



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년07월31일
 (11) 등록번호 10-1883434
 (24) 등록일자 2018년07월24일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/18 (2006.01) *B29C 55/02* (2006.01)
C04B 35/52 (2006.01) *C04B 35/622* (2006.01)
C04B 35/626 (2006.01) *C08G 73/10* (2006.01)
C08L 79/08 (2006.01)

- (52) CPC특허분류
C08J 5/18 (2013.01)
B29C 55/02 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-0011176
 (22) 출원일자 2018년01월30일
 심사청구일자 2018년01월30일

- (56) 선행기술조사문현
 EP00449312 A2*
 (뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 16 항

(73) 특허권자
 에스케이씨코오롱피아이 주식회사
 충청북도 진천군 이월면 고등1길 27
 (72) 발명자
 원동영
 서울특별시 강남구 남부순환로365길 33, 101동
 305호(도곡동, 도곡 한라비발디 아파트)
 김경수
 서울특별시 서초구 방배천로2안길 85, 102호(방배
 동)
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인
 특허법인 광장리앤고

심사관 : 최춘식

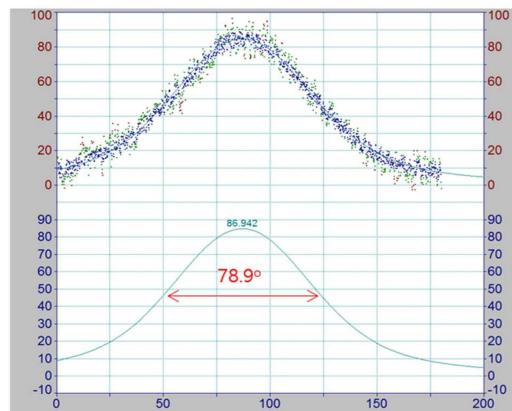
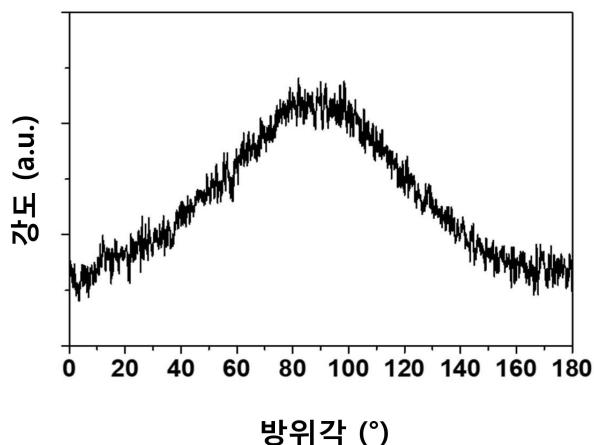
(54) 발명의 명칭 **그라파이트 시트용 폴리이미드 필름, 이를 이용하여 제조된 그라파이트 시트 및 그라파이트 시트의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 하기 수식 1의 값이 0.4 미만인, 폴리이미드 필름, 이로부터 제조된 그라파이트 시트, 및 그라파이트 시트의 제조방법을 제공한다.

(제1반가폭-제2반가폭)/(제1반가폭+제2반가폭) (1)

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

C04B 35/522 (2013.01)
C04B 35/62218 (2013.01)
C04B 35/6267 (2013.01)
C08G 73/1014 (2013.01)
C08L 79/08 (2013.01)

(72) 발명자

조성일

경기도 용인시 수지구 상현로 100, 299동 1302호(상현동, 상현마을 현대성우1차)

최정열

경기도 안양시 동안구 관평로79번길 14-10, 101호

(56) 선행기술조사문헌

KR1020170049912 A*
KR1020060126745 A
KR1020150055525 A
JP2011256285 A
JP2013189517 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

폴리아믹산 및 유기용매를 포함하는 전구체 조성물로부터 제조되며, 하기 수식 1의 값이 0.4 미만이고, 상기 전구체 조성물이 하기 조건(a) 내지 (c)를 만족하는, 폴리이미드 필름:

$$(제1반가폭-제2반가폭)/(제1반가폭+제2반가폭) \quad (1)$$

여기서, 상기 제1반가폭은, 상기 폴리이미드 필름의 XRD 분석에 따른 (010)면 회절 피크에 있어서, 상기 (010)면 회절 피크가 단일 피크 형태인 경우 상기 단일 피크의 반가폭이고, 상기 (010)면 회절 피크가 복수의 단일 피크 형태이거나 복수의 단일 피크들이 중첩된 형태인 경우 각각의 단일 피크의 반가폭의 평균이며,

상기 제2반가폭은, 상기 폴리이미드 필름의 XRD 분석에 따른 (102)면 회절 피크에 있어서, 상기 (102)면 회절 피크가 단일 피크 형태인 경우 상기 단일 피크의 반가폭이고, 상기 (102)면 회절 피크가 복수의 단일 피크 형태이거나 복수의 단일 피크들이 중첩된 형태인 경우 각각의 단일 피크의 반가폭의 평균이고,

상기 제1반가폭이, 35° 이상 내지 80° 이하이고, 상기 제2반가폭이 상기 제1반가폭에 대해 43%이상 내지 92%이하이며,

(a) 점도가 55,000cP 이상 내지 900,000cP를 이루고,

(b) 캐스팅 후 가열 건조하는 온도가 섭씨 150도 내지 200도 이하이며,

(c) 상기 전구체 조성물로부터 유래된 필름 중간체가 기계반송방향(MD) 및 기계반송방향에 대한 횡방향(TD) 중 적어도 하나의 방향으로 연신되며,

상기 필름 중간체의 MD 및 TD 중 적어도 하나의 연신비가 +25% 이하이다.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 폴리아믹산이 상기 전구체 조성물의 총 중량을 기준으로, 15 중량% 내지 20 중량% 포함되는, 폴리이미드 필름.

청구항 4

제1항에 있어서,

20 마이크로미터 이상 내지 125 마이크로미터의 두께를 가지도록 연신된, 폴리이미드 필름.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 MD 및 TD 중 적어도 하나의 연신비가 +3%이상인, 폴리이미드 필름.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 폴리아믹산이, 디안하이드라이드 단량체와 디아민 단량체의 중합 반응으로 제조된, 폴리이미드 필름.

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 수식 1의 값이 0.01 이상 내지 0.37 이하인, 폴리이미드 필름.

청구항 9

제1항에 따른 폴리이미드 필름에서 유래되며, 열전도도가 $1400 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 이상인, 그라파이트 시트.

청구항 10

하기 수식 1의 값이 0.4 미만인 폴리이미드 필름을 제조하는 단계;

상기 폴리이미드 필름을 탄화하는 단계; 및

상기 탄화된 폴리이미드 필름을 흑연화하여 그라파이트 시트를 수득하는 단계;

를 포함하고,

상기 그라파이트 시트의 열전도도가 $1400 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 이상이고, 상기 폴리이미드 필름을 제조하는 단계가 하기 공정 조건 (a) 내지 (c)를 만족하는, 그라파이트 시트 제조방법:

(제1반가폭-제2반가폭)/(제1반가폭+제2반가폭) (1)

여기서, 상기 제1반가폭은, 상기 폴리이미드 필름의 XRD 분석에 따른 (010)면 회절 피크에 있어서, 상기 (010)면 회절 피크가 단일 피크 형태인 경우 상기 단일 피크의 반가폭이고, 상기 (010)면 회절 피크가 복수의 단일 피크 형태이거나 복수의 단일 피크들이 중첩된 형태인 경우 각각의 단일 피크의 반가폭의 평균이며,

상기 제2반가폭은, 상기 폴리이미드 필름의 XRD 분석에 따른 (102)면 회절 피크에 있어서, 상기 (102)면 회절 피크가 단일 피크 형태인 경우 상기 단일 피크의 반가폭이고, 상기 (102)면 회절 피크가 복수의 단일 피크 형태이거나 복수의 단일 피크들이 중첩된 형태인 경우 각각의 단일 피크의 반가폭의 평균이고,

상기 제1반가폭이, 35° 이상 내지 80° 이하이고, 상기 제2반가폭이 상기 제1반가폭에 대해 43%이상 내지 92%이하이며,

(a) 폴리아믹산 및 유기용매를 포함하는 전구체 조성물의 점도가 55,000cP 이상 내지 900,000이고,

(b) 상기 전구체 조성물을 캐스팅 후 가열 및 건조하는 열처리 온도가 섭씨 150도 내지 200도 이하이며,

(c) 상기 전구체 조성물의 열처리에 의해 유래된 필름 중간체가 기계반송방향(MD) 및 기계반송방향에 대한 횡방향(TD) 중 적어도 하나의 방향으로 연신되어,

상기 필름 중간체의 MD 및 TD 중 적어도 하나의 연신비가 +25% 이하이다.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 폴리이미드 필름이 20 마이크로미터 이상 내지 125 마이크로미터의 두께를 가지도록, 상기 필름 중간체를 연신시키는, 그라파이트 시트 제조방법.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 필름 중간체가 섭씨 20도 내지 40도에서 연신되는, 그라파이트 시트 제조방법.

