



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0053534
(43) 공개일자 2022년04월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/18 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 5/18 (2021.05)
C08G 73/1021 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0046886(분할)
(22) 출원일자 2022년04월15일
심사청구일자 2022년04월15일
(62) 원출원 특허 10-2019-0112555
원출원일자 2019년09월11일
심사청구일자 2019년09월11일
(30) 우선권주장
1020180151599 2018년11월30일 대한민국(KR)

(71) 출원인
연세대학교 원주산학협력단
강원도 원주시 흥업면 연세대길 1
(72) 발명자
정찬문
강원도 원주시 관부면 시청로 264, 103동 801호
최주영
강원도 원주시 일산로 61-2
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김보정

전체 청구항 수 : 총 12 항

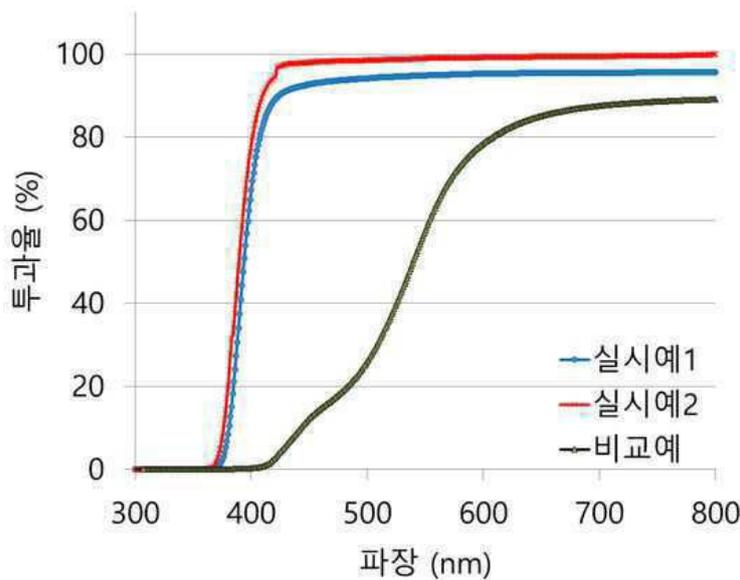
(54) 발명의 명칭 무색투명성과 유연성이 우수한 폴리이미드 필름 및 그 제조방법

(57) 요약

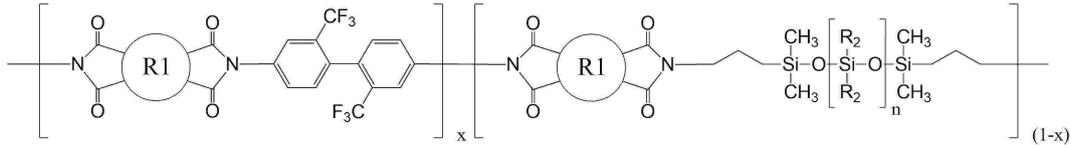
본 발명은 무색투명성과 유연성이 우수한 폴리이미드 필름 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위와 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리이미드 수지를 포함하여 이루어진다.

(뒷면에 계속)

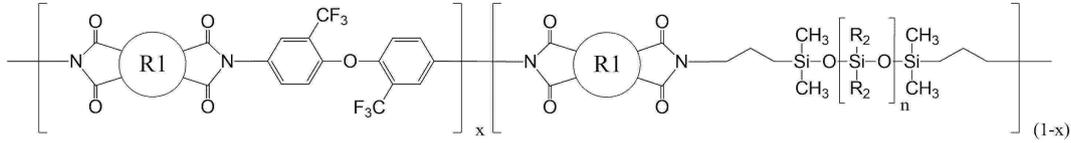
대표도 - 도1



[화학식 1]



[화학식 2]



상기의 화학식 1로 표시되는 반복단위와 상기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리이미드 수지를 포함하는 폴리이미드 필름은 기계적 물성과 열안정성이 우수할 뿐만 아니라, 무색투명성과 유연성이 우수하여 투명전극 필름, 태양전지 보호막 및 유연(flexible) 기관 등에 유용하게 사용될 수 있다.

(52) CPC특허분류

C08G 73/1032 (2013.01)
C08G 73/1039 (2013.01)
C08G 73/106 (2013.01)
C08J 2379/08 (2013.01)

이승현

강원도 원주시 단관공원길 111, 104동 1203호

김동민

강원도 삼척시 동해대로 4122-27, 404호

(72) 발명자

진승원

경기도 하남시 하남유니온로 70, 106동 1603호

남경남

강원도 원주시 명륜초교길 17-1

박형주

경기도 과천시 별양로 180, 811동 1105호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711101839
과제번호	2019COMPA중대형(계속)04
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	연구성과실용화진흥원
연구사업명	2017중대형복합기술사업화지원사업
연구과제명	물을 분산매로 하는 폴리이미드 제조기술 기반 친환경 폴리이미드 및 슈퍼엔지니어
링 플라스틱 개발	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교 원주산학협력
연구기간	2019.01.01 ~ 2019.12.31

명세서

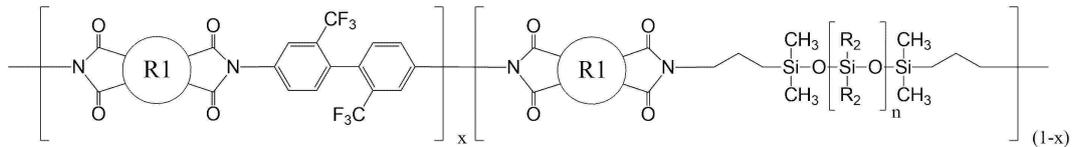
청구범위

청구항 1

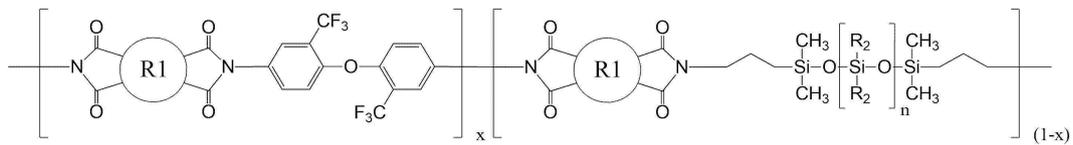
하기 화학식 1로 표시되는 반복단위 또는 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리이미드 수지를 포함하고,

100 μ m 이하인 경우, 380 내지 800 nm 파장에서 80% 이상의 광투과도 및 4 이하의 황색도를 갖는 것을 특징으로 하는 무색투명성과 유연성이 우수한 폴리이미드 필름:

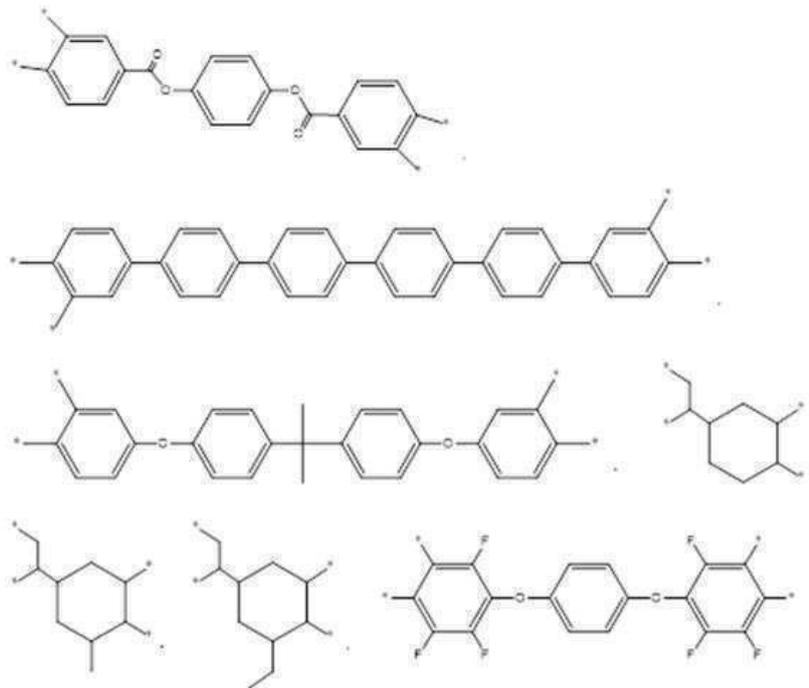
[화학식 1]

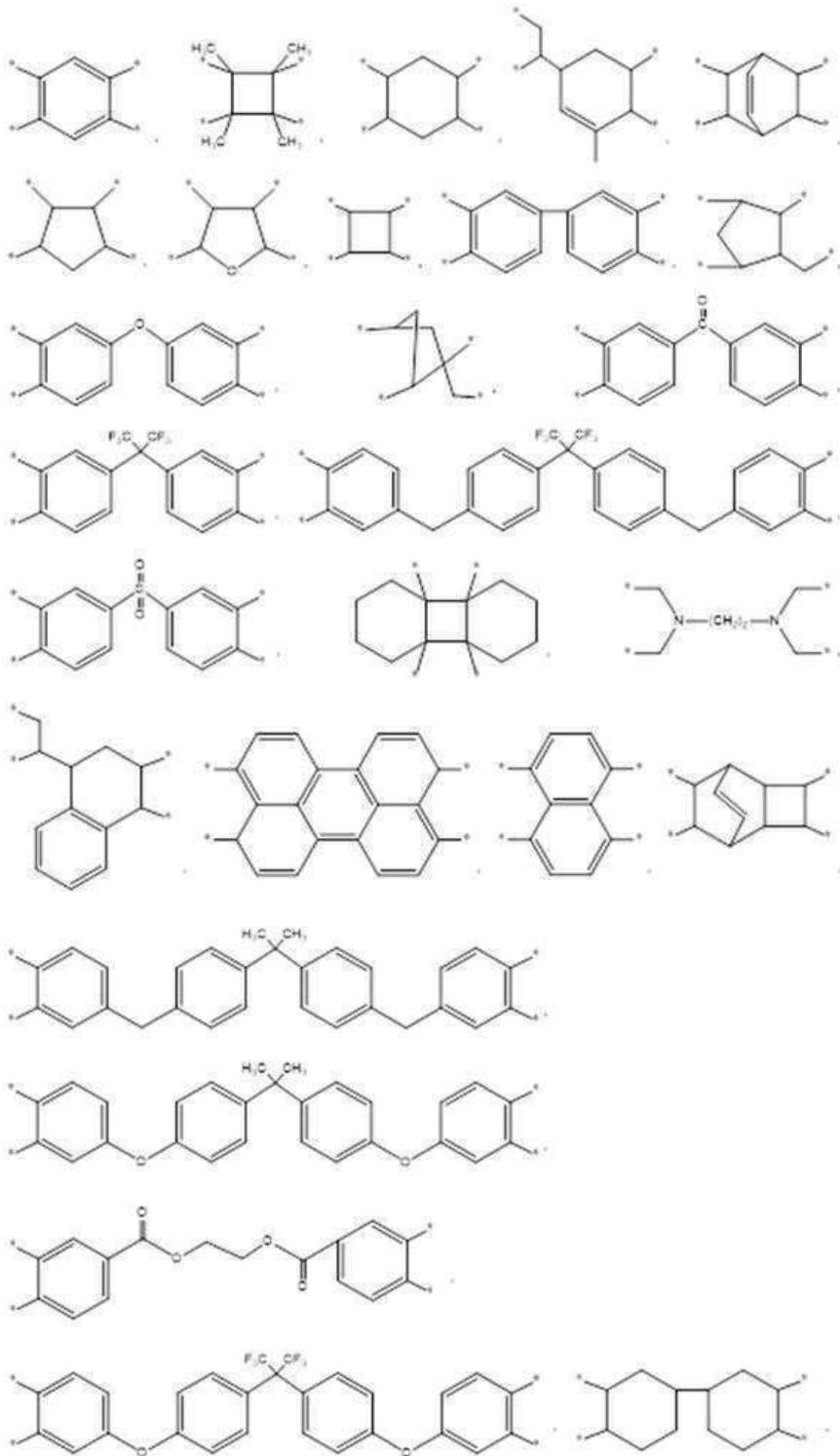


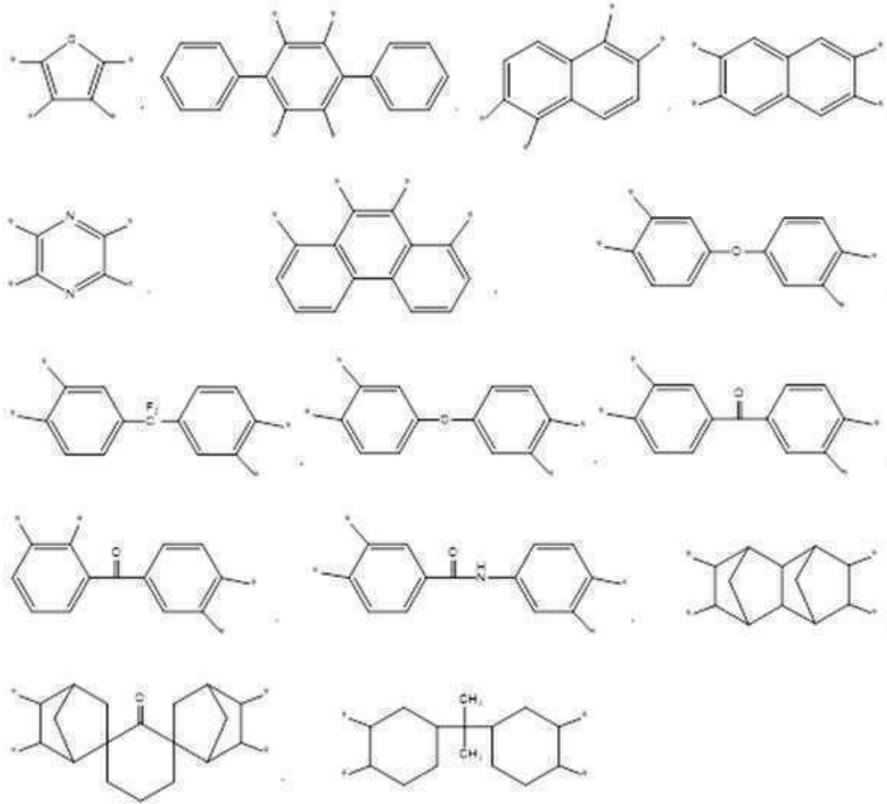
[화학식 2]



