(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0022902
(43) 공개일자 2020년03월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/18 (2006.01) *C08G 73/10* (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) *C08K 3/22* (2006.01)
C08K 3/38 (2006.01) *C08L 79/08* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 5/18 (2013.01)
C08G 73/1007 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0099114
(22) 출원일자 2018년08월24일
심사청구일자 2018년08월24일

(71) 출원인
에스케이씨코오롱피아이 주식회사
충청북도 진천군 이월면 고등1길 27
(72) 발명자
김기훈
세종특별자치시 도움1로 105, 516동 704호(종촌동, 가재마을 5단지)
이길남
경기도 부천시 계남로 81, 2219동 1202호(상동, 진달래마을 신동아아파트)
최정열
경기도 안양시 동안구 관평로79번길 14-10, 101호
(74) 대리인
특허법인 광장리앤고

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **결정성 폴리이미드 수지 및 열전도성 필러를 포함하는 폴리이미드 필름 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은, 100 중량부의 제1 폴리이미드 수지, 3 내지 10중량부의 제2 폴리이미드 수지, 및 2 내지 8 중량부의 열전도성 필러를 포함하고, 상기 제2 폴리이미드 수지는 제1 폴리이미드 수지에 비해 결정성이 크고, 폴리이미드 필름의 결정화도가 50 % 이상이고, 두께방향 열전도율이 0.8 W/m·K 이상이고, 평면방향 열전도율이 3.2 W/m·K 이상인, 폴리이미드 필름을 제공한다.

(52) CPC특허분류
C08K 3/042 (2017.05)
C08K 3/22 (2013.01)
C08K 3/38 (2013.01)
C08L 79/08 (2013.01)
C08J 2379/08 (2013.01)
C08K 2003/2227 (2013.01)
C08K 2003/385 (2013.01)
C08K 2201/001 (2013.01)
C08K 2201/005 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

100 중량부의 제1 폴리이미드 수지,

3 내지 10 중량부의 제2 폴리이미드 수지, 및

2 내지 8 중량부의 열전도성 필러를 포함하고,

상기 제2 폴리이미드 수지는 제1 폴리이미드 수지에 비해 결정성이 크고,

폴리이미드 필름의 결정화도가 50 % 이상이고, 두께방향 열전도율이 0.8 W/m·K 이상이고, 평면방향 열전도율이 3.2 W/m·K 이상인, 폴리이미드 필름.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 폴리이미드 수지는 제1 디안하이드라이드 및 제1 디아민의 반응에 의해 형성된 제1 폴리아믹산을 이미드화하여 제조되고,

상기 제2 폴리이미드 수지는 제2 디안하이드라이드 및 제2 디아민의 반응에 의해 형성된 제2 폴리아믹산을 이미드화하여 제조되는, 폴리이미드 필름.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 제1 디안하이드라이드는 피로멜리틱디안하이드라이드(PMDA), 옥시디프탈릭안하이드라이드(ODPA) 및 벤조페논테트라카르복실릭디안하이드라이드(BTDA)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하고,

상기 제1 디아민은 페닐렌디아민(PPD), 2,2-비스[4'-(4-아미노페녹시)페닐]프로판(BAPP) 및 메틸렌디아닐린(MDA)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는, 폴리이미드 필름.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 제2 디안하이드라이드는 바이페닐테트라카르복실릭 디안하이드라이드(BPDA)를 포함하고,

상기 제2 디아민은 옥시디아닐린(ODA), 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠(TPE-R), 1,4-비스(3-아미노페녹시)벤젠(TPE-Q)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는, 폴리이미드 필름.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 제2 디아민은 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠(TPE-R)을 포함하는, 폴리이미드 필름.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 열전도성 필러는 그래핀, 알루미나, 질화붕소로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는, 폴리이미드 필름.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 열전도성 필러는 1 내지 3 중량부의 그래핀 및 1 내지 5 중량부의 알루미나를 포함하는, 폴리이미드 필름.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 그래핀은 평균 장경이 5 내지 15 ㎛인, 폴리이미드 필름.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 알루미나는 평균 입경이 5 내지 25 ㎛인, 폴리이미드 필름.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 제2 폴리이미드 수지의 적어도 일부는 결정을 형성하고, 상기 결정과 상기 열전도성 필러는 필름 내에서 두께방향 및/또는 평면방향에 대해 열 전달 경로를 형성하는, 폴리이미드 필름.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 폴리이미드 필름은 신율이 30 % 이상인, 폴리이미드 필름.

청구항 12

제1항에 따른 폴리이미드 필름을 제조하는 방법으로서,

제1 디안하이드라이드 및 제1 디아민으로부터 제1 폴리아믹산을 중합하는 단계;

제2 디안하이드라이드 및 제2 디아민으로부터 제2 폴리아믹산을 중합하는 단계;

상기 제1 폴리아믹산, 제2 폴리아믹산 및 열전도성 필러를 혼합하여 전구체 조성물을 제조하는 단계; 및

상기 전구체 조성물을 이미드화하여 폴리이미드 필름을 수득하는 단계를 포함하는, 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 폴리이미드 필름을 수득하는 단계는 상기 전구체 조성물을 지지체에 제막하고 건조하여 겔 필름을 제조한 후, 상기 겔 필름을 이미드화하여 폴리이미드 필름을 형성하는 단계를 포함하는, 제조방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 제2 폴리아믹산은 고형분 함량이 15 중량%일 때 23℃에서 측정한 점도가 100,000 cP 내지 150,000 cP인, 제조방법.

청구항 15

제1항에 따른 폴리이미드 필름을 포함하는, 전자 장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 결정성 폴리이미드 수지 및 열전도성 필러를 포함하는 폴리이미드 필름 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로 폴리이미드(PI) 수지라 함은 방향족 이무수물과 방향족 디아민 또는 방향족 디이소시아네이트를 용

액 중합하여 폴리아믹산 유도체를 제조한 후, 고온에서 폐환 탈수시켜 이미드화하여 제조되는 고내열 수지를 일컫는다.

[0003] 폴리이미드 수지는 불용, 불융의 초고내열성 수지로서 내열산화성, 내열특성, 내방사선성, 저온특성, 내약품성 등이 우수한 특성을 가지고 있어, 자동차 재료, 항공소재, 우주선 소재 등의 내열 첨단소재 및 절연코팅제, 절연막, 반도체, TFT-LCD의 전극 보호막 등 광범위한 분야의 전자재료에 사용되고 있다.

[0004] 최근 고도 정보화 추세에 따라 대량의 정보를 축적하고, 이러한 정보를 고속으로 처리 및 전달하기 위한 전자기기에 사용되는 폴리이미드 수지는 전기 절연성이 높아야 함은 물론, 전자기기에서 발생하는 열을 효과적으로 방출하기 위해 열전도성 향상이 요구되고 있다.

[0005] 상세하게는, 방열성능을 더욱 향상시키기 위하여 폴리이미드 필름의 평면방향뿐만 아니라 두께방향에 대해서도 소망하는 정도의 열전도성을 확보하는 것이 필요하다.