청구항 15

제10항에 있어서,

상기 필름 중간체의 MD 및 TD 중 적어도 하나의 연신비가 +3%이상인, 그라파이트 시트 제조방법.

청구항 16

제10항에 있어서,

상기 전구체 조성물이, 상기 전구체 조성물의 총 중량을 기준으로, 15 중량% 내지 20 중량%의 폴리아믹산 및 80 중량% 내지 85 중량%의 유기용매를 혼합하여 제조된, 그라파이트 시트 제조방법.

청구항 17

제10항에 있어서,

상기 폴리아믹산이, 디안하이드라이드 단량체와 디아민 단량체의 중합 반응으로 제조된, 그라파이트 시트 제조방법.

청구항 18

삭제

청구항 19

제10항에 있어서,

상기 수식 1이 0.01 이상 내지 0.37 이하인, 그라파이트 시트 제조방법.

청구항 20

제10항에 있어서,

상기 탄화 단계가, 상기 폴리아미드 필름을 섭씨 1,000도 이상 내지 1500 도 이하에서 열처리하는, 그라파이트 시트 제조방법.

청구항 21

제10항에 있어서,

상기 흑연화 단계가 상기 폴리아미드 필름을 섭씨 2,500도 이상 내지 3,000도 이하에서 열처리하는, 그라파이트 시트 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 그라파이트 시트용 폴리아미드 필름, 이를 이용하여 제조된 그라파이트 시트 및 그라파이트 시트의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근의 전자기기는 점차 그 구조가 경량화, 소형화, 박형화 및 고집적화되고 있는 바, 단위 체적당 발열량이 증가하면서 열 부하로 인한 많은 문제들이 발생하고 있으며, 대표적인 문제로는 전자기기의 열 부하로 인한 반도체의 연산 속도 저하와 배터리의 열화로 인한 수명 단축 등 전자기기 성능에 직접적인 영향을 주는 것들을 예로 들 수 있다.

[0003] 이러한 이유로 전자기기의 효과적인 방열은 매우 중요한 과제 중 하나로 대두되고 있다.

[0004] 상기 전자기기에 사용되는 방열 수단으로 열전도도가 우수한 그라파이트가 주목 받고 있으며, 그 중에서도 시트

형태로 가공하기 용이하며, 구리나 알루미늄의 열전도도와 비교하여 약 2 배 내지 7 배 우수한 열전도도를 가지는 인조 그라파이트 시트가 각광받고 있다.

[0005] 이러한 인조 그라파이트 시트는 고분자의 탄화 공정과 흑연화 공정을 통해 얻어질 수 있으며, 고분자 중에서도 약 400°C 이상의 온도를 견딜 수 있는 내열성 고분자가 그라파이트 전구체로 사용될 수 있다. 이러한 내열성 고분자의 대표적인 예로는 폴리이미드(polyimide, PI)를 들 수 있다.

[0006] 폴리이미드는 강직한 방향족 주쇄와 함께 화학적 안정성이 매우 우수한 이미드 고리를 기초로 하여, 유기 재료들 중에서도 최고 수준의 내열성, 내약품성, 전기 절연성, 내화학성, 내후성을 가지는 고분자 재료로서, 인조 그라파이트 시트의 제조 시 우수한 수율, 결정화도 및 열전도도를 가능하게 하여 최적의 그라파이트 전구체로 알려져 있다.

[0007] 일반적으로, 인조 그라파이트 시트의 물성은 상기 그라파이트 전구체인 폴리이미드의 물성에 크게 영향을 받는 것으로 알려진 바, 인조 그라파이트 시트의 물성 향상을 위한 폴리이미드의 개량이 활발하게 이루어지고 있으며, 특히 인조 그라파이트 시트의 열전도도 향상을 위한 많은 연구가 진행 중에 있다.

[0008] 그럼에도 불구하고, 방열에 따른 전자기기의 성능 향상을 현저하게 이끌어 낼 수 있는 매우 높은 열전도도를 가지는 인조 그라파이트 시트와 이의 구현을 가능하게 하는 폴리이미드의 개발에 뚜렷한 결과가 부재한 상황이다.

[0009] 따라서, 소망하는 열전도도를 갖는 인조 그라파이트 시트와 이의 구현을 가능하게 하는 폴리이미드의 개발이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 신규한 폴리이미드 필름과 이로 제조된 그라파이트 시트를 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 일 측면에 따르면, 폴리이미드 필름의 결정면들 중 XRD 분석에 따른 (010)면과 (102)면의 회절 피크가, 높은 열전도도의 그라파이트 시트 구현에 필수적으로 요구되는 인자로서 개시된다.

[0012] 특히, 폴리이미드 필름은 (010)면과 (102)면의 회절 피크에 있어서, 이들의 반가폭들의 관계를 우수한 열전도도의 그라파이트 시트 구현에 중요인자로 포함할 수 있다. 구체적으로, 폴리이미드 필름은 반가폭들의 관계를 정량적인 수치로 산출하기 위해 정립된 수식 1을 상기 중요인자로서 포함할 수 있고, 이를 통해 산출된 값이 본 발명에서 특정한 수치 범위를 만족할 때, 상기 폴리이미드 필름은 현저히 우수한 열전도도의 그라파이트 시트의 구현에 바람직할 수 있다.

[0013] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 그라파이트 시트의 제조방법은, 앞서 설명한 수식 1을 중요인자로서 포함할 수 있고, 이를 통해 산출된 값이 상기 수치 범위에 속하는 폴리이미드 필름을 이용하여, 소망하는 수준으로 높은 열전도도를 가지는 그라파이트 시트를 제조할 수 있다.

[0014] 이에 본 발명은 이의 구체적 실시예를 제공하는데 실질적인 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명은, 반가폭들의 관계에 대한 하기 수식 1의 값이 0.4 미만인 폴리이미드 필름에 주목하였으며, 이러한 폴리이미드 필름과 이를 이용한 그라파이트 제조방법은 1400 W/m·K 이상의 극히 높은 열전도도를 가지는 그라파이트 시트의 구현을 가능하게 할 수 있다.

[0016] 이에 본 발명은 폴리아믹산 및 유기용매를 포함하는 전구체 조성물로부터 제조되며, 하기 수식 1의 값이 0.4 미만인, 폴리이미드 필름 및 이로부터 유래된 그라파이트 시트를 제공한다.

[0017] (제1반가폭-제2반가폭) / (제1반가폭+제2반가폭) (1)

[0018] 본 발명은 또한, 그라파이트 시트의 제조방법을 제공한다. 상기 제조방법은 구체적으로 상기와 동일한 수식 1을 통해 산출된 값이 0.4 미만인 폴리이미드 필름을 제조하는 단계, 상기 폴리이미드 필름을 탄화하는 단계, 및 상기 탄화된 폴리이미드 필름을 흑연화하여 그라파이트 시트를 수득하는 단계를 포함할 수 있다.

[0019] 이하에서는 본 발명에 따른 "폴리이미드 필름", "그라파이트 시트의 제조방법" 및 "그라파이트 시트"의 순서로 발명의 실시 형태를 보다 상세하게 설명한다.