상기 화학식 1 및 상기 화학식 2에서 R₁은







로 이루어진 그룹에서 선택된 하나로 이루어지고,

상기 R₂는 탄소수가 1 내지 3인 알킬기 및 페닐기로 이루어진 그룹에서 선택된 하나로 이루어지며,

상기 n은 0 내지 700의 정수로 이루어지고,

상기 x는 0.4<x<0.6이다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 반복단위는 4,4'-(헥사플루오로아이소프로필리덴) 다이프탈릭 안하이드라이드(6FDA), 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-[1,1'-비페닐]-4,4'-다이아민(TFMB), 비스(3-아미노프로필) 말단 폴리다이메틸실록산(PDMS)과의 중합에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 무색투명성과 유연성이 우수한 폴리이미드 필름.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 2로 표시되는 반복단위는 4,4'-(헥사플루오로아이소프로필리덴) 다이프탈릭 안하이드라이드(6FDA), 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-다이아미노다이페닐 에테르(6FODA), 비스(3-아미노프로필) 말단 폴리다이메틸실록산(PDMS)과의 중합에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 무색투명성과 유연성이 우수한 폴리이미드 필름.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 폴리이미드 필름은 열분해 온도가 400℃ 이상인 것을 특징으로 하는 무색투명성과 유연성이 우수한 폴리이

미드 필름.

청구항 5

청구항 1 내지 4 중 어느 한 항에 따른 무색투명성과 유연성이 우수한 폴리이미드 필름을 포함하는 것을 특징으로 하는 유연 기판.

청구항 6

청구항 1 내지 4 중 어느 한 항에 따른 무색투명성과 유연성이 우수한 폴리이미드 필름을 포함하는 것을 특징으로 하는 전자소재.

청구항 7

(a1) 4,4'-(헥사플루오로아이소프로필리덴) 다이프탈릭 안하이드라이드(6FDA), 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-[1,1'-비페닐]-4,4'-다이아민(TFMB) 및 비스(3-아미노프로필) 말단 폴리다이메틸실록산을 유기용매 중에서 공중합시켜 폴리아믹산 용액을 제조하는 폴리아믹산 용액 제조단계; 또는

(a2) 4,4'-(헥사플루오로아이소프로필리덴) 다이프탈릭 안하이드라이드(6FDA), 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-다아미노다이페닐 에테르 및 비스(3-아미노프로필) 말단 폴리다이메틸실록산을 유기용매 중에서 공중합시켜 폴리아믹산 용액을 제조하는 폴리아믹산 용액 제조단계;

(b) 상기 폴리아믹산 용액 제조단계를 통해 제조된 폴리아믹산 용액을 이미드화하여 폴리이미드를 용액을 제조하는 폴리이미드 용액 제조단계; 및

(c) 상기 폴리이미드 용액 제조단계를 통해 제조된 폴리이미드 용액을 열처리하여 필름으로 제조하는 필름 제조단계;를 포함하고,

여기에서, 상기 단계 (a1)에서 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-[1,1'-비페닐]-4,4'-다이아민(TFMB) 및 비스(3-아미노프로필) 말단 폴리다이메틸실록산은 $x : 1-x$ 몰비이며,

상기 단계 (a2)에서 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-다아미노다이페닐 에테르 및 비스(3-아미노프로필) 말단 폴리다이메틸실록산은 $x : 1-x$ 몰비이고,

x 는 $0.4 < x < 0.6$ 이며,

100 μ m 이하인 경우, 380 내지 800 nm 파장에서 80% 이상의 광투과도 및 4 이하의 황색도를 갖는 것을 특징으로 하는 무색투명성과 유연성이 우수한 폴리이미드 필름의 제조방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 유기용매는 테트라하이드로퓨란(THF), 디메틸포름아마이드(DMF), 디메틸아세트아마이드(DMAc), N-메틸-2-피롤리돈(NMP), m-크레졸 및 클로로포름으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 무색투명성과 유연성이 우수한 폴리이미드 필름의 제조방법.

청구항 9

청구항 7에 있어서,

상기 폴리이미드 용액 제조단계는 폴리아믹산 용액에 이미드화 촉매 및 탈수제를 혼합하고 교반하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 무색투명성과 유연성이 우수한 폴리이미드 필름의 제조방법.

청구항 10

청구항 7에 있어서,

상기 이미드화 촉매는 이소퀴놀린, β-피콜린 및 피리딘으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나로 이루어지는 것을 특징으로 하는 무색투명성과 유연성이 우수한 폴리이미드 필름의 제조방법.

청구항 11

청구항 9에 있어서,

상기 탈수제는 아세트산 무수물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 무색투명성과 유연성이 우수한 폴리이미드 필름의 제조방법.

청구항 12

청구항 7에 있어서,

상기 필름 제조단계는 폴리이미드 용액을 50 내지 400℃ 온도범위에서 5 내지 10℃/min의 승온속도로 1분 내지 5시간 동안 열처리하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 무색투명성과 유연성이 우수한 폴리이미드 필름의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 무색투명성과 유연성이 우수한 폴리이미드 필름 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 기계적 물성과 열안정성이 우수할 뿐만 아니라, 무색투명성과 유연성이 우수하여 투명전극 필름, 태양전지 보호막 및 유연(flexible) 기관 등에 유용하게 사용될 수 있는 무색투명성과 유연성이 우수한 폴리이미드 필름 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 폴리이미드 필름은 일반적으로 방향족 다이안하이드라이드(dianhydride)와 방향족 디아민(diamine)을 용액중합하여 얻어진 중합물 용액을 촉매와 함께 혼합한 후 필름 형태로 도포하고 고온 건조시키는 단계를 거쳐 탈수 폐환시킴으로써 얻어진다. 이러한 폴리이미드 필름은 우수한 내열성 및 기계적 물성을 갖기 때문에 코팅재료, 복합재료 등의 광범위한 용도로 사용되고 있다.

[0004] 그러나, 폴리이미드 필름은 높은 방향족 고리 밀도로 인하여 갈색 또는 황색으로 착색되어 있어 가시광선 영역에서의 투과도가 낮고 노란색 계열의 색을 나타내어 광투과도가 낮아 투명성이 요구되는 분야에 사용하기에는 곤란하였다.

[0005] 이러한 점을 해결하기 위해 단량체 및 용제를 고순도로 정제하여 중합을 하는 방법이 시도되었으나, 투과도의 개선효과는 미미하였다. 또한 기존 폴리이미드 필름의 투과도를 개선하기 위해, 예컨대, 문헌 [Macromolecules 1991, 24, 5001-5005]에 개시된 방법에서는 불소원자가 함유된 다이안하이드라이드 및 디아민을 사용하여 폴리이미드 필름을 제조하고 있으나, 제조된 폴리이미드 필름의 내용제성이 만족스럽지 못하였다.

[0006] 미국특허등록 제5053480호에서는 방향족 다이안하이드라이드 대신 지방족 고리계 다이안하이드라이드 성분을 사용하는 방법이 개시되어 있다. 이 방법은 상기 정제방법에 비해 용액상이나 필름화하였을 경우 투명도 및 색상 개선이 있었으나, 역시 투과도의 개선에 한계가 있었고 열 및 기계적 특성의 저하를 가져오는 문제가 있다.