[0006] 그런데, 폴리이미드 수지는 기타 구성에 따라서 차이가 발생하기는 하나 일반적으로 무정형 구조를 가지므로 열전도율은 높지 않다. 이러한 폴리이미드 수지의 열전도성을 개선하기 위한 방법으로 전구체 용액 중에 열전도성 필러를 분산시킨 후, 이 분산액을 이용하여 필름을 형성하는 방법이 알려져 있다.

[0007] 그러나, 이와 같이 열전도성 필러를 첨가하는 것만으로는 소망하는 정도의 열전도성을 달성하기 어려우며, 열전도성 향상을 위하여 필러의 함량을 지나치게 많이 투여하는 경우에는, 과량의 필러가 응집체를 형성하여 필러 응집체가 필름 표면으로부터 돌출하여 외관 불량이 발생할 수 있다.

[0008] 뿐만 아니라, 필름 내에 필러의 함량이 증가함에 따라, 폴리이미드 필름의 기계적 특성이 저하되거나 필름화 공정 자체가 불가능한 문제도 발생할 수 있다.

[0009] 따라서, 이러한 문제점을 근본적으로 해결할 수 있는 기술에 대한 필요성이 높은 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 결정성 폴리이미드 수지 및 열전도성 필러를 포함하는 폴리이미드 필름을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 일 측면에 따르면, 폴리이미드 필름에 제1 폴리이미드 수지, 상기 제1 폴리이미드 수지에 비해 결정성이 큰 제2 폴리이미드 수지 및 열전도성 필러를 포함하도록 구성함으로써, 폴리이미드 필름의 평면방향 열전도율 및 두께방향 열전도율을 향상시킬 수 있다.

[0012] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 제2 폴리이미드 수지의 전구체인 제2 폴리아믹산의 점도를 조절하여, 이로부터 제조되는 폴리이미드 필름의 결정화도를 향상시킬 수 있다.

[0013] 이에 본 발명은 이의 구체적 실시예를 제공하는데 실질적인 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명은, 100 중량부의 제1 폴리이미드 수지,

[0015] 3 내지 10중량부의 제2 폴리이미드 수지, 및

[0016] 2 내지 8 중량부의 열전도성 필러를 포함하고,

[0017] 상기 제2 폴리이미드 수지는 제1 폴리이미드 수지에 비해 결정성이 크고,

[0018] 폴리이미드 필름의 결정화도가 50 % 이상이고, 두께방향 열전도율이 0.8 W/m·K 이상이고, 평면방향 열전도율이 3.2 W/m·K 이상인, 폴리이미드 필름을 제공한다.

[0019] 본 발명은 상기 제1 폴리이미드 수지에 비해 결정성이 큰 제2 폴리이미드 수지 및 열전도성 필러에 의해 폴리이미드 필름의 열전도성이 향상됨을 발견하였다.

[0020] 따라서, 이의 구현을 위한 구체적인 내용을 본 명세서에서 설명한다.

[0021] 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.

[0022] 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.

[0023] 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.

[0024] 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.

[0025] 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.

[0026] 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.

[0027] 수치 값의 범위가 본 명세서에서 언급될 경우, 달리 기술되지 않는다면, 그 범위는 그 종점 및 그 범위 내의 모든 정수와 분수를 포함하는 것으로 의도된다.

[0028] 본 발명의 범주는 범위를 정의할 때 언급되는 특정 값으로 한정되지 않는 것으로 의도된다.

[0029] **제1 양태: 폴리이미드 필름**

[0030] 본 발명에 따른 폴리이미드 필름은, 100 중량부의 제1 폴리이미드 수지,

[0031] 3 내지 10 중량부의 제2 폴리이미드 수지, 및

[0032] 2 내지 8 중량부의 열전도성 필러를 포함하고,

[0033] 상기 제2 폴리이미드 수지는 제1 폴리이미드 수지에 비해 결정성이 크고,

[0034] 폴리이미드 필름의 결정화도가 50 % 이상이고, 두께방향 열전도율이 0.8 W/m·K 이상이고, 평면방향 열전도율이 3.2 W/m·K 이상인 것을 특징으로 한다.

[0035] 일반적으로 사용되는 폴리이미드 수지는 무정형의 고분자로써 이로부터 제조되는 폴리이미드 필름 역시 결정성이 나타나지 않거나 매우 낮다. 이와 달리, 본 발명에서는 폴리이미드 필름 내에 상기 제1 폴리이미드 수지에 비해 결정성이 큰 제2 폴리이미드 수지를 포함하여 폴리이미드 필름이 결정성을 나타내도록 구성하며, 상세하게는 상기 폴리이미드 필름의 결정화도가 50 % 이상일 수 있다.

[0036] 상기 폴리이미드 필름 내에 조성이 상이한 각각의 폴리이미드 수지들의 결정화도를 구분하여 측정하고 폴리이미드 수지간의 결정성의 크기를 비교하는 것은 용이하지 않지만, 폴리이미드 필름 자체의 결정화도를 측정하는 것은 가능하다. 따라서, 상기 폴리이미드 필름 내에서 제2 폴리이미드 수지의 함량이 증가할수록 폴리이미드 필름의 결정화도가 상승하는 경우, 상기 제2 폴리이미드 수지가 제1 폴리이미드 수지에 비해 결정성이 크다는 점을 확인할 수 있다.

[0037] 폴리이미드 수지의 결정성은 이를 구성하는 단량체의 조성에 많은 영향을 받지만, 조성 이외에 중합 방법에 따라서도 결정성이 달라질 수 있다. 예를 들어, 폴리이미드 수지의 제조 과정에서 그 전구체인 폴리아믹산을 중합하는 과정에서 점도에 따라 일부 분자구조가 규칙적인 상태로 배열되어 결정을 형성하는 정도에 차이가 발생할 수 있다.

[0038] 요약하면, 본 발명에서는 폴리이미드 필름 내의 상기 제2 폴리이미드 수지의 함량에 따라 폴리이미드 필름의 결정화도가 달라질 수 있으며, 또한, 상기 제2 폴리이미드 수지의 전구체인 제2 폴리아믹산의 점도에 따라서 이로

부터 제조되는 폴리이미드 필름의 결정화도가 달리질 수 있다.

[0039] 한편, 상기 제2 폴리이미드 수지의 적어도 일부는 결정을 형성하고, 상기 결정과 상기 열전도성 필러는 필름 내에서 두께방향 및/또는 평면방향에 대해 열 전달 경로를 형성하는 구조일 수 있다.

[0040] 본 발명에서, 상기 결정은 제2 폴리이미드 수지에 포함되는 폴리이미드 사슬의 일부가 규칙적으로 배열되는 구조로서, 예를 들어, 결정의 중심 핵으로부터 방사형으로 규칙적인 배열들이 2차원 또는 3차원 방향으로 성장하고, 결정의 모양이 원 형태 또는 구 형태로 폴리이미드 사슬이 규칙적으로 배열되는 구조를 예로 들 수 있으나, 구체적인 모양 또는 형태가 한정되는 것은 아니다.