- [0020] 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [0021] 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예의 구성은 본 발명의 가장 바람직한 하나의 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 존재할 수 있음을 이해하여야 한다.
- [0022] 본 명세서에서 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0023] 본 명세서에서 "디안하이드라이드(이무수물; dianhydride)"는 그 전구체 또는 유도체를 포함하는 것으로 의도되는데, 이들은 기술적으로는 디안하이드라이드가 아닐 수 있지만, 그럼에도 불구하고 디아민과 반응하여 폴리아믹산을 형성할 것이며, 이 폴리아믹산은 다시 폴리이미드로 변환될 수 있다.
- [0024] 본 명세서에서 "디아민"은 그의 전구체 또는 유도체를 포함하는 것으로 의도되는데, 이들은 기술적으로는 디아민이 아닐 수 있지만, 그럼에도 불구하고 디안하이드라이드와 반응하여 폴리아믹산을 형성할 것이며, 이 폴리아믹산은 다시 폴리이미드로 변환될 수 있다.
- [0025] 본 명세서에서 양, 농도, 또는 다른 값 또는 파라미터가 범위, 바람직한 범위 또는 바람직한 상한 값 및 바람직한 하한 값의 열거로서 주어지는 경우, 범위가 별도로 개시되는 지에 상관없이 임의의 한 쌍의 임의의 위쪽 범위 한계치 또는 바람직한 값 및 임의의 아래쪽 범위 한계치 또는 바람직한 값으로 형성된 모든 범위를 구체적으로 개시하는 것으로 이해되어야 한다. 수치 값의 범위가 본 명세서에서 언급될 경우, 달리 기술되지 않는다면, 그 범위는 그 종점 및 그 범위 내의 모든 정수와 분수를 포함하는 것으로 의도된다. 본 발명의 범주는 범위를 정의할 때 언급되는 특정 값으로 한정되지 않는 것으로 의도된다.
- [0026] **폴리이미드 필름**
- [0027] 본 발명에 따른 폴리이미드 필름은, 폴리아믹산 및 유기용매를 포함하는 전구체 조성물로부터 제조될 수 있다. 상기 폴리이미드 필름에 대한 상세한 설명은 이하에 따른 비제한적 실시예를 통해 상세하게 설명한다.
- [0028] <폴리이미드 필름의 특징>
- [0029] 하나의 구체적인 예에서, 상기 폴리이미드 필름은, 하기와 같은 수식 1의 값이 0.4 미만, 상세하게는 0.01 이상 내지 0.37 이하, 더욱 상세하게는 0.02 이상 내지 0.16 이하, 특히 상세하게는 0.03 이상 내지 0.09 이하의 수치 범위에 속할 수 있다. 이와 같은 본 발명의 폴리이미드 필름의 경우, 이를 이용하여 제조하는 그라파이트 시트가 높은 열전도도를 발현하게 할 수 있다.
- [0030] (제1반가폭-제2반가폭) / (제1반가폭+제2반가폭) (1)
- [0031] 여기서, 상기 제1반가폭은, 상기 폴리이미드 필름의 XRD 분석에 따른 (010)면 회절 피크에 있어서, 상기 (010)면 회절 피크가 단일 피크 형태인 경우 상기 단일 피크의 반가폭이고, 상기 (010)면 회절 피크가 복수의 단일 피크 형태이거나 복수의 단일 피크들이 중첩된 형태인 경우 각각의 단일 피크의 반가폭의 평균일 수 있다.
- [0032] 상기 제2반가폭은, 상기 폴리이미드 필름의 XRD 분석에 따른 (102)면 회절 피크에 있어서, 상기 (102)면 회절 피크가 단일 피크 형태인 경우 상기 단일 피크의 반가폭이고, 상기 (102)면 회절 피크가 복수의 단일 피크 형태이거나 복수의 단일 피크들이 중첩된 형태인 경우 각각의 단일 피크의 반가폭의 평균일 수 있다.
- [0033] 본 발명은, 폴리이미드 필름의 결정면들 중에서도, 특히 (010)면 회절 피크와 (102)면 회절 피크가 필름 전반의 배향성에 밀접하게 관계된 것이라 확신하였으며, 폴리이미드 필름의 배향성이 우수하면, 폴리이미드 필름에서 유래되는 그라파이트 시트에서 높은 열전도도의 발현이 가능할 수 있다.
- [0034] 통상적으로 상기 회절 피크의 폭이 넓을수록 결정화도(또는 배향성)가 좋지 못할 수 있고, 회절 피크의 폭이 좁을수록 결정화도(또는 배향성)가 우수할 수 있으며, 상기 회절 피크 폭의 정량 해석을 피크의 반가폭(Full Width at Half Maximum)에 기준하여 판단할 수 있다.
- [0035] 그러나, (010)면 회절 피크와 (102)면 회절 피크에 대한 상기 제1반가폭과 제2반가폭 각각이 상대적으로 작다

하더라도, 상기 제1반가폭과 상기 제2반가폭간 차이가 너무 크거나, 또는 너무 작은 경우에는 상기 수식 1과 관련된 본 발명의 수치 범위를 벗어날 수 있다. 이 경우에 해당하는 통상의 폴리이미드 필름을 이용하여 그라파이트 시트를 제조하는 경우, 높은 열전도도가 발현되지 않을 수 있다.

[0036] 반대로, (010)면 회절 피크와 (102)면 회절 피크에 대한 상기 제1반가폭과 제2반가폭 각각이 상대적으로 크다 하더라도, 상기 수식 1로 산출된 값이 앞서 기술한 수치 범위에 속할 수 있으며, 이 경우에 해당하는 본 발명에 따른 폴리이미드 필름은, 이로 제조된 그라파이트 시트가 상대적으로 높은 열전도도를 가질 수 있다.

[0037] 달리 말하면, 그라파이트 시트의 높은 열전도도 달성을 위해서는, 상기 제1반가폭과 제2반가폭이 적당한 값을 가지면서도, 상기 수식 1로 산출된 값이 본 발명의 수치 범위를 만족하는 것이 중요한 것으로 이해할 수 있으며, 이에 대해서는 이하에서 명확하게 입증할 것이나, 본 발명의 폴리이미드 필름은 상기 수식 1로 산출된 값이 본 발명의 수치 범위를 만족하고, 이에 따라 그라파이트로 제조하였을 때, 1400 W/m·K 이상의 높은 열전도도를 가지는 그라파이트 시트의 구현을 가능하게 할 수 있다.

[0038] 한편, 폴리이미드 필름의 배향성은 단량체의 종류, 전구체 조성물의 고형분 함량, 점도, 폴리이미드 필름의 제막온도 및 필름 중간체의 연신 정도 등 다양한 조건에 관계되는 것으로 판단되며, 이 중 특정한 일부 조건을 만족한다고 해서 배향성이 특별히 향상된다거나, 그라파이트 시트 제조 시, 높은 열전도도를 발현할 수 있는 것은 아니다. 그러나, 놀랍게도, 상기 배향성에 관련된 조건에 일부 차이가 있더라도 수식 1로 산출된 값이 본 발명의 수치 범위를 만족하는 폴리이미드 필름의 경우, 이로부터 유래되는 그라파이트 시트는 높은 열전도도가 발현될 수 있다. 이를 통해, 특히 (010)면 회절 피크와 (102)면 회절 피크가 배향성에 밀접하게 관계된 것이라 판단할 수 있다.

[0039] 또한, 이러한 밀접한 관계에 대해서 상기 수식 1이 (010)면과 (102)면 회절 피크에 대한 제1반가폭 및 제2반가폭의 관계를 정량적으로 산출할 수 있고, 산출 값이 본 발명의 수치 범위에 속하거나, 속하지 아니할 때를 기준으로, 그라파이트 시트의 열전도도에 대한 정성적 예측을 가능하게 하는 점도 주목해야 한다.

[0040] 이상의 이점은, 상기 수식 1로 산출된 값이 본 발명의 특정한 수치 범위에 속할 때, 폴리이미드 필름의 탄화와 흑연화 시, 탄소 재배열에 상대적으로 유리한 점에 기인하는 것으로 추측된다.

[0041] 또한, 폴리이미드 필름의 표면층과 내부에서 거의 동시에 흑연화가 진행한다고 가정할 때, 상기 특정한 수치 범위를 만족하는 본 발명에 따른 폴리이미드 필름은, 그라파이트 시트로의 변환에 적합한 배향 특성을 가지고 있어서 그 자체만으로도 높은 수준의 열전도도를 가지는 그라파이트 구조를 상기 표면층과 내부 모두에 형성함과 동시에, 내부로부터 발생하는 가스가 표면층에 형성된 그라파이트 구조를 파괴하는 현상을 억제하는데 도움이 되는 적절한 배향성을 가지는 것으로 예상된다.

[0042] 이에 대한 하나의 예에서, 상기 제1반가폭은 35° 이상 내지 80° 이하일 수 있다. 상기 제2반가폭은 상기 제1반가폭에 대해 43%이상 내지 92%이하의 값일 수 있으며, 상세하게는 49%이상 내지 92%이하의 값일 수 있다.

[0043] <전구체 조성물>

[0044] 하나의 구체적인 예에서, 상기 폴리아믹산은 적어도 1종의 디아민 단량체와 적어도 1종의 디안하이드라이드 단량체('산 이무수물')의 중합 반응으로 제조될 수 있다.

