

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)**(11) 공개번호** 10-2021-0131703
(43) 공개일자 2021년11월03일**(51) 국제특허분류(Int. Cl.)**
C08J 5/18 (2006.01) **C08G 73/10** (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01)**(52) CPC특허분류**
C08J 5/18 (2021.05)
C08G 73/1021 (2013.01)**(21) 출원번호** 10-2020-0050125**(22) 출원일자** 2020년04월24일

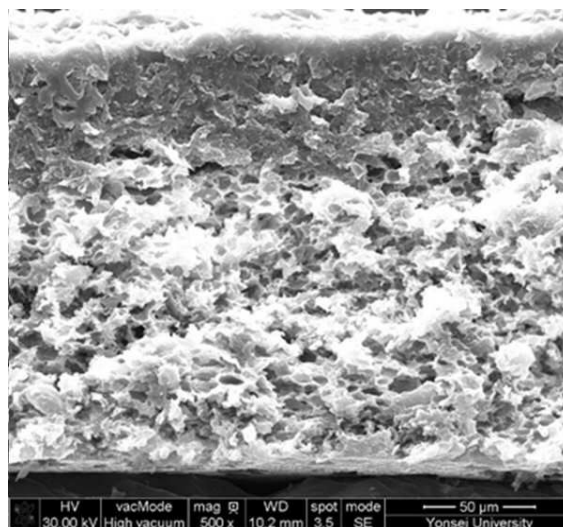
심사청구일자 2020년04월24일

(71) 출원인
연세대학교 원주산학협력단
강원도 원주시 흥업면 연세대길 1**(72) 발명자**
정찬문
강원도 원주시 판부면 시청로 264, 103동 801호(
원주더샵아파트)**최윤제**
서울특별시 도봉구 도봉로127길 31-14(쌍문동)
(뒷면에 계속)**(74) 대리인**
김보민

전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 고내상 에멀전을 이용한 저유전율의 폴리이미드 필름 및 이의 제조방법**(57) 요약**

본 발명은 저유전 폴리이미드 필름의 제조방법 및 상기 제조방법으로 제조된 저유전 폴리이미드 필름으로서, 종래 저유전율을 갖는 폴리이미드 필름을 제조하기 위해 추가물질을 도입하여 발생하는 사이드 반응 문제, 수율 문제 및 비용 문제 등을 해결할 수 있는 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 제조방법은 추가물질없이 고내상 에멀전을 통하여 폴리이미드 필름을 제조함으로써, 저유전율의 폴리이미드 필름을 제조할 수 있으며 공정의 단순화, 부반응이 없다는 점 및 경제성이 우수하다는 측면에서 이점이 있다.

대표도 - 도1

(52) CPC특허분류

C08G 73/1028 (2013.01)

C08G 73/1032 (2013.01)

C08G 73/1042 (2013.01)

C08J 3/12 (2021.05)

C08J 2379/08 (2013.01)

(72) 발명자

최주영

강원도 원주시 일산로 61-2(원동)

김동민

강원도 삼척시 동해대로 4122-27, 404호(교동, 강부2차아파트)

진승원

경기도 하남시 하남유니온로 70, 106동 1603호(신장동, 하남유니온시티에일린의들)

남경남

강원도 원주시 명륜초교길 17-1(개운동)

박형주

경기도 과천시 별양로 180, 811동 1203호(부림동, 주공아파트)

이승현

강원도 원주시 단관공원길 111, 104동 1203호(단구동, 중앙하이츠아파트)

이준서

강원도 원주시 혁신로 405, 1210동 2001호(반곡동, 중흥에스클래스)

이지선

경기도 용인시 처인구 금학로 91, 106동 304호(삼가동, 금령마을우남퍼스트빌아파트)

안현수

경기도 남양주시 오남읍 진건오남로884번길 22-48, 102동 1107호(성호아파트)