[0007] 또한 일본특허공개 제2002-322274호는 수소화된 단량체를 사용하여 투명한 폴리이미드 필름을 제조한 바 있으나, 이 역시 제조된 폴리이미드 필름이 유연 기관의 소재로 사용하기에는 불충분한 유연성을 나타내었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 미국특허등록 제5053480호(1991.10.01)
- (특허문헌 0002) 일본특허공개 제2002-322274호(2002.11.08)

비특허문헌

- [0010] (비특허문헌 0001) Macromolecules 1991, 24, 5001-5005

발명의 내용

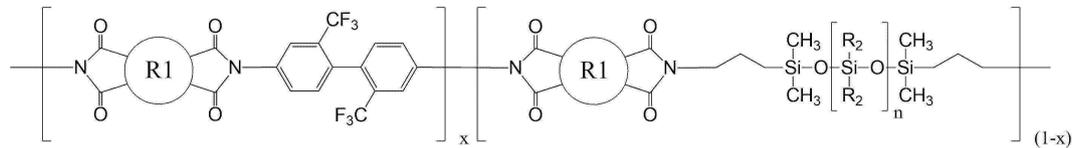
해결하려는 과제

- [0011] 본 발명의 목적은 기계적 물성과 열안정성이 우수할 뿐만 아니라, 무색투명성과 유연성이 우수하여 투명전극 필름, 태양전지 보호막 및 유연(flexible) 기관 등에 유용하게 사용될 수 있는 무색투명성과 유연성이 우수한 폴리이미드 필름 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

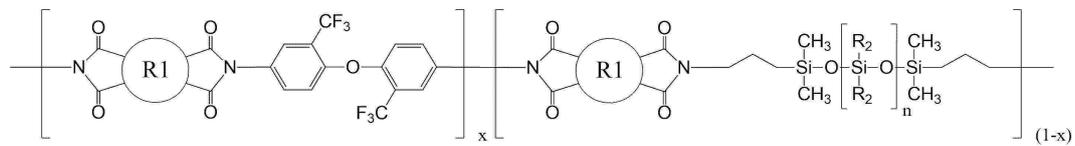
- [0013] 본 발명의 목적은 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위와 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리이미드 수지를 포함하는 것을 특징으로 하는 무색투명성과 유연성이 우수한 폴리이미드 필름:

- [0014] [화학식 1]

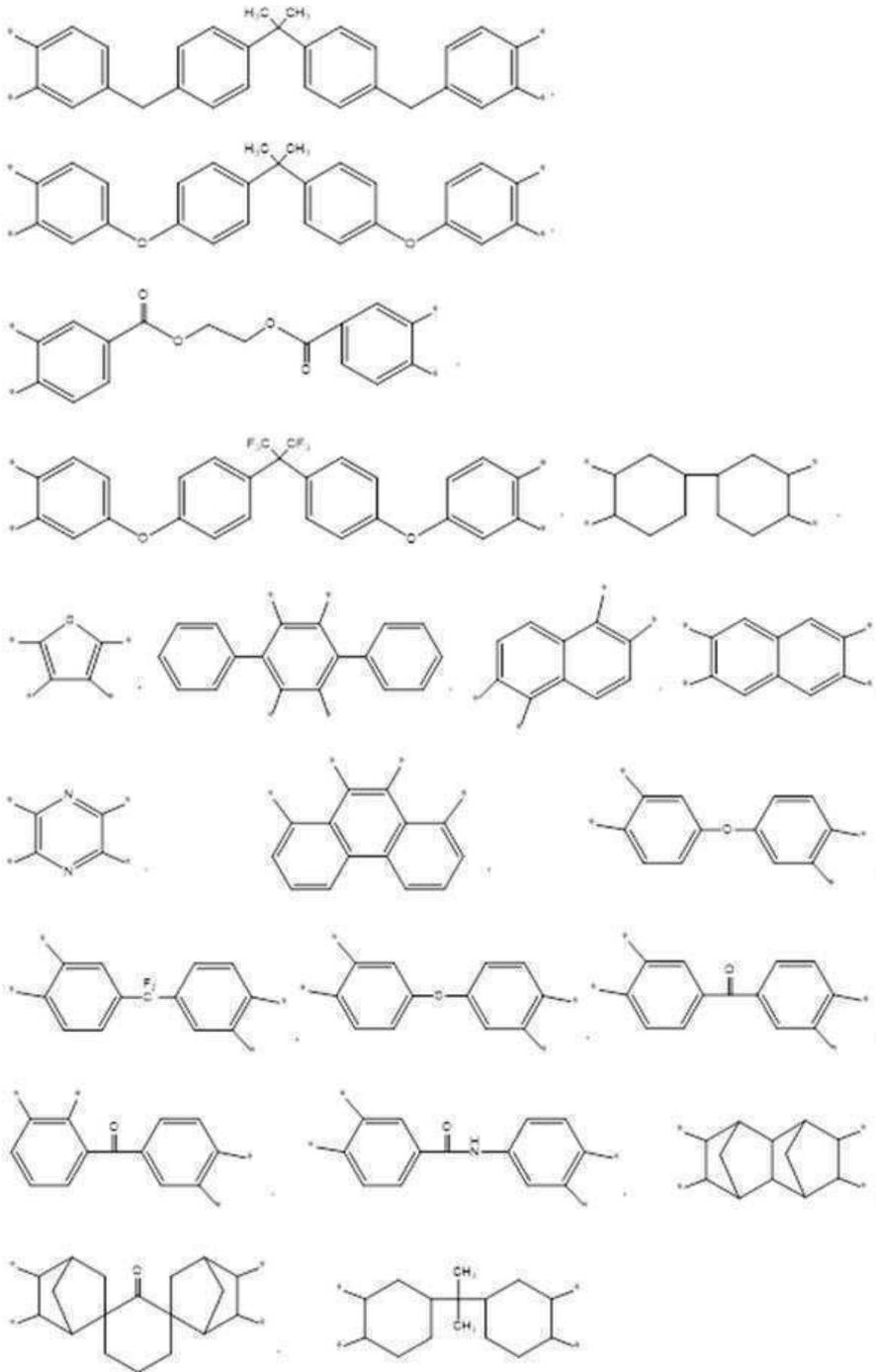


- [0015]

- [0016] [화학식 2]



- [0017]



[0021]

[0022]

[0023]

[0024]

[0025]

[0026]

[0027]

[0028]

로 이루어진 그룹에서 선택된 하나로 이루어지고,

상기 R₂는 탄소수가 1 내지 3인 알킬기 및 페닐기로 이루어진 그룹에서 선택된 하나로 이루어지며,

상기 n은 0 내지 700의 정수로 이루어지고,

상기 x는 0.01<x<0.99이다.

본 발명의 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위는 4,4'-(헥사플루오로아이소프로필리덴) 다이프탈릭 안하이드라이드(6FDA), 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-[1,1'-비페닐]-4,4'-다이아민(TFMB), 비스(3-아미노프로필) 말단 폴리다이메틸실록산(PDMS)과의 중합에 의해 제조되는 것으로 한다.

본 발명의 더욱 바람직한 특징에 따르면, 상기 화학식 2로 표시되는 반복단위는 4,4'-(헥사플루오로아이소프로필리덴) 다이프탈릭 안하이드라이드(6FDA), 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-다이아미노다이페닐 에테르(6FODA), 비스(3-아미노프로필) 말단 폴리다이메틸실록산(PDMS)과의 중합에 의해 제조되는 것으로 한다.