[0041] 상기와 같은 결정은 폴리이미드 필름 내에 무수히 많은 숫자로 존재할 수 있고, 결정 부분과 결정 부분 사이에 무정형 부분을 일부 포함할 수 있으며, 독립적으로 무정형 부분, 결정 부분이 각각 구분되어 존재하는 것도 가능하다.

[0042] 이러한 구조는 폴리이미드 필름 내에서 무정형 폴리이미드 수지 사이에 열전도성 필러가 분산되어 있는 일반적인 폴리이미드 필름의 구조와 달리, 상기 결정이 폴리이미드 필름 내에서 열전도성 필러와 필름의 평면방향뿐만 아니라, 두께방향으로도 열 전달 경로를 형성할 수 있는 바, 본 발명에 따른 폴리이미드 필름의 평면방향 열전도율 및/또는 두께방향 열전도율을 향상시킬 수 있다.

[0043] 다만 이상의 이점에도 불구하고 제2 폴리이미드 수지가 폴리이미드 필름에 무조건적으로 많이 포함되는 것은 바람직하지 않다.

[0044] 구체적으로, 폴리이미드 필름에서 제2 폴리이미드 수지의 함량이 일정 수준일 때 앞선 이점이 발현될 수 있지만, 이를 넘어서는 경우, 열전도율 향상 측면에서의 이점이 강화될 순 있으나, 폴리이미드 필름 내에 상기와 같은 결정이 지나치게 많이 존재하여 폴리이미드 필름의 신율이 급격하게 저하될 수 있기 때문이다.

[0045] 즉, 폴리이미드 필름의 기계적 물성과 열전도율이 양립 가능하도록, 폴리이미드 필름은 적정량의 제1 폴리이미드 수지 및 제2 폴리이미드 수지를 포함하는 것이 중요하다.

[0046] 이에 앞서 설명한 바와 같이, 본 발명의 폴리이미드 필름은 100 중량부의 제1 폴리이미드 수지, 3 내지 10 중량부의 제2 폴리이미드 수지, 및 2 내지 8 중량부의 열전도성 필러를 포함하고 폴리이미드 필름의 결정화도가 50 % 이상이고, 두께방향 열전도율이 0.8 W/m·K 이상이고, 평면방향 열전도율이 3.2 W/m·K 이상일 수 있다.

[0047] 더욱 상세하게는, 본 발명의 폴리이미드 필름은 5 내지 10 중량부의 제2 폴리이미드 수지를 포함할 수 있다.

[0048] 한편, 상기 제1 폴리이미드 수지는 제1 디안하이드라이드 및 제1 디아민의 반응에 의해 형성된 제1 폴리아믹산을 이미드화하여 제조되될 수 있다.

[0049] 본 발명의 제1 폴리아믹산 제조에 사용될 수 있는 제1 디안하이드라이드는 방향족 테트라카르복실릭 디안하이드라이드일 수 있다.

[0050] 상기 방향족 테트라카르복실릭 디안하이드라이드는 피로멜리틱 디안하이드라이드(또는 PMDA), 옥시디프탈릭 디안하이드라이드(또는 ODPA), 디페닐설폰-3,4,3',4'-테트라카르복실릭 디안하이드라이드(또는 DSDA), 비스(3,4-디카르복시페닐)설파이드 디안하이드라이드, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로페인 디안하이드라이드, 2,3,3',4'- 벤조페논테트라카르복실릭 디안하이드라이드, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실릭 디안하이드라이드(또는 BTDA), 비스(3,4-디카르복시페닐)메테인 디안하이드라이드, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)프로페인 디안하이드라이드, p-페닐렌비스(트라이멜리틱 모노에스터 애시드 안하이드라이드), p-바이페닐렌비스(트라이멜리틱 모노에스터 애시드 안하이드라이드), m-터페닐-3,4,3',4'-테트라카르복실릭 디안하이드라이드, p-터페닐-3,4,3',4'-테트라카르복실릭 디안하이드라이드, 1,3-비스(3,4-디카르복시페녹시)벤젠 디안하이드라이드, 1,4-비스(3,4-디카르복시페녹시)벤젠 디안하이드라이드, 1,4-비스(3,4-디카르복시페녹시)바이페닐 디안하이드라이드, 2,2-비스〔(3,4-디카르복시 페녹시)페닐〕프로페인 디안하이드라이드(BPADA), 2,3,6,7-나프탈렌테트라카복실산 디안하이드라이드, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실릭 디안하이드라이드, 4,4'-(2,2-헥사플루오로아이소프로필리덴)디프탈산 디안하이드라이드 등을 예로 들 수 있다. 이들은 소망하는 바에 따라 단독 또는 2 종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0051] 이들은 소망하는 바에 따라 단독 또는 2 종 이상을 조합하여 이용할 수 있지만, 본 발명에서 제1 디안하이드라이드로 특히 바람직하게 이용될 수 있는 디안하이드라이드는 피로멜리틱디안하이드라이드(PMDA), 옥시디프탈릭 안하이드라이드(ODPA) 및 벤조페논테트라카르복실릭디안하이드라이드(BTDA)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이

상 일 수 있다.

[0052] 본 발명의 제1 폴리아믹산 용액의 제조에 사용될 수 있는 제1 디아민은 방향족 디아민으로서, 이하와 같이 분류하여 예를 들 수 있다.

[0053] 1) 1,4-디아미노벤젠(또는 파라페닐렌디아민, PDA), 1,3-디아미노벤젠, 2,4-디아미노톨루엔, 2,6-디아미노톨루엔, 3,5-디아미노벤조익 애시드(또는 DABA) 등과 같이, 구조 상 벤젠 핵 1개를 갖는 디아민으로서, 상대적으로 강직한 구조의 디아민;

[0054] 2) 3,4'-디아미노디페닐에테르 등의 디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐메테인(메틸렌디아민), 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노바이페닐, 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노바이페닐, 2,2'-비스(트라이플루오로메틸)-4,4'-디아미노바이페닐, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노디페닐메테인, 3,3'-디카복시-4,4'-디아미노디페닐메테인, 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-디아미노디페닐메테인, 비스(4-아미노페닐)설파이드, 4,4'-디아미노벤즈아닐라이드, 3,3'-디클로로벤지딘, 3,3'-디메틸벤지딘(또는 o-톨리딘), 2,2'-디메틸벤지딘(또는 m-톨리딘), 3,3'-디메톡시벤지딘, 2,2'-디메톡시벤지딘, 3,3'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,3'-디아미노디페닐설파이드, 3,4'-디아미노디페닐설파이드, 4,4'-디아미노디페닐설파이드, 3,3'-디아미노디페닐설폰, 3,4'-디아미노디페닐설폰, 4,4'-디아미노디페닐설폰, 3,3'-디아미노벤조페논, 4,4'-디아미노벤조페논, 3,3'-디아미노-4,4'-디클로로벤조페논, 3,3'-디아미노-4,4'-디메톡시벤조페논, 3,3'-디아미노디페닐메테인, 3,4'-디아미노디페닐메테인, 4,4'-디아미노디페닐메테인, 2,2-비스(3-아미노페닐)프로페인, 2,2-비스(4-아미노페닐)프로페인, 2,2-비스(3-아미노페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로페인, 2,2-비스(4-아미노페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로페인, 3,3'-디아미노디페닐설폭사이드, 3,4'-디아미노디페닐설폭사이드, 4,4'-디아미노디페닐설폭사이드 등과 같이, 구조 상 벤젠 핵 2개를 갖는 디아민;