[0045] 상기 폴리아믹산의 제조에 이용될 수 있는 디안하이드라이드 단량체는 피로멜리티디안하이드라이드, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실릭디안하이드라이드, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실릭디안하이드라이드, 1,2,5,6-나프탈렌테트라카르복실릭디안하이드라이드, 2,2',3,3'-비페닐테트라카르복실릭디안하이드라이드, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실릭디안하이드라이드, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)프로판 디안하이드라이드, 3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실릭디안하이드라이드, 비스(3,4-디카르복시페닐)프로판 디안하이드라이드, 1,1-비스(2,3-디카르복시페닐)에탄 디안하이드라이드, 1,1-비스(3,4-디카르복시페닐)에탄 디안하이드라이드, 비스(2,3-디카르복시페닐)메탄 디안하이드라이드, 비스(3,4-디카르복시페닐)에탄 디안하이드라이드, 옥시디프탈릭안하이드라이드, 비스(3,4-디카르복시페닐)설폰 디안하이드라이드, p-페닐렌비스(트리멜리틱 모노에스테르 애시드 안하이드라이드), 에틸렌비스(트리멜리틱 모노에스테르 애시드 안하이드라이드), 및 비스페놀A 비스(트리멜리틱 모노에스테르 애시드 안하이드라이드) 및 이들의 유사물을 포함하고 이들을 단독으로 또는 임의의 비율로 혼합한 혼합물로 이용할 수 있다.

[0046] 상기 폴리아믹산의 제조에 이용될 수 있는 디아민은, 4,4'-디아미노디페닐프로판, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 벤지딘, 3,3'-디클로로벤지딘, 4,4'-디아미노디페닐솔피드, 3,3'-디아미노디페닐솔폰, 4,4'-디아미노디페닐솔폰,

4,4'-디아미노디페닐에테르(4,4'-옥시디아닐린), 3,3'-디아미노디페닐에테르(3,3'-옥시디아닐린), 3,4'-디아미노디페닐에테르(3,4'-옥시디아닐린), 1,5-디아미노나프탈렌, 4,4'-디아미노디페닐 디에틸 실란, 4,4'-디아미노디페닐 실란, 4,4'-디아미노디페닐 에틸포스핀 옥사이드, 4,4'-디아미노디페닐 N-메틸아민, 4,4'-디아미노디페닐 N-페닐 아민, 1,4-디아미노벤젠(p-페닐렌디아민), 1,3-디아미노벤젠, 1,2-디아미노벤젠 및 이들의 유사물을 포함하고 이들을 단독으로 또는 임의의 비율로 혼합한 혼합물로 이용할 수 있다.

[0047] 상기 유기용매는 특별히 한정되는 것은 아니고, 폴리아믹산을 용해시키는 용매이면 어떠한 용매도 사용할 수 있지만, 아미드계 용매인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 상기 용매는 유기 극성 용매일 수 있고, 상세하게는 비양성자성 극성 용매(aprotic polar solvent)일 수 있으며, 예를 들어, N,N'-디메틸포름아미드(DMF), N,N'-디메틸아세트아미드, N-메틸-피롤리돈(NMP), 감마 브티로 락톤(GBL), 디그리미(Diglyme)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 필요에 따라 단독으로 또는 2종 이상 조합해서 사용할 수 있다. 하나의 예에서, 상기 용매는 N,N-디메틸포름아미드 및 N,N-디메틸아세트아미드가 특히 바람직하게 사용될 수 있다.

[0048] 경우에 따라서 전구체 조성물은 탄산칼슘, 제2인산칼슘, 황산바륨 등의 필러를 추가로 포함할 수 있다.

[0049] <폴리이미드 필름의 제조>

[0050] 하나의 구체적인 예에서, 상기 폴리이미드 필름의 구현을 위한 상기 전구체 조성물이 하기 조건 (a) 내지 조건 (c)를 만족할 수 있다.

[0051] (a) 23°C에서 점도가 55,000cP 이상 내지 900,000cP를 이루고;

[0052] (b) 캐스팅 후 가열 및 건조하는 열처리 온도가 섭씨 150도 내지 200도 이하이며;

[0053] (c) 상기 전구체 조성물로부터 유래된 필름 중간체가 기계반송방향(MD) 및 기계반송방향에 대한 횡방향(TD) 중 적어도 하나의 방향으로 연신되었다.

[0054] 상기 조건에 따라서, 상기 폴리이미드 필름의 물성이 변화할 수 있고, 상기 제1반가폭과 상기 제2반가폭 각각이 변동될 수도 있다. 이에 상기 조건 (a) 내지 조건 (c)에 대한 의의를 이하에 보다 상세하게 설명한다.

[0055] i) 조건 (a)

[0056] 상기 전구체 조성물에 포함된 폴리아믹산의 중량평균분자량은 240,000 이상, 상세하게는 260,000 이상, 더욱 상세하게는 280,000이상일 수 있다. 상기 전구체 조성물로부터 제조된 폴리이미드 필름을 이용하면, 240,000 미만의 낮은 중량평균분자량일 때보다 더 길고 많은 탄소 사슬이 중합되어 열전도도가 우수한 그라파이트 시트의 제조에 유리할 수 있다.

[0057] 상기 범위의 중량평균분자량은 전구체 조성물의 점도를 조절하여 제어할 수 있다. 구체적으로, 상기 중량평균분자량은 점도에 비례하여 증가한다. 그러나, 상기 중량평균분자량이 점도에 대해 일차원의 선형적인 비례 관계를 나타내는 것은 아니며, 로그 함수의 형태로 비례한다.

[0058] 즉, 보다 높은 중량평균분자량의 폴리아믹산을 얻기 위해 점도를 증가시켜도 중량평균분자량이 증가할 수 있는 범위가 제한적이며, 또한 점도를 지나치게 높일 경우, 폴리이미드 필름의 제막공정에서 다이를 통한 바니쉬 토출 시 다이 내부의 압력 상승 등으로 인한 공정성의 문제를 야기할 수 있다.

[0059] 이에 본 발명에서는 상기 폴리아믹산이 상기 전구체 조성물의 총 중량을 기준으로, 15 중량% 내지 20 중량% 포함될 수 있으며, 이러한 범위에서 점도를 조절을 통해 상기 범위의 중량평균분자량이 달성될 수 있다.

[0060] 이때, 상기 폴리아믹산의 함량은 반응에 사용된 디안하이드라이드 단량체와 디아민 단량체의 총량과 대응하며, 달리 말하면 상기 전구체 조성물 중에 존재하는 "폴리아믹산의 고형분 함량"이라 표현할 수 있다.

[0061] 상기 점도의 더욱 바람직한 범위는 90,000cP 이상 내지 300,000cP일 수 있으며, 그 중에서도 100,000cP 이상 내지 250,000cP일 수 있다.

[0062] ii) 조건 (b)

[0063] 상기 전구체 조성물을 제막한 후, 상기 조건 (b)에 부합하는 소정의 온도로 열처리함에 따라, 일부 폴리아믹산이 폐환 탈수되며 이미드 고리가 형성되어 필름 중간체가 형성될 수 있다.

[0064] 상기 전구체 조성물을 이미드화하는 방법에 대해서는, 종래 공지된 방법을 사용할 수 있다. 구체적으로는 열 이

미드화법, 화학 이미드화법 또는 열 이미드화법과 화학 이미드화법을 병용한 복합 이미드화법을 들 수 있다.