- [0029] 본 발명의 더욱 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 폴리이미드 필름은 광투과도가 80% 이상인 것으로 한다.
- [0030] 본 발명의 더욱 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 폴리이미드 필름은 열분해 온도가 400℃ 이상인 것으로 한다.
- [0032] 또한, 본 발명의 목적은 상기 무색투명성과 유연성이 우수한 폴리이미드 필름을 포함하는 것을 특징으로 하는 유연 기판을 제공함에 의해서도 달성될 수 있다.
- [0034] 또한, 본 발명의 목적은 상기 무색투명성과 유연성이 우수한 폴리이미드 필름을 포함하는 것을 특징으로 하는 전자소재를 제공함에 의해서도 달성될 수 있다.
- [0036] 또한, 본 발명의 목적은 4,4'-(헥사플루오로아이소프로필리덴) 다이프탈릭 안하이드라이드(6FDA), 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-[1,1'-비페닐]-4,4'-다이아민(TFMB) 및 비스(3-아미노프로필) 말단 폴리다이메틸실록산을 유기용매 중에서 공중합시켜 폴리아믹산 용액을 제조하는 폴리아믹산 용액 제조단계, 상기 폴리아믹산 용액 제조단계를 통해 제조된 폴리아믹산 용액을 이미드화하여 폴리이미드를 용액을 제조하는 폴리이미드 용액 제조단계 및 상기 폴리이미드 용액 제조단계를 통해 제조된 폴리이미드 용액을 열처리하여 필름으로 제조하는 필름 제조단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 무색투명성과 유연성이 우수한 폴리이미드 필름의 제조방법을 제공함에 의해서도 달성될 수 있다.
- [0037] 본 발명의 바람직한 특징에 따르면, 상기 유기용매는 테트라하이드로퓨란(THF), 디메틸포름아마이드(DMF), 디메틸아세트아마이드(DMAc), N-메틸-2-피롤리돈(NMP), m-크레졸 및 클로로포름으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상으로 이루어지는 것으로 한다.
- [0038] 본 발명의 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 폴리이미드 용액 제조단계는 폴리아믹산 용액에 이미드화 촉매 및 아세트산 무수물을 혼합하고 교반하여 이루어지는 것으로 한다.
- [0039] 본 발명의 더욱 바람직한 특징에 따르면, 상기 이미드화 촉매는 이소퀴놀린, β-피콜린 및 피리딘으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나로 이루어지는 것으로 한다.
- [0040] 본 발명의 더욱 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 탈수제는 아세트산 무수물로 이루어지는 것으로 한다.
- [0041] 본 발명의 더욱 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 필름 제조단계는 폴리이미드 용액을 50 내지 400℃ 온도범위에서 5 내지 10℃/min의 승온속도로 1분 내지 5시간 동안 열처리하여 이루어지는 것으로 한다.

발명의 효과

- [0043] 본 발명에 따른 무색투명성과 유연성이 우수한 폴리이미드 필름 및 그 제조방법은 기계적 물성과 열안정성이 우수할 뿐만 아니라, 무색투명성과 유연성이 우수하여 투명전극 필름, 태양전지 보호막 및 유연(flexible) 기판 등에 유용하게 사용될 수 있는 폴리이미드 필름을 제공하는 탁월한 효과를 나타낸다.

도면의 간단한 설명

- [0045] 도 1은 본 발명의 실시예 1 내지 2 및 비교예를 통해 제조된 폴리이미드 필름의 광투과도를 측정하여 나타낸 그래프이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예 1 내지 2 및 비교예를 통해 제조된 폴리이미드 필름의 유연성을 촬영하여 나타낸 사진이다.

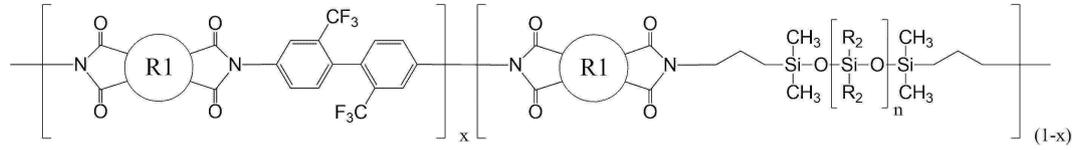
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0046] 이하에는, 본 발명의 바람직한 실시예와 각 성분의 물성을 상세하게 설명하되, 이는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 발명을 용이하게 실시할 수 있을 정도로 상세하게 설명하기 위한 것이지, 이로

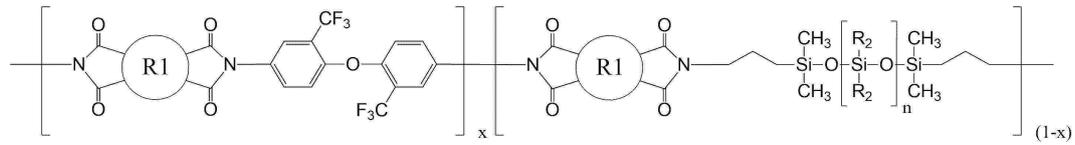
인해 본 발명의 기술적인 사상 및 범주가 한정되는 것을 의미하지는 않는다.

[0048] 본 발명에 따른 무색투명성과 유연성이 우수한 폴리이미드 필름은 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위와 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 갖는 폴리이미드 수지를 포함한다.

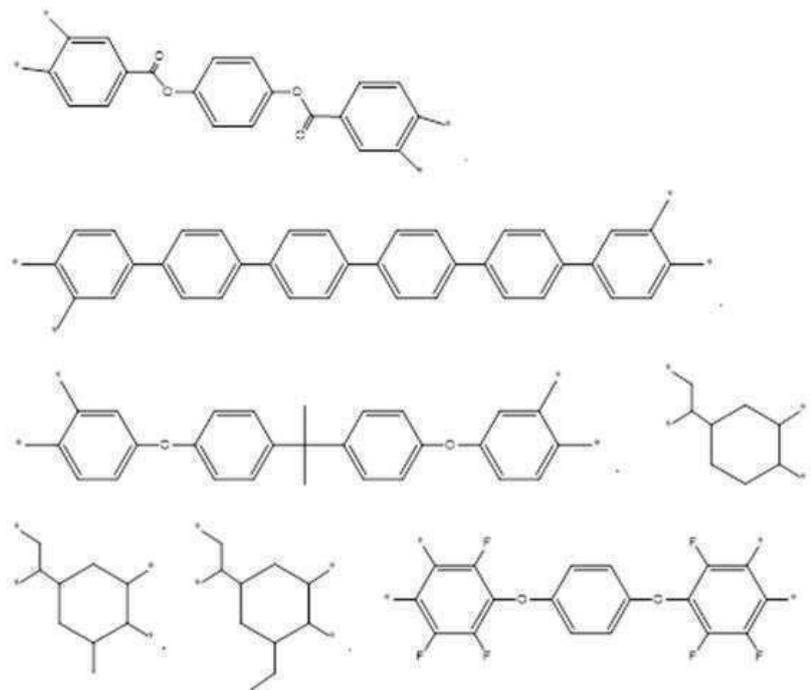
[0049] [화학식 1]