[0055] 3) 1,3-비스(3-아미노페닐)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페닐)벤젠, 1,4-비스(3-아미노페닐)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페닐)벤젠, 1,3-비스(3-아미노페녹시)-4-트라이플루오로메틸벤젠, 3,3'-디아미노-4-(4-페닐)페녹시벤조페논, 3,3'-디아미노-4,4'-디(4-페닐페녹시)벤조페논, 1,3-비스(3-아미노페닐설파이드)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페닐설파이 드)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페닐설파이드)벤젠, 1,3-비스(3-아미노페닐설폰)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페닐설폰)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페닐설폰)벤젠, 1,3-비스〔2-(4-아미노페닐)아이소프로필〕벤젠, 1,4-비스〔2-(3-아미노페닐)아이소프로필〕벤젠, 1,4-비스〔2-(4-아미노페닐)아이소프로필〕벤젠 등과 같이, 구조 상 벤젠 핵 3개를 갖는 디아민;

[0056] 4) 3,3'-비스(3-아미노페녹시)바이페닐, 3,3'-비스(4-아미노페녹시)바이페닐, 4,4'-비스(3-아미노페녹시)바이페닐, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)바이페닐, 비스〔3-(3-아미노페녹시)페닐〕에테르, 비스〔3-(4-아미노페녹시)페닐〕에테르, 비스〔4-(3-아미노페녹시)페닐〕에테르, 비스〔4-(4-아미노페녹시)페닐〕에테르, 비스〔3-(3-아미노페녹시)페닐〕케톤, 비스〔3-(4-아미노페녹시)페닐〕케톤, 비스〔4-(3-아미노페녹시)페닐〕케톤, 비스〔4-(4-아미노페녹시)페닐〕케톤, 비스〔3-(3-아미노페녹시)페닐〕설파이드, 비스〔3-(4-아미노페녹시)페닐〕설파이드, 비스〔4-(3-아미노페녹시)페닐〕설파이드, 비스〔4-(4-아미노페녹시)페닐〕설파이드, 비스〔3-(3-아미노페녹시)페닐〕설폰, 비스〔3-(4-아미노페녹시)페닐〕설폰, 비스〔4-(3-아미노페녹시)페닐〕설폰, 비스〔4-(4-아미노페녹시)페닐〕설폰, 비스〔3-(3-아미노페녹시)페닐〕메테인, 비스〔3-(4-아미노페녹시)페닐〕메테인, 비스〔4-(3-아미노페녹시)페닐〕메테인, 비스〔4-(4-아미노페녹시)페닐〕메테인, 2,2-비스〔3-(3-아미노페녹시)페닐〕프로페인, 2,2-비스〔3-(4-아미노페녹시)페닐〕프로페인, 2,2-비스〔4-(3-아미노페녹시)페닐〕프로페인, 2,2-비스〔4-(4-아미노페녹시)페닐〕프로페인(BAPP), 2,2-비스〔3-(3-아미노페녹시)페닐〕-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로페인, 2,2-비스〔3-(4-아미노페녹시)페닐〕-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로페인, 2,2-비스〔4-(3-아미노페녹시)페닐〕-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로페인, 2,2-비스〔4-(4-아미노페녹시)페닐〕-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로페인 등과 같이, 구조 상 벤젠 핵 4개를 갖는 디아민.

[0057] 이들은 소망하는 바에 따라 단독 또는 2 종 이상을 조합하여 이용할 수 있지만, 본 발명에서 제1 디아민으로 특히 바람직하게 이용될 수 있는 디아민은 페닐렌디아민(PPD), 2,2-비스[4'-(4-아미노페녹시)페닐]프로판(BAPP) 및 메틸렌디아닐린(MDA)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상 일 수 있다.

[0058] 한편, 상기 제2 폴리이미드 수지는 제2 디안하이드라이드 및 제2 디아민의 반응에 의해 형성된 제2 폴리아믹산을 이미드화하여 제조될 수 있다.

[0059] 구체적으로, 상기 제2 디안하이드라이드는 바이페닐테트라카르복실릭 디안하이드라이드(BPDA)를 포함할 수

있고, 상기 제2 디아민은 옥시디아닐린(ODA), 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠(TPE-R), 1,4-비스(3-아미노페녹시)벤젠(TPE-Q)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0060] 본 발명에서 상기 제2 디아민은 소망하는 바에 따라 단독 또는 2 종 이상을 조합하여 이용할 수 있으나, 제2 디아민으로서 특히 바람직하게 이용될 수 있는 디아민은 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠(TPE-R)일 수 있다.

[0061] 한편, 상기 열전도성 필러는 그래핀, 알루미나, 질화붕소로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으나, 이것만으로 한정되는 것은 아니다.

[0062] 구체적으로, 상기 열전도성 필러는 1 내지 3 중량부의 그래핀 및 1 내지 5 중량부의 알루미나를 포함할 수 있다.

[0063] 상기 그래핀 또는 알루미나의 함량이 상기 범위를 하회하는 경우, 소망하는 수준의 열전도율을 달성할 수 없으며, 반대로, 상기 범위를 상회하는 경우, 과량의 그래핀 또는 알루미나 입자가 응집체를 형성하여 입자 응집체가 필름 표면으로부터 돌출하여 외관 불량이 발생할 수 있고, 제조된 폴리이미드 필름의 기계적 특성이 저하되거나 필름화 공정 자체가 불가능한 문제도 발생할 수 있으므로 바람직하지 않다.

[0064] 상기 열전도성 필러 입자 크기는 본 발명의 효과를 달성하기 위해 적절히 조절될 수 있고, 예를 들어, 상기 그래핀의 평균 장경이 5 내지 15 ㎛일 수 있고, 상기 알루미나의 평균 입경이 5 내지 25 ㎛일 수 있다.

[0065] 상기 그래핀 또는 알루미나 입자의 크기가 상기 범위를 하회하는 경우, 소망하는 수준의 열전도율을 달성할 수 없으며, 반대로, 상기 그래핀 또는 알루미나 입자의 크기가 상기 범위를 상회하는 경우, 제조하는 과정에서 제1 폴리아믹산 또는 제2 폴리아믹산과 혼합시 분산도가 낮아지고 상기 입자들이 필름 표면으로부터 돌출하여 외관 불량이 발생할 수 있다.

[0066] 이상과 같은 본 발명의 폴리이미드 필름은 결정화도가 50 % 이상이고, 두께방향 열전도율이 0.8 W/m·K 이상이고, 평면방향 열전도율이 3.2 W/m·K 이상이며, 신율이 30 %이상일 수 있다.