- [0065] 열 이미드화법은 탈수 폐환제 등을 작용시키지 않고, 가열만으로 이미드화 반응을 진행시키는 방법으로서, 폴리아믹산을 지지체 상에 제막한 후, 소정의 온도범위에서 서서히 승온시키며 상기 폴리아믹산이 이미드화된 폴리이미드 필름을 수득하는 방법이다.
- [0066] 화학 이미드화법은 전구체 조성물에 화학 전환제 및/또는 이미드화 촉매를 작용시켜 이미드화를 촉진하는 방법이다.
- [0067] 복합 이미드화법은 전구체 조성물에 탈수제 및 이미드화 촉매를 투입하여 지지체상에 제막한 후 소정의 온도에서 가열하여 탈수제 및 이미드화 촉매를 활성화하고, 부분적으로 경화 및 건조한 후에 다시 가열함으로써 폴리이미드 필름을 얻을 수 있다.
- [0068] 본 발명에서는 상기 이미드화법을 적절히 선택하여 제조할 수 있으나, 가장 일반적으로 이용되는 화학 이미드화법을 이용하는 경우를 가정하여 이하에 설명한다.
- [0069] 폴리이미드 필름 제조하기 위해서는, 우선 화학 전환제 및/또는 이미드화 촉매를 저온으로 전구체 조성물 중에 혼합할 수 있다.
- [0070] 상기 화학 전환제 및 이미드화 촉매는 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를들어, 베타페롤린, 아세트산 무수물, 제2인산칼슘 등을 사용할 수 있다.
- [0071] 한편, 상기 전구체 조성물을 유리판, 알루미늄 박, 무단(endless) 스테인레스 벨트, 또는 스테인레스 드럼 등의 지지체 상에 필름형으로 캐스팅한다. 그 후, 지지체 상에서 전구체 조성물을 150°C 내지 200°C의 온도 영역에서 가열한다. 이와 같이 함으로써, 화학 전환제 및 이미드화 촉매가 활성화되고, 부분적으로 경화 및/또는 건조가 일어남으로써, 필름화 전 단계인 중간체가 형성된다. 그 후, 지지체로부터 박리하여 필름 중간체를 얻는다.
- [0072] 이와 같이 수득된 필름 중간체는 상대적으로 저온에서 이미드화 되므로, 자기 지지성을 가지되, 연신에 유리한 젤의 형태일 수도 있다.
- [0073] iii) 조건 (c)
- [0074] 상기 필름 중간체는 이로부터 제조되는 폴리이미드 필름의 두께 및 크기를 조절하고 배향성을 향상시키기 위하여 연신이 수행될 수 있다. 이때 연신은 기계반송방향(MD) 및 기계반송방향에 대한 횡방향(TD) 중 적어도 하나의 방향으로 수행될 수 있다.
- [0075] MD로 상기 필름 중간체를 연신하는 경우, 문자 배향이 MD를 따르게 되어 폴리이미드 필름의 배향성이 향상될 수도 있다. 다만, 어느 일방향의 배향, 예를 들어 MD의 배향을 목적으로 상기 필름 중간체의 연신을 수행할 때, 다른 하나인 TD 방향으로의 수축이 수반될 수 있는 바, 연신 방향과 연신비는 신중히 선택되어야 한다.
- [0076] 이에 본 발명에서는 상기 MD 및 TD 중 적어도 하나의 연신비가 +3%이상 내지 +25% 이하일 수 있고, 상세하게는 상기 MD 및 TD 양쪽 각각의 연신비가 +3%이상 내지 +25% 이하일 수 있다.
- [0077] 또한, 폴리이미드 필름이 20 마이크로미터 이상 내지 125 마이크로미터의 두께를 가지도록 상기 필름 중간체가 연신될 수 있다.
- [0078] 상기 두께 범위를 하회하는 경우, 과도하게 얇은 그라파이트 시트가 수득될 수 있는 점에서 바람직하지 않고, 상기 두께 범위를 상회하는 경우, 그라파이트 제조를 위한 열에너지가 과도하게 소모될 수 있고, 필름 표면과 내부의 흑연화 형태가 상이할 수 있는 바, 바람직하지 않다.
- [0079] 한편, 상기 연신과 함께 부분적으로 이미드화된 상기 필름 중간체를 완전 이미드화하기 위하여 추가적으로 열처리 할 수 있다. 상기 완전 이미드화를 위한 열처리는 250°C 내지 850°C에서 5 내지 25분 동안 수행할 수 있다.
- [0080] **그라파이트 시트의 제조방법**
- [0081] 본 발명에 따른 그라파이트 시트의 제조방법은,
- [0082] 하기 수식 1의 값이 0.4 미만인 폴리이미드 필름을 제조하는 단계; 및
- [0083] 상기 폴리이미드 필름을 탄화하는 단계; 및
- [0084] 상기 탄화된 폴리이미드 필름을 흑연화하여 그라파이트 시트를 수득하는 단계를 포함하고,

- [0085] 상기 그라파이트 시트의 열전도도가 $1400 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 이상인, 그라파이트 시트 제조방법일 수 있다.
- [0086]
- [0087] (제1반가폭-제2반가폭) / (제1반가폭+제2반가폭) (1)
- [0088] 여기서, 상기 제1반가폭과 상기 제2반가폭의 정의는, 앞선 폴리이미드 필름의 실시예에서 설명한 바와 같다.
- [0089] 본 발명의 그라파이트 시트 제조방법은, 제조 원료인 폴리이미드 필름의 결정면들 중에서도, 특히 (010)면 회절 피크와 (102)면 회절 피크가 필름의 배향성에 관계된 것에 주목하였다.
- [0090] 상기 폴리이미드 필름이 상기 회절 피크들의 반가폭 관계에 대한 수식 1에 의해 산출된 특정한 값을 가질 때, 이로 제조된 그라파이트 시트는 $1400 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 이상, 상세하게는 $1500 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 이상의 상당히 높은 열전도도가 발현될 수 있다.
- [0091] 이는 이미 설명한 바와 같이, 상기 수식 1로 산출된 값이, 본 발명의 특정한 수치 범위, 상세하게는 0.4 미만에 속할 때, 폴리이미드 필름의 탄화 과정에서 탄소 재배열이 상대적으로 유리한 점에 기인하는 것으로 추측되며, 폴리이미드 필름의 표면층과 내부에서 거의 동시에 흑연화가 진행한다고 가정할 때, 상기 수치 범위를 만족하는 본 발명에 따른 폴리이미드 필름은, 그라파이트 시트로의 변환에 적합한 배향 특성을 가지고 있어서 그 자체만으로도 높은 수준의 열전도도를 가지는 그라파이트 구조를 상기 표면층과 내부 모두에 형성함과 동시에 내부로부터 발생하는 가스가 표면층에 형성된 그라파이트 구조를 파괴하는 현상을 억제하는데 도움이 되는 적절한 배향성을 가지는 것으로 예상된다.
- [0092] 하나의 구체적인 예에서, 상기 수식 1의 값이 0.01 이상 내지 0.37 이하, 더욱 상세하게는 0.02 이상 내지 0.16 이하, 특히 상세하게는 0.03 이상 내지 0.09 이하의 수치 범위에 속할 수 있다.
- [0093] 이에 대한 하나의 예에서, 상기 제1반가폭은 35° 이상 내지 80° 이하일 수 있다. 상기 제2반가폭은 상기 제1반가폭에 대해 43%이상 내지 92%이하의 값일 수 있으며, 상세하게는 49%이상 내지 92%이하의 값일 수 있다.
- [0094] 상기 그라파이트를 수득하는 단계는, 상기 폴리이미드 필름의 탄화 단계와 탄화된 필름의 흑연화 단계를 포함할 수 있다.
- [0095] 탄화 단계는 감압 또는 질소 가스 중에서 핫프레스 및/또는 전기로를 이용하여 수행될 수 있다. 본 발명에서 탄화는 $1,000^\circ\text{C}$ 이상 내지 $1,500^\circ\text{C}$ 정도의 온도 하에 약 1시간 내지 5시간 가량 수행될 수 있다.
- [0096] 경우에 따라서는, 소망하는 형태로의 탄소 배향을 위해 핫프레스를 이용하여 수직 방향으로 압력을 가할 수 있다. 이 경우, 탄화 과정 중에 5kg/cm^2 이상, 또는, 15kg/cm^2 이상, 또는, 25kg/cm^2 이상 압력을 가할 수 있지만, 이는 발명의 실시를 돋기 위한 예시로서 상기의 압력 조건으로 본 발명의 범주가 한정되는 것은 아니다.
- [0097] 이에 연속해서 탄화된 폴리이미드 필름의 흑연화 단계가 진행될 수 있다.
- [0098] 상기 흑연화 단계 역시 핫프레스 및/또는 전기로가 이용될 수 있다. 흑연화 단계는 또한, 불활성 가스 중에서 이루어질 수 있으며, 불활성 가스의 바람직한 예로는 아르곤과 소량의 헬륨을 포함하는 혼합 기체를 들 수 있다.
- [0099] 상기 흑연화 단계의 열처리 온도는 최저 $2,500^\circ\text{C}$ 이상이 필요하고, 경제성을 고려할 때, $3,000^\circ\text{C}$ 이하가 바람직하다.
- [0100] 경우에 따라서는, 상기 흑연화 단계에서 100kg/cm^2 이상, 또는 200kg/cm^2 이상, 또는 300kg/cm^2 이상 압력을 가할 수 있지만, 이는 발명의 실시를 돋기 위한 예시로서 상기의 압력 조건으로 본 발명의 범주가 한정되는 것은 아니다.
- [0101] 본 발명에 따른 그라파이트 시트의 제조방법에서, 상기 폴리이미드 필름을 제조하는 단계는, 하기 공정 조건
(a) 내지 (c)를 만족할 수 있다.
- [0102] (a) 폴리아믹산 및 유기용매를 포함하는 전구체 조성물의 점도가 $55,000\text{cP}$ 이상 내지 $900,000\text{cP}$ 이고;
- [0103] (b) 상기 전구체 조성물의 캐스팅 후 가열 및 건조하는 열처리 온도가 섭씨 150도 내지 200도 이하이며;
- [0104] (c) 상기 열처리로부터 유래된 필름 중간체를 적어도 1회 연신시켜 상기 폴리이미드 필름을 제조한다.