김담비

경상남도 통영시 용남면 달포안길 1-39

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	COMPA2018-jdh-3-sb1-1
과제번호	2019-51-0486
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	과학기술일자리진흥원
연구사업명	연구산업성과 확산지원
연구과제명	물을 분산매로 하는 폴리이미드 제조 기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교 원주산학협력단
연구기간	2020.01.01 ~ 2020.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 다이안하이드라이드 및 다이아민을 포함하는 제1 용액을 최소 둘 이상 제조하는 단계;
- (b)-1 상기 단계 (a)의 제1 용액 중 하나를 침전 및 건조하여 폴리아믹산염 분말을 제조하는 단계;
- (b)-2 상기 단계 (b)-1의 폴리아믹산염 분말을 물에 용해시켜 수성 용액을 제조하는 단계;
- (b)-3 상기 단계 (b)-2의 수성 용액에 유성 액체를 혼합하여 에멀전을 제조하는 단계;
- (b)-4 상기 단계 (b)-3의 에멀전을 동결건조 및 이미드화하여 다공성 폴리이미드를 제조하는 단계;
- (c) 상기 단계 (a)의 제1 용액 중 다른 하나에 촉매 및 탈수제를 첨가하여 제2 용액을 제조하는 단계; 및
- (d) 상기 단계 (b)-4의 다공성 폴리이미드를 상기 단계 (c)의 제2 용액에 분산시키는 단계;를 포함하는 저유전 폴리이미드 필름 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 단계 (a)에서 제1 용액은 다이안하이드라이드 및 다이아민이 물 또는 유기용매 하에서 반응하는 것인 저유전 폴리이미드 필름 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 유기용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아마이드(DMF), 디메틸아세트아마이드(DMAc), 디메틸 설펝사이드(DMSO), 테트라하이드로퓨란(THF), m-크레졸 및 클로로포름으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 저유전 폴리이미드 필름 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

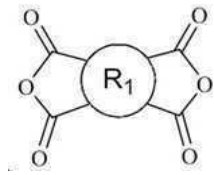
상기 단계 (b)-1은 제1 용액에 3차 아민을 첨가하고, 침전 및 건조하여 폴리아믹산염 분말을 제조하는 것인 저유전 폴리이미드 필름 제조방법.