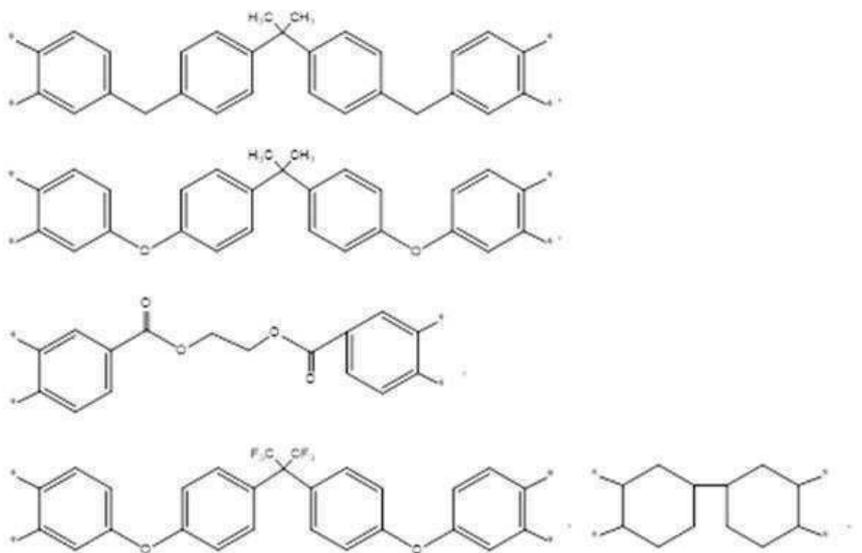
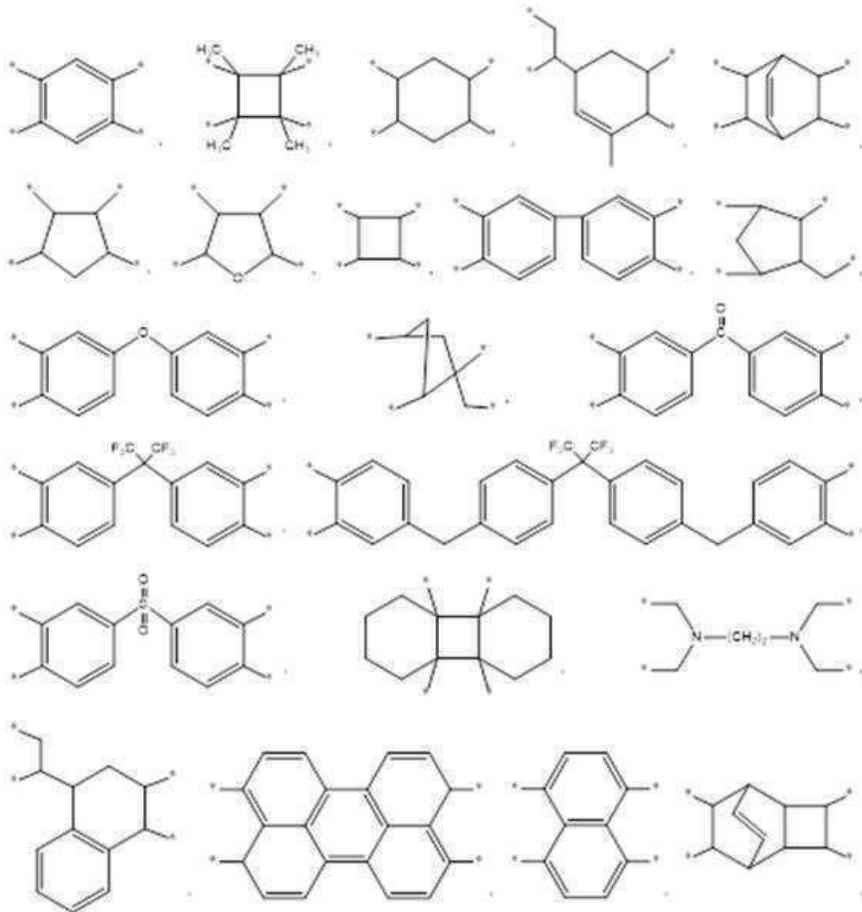


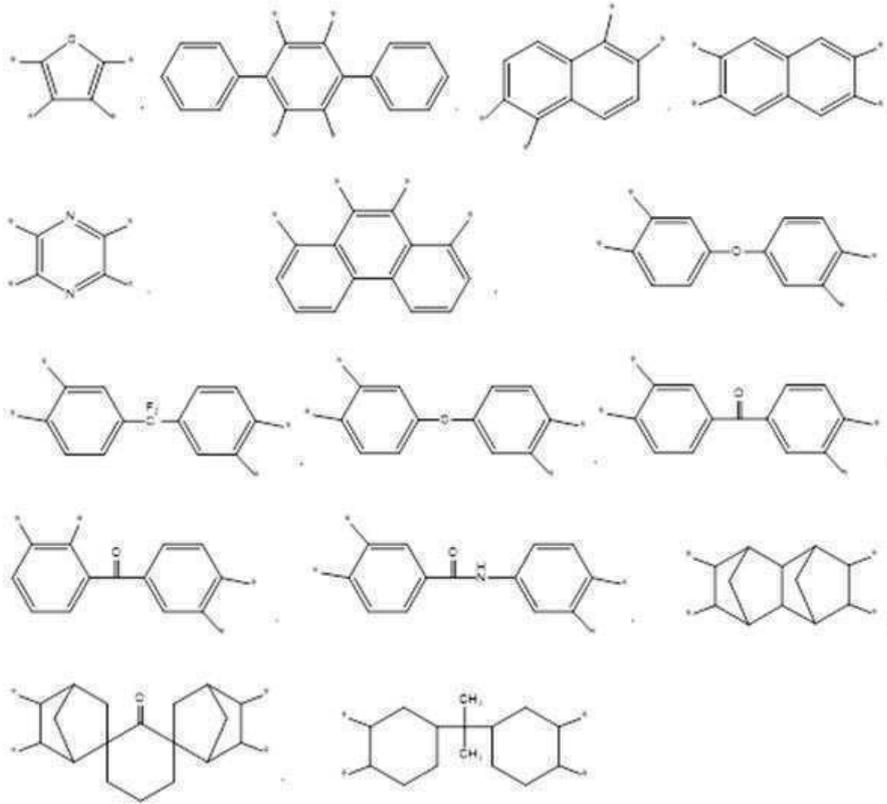
[0051] [화학식 2]



[0053] 이때, 상기 화학식 1 및 상기 화학식 2에서 R₁은 하기 화학식 중에서 선택된 하나로 이루어지는 것이 바람직하다.







[0057]

[0058]

또한, 상기 화학식 1 및 상기 화학식 2에서 R_2 는 탄소수가 1 내지 3인 알킬기 및 페닐기로 이루어진 그룹에서 선택된 하나로 이루어지며, 상기 n은 0 내지 700의 정수로 이루어지고, 상기 x는 $0.01 < x < 0.99$ 이다.

[0059]

이때, 상기 x값으로 인해 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위와 상기 화학식 2로 표시되는 반복단위의 몰비가 정의되는데, 화학식 1로 표시되는 반복단위와 화학식 2로 표시되는 반복단위에서, x는 $0.4 < x < 0.6$ 로 이루어지는 것이 바람직하다.