[0067] **제2 양태: 폴리이미드 필름의 제조방법**

[0068] 본 발명에 따른 폴리이미드 필름의 제조방법은,

[0069] 제1 디안하이드라이드 및 제1 디아민으로부터 제1 폴리아믹산을 중합하는 단계;

[0070] 제2 디안하이드라이드 및 제2 디아민으로부터 제2 폴리아믹산을 중합하는 단계;

[0071] 상기 제1 폴리아믹산, 제2 폴리아믹산 및 열전도성 필러를 혼합하여 전구체 조성물을 제조하는 단계; 및

[0072] 상기 전구체 조성물을 이미드화하여 폴리이미드 필름을 수득하는 단계를 포함할 수 있다.

[0073] 본 발명에서 폴리아믹산의 제조는 예를 들어,

[0074] (1) 디아민 단량체 전량을 용매 중에 넣고, 그 후 디안하이드라이드 단량체를 디아민 단량체와 실질적으로 등몰이 되도록 첨가하여 중합하는 방법;

[0075] (2) 디안하이드라이드 단량체 전량을 용매 중에 넣고, 그 후 디아민 단량체를 디안하이드라이드 단량체와 실질적으로 등몰이 되도록 첨가하여 중합하는 방법;

[0076] (3) 디아민 단량체 중 일부 성분을 용매 중에 넣은 후, 반응 성분에 대해서 디안하이드라이드 단량체 중 일부 성분을 약 95~105 몰%의 비율로 혼합한 후, 나머지 디아민 단량체 성분을 첨가하고 이에 연속해서 나머지 디안하이드라이드 단량체 성분을 첨가하여, 디아민 단량체 및 디안하이드라이드 단량체가 실질적으로 등몰이 되도록 하여 중합하는 방법;

[0077] (4) 디안하이드라이드 단량체를 용매 중에 넣은 후, 반응 성분에 대해서 디아민 화합물 중 일부 성분을 95~105 몰%의 비율로 혼합한 후, 다른 디안하이드라이드 단량체 성분을 첨가하고 계속되어 나머지 디아민 단량체 성분을 첨가하여, 디아민 단량체 및 디안하이드라이드 단량체가 실질적으로 등몰이 되도록 하여 중합하는 방법;

[0078] (5) 용매 중에서 일부 디아민 단량체 성분과 일부 디안하이드라이드 단량체 성분을 어느 하나가 과량이도록 반응시켜, 제1 조성물을 형성하고, 또 다른 용매 중에서 일부 디아민 단량체 성분과 일부 디안하이드라이드 단량체 성분을 어느 하나가 과량이도록 반응시켜 제2 조성물을 형성한 후, 제1, 제2 조성물들을 혼합하고, 중합을 완결하는 방법으로서, 이 때 제1 조성물을 형성할 때 디아민 단량체 성분이 과잉일 경우, 제 2조성물에서는 디안하이드라이드 단량체 성분을 과량으로 하고, 제1 조성물에서 디안하이드라이드 단량체 성분이 과잉일 경우,

제2 조성물에서는 디아민 단량체 성분을 과량으로 하여, 제1, 제2 조성물들을 혼합하여 이들 반응에 사용되는 전체 디아민 단량체 성분과 디안하이드라이드 단량체 성분이 실질적으로 등몰이 되도록 하여 중합하는 방법 등을 들 수 있다.

[0079] 상기 용매는 폴리아믹산이 용해될 수 있는 유기 용매라면 특별히 한정되지는 않으나, 하나의 예로서, 비양성자성 극성 용매(aprotic polar solvent)일 수 있다.

[0080] 상기 비양성자성 극성 용매의 비제한적인 예로서, N,N'-디메틸포름아미드(DMF), N,N'-디메틸아세트아미드(DMAc) 등의 아미드계 용매, p-클로로페놀, o-클로로페놀 등의 페놀계 용매, N-메틸-피롤리돈(NMP), 감마 브티로 락톤(GBL) 및 디그림(Diglyme) 등을 들 수 있고, 이들은 단독으로 또는 2종 이상 조합되어 사용될 수 있다.

[0081] 경우에 따라서는 톨루엔, 테트라히드로푸란, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메탄올, 에탄올, 물 등의 보조적 용매를 사용하여, 폴리아믹산의 용해도를 조절할 수도 있다.

[0082] 하나의 예에서, 본 발명의 전구체 조성물 제조에 특히 바람직하게 사용될 수 있는 유기 용매는 아미드계 용매인 N,N'-디메틸포름아미드 및 N,N'-디메틸아세트아미드일 수 있다.

[0083] 상기 중합 방법이 이상의 예들로만 한정되는 것은 아니며, 공지된 어떠한 방법을 사용할 수 있음은 물론이다.

[0084] 또한, 상기 중합 방법은 제1 폴리아믹산 및 제2 폴리아믹산 중합에 각각 적용될 수 있다.

[0085] 상기 제2 폴리아믹산을 중합하는 단계에서, 상기 제2 폴리아믹산은 고형분 함량이 15 중량% 일 때, 23℃에서 측정한 점도가 100,000 cP 내지 150,000 cP일 수 있다.

[0086] 상기 제2 폴리아믹산의 점도가 상기 범위를 상회하는 경우에는, 폴리이미드 필름의 제조 과정 중에 제2 폴리아믹산을 파이프를 통해 이동시킬 때 파이프와의 마찰에 의해 더 높은 압력을 인가해야만 하므로, 공정 비용이 증가되고 취급성이 저하될 수 있다. 또한, 점도가 높을수록 혼합 공정에 더 많은 시간과 비용이 소요될 수 있다.

[0087] 더욱이, 지나치게 높은 점도로 인해 필름화 공정 자체가 불가능할 수 있고, 필름화 공정이 가능하더라도 이로부터 제조되는 폴리이미드 필름의 신율이 저하될 수 있으므로 바람직하지 않다.

[0088] 반면에, 상기 제2 폴리아믹산의 점도가 상기 범위를 하회하는 경우에는, 이로부터 제조되는 폴리이미드 필름에 포함되는 제2 폴리이미드 수지의 결정성이 저하되어, 제2 폴리이미드 수지의 결정과 열전도성 필러가 필름 내에서 열 전달 경로를 형성하여 열전도율을 향상시키는 본 발명의 효과를 발휘할 수 없다.

[0089] 한편, 상기 폴리이미드 필름을 수득하는 단계는 상기 전구체 조성물을 지지체에 제막하고 건조하여 겔 필름을 제조한 후, 상기 겔 필름을 이미드화하여 폴리이미드 필름을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0090] 이러한 이미드화의 구체적인 방법으로는 열 이미드화법, 화학 이미드화법 또는 상기 열 이미드화법과 화학 이미드화법을 병용하는 복합 이미드화법을 예로 들 수 있으며, 이들에 대해서는 이하의 비제한적인 예를 통해 보다 구체적으로 설명한다.

[0091] <열 이미드화법>

[0092] 상기 열 이미드화 법은, 화학적 촉매를 배제하고, 열풍이나 적외선 건조기 등의 열원으로 이미드화 반응을 유도하는 방법으로서,

[0093] 상기 전구체 조성물을 건조하여 겔 필름을 형성하는 과정; 및

[0094] 상기 겔 필름을 열처리하여 폴리이미드 필름을 수득하는 과정을 포함할 수 있다.