청구항 5

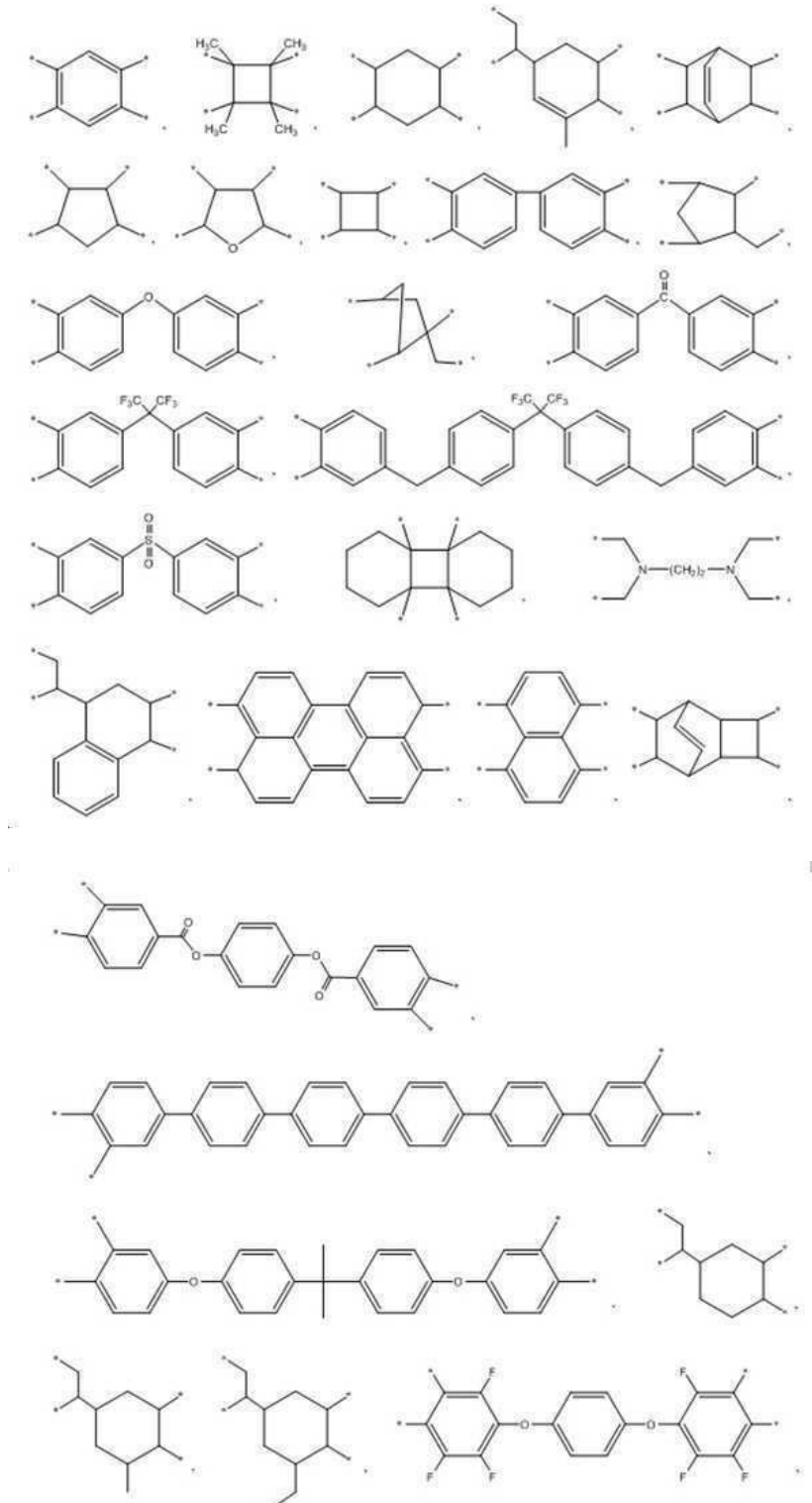
제1항에 있어서,

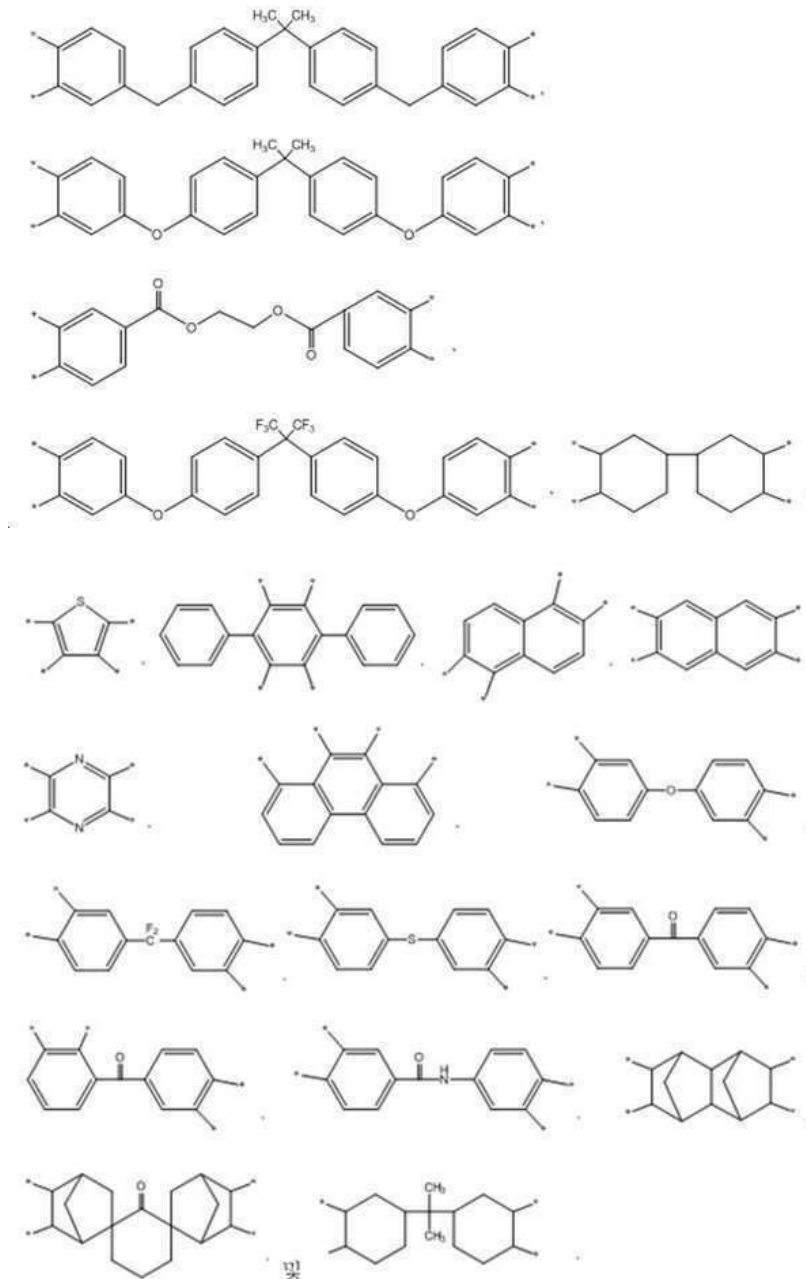
상기 단계 (a)에서 다이안하이드라이드는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물로

