		디아민		두께 (μm)	투과도 (%)	Y.I.	선선형열팽창계수 (ppm/℃)	연신율 (%)
	화학식 1로 표시되는 화합물 (몰비)	기타 디안 하이드라이드 (몰비)	TFDB (몰비)	기타 디아민 (몰비)					
실시예 1	화학식 1 (100)		TFDB (100)		14	87.65	3.7	52.24	15
실시예 2	화학식 1 (50)	6FDA(50)	TFDB (100)		14	88.64	2.64	54.1	11
실시예 3	화학식 1 (50)	6FDA(50)	TFDB (50)	4DDS (50)	14	88.2	3.45	53.1	14
실시예 4	화학식 1 (50)	6FDA(50)	TFDB (50)	6FAP (50)	12	88.1	3.55	46.1	16
실시예 5	화학식 1 (70)	6FDA(30)	TFDB (70)	6FAP (30)	12	88.15	3.4	45.8	18
비교예 1		6FDA(100)	TFDB (100)		14	90.4	1.37	58.41	5
비교예 2	화학식 1 (100)			6FAP (100)	14	87.26	4.46	53.24	18
비교예 3	화학식 1 (100)			4DDS (100)	14	87.35	4.5	54.18	16

[0103] 상기 표 1 에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 5의 폴리이미드 필름은 무색투명하면서 내열성 및 기계적 특성인 신율이 우수함을 알 수 있다.

[0104] 실시예 1과 비교예 1을 비교하면, 비교예 1의 경우 무색, 투명의 장점만 있고 내열 및 신율이 매우 떨어짐을 알 수 있다. Flexible Display의 기판 소재 또는 보호층으로 사용할 경우, 기계적 물성이 10% 이상 되어야만 사용 가능 하다.