[0095] 여기서, 겔 필름이란, 폴리아믹산으로부터 폴리이미드로의 변환에 대해 중간 단계에서 자기 지지성을 가지는 필름 중간체라 이해할 수 있다.

[0096] 상기 겔 필름을 형성하는 과정은, 전구체 조성물을 유리판, 알루미늄 박, 무단(endless) 스테인레스 벨트, 또는 스테인레스 드럼 등의 지지체 상에 필름형으로 캐스팅하고, 이후 지지체 상의 전구체 조성물을 50℃ 내지 200℃, 상세하게는 80℃ 내지 150℃ 범위의 가변적인 온도에서 건조하는 것일 수 있다.

[0097] 이에 따라 전구체 조성물에 부분적인 경화 및/또는 건조가 일어남으로써 겔 필름이 형성될 수 있다. 그 다음에 지지체로부터 박리하여 겔 필름을 얻을 수 있다.

[0098] 경우에 따라서는 이후 열처리 과정에서 수득되는 폴리이미드 필름의 두께 및 크기를 조절하고 배향성을 향상시

키기 위하여 상기 겔 필름을 연신시키는 공정이 수행될 수 있으며, 연신은 기계반송방향(MD) 및 기계반송방향에 대한 횡방향(TD) 중 적어도 하나의 방향으로 수행될 수 있다.

[0099] 이와 같이 수득한 겔 필름을, 텐터에 고정한 다음 50℃ 내지 500℃, 상세하게는 150℃ 내지 500℃ 범위의 가변적인 온도에서 열처리하여 겔 필름에 잔존하는 물, 잔류 용매 등을 제거하고, 남아 있는 거의 모든 아믹산기를 이미드화하여, 본 발명의 폴리이미드 필름을 수득할 수 있다.

[0100] 경우에 따라서는 상기와 같이 수득한 폴리이미드 필름을 400℃ 내지 650℃의 온도로 5 초 내지 400 초간 가열 마감하여 폴리이미드 필름을 더욱 경화시킬 수도 있으며, 수득한 폴리이미드 필름에 잔류할 수도 있는 내부 응력을 완화시키기 위해서 소정의 장력 하에서 이를 수행할 수도 있다.

[0101] <화학 이미드화법>

[0102] 상기 화학 이미드화법은 전구체 조성물에 탈수제 및/또는 이미드화제를 첨가하여 아믹산기의 이미드화를 촉진하는 방법이다.

[0103] 여기서 "탈수제"란, 폴리아믹산에 대한 탈수 작용을 통해 폐환 반응을 촉진하는 물질을 의미하고, 이에 대한 비제한적인 예로서, 지방족의 애시드 안하이드라이드, 방향족의 애시드 안하이드라이드, N,N'-디알킬카르보디이미드, 할로겐화 저급 지방족, 할로겐화 저급 패티 애시드 안하이드라이드, 아릴 포스포닉 디할라이드, 및 티오닐 할라이드 등을 들 수 있다. 이중에서도 입수의 용이성, 및 비용의 관점에서 지방족 애시드 안하이드라이드가 바람직할 수 있고, 이의 비제한적인 예로서, 아세틱 안하이드라이드(AA), 프로피온 애시드 안하이드라이드, 및 락틱 애시드 안하이드라이드 등을 들 수 있으며, 이들을 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0104] 또한, "이미드화제"란 폴리아믹산에 대한 폐환 반응을 촉진하는 효과를 갖는 물질을 의미하고, 예를 들어 지방족 3급 아민, 방향족 3급 아민, 및 복소환식 3급 아민 등의 이민계 성분일 수 있다. 이중에서도 촉매로서의 반응성의 관점에서 복소환식 3급 아민이 바람직할 수 있다. 복소환식 3급 아민의 비제한적인 예로서, 퀴놀린, 이소퀴놀린, β-피콜린(BP), 피리딘 등을 들 수 있으며, 이들을 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0105] 탈수제의 첨가량은 폴리아믹산 중 아믹산기 1 몰에 대하여 0.5 내지 5 몰의 범위 내인 것이 바람직하고, 1.0 몰 내지 4 몰의 범위 내인 것이 특히 바람직하다. 또한, 이미드화제의 첨가량은 폴리아믹산 중 아믹산기 1 몰에 대하여 0.05 몰 내지 2 몰의 범위 내인 것이 바람직하고, 0.2 몰 내지 1 몰의 범위 내인 것이 특히 바람직할 수 있다.

[0106] 상기 탈수제 및 이미드화제가 상기 범위를 하회하면 화학적 이미드화가 불충분하고, 제조되는 폴리이미드 필름에 크랙이 형성될 수 있고, 필름의 기계적 강도도 저하될 수 있다. 또한, 이들 첨가량이 상기 범위를 상회하면 이미드화가 과도하게 빠르게 진행될 수 있으며, 이 경우, 필름 형태로 캐스팅하기 어렵거나 제조된 폴리이미드 필름이 브리틀(brittle)한 특성을 보일 수 있어, 바람직하지 않다.

[0107] <복합 이미드화법>

[0108] 이상의 화학 이미드화법에 연계하여, 열 이미드화법을 추가로 수행하는 복합 이미드화법이 폴리이미드 필름의 제조에 이용될 수 있다.

[0109] 구체적으로 복합 이미드화법은, 저온에서 전구체 조성물에 탈수제 및/또는 이미드화제를 첨가하는 화학 이미드화법 과정; 및 상기 전구체 조성물을 건조하여 겔 필름을 형성하고, 상기 겔 필름을 열처리하는 열 이미드화법 과정을 포함할 수 있다.

[0110] 상기 화학 이미드화법 과정의 수행 시, 탈수제와 이미드화제의 종류 및 첨가량은 앞선 화학 이미드화법에 설명한 바에 따라 적절하게 선택될 수 있다.

[0111] 상기 겔 필름을 형성하는 과정에서는 탈수제 및/또는 이미드화제를 함유하는 전구체 조성물을 유리판, 알루미늄박, 무단(endless) 스테인레스 벨트, 또는 스테인레스 드럼 등의 지지체 상에 필름형으로 캐스팅하고, 이후 지지체 상의 전구체 조성물을 50℃ 내지 200℃, 상세하게는 80℃ 내지 200℃ 범위의 가변적인 온도에서 건조한다. 이러한 과정에서, 화학 전환제 및/또는 이미드화제가 촉매로 작용하여 아믹산기가 이미드기로 빠르게 변환될 수 있다.

[0112] 경우에 따라서는 이후 열처리 과정에서 수득되는 폴리이미드 필름의 두께 및 크기를 조절하고 배향성을 향상시키기 위하여 상기 겔 필름을 연신시키는 공정이 수행될 수 있으며, 연신은 기계반송방향(MD) 및 기계반송방향에

대한 횡방향(TD) 중 적어도 하나의 방향으로 수행될 수 있다.