<화학식 1>



화학식 1에서 R₁은

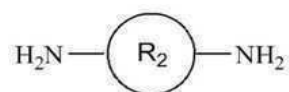




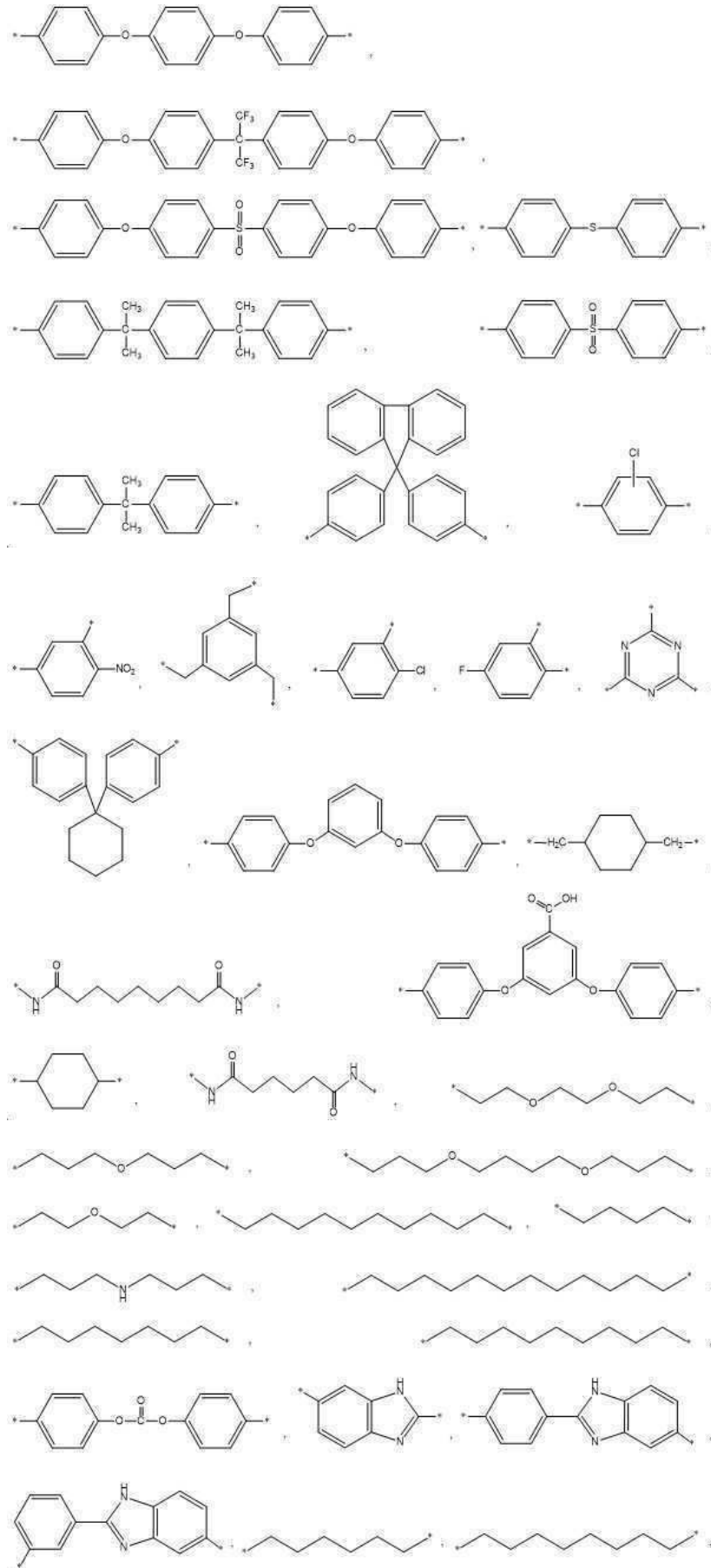
으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 것인 저유전 폴리이미드 필름 제조방법.