- [0105] 상기 공정 조건(a) 내지 (c)의 의의는, 앞서 설명한 본 발명에 따른 폴리이미드 필름의 조건 (a) 내지 (c)와 동일할 수 있다.
- [0106] 상기 폴리이미드 필름을 제조하는 단계는 구체적으로,
- [0107] 상기 공정 조건 (a)을 포함하며, 상기 전구체 조성물을 제조하는 단계;
- [0108] 상기 공정 조건 (b)을 포함하며, 상기 전구체 조성물을 열처리하여 상기 필름 중간체를 형성하는 단계; 및
- [0109] 상기 공정 조건 (c)을 포함하며, 상기 필름 중간체를 기계반송방향(MD) 및 기계반송방향에 대한 횡방향(TD) 중 적어도 하나의 방향으로 연신시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0110] 상기 전구체 조성물을 제조하고 중합하는 방법은, 예를 들어,
- [0111] (1) 디아민 단량체 전량을 용매 중에 넣고, 그 후 디안하이드라이드 단량체를 디아민 단량체와 실질적으로 등물이 되도록 첨가하여 중합하는 방법;
- [0112] (2) 디안하이드라이드 단량체 전량을 용매 중에 넣고, 그 후 디아민 단량체를 디안하이드라이드 단량체와 실질적으로 등물이 되도록 첨가하여 중합하는 방법;
- [0113] (3) 디아민 단량체 중 일부 성분을 용매 중에 넣은 후, 반응 성분에 대해서 디안하이드라이드 단량체 중 일부 성분을 약 95~105몰%의 비율로 혼합한 후, 나머지 디아민 단량체 성분을 첨가하고 이에 연속해서 나머지 디안하이드라이드 단량체 성분을, 디아민 단량체 및 디안하이드라이드 단량체 전체 물이 실질적으로 등물이 되도록 첨가하여 중합하는 방법;
- [0114] (4) 디안하이드라이드 단량체를 용매 중에 넣은 후, 반응 성분에 대해서 디아민 화합물 중 일부 성분을 95~105몰%의 비율로 혼합한 후, 다른 디안하이드라이드 단량체 성분을 첨가하고 계속되어 나머지 디아민 단량체 성분을, 디아민 단량체 및 디안하이드라이드 단량체 전체 물이 실질적으로 등물이 되도록 첨가하여 중합하는 방법;
- [0115] (5) 용매 중에서 일부 디아민 단량체 성분과 일부 디안하이드라이드 단량체 성분을 어느 하나가 과량이 되도록 반응시켜, 제1 전구체 조성물을 형성하고, 또 다른 용매 중에서 일부 디아민 단량체 성분과 일부 디안하이드라이드 단량체 성분을 어느 하나가 과량이 되도록 반응시켜 제2 전구체 조성물을 형성한 후, 제1, 제2 전구체 조성물을 혼합하고, 중합을 완결하는 방법으로서, 이 때 제1 전구체 조성물을 형성할 때 디아민 단량체 성분이 과잉일 경우, 제2 전구체 조성물에서는 디안하이드라이드 단량체 성분을 과량으로 하고, 제1 전구체 조성물에서 디안하이드라이드 단량체 성분이 과잉일 경우, 제2 전구체 조성물에서는 디아민 단량체 성분을 과량으로 하여, 제1, 제2 전구체 조성물을 혼합하여 이를 반응에 사용되는 전체 디아민 단량체 성분과 디안하이드라이드 단량체 성분이 실질적으로 등물이 되도록 중합하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0116] 다만, 상기 전구체 조성물의 중합 방법이 이상으로만 한정되는 것은 아니며, 공지된 어떠한 방법을 사용할 수 있음은 물론이다.
- [0117] 한편, 상기 중합 시, 상기 전구체 조성물에 포함된 폴리아믹산의 중량평균분자량은 240,000 이상, 상세하게는 260,000 이상, 더욱 상세하게는 280,000 이상일 수 있다. 상기 전구체 조성물로부터 제조된 폴리이미드 필름을 이용하면, 240,000 미만의 낮은 중량평균분자량일 때보다 더 길고 많은 탄소 사슬이 중합되어 열전도도가 우수한 그라파이트 시트를 제조에 유리할 수 있다.
- [0118] 상기 범위의 중량평균분자량은 전구체 조성물의 점도를 조절하여 제어할 수 있다. 구체적으로, 상기 중량평균분자량은 점도에 비례하여 증가한다. 그러나, 상기 중량평균분자량이 점도에 대해 일차원의 선형적인 비례 관계를 나타내는 것은 아니며, 로그 함수의 형태로 비례한다.
- [0119] 즉, 보다 높은 중량평균분자량의 폴리아믹산을 얻기 위해 점도를 증가시켜도 중량평균분자량이 증가할 수 있는 범위가 제한적이며, 또한 점도를 지나치게 높일 경우, 폴리이미드 필름의 제막공정에서 다이를 통한 바니쉬 토출 시 다이 내부의 압력 상승 등으로 인한 공정성의 문제를 야기할 수 있다.
- [0120] 이에 상기 전구체 조성물을 제조하는 단계에서는, 상기 전구체 조성물의 총 중량을 기준으로, 15 중량% 내지 20 중량%의 폴리아믹산 및 80 중량% 내지 85 중량%의 유기용매를 혼합하여, 전구체 조성물을 제조할 수 있으며, 이러한 범위에서 점도를 조절을 통해 상기 범위의 중량평균분자량이 달성될 수 있다.
- [0121] 이때, 상기 폴리아믹산의 함량은 반응에 사용된 디안하이드라이드 단량체와 디아민 단량체의 총량과 대응하며, 상기 전구체 조성물 중에 존재하는 "폴리아믹산의 고형분 함량"이라 이해할 수 있다.

- [0122] 상기 점도의 더욱 바람직한 범위는 90,000cP 이상 내지 300,000cP일 수 있으며, 그 중에서도 100,000cP 이상 내지 250,000cP일 수 있다.
- [0123] 상기 디안하이드라이드 단량체, 상기 디아민 단량체, 및 상기 유기 용매는 앞서 설명한 예들에서 선택적으로 사용될 수 있다.
- [0124] 상기 전구체 조성물을 열처리하여 상기 필름 중간체를 형성하는 단계는, 상기 전구체 조성물을 지지체에 제막한 후, 상기 공정 조건 (b)에 부합하는 소정의 온도로 열처리함에 따라, 일부 폴리아믹산이 폐환 탈수되며 이미드 고리가 형성되어 필름 중간체가 형성될 수 있다.
- [0125] 그 방법으로는 종래 공지된 방법, 예를 들어 앞서 설명한 열 이미드화법, 화학 이미드화법 또는 열 이미드화법과 화학 이미드화법을 병용한 복합 이미드화법을 들 수 있다. 이들에 대한 자세한 설명은 상기와 같으므로 생략한다.
- [0126] 상기 연신시키는 단계는 필름 중간체를 연신시켜 폴리이미드 필름의 두께 및 크기를 조절하고 배향성을 향상시키기 위한 단계로서, 상기 필름 중간체를 섭씨 20도 내지 40도에서 20 마이크로미터 이상 내지 125 마이크로미터 이하의 두께를 가지도록, 연신시킬 수 있으며, 이때, 상기 MD 및 TD 중 적어도 하나의 연신비는 +3%이상 내지 +25% 이하일 수 있고, 상세하게는 상기 MD 및 TD 양쪽 각각의 연신비가 +3%이상 내지 +25% 이하일 수 있다.