[0113] 이와 같이 수득한 겔 필름을, 텐터에 고정한 다음 50℃ 내지 600℃, 상세하게는 150℃ 내지 500℃ 범위의 가변적인 온도에서 열처리하여 겔 필름에 잔존하는 물, 촉매, 잔류 용매 등을 제거하고, 남아 있는 거의 모든 아믹산기를 이미드화하여, 본 발명의 폴리이미드 필름을 수득할 수 있다. 이와 같은 열처리 과정에서도 탈수제 및/또는 이미드화제가 촉매로서 작용하여 아믹산기가 이미드기로 빠르게 전환될 수 있어 높은 이미드화율의 구현이 가능할 수 있다.

[0114] 경우에 따라서는 상기와 같이 수득한 폴리이미드 필름을 400℃ 내지 650℃의 온도로 5 초 내지 400 초간 가열 마감하여 폴리이미드 필름을 더욱 경화시킬 수도 있으며, 수득한 폴리이미드 필름에 잔류할 수도 있는 내부 응력을 완화시키기 위해서 소정의 장력 하에서 이를 수행할 수도 있다.

[0115] 본 발명은 또한, 상기 폴리이미드 필름을 포함하는 전자 장치를 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0116] 본 발명에 따른 폴리이미드 필름은 제1 폴리이미드 수지, 상기 제1 폴리이미드 수지에 비해 결정성이 큰 제2 폴리이미드 수지 및 열전도성 필러를 포함하여, 상기 제2 폴리이미드 수지의 결정과 열전도성 필러가 필름 내에서 두께방향 및/또는 평면방향에 대해 열 전달 경로를 형성함으로써, 폴리이미드 필름의 평면방향 열전도율 및 두께방향 열전도율을 향상시킬 수 있다.

[0117] 본 발명에 따른 제조방법은, 제2 폴리이미드 수지의 전구체인 제2 폴리아믹산의 점도를 조절하여, 이로부터 제조되는 폴리이미드 필름의 결정화도를 상승시킬 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0118] 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.

[0119] <실시예 1>

[0120] 제조예 1: 제1 폴리아믹산 용액의 제조

[0121] 교반기 및 질소 주입·배출관을 구비한 500 ㎖ 반응기에 질소를 주입시키면서 407.5 g의 DMF을 투입하고 반응기의 온도를 25℃로 설정한 후 35.1 g의 ODA 및 6.3 g의 PPD를 투입고 완전히 용해된 것을 확인한 뒤에 PMDA를 51.0 g 분할 투입하고 고형분 함량이 18.5 중량%, 23℃에서의 점도가 250,000만 내지 300,000 cP를 나타내는 제1 폴리아믹산 용액을 제조하였다.

[0122] 제조예 2: 제2 폴리아믹산 용액의 제조

[0123] 교반기 및 질소 주입·배출관을 구비한 500 ㎖ 반응기에 질소를 주입시키면서 425 g의 DMF을 투입하고 반응기의 온도를 30℃로 설정한 후 37.53 g의 TPE-R 및 97 g의 BPDA를 투입하여 완전히 용해된 것을 확인하였다. 질소 분위기하에 40℃로 온도를 올려 가열하면서 120 분간 교반을 계속한 후, 고형 함량이 15 중량%, 23℃에서의 점도가 130,000 내지 150,000 cP를 나타내는 제2 폴리아믹산 용액을 제조하였다.

[0124] 제조예 3: 전구체 조성물 및 폴리이미드 필름의 제조

[0125] 반응기의 온도를 50℃로 설정한 후 상기 제조예 1의 폴리아믹산 용액 30 g 및 제조예 2의 폴리아믹산 용액 1.04 g에 열전도성 필러로서 장경이 10 ㎛인 그래핀을 0.05 g 투입하고, 평균 입경이 16 ㎛인 알루미나를 0.26 g 투입한 이후 온도를 유지하면서 1시간 동안 교반하여 전구체 조성물을 제조하였다.

[0126] 전구체 조성물을 1,500 rpm 이상의 고속 회전을 통해 기포를 제거하였다. 이후 스핀 코터를 이용하여 유리 기판에 탈포된 폴리이미드 전구체 조성물을 도포하였다. 이후 질소 분위기하 및 120℃의 온도에서 30 분 동안 건조하여 겔 필름을 제조하고, 상기 겔 필름을 450℃까지 2℃/분의 속도로 승온하고, 450℃에서 60 분 동안 열처리하고, 30℃까지 2℃/분의 속도로 냉각하여 폴리이미드 필름을 수득하였다. 이후 증류수에 디핑(dipping)하여 유리 기판에서 폴리이미드 필름을 박리시켰다.

[0127] 제조된 폴리이미드 필름은 100 중량부의 제1 폴리이미드 수지, 3 중량부의 제2 폴리이미드 수지, 1 중량부의 그래핀 및 5 중량부의 알루미나를 포함하고 두께는 15 ㎛였다.

[0128] 제조된 폴리이미드 필름의 두께는 Anritsu사의 필름 두께 측정기(Electric Film thickness tester)를 사용하여 측정하였다.

[0129] <실시예 2>

[0130] 제조예 2에서, 제2 폴리아믹산 용액의 점도를 하기 표 1과 같이 변경한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[0131] <실시예 3>

[0132] 제조예 3에서, 하기 표 1의 폴리이미드 수지의 함량을 가지도록 폴리아믹산 용액의 투입량을 변경한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[0133] <실시예 4>

[0134] 제조예 2에서, 제2 폴리아믹산 용액의 점도를 하기 표 1과 같이 변경하고, 제조예 3에서, 하기 표 1의 폴리이미드 수지의 함량을 가지도록 폴리아믹산 용액의 투입량을 변경한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[0135] <실시예 5>

[0136] 제조예 3에서, 하기 표 1의 폴리이미드 수지의 함량을 가지도록 폴리아믹산 용액의 투입량을 변경한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[0137] <실시예 6>

[0138] 제조예 2에서, 제2 폴리아믹산 용액의 점도를 하기 표 1과 같이 변경하고, 제조예 3에서, 하기 표 1의 폴리이미드 수지의 함량을 가지도록 폴리아믹산 용액의 투입량을 변경한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[0139] <실시예 7>

[0140] 제조예 2에서, TPE-R 대신 ODA를 30.51 g 투입한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[0141] <비교예 1>

[0142] 제2 폴리아믹산을 투입하지 않은 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[0143] <비교예 2>

[0144] 제조예 3에서, 하기 표 1의 폴리이미드 수지의 함량을 가지도록 폴리아믹산 용액의 투입량을 변경한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[0145] <비교예 3>

[0146] 제조예 3에서, 하기 표 1의 폴리이미드 수지의 함량을 가지도록 폴리아믹산 용액의 투입량을 변경한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[0147] <비교예 4>

[0148] 제조예 2에서, 제2 폴리아믹산 용액의 점도를 하기 표 1과 같이 변경한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[0149] <비교예 5>

[0150] 제조예 2에서, 제2 폴리아믹산 용액의 점도를 하기 표 1과 같이 변경하고, 제조예 3에서, 하기 표 1의 폴리이미드 수지의 함량을 가지도록 폴리아믹산 용액의 투입량을 변경한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[0151] <비교예 6>

[0152] 제조예 2에서, 제2 폴리아믹산 용액의 점도를 하기 표 1과 같이 변경하고, 제조예 3에서, 하기 표 1의 폴리이미드 수지의 함량을 가지도록 폴리아믹산 용액의 투입량을 변경한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴

리이미드 필름을 제조하였다.