[0060]

또한, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위는 4,4'-(헥사플루오로아이소프로필렌) 다이프탈릭 안하이드라이드(6FDA), 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-[1,1'-비페닐]-4,4'-다이아민(TFMB), 비스(3-아미노프로필) 말단 폴리다이메틸실록산(PDMS)과의 중합에 의해 제조되며, 상기 화학식 2로 표시되는 반복단위는 4,4'-(헥사플루오로아이소프로필렌) 다이프탈릭 안하이드라이드(6FDA), 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-다이아미노다이페닐 에테르(6FODA), 비스(3-아미노프로필) 말단 폴리다이메틸실록산(PDMS)과의 중합에 의해 제조되는 것이 바람직하다.

[0062]

상기의 반복단위로 이루어지는 폴리이미드 필름은 두께가 $100\mu\text{m}$ 이하인 경우 80% 이상의 광투과도, 4 이하의 황색도(yellow index) 및 3 이하의 b값을 가질 수 있으며, 열분해 온도가 400°C 이상인데, 유연기판이나 전자소재에 사용될 수 있다.

[0064]

또한, 본 발명에 따른 무색투명성과 유연성이 우수한 폴리이미드 필름의 제조방법은 4,4'-(헥사플루오로아이소프로필렌) 다이프탈릭 안하이드라이드(6FDA), 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-[1,1'-비페닐]-4,4'-다이아민(TFMB) 및 비스(3-아미노프로필) 말단 폴리다이메틸실록산을 유기용매 중에서 공중합시켜 폴리이미드 용액을 제조하는 폴리이미드 용액 제조단계, 상기 폴리이미드 용액 제조단계를 통해 제조된 폴리이미드 용액을 이미드화하여 폴리이미드를 용액을 제조하는 폴리이미드 용액 제조단계 및 상기 폴리이미드 용액 제조단계를 통해 제조된 폴리이미드 용액을 열처리하여 필름으로 제조하는 필름 제조단계를 포함하여 이루어진다.

[0065]

이때, 상기 유기용매는 테트라하이드로퓨란(THF), 디메틸포름아마이드(DMF), 디메틸아세트아마이드(DMAc), N-메틸-2-피롤리돈(NMP), m-크레졸 및 클로로포름으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상으로 이루어진다.

- [0067] 상기 폴리이미드 용액 제조단계는 상기 폴리아믹산 용액 제조단계를 통해 제조된 폴리아믹산 용액을 이미드화하여 폴리이미드를 용액을 제조하는 단계로, 화학적 이미드화법이 사용될 수 있는데, 화학적 이미드화법은 폴리아믹산 용액에 이소퀴놀린, β -피롤린, 피리딘 등의 3급 아민류로 대표되는 이미드화 촉매 및 아세트산 무수물 등의 산 무수물로 대표되는 탈수제를 투입하여 이미드화 반응을 진행시키는 방법이다. 이때, 탈수제는 폴리아믹산에 대해 1 내지 10 몰당량, 바람직하게는 1.5 내지 8 몰당량, 더욱 바람직하게는 2 내지 5 몰당량의 비율로 사용할 수 있고, 이미드화 촉매는 폴리아믹산에 대해 0.1 내지 2 몰당량, 바람직하게는 0.2 내지 1.8 몰당량, 더욱 바람직하게는 0.3 내지 1.5 몰당량의 비율로 사용할 수 있다.
- [0068] 이때, 상기의 과정을 통해 폴리아믹산 용액을 화학적으로 이미드화시켜 폴리이미드 용액을 얻은 후에는 이를 제2용매에 투입하여 고형분을 침전시키고 여과 및 건조하여 폴리이미드 수지를 고형분으로 수득할 수도 있다.
- [0069] 또한, 상기 폴리이미드 용액은 4,4'-(헥사플루오로아이소프로필리덴) 다이프탈릭 안하이드라이드(6FDA), 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-[1,1'-비페닐]-4,4'-다이아민(TFMB)을 물을 용매로 중합시켜 폴리이미드 분말을 제조하고, 상기 폴리이미드 분말을 유기 용매 녹인 후, 4,4'-(헥사플루오로아이소프로필리덴) 다이프탈릭 안하이드라이드(6FDA), 비스(3-아미노프로필) 말단 폴리다이메틸실록산을 첨가하고 공중합시키는 과정을 통해 제조될 수도 있다.
- [0071] 상기 필름 제조단계는 상기 폴리이미드 용액 제조단계를 통해 제조된 폴리이미드 용액을 열처리하여 필름으로 제조하는 단계로, 상기 폴리이미드 용액 제조단계를 통해 제조된 폴리이미드 용액을 지지체 위에 도포 또는 캐스팅하여 50 내지 400℃ 온도범위에서 5 내지 10℃/min의 승온속도로 1분 내지 5시간 동안 가열하는 과정으로 이루어진다.
- [0073] 또한, 본 발명에서는 상기 폴리아믹산 용액으로부터 폴리이미드 필름을 제조하는 과정이 통상적인 방법에 의해 수행될 수도 있는데, 예컨대 지지판, 회전하는 드럼 또는 스틸벨트 등의 지지체 위에 폴리아믹산 용액을 도포 또는 캐스팅한 다음 이미드화를 수행하여 목적하는 폴리이미드 필름을 제조할 수 있다. 이때 이미드화는 열적 이미드화법, 화학적 이미드화법, 또는 열적 이미드화법과 화학적 이미드화법을 병용하여 적용할 수 있는데, 이때, 열적 이미드화법은 폴리아믹산 용액을 지지체에 도포 또는 캐스팅한 후 가열만으로 이미드화 반응을 진행시키는 방법이다.
- [0074] 또한, 상기의 방법 외에 폴리이미드 용액 제조단계를 통해 제조된 폴리이미드 용액을 열처리하여 필름으로 제조하는 과정은 폴리아믹산 용액을 화학적으로 이미드화시켜 폴리이미드 용액을 얻은 후, 이를 제2용매에 투입하여 고형분을 침전시키고 이를 여과 및 건조하여 폴리이미드 수지 고형분을 수득한 후에, 수득된 폴리이미드 수지 고형분을 제1용매에 용해시켜 폴리이미드 수지 용액을 얻은 다음 이를 필름으로 제조하는 과정으로 이루어질 수 있다.
- [0075] 이때, 상기 제1용매는 폴리아믹산 용액 중합시 사용된 유기용매와 동일한 성분을 사용할 수 있으며, 상기 제2용매는 폴리이미드 수지 고형분을 수득할 수 있도록 제1용매보다 극성이 낮아 용해도 차에 의해 폴리이미드 수지를 고형분으로 석출시킬 수 있는 용매이어야 하는데, 구체적으로는 물, 알코올, 에테르류 및 케톤류로 이루어진 그룹에서 선택된 하나로 이루어질 수 있다. 이때, 제2용매의 사용량이 특별히 한정되지는 않으나, 바람직하게는 폴리아믹산 용액의 중량의 3 내지 20배의 양으로 사용할 수 있다.
- [0076] 또한, 침전된 폴리이미드 수지 고형분을 여과한 후 여과된 폴리이미드 수지 고형분에 제1용매 및 제2용매 성분이 잔존하는 경우에는 용매 성분의 제거를 위해 제1용매 및 제2용매의 비점을 고려하여 50 내지 120℃의 온도에서 5 내지 24시간 동안 건조하는 것이 바람직하다.
- [0078] 상기의 과정을 통해 제조되는 폴리이미드 필름은 바람직하게는 5 내지 250 μm 범위, 더욱 바람직하게는 20 내지 100 μm 범위의 평균 두께를 가질 수 있으나, 이로 한정되는 것은 아니다.
- [0079] 이와 같이 제조된 본 발명의 폴리이미드 필름은 필름 두께 100 μm 이하인 경우 80% 이상의 광투과도, 4 이하의 황색도(yellow index) 및 3 이하의 b값을 가질 뿐만 아니라 내용제성 및 유연성 또한 우수하여 투명전극 필름, 태양전지 보호막 및 유연 기관 등에 유용하게 사용될 수 있다.