그라파이트 시트

- [0127] 본 발명은 상기 폴리이미드 필름 유래의 그라파이트 시트, 또는 상기 제조방법으로 제조된 그라파이트 시트를 제공한다.
- [0128] 상기 그라파이트 시트는, 열전도도가 1400 W/m·K 이상, 상세하게는 1500 W/m·K 이상일 수 있으며, 이에 따라 상기 그라파이트 시트가 전자기기의 방열 수단으로 사용될 경우, 방열을 촉진하여 상기 전자기기의 성능 향상에 현저하게 기여할 수 있다.
- [0129] 상기 그라파이트 시트는 15 μm 내지 60 μm 의 두께를 가질 수 있다.
- [0130] 만일, 상기 그라파이트 시트의 두께가 상기 범위를 벗어나 지나치게 얇거나 두꺼울 경우에는, 소망하는 범위의 열전도도를 발휘하지 못할 수 있으며, 소망하는 전자 장치 등에 그라파이트 시트를 적용하기 위해 가공하는 과정에서 이의 취급 및 성형이 용이하지 않을 수 있다.
- [0131] 본 발명은 또한, 상기 고성능 그라파이트 시트를 포함하는 전자 장치를 제공하는 바, 상기 전자 장치의 구체적인 종류, 구성 내지 구조는 당업계에 공지되어 있으므로, 이에 대한 자세한 설명은 생략한다.

발명의 효과

- [0132] 본 발명은 폴리이미드 필름의 XRD 분석에 따른 회절피크의 반가폭들의 관계와 상기 폴리이미드 필름 유래의 그라파이트 시트의 열전도도가 상당히 관련되어 있음을 이상에서 구체적으로 설명하였다.
- [0133] 정리하면, 그라파이트 시트의 열전도도 향상을 위해서, 폴리이미드 필름의 (010)면과 (102)면에서의 피크 반가폭들의 관계를 정량적으로 정립할 수 있는 수식 1을 이용할 수 있다. 이에 본 발명의 폴리이미드 필름은 상기 수식 1로 산출된 값을 0.4 미만으로 가질 수 있고, 상세하게는 0.01 이상 내지 0.37 이하, 더욱 상세하게는 0.02 이상 내지 0.16 이하, 더욱더 상세하게는 0.03 이상 내지 0.09 이하의 수치 범위에 속하는 값을 가질 수 있다.
- [0134] 이에 따라 상기 폴리이미드 필름과 이를 이용한 그라파이트 시트의 제조방법은 높은 열전도도를 가지는 그라파이트 시트의 구현을 가능하게 할 수 있다.
- [0135] 또한, 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 그라파이트 시트는 열전도도가 1400 W/m·K 이상, 상세하게는 1500 W/m·K 이상으로서, 매우 높은 열전도도에 기반하여 전자기기의 성능 향상을 현저하게 유도할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0136] 도 1은 실시예 1에 따른 폴리이미드 필름의 (010)면에 대한 XRD 결과 그래프이다.
- 도 2은 실시예 1에 따른 폴리이미드 필름의 (102)면에 대한 XRD 결과 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0138] 이하, 발명의 구체적인 실시예를 통해, 발명의 작용 및 효과를 보다 상술하기로 한다. 다만, 이러한 실시예는 발명의 예시로 제시된 것에 불과하며, 이에 의해 발명의 권리범위가 정해지는 것은 아니다.
- [0139] 전구체 조성물의 제조예
- [0140] <제조예 1>
- [0141] 0.5L 반응기에 디메틸포름아미드 400g을 넣고 온도를 20°C로 설정한 다음, 4,4-디아미노디페닐에테르 33.79g을 투입하여 용해시킨 뒤에 피로멜리틱디안하이드라이드를 35.33g 투입하여 용해시켰다. 용해가 끝나면, 상기 용액에 피로멜리틱디안하이드라이드를 조금씩 투입해가며 점도를 측정해 약 100,000cP의 바니쉬를 얻었다. 이때, 폴리아믹산 고형분 함량은 전구체 조성물 총량에서 15%이다.
- [0142] <제조예 2>
- [0143] 약 250,000cP의 바니쉬를 얻은 것을 제외하고는, 제조예 1의 방법과 동일하게 수행하여 전구체 조성물을 얻었다. 이때, 폴리아믹산 고형분 함량은 전구체 조성물 총량에서 15%이다.
- [0144] <제조예 3>
- [0145] 약 400,000cP의 바니쉬를 얻은 것을 제외하고는, 제조예 1의 방법과 동일하게 수행하여 전구체 조성물을 얻었다. 이때, 폴리아믹산 고형분의 함량은 전구체 조성물 총량에서 15%이다.
- [0146] <제조예 4>
- [0147] 약 500,000cP의 바니쉬를 얻은 것을 제외하고는, 제조예 1의 방법과 동일하게 수행하여 전구체 조성물을 얻었다. 이때, 폴리아믹산 고형분의 함량은 전구체 조성물 총량에서 15%이다.
- [0148] <제조예 5>
- [0149] 약 500,000cP의 바니쉬이고, 폴리아믹산 고형분 함량이 전구체 조성물 총량에서 20%이 되도록 중합한 것을 제외하면, 제조예 1과 동일한 방법으로 전구체 조성물을 얻었다.
- [0150] <제조예 6>
- [0151] 약 900,000cP의 바니쉬이고, 폴리아믹산 고형분 함량이 전구체 조성물 총량에서 15%이 되도록 중합한 것을 제외하면, 제조예 1과 동일한 방법으로 전구체 조성물을 얻었다.
- [0152] <제조예 7>
- [0153] 약 30,000cP의 바니쉬이고, 폴리아믹산 고형분 함량이 전구체 조성물 총량에서 15%이 되도록 중합한 것을 제외하면, 제조예 1과 동일한 방법으로 전구체 조성물을 얻었다.
- [0154] <제조예 8>
- [0155] 약 30,000cP의 바니쉬이고, 폴리아믹산 고형분 함량이 전구체 조성물 총량에서 10%이 되도록 중합한 것을 제외하면, 제조예 1과 동일한 방법으로 전구체 조성물을 얻었다.
- [0156] <제조예 9>
- [0157] 약 30,000cP의 바니쉬이고, 폴리아믹산 고형분 함량이 전구체 조성물 총량에서 25%이 되도록 중합한 것을 제외하면, 제조예 1과 동일한 방법으로 전구체 조성물을 얻었다.
- [0158] 실시예
- [0159] <실시예 1>
- [0160] 제조예 1에서 얻은 전구체 조성물 100g에 이미드 경화용 촉매로서 베타피콜린(끓는점 144°C) 4.5g, 탈수제로서 아세트산 무수물 17.0g 및 극성 유기용매로서 디메틸포름아미드 23.5g을 섞어 교반하여 이미드 변환액 45g을 혼합한 후, 스테인레스 판에 도포하고, 150°C 오븐에서 열풍으로 4분간 건조한 후 필름을 20°C의 온도에서 MD와 TD방향의 순서로 각각 +3% 연신시켜 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0161] <실시예 2>

- [0162] 제조예 2에서 얻은 전구체 조성물을 사용한 점을 제외하면 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0163] <실시예 3>
- [0164] 제조예 3에서 얻은 전구체 조성물을 사용한 점을 제외하면, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0165] <실시예 4>
- [0166] 제조예 4에서 얻은 전구체 조성물을 사용한 점을 제외하면, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0167] <실시예 5>
- [0168] 제조예 5에서 얻은 전구체 조성물을 사용한 점을 제외하면, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0169] <실시예 6>
- [0170] 제조예 2에서 얻은 전구체 조성물 사용하고, MD와 TD 방향으로 각각 +25% 연신시킨 점을 제외하면, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0171] <실시예 7>
- [0172] 제조예 6에서 얻은 전구체 조성물을 사용한 점을 제외하면, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0173] <비교예 1>
- [0174] 제조예 7에서 얻은 전구체 조성물을 사용한 점을 제외하면, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0175] <비교예 2>
- [0176] 제조예 8에서 얻은 전구체 조성물을 사용한 점을 제외하면, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0177] <비교예 3>
- [0178] 제조예 9에서 얻은 전구체 조성물을 사용한 점을 제외하면, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0179] <비교예 4>
- [0180] MD와 TD방향으로 각각 +50% 연신시킨 점을 제외하면, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0181] **실험예 1: 폴리이미드 필름의 형태 안정성 평가**
- [0182] 실시예 1과 비교예 4에서 얻어진 폴리이미드 필름에서, MD 방향으로 연신할 때 발생하는 TD 방향의 수축 정도를 평가하였다.
- [0183] 평가 방법은 연신 전 필름 폭을 측정하고 연신 후 필름 폭을 측정한 후에 수축률을 계산하고 그 결과인 TD 방향 수축률을 하기 표 1에 나타내었다. 또한, 필름의 파손을 육안으로 확인하고 그 결과도 표 1에 나타내었다.