[0153] <비교예 7>

[0154] 제조예 2에서, TPE-R 대신 29.40 g의 MDA를 사용하고, BPDA 대신 44.63 g의 를 ODPA를 사용하여, 제2 폴리아믹산을 제조한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리이미드 필름을 제조하였다.

표 1

[0155]

	그래핀 함량 (중량부)	알루미나 함량 (중량부)	제2 폴리이미드 수지 함량 (중량부)	제2 폴리아믹산에 사용된 단량체	제2 폴리아믹산 점도 (cP)
실시예 1	1	5	3	BPDA; TPE-R	130,000
실시예 2	1	5	3	BPDA; TPE-R	150,000
실시예 3	1	5	5	BPDA; TPE-R	130,000
실시예 4	1	5	5	BPDA; TPE-R	150,000
실시예 5	1	5	10	BPDA; TPE-R	130,000
실시예 6	1	5	10	BPDA; TPE-R	150,000
실시예 7	1	5	3	BPDA; ODA	130,000
비교예 1	1	5	-	-	-
비교예 2	1	5	1	BPDA; TPE-R	130,000
비교예 3	1	5	13	BPDA; TPE-R	130,000
비교예 4	1	5	3	BPDA; TPE-R	80,000
비교예 5	1	5	3	BPDA; TPE-R	170,000
비교예 6	1	5	3	BPDA; TPE-R	200,000
비교예 7	1	5	3	ODPA; MDA	130,000

[0156] 실험예 1: 결정화도 평가

[0157] 실시예 1 내지 실시예 7, 비교예 1 내지 비교예 7에서 각각 제조한 폴리이미드 필름에 대해서, XRD(Rigaku Corporation, Ultima IV)를 이용하여 결정화도를 분석하였다.

[0158] 이때, 결정화도는 하기 수학식 (1)에 의해 계산하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0159]
$$X_c(\%)=\frac{I_c}{(I_a+I_c)}\times 100 \quad (1)$$

[0160] 상기 수학식 (1)에서 X_c는 결정화도(%)이고,

[0161] I_a는 무정형 산란 면적(Area of amorphous scattering)이고,

[0162] I_c는 결정형 산란 피크의 면적(Area of crystalline scattering peaks)이다.

표 2

[0163]

	결정화도 (%)
실시예 1	53
실시예 2	56
실시예 3	58
실시예 4	60
실시예 5	63
실시예 6	66
실시예 7	52
비교예 1	15
비교예 2	20
비교예 3	80
비교예 4	30

비교예 5	62
비교예 6	65
비교예 7	35

[0164] 표 2를 참조하면, 실시예 1 내지 실시예 7의 폴리이미드 필름의 경우, 제1 폴리이미드 수지 100 중량부에 대해서 3 내지 10 중량부의 제2 폴리이미드 수지를 포함함으로써, 폴리이미드 필름의 결정화도가 50 % 이상을 만족하는 것을 확인할 수 있다.

[0165] 반면에, 제2 폴리이미드 수지의 함량이 본 발명의 범위보다 낮은 비교예 1 및 2는 결정화도가 실시예들의 폴리이미드 필름에 비해 낮은 것을 확인할 수 있으며, 제조 과정에서 점도가 본 발명의 범위보다 낮은 제2 폴리아믹산을 투입한 비교예 4, 결정성 단량체를 사용하지 않는 제2 폴리아믹산을 투입한 비교예 7 또한 결정화도가 실시예들의 폴리이미드 필름에 비해 낮은 것을 확인할 수 있다.

[0166] 이로부터 폴리이미드 필름에 포함되는 제2 폴리이미드 수지의 함량에 따라 폴리이미드 필름의 결정화도가 달라지는 것을 확인할 수 있으며, 제조 과정에서 상대적으로 낮은 점도의 제2 폴리아믹산을 사용하는 경우에는, 폴리이미드 필름에 동일한 함량의 제2 폴리이미드 수지를 포함하도록 제조했음에도 불구하고, 폴리이미드 필름의 결정화도가 달라지는 것을 확인할 수 있다.

[0167] 실험예 2: 열전도율 평가

[0168] 실시예 1 내지 실시예 7, 비교예 1 내지 비교예 7에서 각각 제조한 폴리이미드 필름에 대해서, 열확산율 측정 장비(모델명 LFA 447, Netsch 사)를 사용하여 laser flash 법으로 폴리이미드 필름의 두께방향 및 평면방향에 대한 열확산율을 측정하였으며, 상기 열확산율 측정값에 밀도(중량/부피) 및 비열(DSC를 사용한 비열 측정값)을 곱하여 열전도율을 산출하고, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[0169] 실험예 3: 신율 평가

[0170] 실시예 1 내지 실시예 7, 비교예 1 내지 비교예 7에서 각각 제조한 폴리이미드 필름에 대해서, 각각의 폴리이미드 필름을 폭 10 mm, 길이 40 mm로 자른 후 인스트론(Instron)사의 Instron5564 UTM 장비를 사용하여 ASTM D-882 방법으로 신율을 측정하고, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

[0171]

	열전도율 (W/m·K)		신율 (%)
	두께방향	평면방향	
실시예 1	0.9	3.5	37
실시예 2	1.0	3.9	36
실시예 3	1.15	4.3	35
실시예 4	1.25	4.6	34
실시예 5	1.35	5.5	33
실시예 6	1.5	6.3	31
실시예 7	0.85	3.2	40
비교예 1	0.65	2.4	45
비교예 2	0.69	2.5	45
비교예 3	1.7	7.5	15
비교예 4	0.66	2.45	46
비교예 5	1.30	5.35	22
비교예 6	1.43	5.92	19
비교예 7	0.65	2.4	47

[0172] 표 3을 참조하면, 실시예 1 내지 실시예 7의 폴리이미드 필름의 경우, 평면방향의 열전도율이 3.2 W/m·K 이상, 두께방향의 열전도율이 0.8 W/m·K 이상, 신율이 30% 이상을 만족하는 것을 확인할 수 있다.

[0173] 반면에, 제2 폴리이미드 수지의 함량이 본 발명의 범위보다 낮은 비교예 1 및 2, 제조 과정에서 점도가 본 발명의 범위보다 낮은 제2 폴리아믹산을 투입한 비교예 4, 결정성 단량체를 사용하지 않는 제2 폴리아믹산을 투입한 비교예 7의 경우, 열전도율, 특히, 두께방향의 열전도율이 0.8 W/m·K 미만으로 우수하지 못한 것을 확인할 수

있다.

[0174] 한편, 제2 폴리이미드 수지의 함량이 본 발명의 범위보다 높은 비교예 3, 제조 과정에서 점도가 본 발명의 범위보다 높은 제2 폴리아믹산을 투입한 비교예 5 및 6의 경우, 두께방향의 열전도율이 0.8 W/m·K 이상으로 우수하지만, 신율이 30 % 이하로 실시예들에 비해 저하된 것을 확인할 수 있다.

[0175] 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.