[0081] 이하에서는, 본 발명에 따른 무색투명성과 유연성이 우수한 폴리이미드 필름의 제조방법 및 그 제조방법을 통해 제조된 폴리이미드 필름의 물성을 실시예를 들어 설명하기로 한다.

[0083] <실시예 1> 무색투명성과 유연성이 우수한 폴리이미드 필름의 제조

[0084] 질소 가스로 치환한 100mL 2구 둥근바닥 플라스크에 테트라하이드로퓨란 (THF) 14.3mL를 투입하고 4,4'-(헥사플루오로아이소프로필리덴) 다이프탈릭 안하이드라이드 (6FDA) 0.888g (0.002mol), 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-[1,1'-비페닐]-4,4'-다이아민(TFMB) 0.198g (0.001mol)과 비스(3-아미노프로필) 말단 폴리다이메틸실록산 (0.001mol) 2.5g을 투입한 후에 상온에서 24시간 동안 반응시켜 폴리아믹산 용액을 제조하고, 제조된 폴리아믹산 용액에 피리딘과 아세트산 무수물을 첨가하고 교반하여 폴리이미드 용액을 제조하고, 제조된 폴리이미드 용액을 유리 기판 위에 100 μ m의 두께로 도포하고 오븐에 투입하여 50 $^{\circ}$ C에서 1시간 동안 열처리한 후에 8 $^{\circ}$ C/min의 승온 속도로 100 $^{\circ}$ C까지 승온한 상태에서 1시간 동안 열처리하여 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[0086] <실시예 2> 무색투명성과 유연성이 우수한 폴리이미드 필름의 제조

[0087] 질소 가스로 치환한 100mL 2구 둥근바닥 플라스크에 테트라하이드로퓨란 (THF) 14.3 mL을 투입하고 4,4'-(헥사플루오로아이소프로필리덴) 다이프탈릭 안하이드라이드 (6FDA) 0.888g (0.002mol), 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-다이아미노다이페닐 에테르 0.336 (0.001mol)과 비스(3-아미노프로필) 말단 폴리다이메틸실록산 (0.001mol) 2.5g을 투입한 후에 상온에서 24시간 동안 반응시켜 폴리아믹산 용액을 제조하고, 제조된 폴리아믹산 용액에 피리딘과 아세트산 무수물을 첨가 하고 교반하여 폴리이미드 용액을 제조하고, 제조된 폴리이미드 용액을 유리 기판 위에 100 μ m의 두께로 도포하고, 오븐에 투입하여 50 $^{\circ}$ C에서 1시간 동안 열처리한 후에 8 $^{\circ}$ C/min의 승온 속도로 100 $^{\circ}$ C까지 승온한 상태에서 1시간 동안 열처리하여 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[0089] <비교예> 폴리이미드 필름의 제조

[0090] 질소 가스로 치환한 100mL 2구 둥근바닥 플라스크에 테트라하이드로퓨란 (THF) 14.3 mL을 넣고 4,4'-(헥사플루오로아이소프로필리덴) 다이프탈릭 안하이드라이드 (6FDA) 0.444g (0.001mol), 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-[1,1'-비페닐]-4,4'-다이아민(TFMB) 0.198g (0.001mol)을 넣은 후 상온에서 24시간 반응시켜 폴리아믹산 용액을 제조하고, 제조된 폴리아믹산 용액을 유리 기판 위에 100 μ m의 두께로 도포하고, 열적 이미드화 공정(진공 오븐에서 각각 50 $^{\circ}$ C, 100 $^{\circ}$ C, 150 $^{\circ}$ C에서 1시간 씩 가열한 후, 250 $^{\circ}$ C에서 2시간 가열한 후에 furnace에서 300 $^{\circ}$ C의 온도로 30분 가열)을 진행하여 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[0092] 상기 실시예 1 내지 2 및 비교예를 통해 제조된 폴리이미드 필름의 광투과도를 측정하여 아래 표 1 및 도 1에 나타내었다.

[0093] (단, 아래 표 1은 폴리이미드 필름의 광투과도를 550nm 파장에서 측정한 값이며, 폴리이미드 필름의 광투과도는 광투과도 측정기를 이용하여 측정하였다.)

[0095] <표 1>

구분	광투과도(%)
실시예 1	94.8
실시예 2	97.8
비교예	57.6

[0096] [0097] 상기 표 1 및 아래 도 1에 나타난 것처럼, 본 발명의 실시예 1 내지 2를 통해 제조된 폴리이미드 필름은 광투과도가 우수한 것을 알 수 있다.

[0098] 특히, 아래 도 1에 나타난 것처럼, 가시광선 영역인 380 내지 800nm에서 우수한 투과도를 나타내는 것을 알 수 있다.

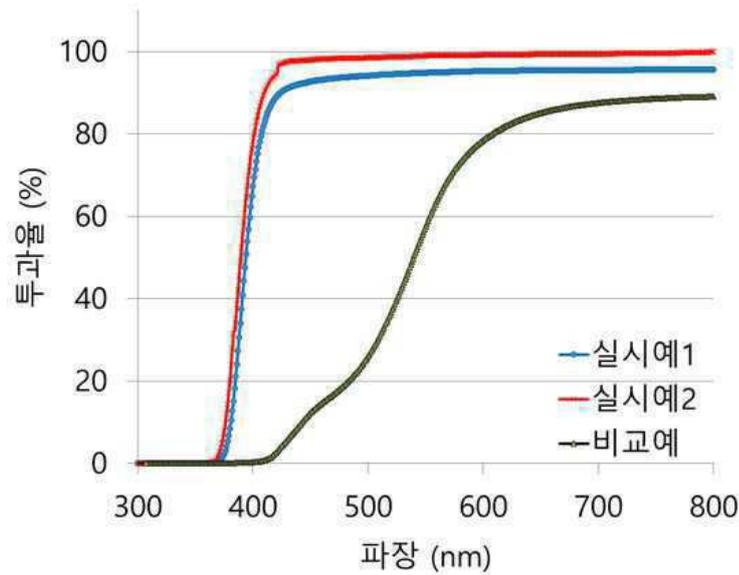
[0100] 또한, 실시예 1 내지 2 및 비교예를 통해 제조된 폴리이미드 필름의 유연성을 확인하여 아래 도 2에 나타내었다.

[0101] 아래 도 2에 나타난 것처럼, 본 발명의 실시예 1 내지 2를 통해 제조된 폴리이미드 필름은 bent, twisted, rolled-up 및 wrapped 특성이 우수한 것을 알 수 있다.

[0103] 따라서, 본 발명에 따른 무색투명성과 유연성이 우수한 폴리이미드 필름 및 그 제조방법은 기계적 물성과 열안정성이 우수할 뿐만 아니라, 무색투명성과 유연성이 우수하여 투명전극 필름, 태양전지 보호막 및 유연(flexible) 기관 등에 유용하게 사용될 수 있는 폴리이미드 필름을 제공한다.

도면

도면1



도면2