표 1

	TD 수축율(%)	파손 여부
실시예 1	1	X
비교예 4	18	0 (필름 찢어짐)

- [0185] 표 1을 참고하면, 실시예 1에 따른 폴리이미드 필름은 MD 연신에 의하여 발생하는 TD 방향으로의 수축률이 적은 것을 알 수 있다. 이로 인해, MD 연신 후에 진행되는 TD 연신에서 찢어짐 등의 문제가 발생하지 않은 것을 알

수 있다.

[0186] 따라서, 실시예 1에 따른 폴리이미드 필름은 적절한 연신에 따른 배향성 향상에 대한 이점을 점유하면서, 외관상 파손이 전혀 없기 때문에 그라파이트 시트의 제조에 사용될 수 있으며, 결과적으로 우수한 물성의 그라파이트 시트의 제조가 가능할 것이라 예상할 수 있다.

[0187] 반면에, MD 연신비를 과도하게 수행한 비교예 4의 경우에는 MD 연신 시 TD 수축률이 커져서, 다시 TD 연신을 할 때 필름이 찢어지는 현상이 발생하는 것을 알 수 있다.

[0188] 이는 본 발명의 연신 범위를 벗어나 폴리이미드 필름을 과도하게 연신하면, 외관에 심각한 파손이 발생될 수 있어, 그라파이트 시트의 제조가 불가능함을 시사한다.

실험예 2: 폴리이미드 필름의 물성 평가

[0190] 실시예 1 내지 실시예 6 및 비교예 1 내지 비교예 3에서 얻어진 폴리이미드 필름에 대해서, XRD(X-Ray Diffraction) 분석을 하여, 결정면(010), (102)에서 방위각에 대한 회절 강도를 측정하였다. XRD 분석과 관련한 상세 조건은 다음과 같다.

[0191] - 광원: 흰자석 방사광 / 6D UNIST-PAL 빔라인 (포항방사광가속기)

[0192] - 사용 에너지: 18.986 keV (파장: 0.653 Å)

[0193] - 광원사이즈: 100 (H) x 40 (V) μm^2

[0194] - X-선 노출시간: 60 ~ 240초

[0195] - 검출기: Rayonix MX225-HS (2880 x 2880 pixels, pixel size: 78 μm)

[0196] 이를 토대로 (010)면에 대한 제1반가폭과 (102)면에 대한 제2반가폭을 측정하였고, 이를 반가폭을 하기 수식 1에 대입한 후 그 값을 산출하였으며, 이에 대한 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0197] (제1반가폭-제2반가폭) / (제1반가폭+제2반가폭) (1)

표 2

	제1반가폭(°)	제2반가폭(°)	수식의 값
실시예 1	78.9	36.6	0.37
실시예 2	55.8	37.2	0.20
실시예 3	59.0	43.9	0.15
실시예 4	53.1	41.9	0.12
실시예 5	57.9	41.1	0.17
실시예 6	44.3	38.3	0.07
실시예 7	65.1	59.6	0.04
비교예 1	85.4	35.1	0.42
비교예 2	84.5	33.1	0.44
비교예 3	88.5	34.0	0.44

[0199] XRD 분석 결과, 실시예 1 내지 실시예 6에 따른 폴리이미드 필름은 수식 1에 따라 산출된 값이 본 발명에서 특정한 수치 범위, 즉 0.4 미만에 속하는 반면에, 비교예들에 따른 폴리이미드 필름은 상기 수치 범위를 벗어나는 것을 확인할 수 있다.

[0200] 한편, 도 1에는 실시예 1에 따른 폴리이미드 필름의 (010)면의 XRD 분석 그래프가 도시되어 있다. 도 1을 참조하면, (010)면 회절 강도가 50%에서의 최대 방위각과 최소 방위각의 차이를 반가폭으로 산정할 수 있다. 상기 회절 피크의 반가폭이 (010)면에 대한 제1반가폭일 수 있고, 그 값은 78.9° 이다.

[0201] 도 2에는 실시예 1에 따른 폴리이미드 필름의 (102)면의 XRD 분석 그래프가 도시되어 있다.

[0202] (102)면 회절 피크 역시 복수 피크들이 중첩되어 있는 형태임을 알 수 있으며, 계산을 통해 이를 각각의 피크로 분리할 수 있다.

[0203] 분리된 회절 피크들 각각에서, 회절 강도가 50%에서의 최대 방위각과 최소 방위각의 차이를 반가폭으로 산정할

수 있고, 상기 회절 피크들의 반가폭의 평균이 (102)면에 대한 제2반가폭일 수 있고, 그 값은 36.6° 이다.

[0204] 실험예 3: 그라파이트 시트의 물성 평가

실시예 1 내지 실시예 6 및 비교예 1 내지 비교예 3에서 얻어진 폴리이미드 필름을 탄화가 가능한 전기로를 사용하여 질소 기체 하에서 $1^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 $1,200^\circ\text{C}$ 까지 승온하여 약 2시간 유지시켰다(탄화). 이어서, 전기로를 사용하여 아르곤 기체 하에서 $20^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 속도로 $2,800^\circ\text{C}$ 까지 승온하여 8시간 유지시킨 후 냉각하여 그라파이트 시트를 얻었다.

열확산율 측정 장비(모델명 LFA 447, Netsch 사)를 사용하여 laser flash 법으로 그라파이트 시트의 열확산율을 측정하였으며, 상기 열확산율 측정값에 밀도(중량/부피) 및 비열(이론값: $0.85\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$)을 곱하여 열전도도를 산출하고 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

	열확산율 (m^2/s)	열전도도 ($\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$)
실시예 1	782.5	1410
실시예 2	781.7	1422
실시예 3	813.6	1473
실시예 4	825.2	1487
실시예 5	811.2	1441
실시예 6	841.4	1531
실시예 7	873.9	1560
비교예 1	706.4	1315
비교예 2	767.3	1350
비교예 3	702.6	1284

[0208] 상기 표 3의 결과로부터, 실시예들의 폴리이미드 필름으로부터 제조된 그라파이트 시트의 경우, 비교예들의 그 것과 비교하여 현저히 높은 열전도도와 열확산율을 가짐을 알 수 있다.

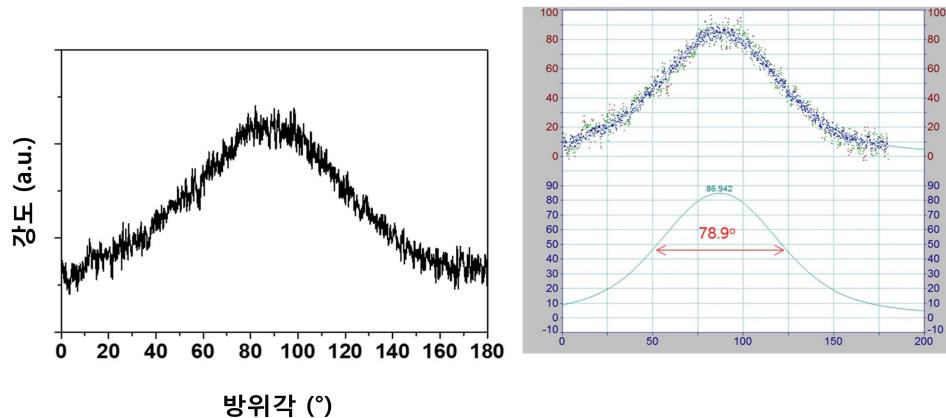
[0209] 이는 수식 1에 따라 산출된 값이 본 발명의 수치 범위에 속한 폴리이미드 필름은, 우수한 열전도도의 구현이 가능함을 명확하게 시사하고, 상기 수치 범위에 속하지 않는 폴리이미드 필름은 소망하는 열전도도를 갖는 그라파이트 시트를 구현할 수 없음을 증명한다.

[0210] 다른 측면에서, 본 발명에 개시된 수식 1은 제1반가폭 및 제2반가폭의 관계를 정량적으로 산출할 수 있고, 결과적으로 표 2와 표 3의 결과는 반가폭 관계에 대한 정량적인 값을 이용하여 그라파이트 시트의 열전도도에 대한 예측에도 유용할 것임을 입증함과 동시에 시사한다.

[0211] 이상 본 발명의 실시예들을 참조하여 설명하였지만, 본 발명이 속한 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면, 상기 내용을 바탕을 본 발명의 범주 내에서 다양한 응용 및 변형을 행하는 것이 가능할 것이다.

도면

도면1



도면2