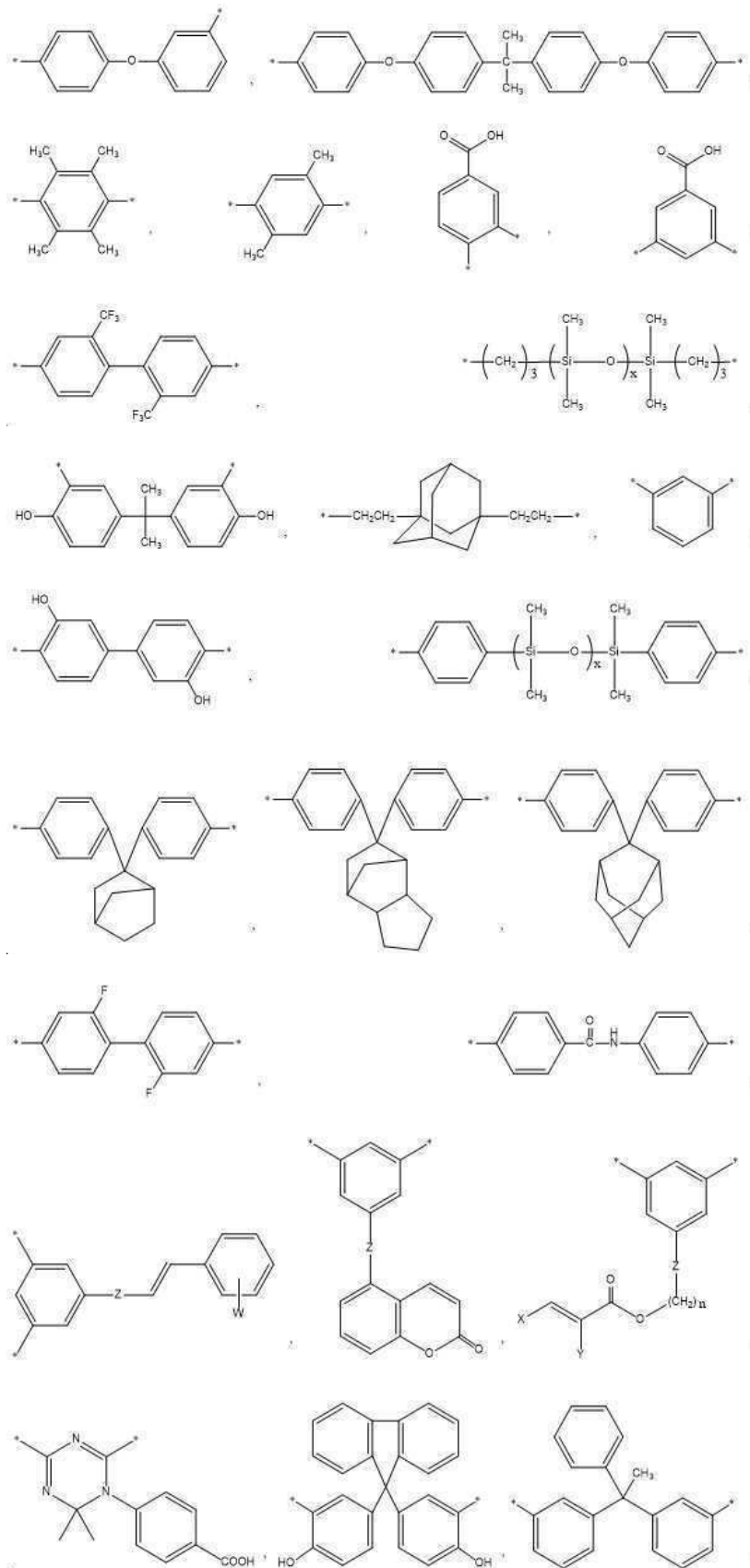
청구항 6

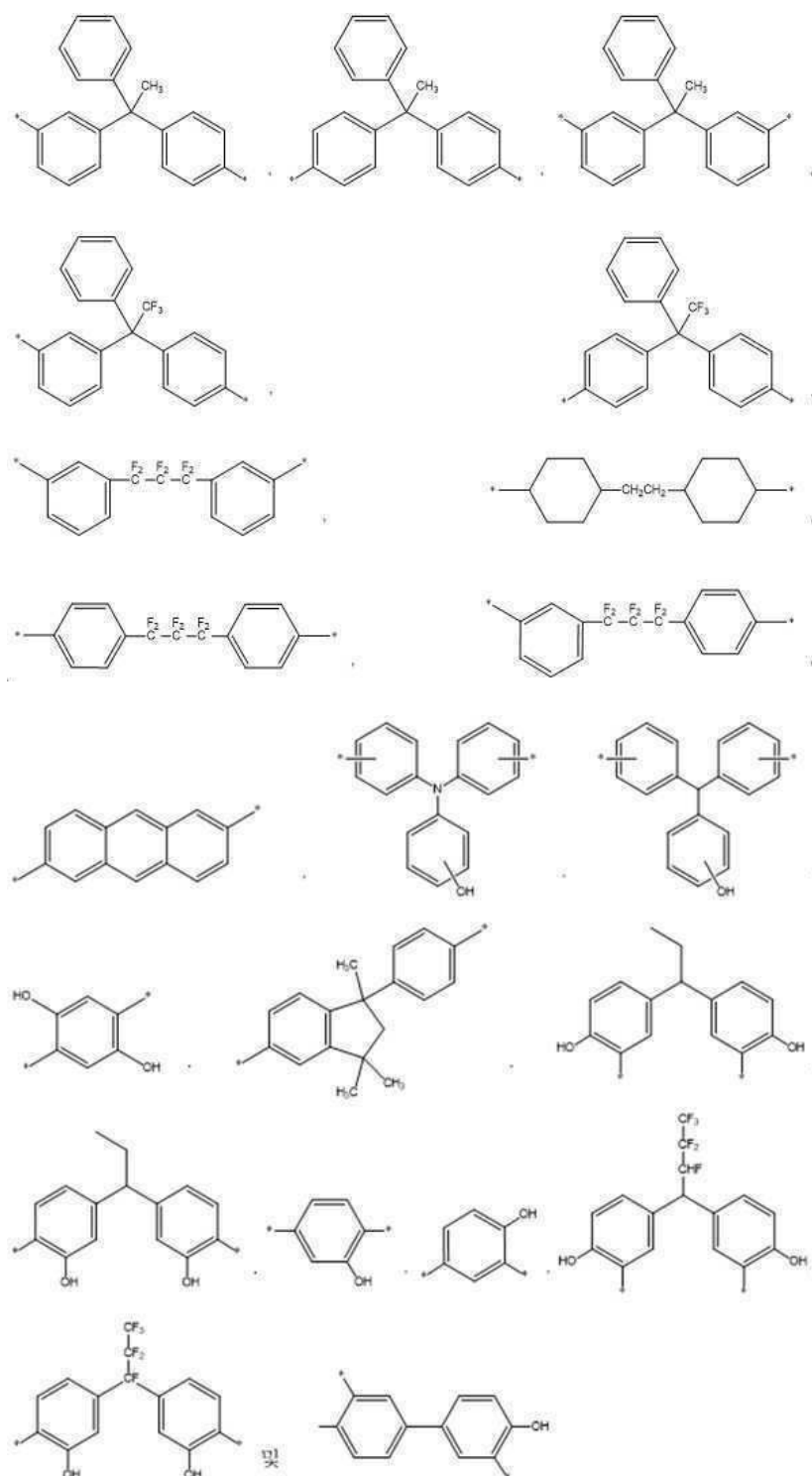
본 발명의 일 양태에서, 단계 (a)의 다이아민은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물로 <화학식 2>



상기 화학식 2에서 R₂는







로 구성된 그룹으로부터 선택되며; 여기서, 상기 x 는 $1 \leq x \leq 50$ 을 만족하는 정수이고, 상기 n 은 1 내지 20 범위의 자연수이며, W, X, Y는 각각 탄소수 1 내지 30 사이의 알킬기 또는 아릴기이고, Z는 에스테르기, 아미드기, 이미드기 및 에테르기로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 저유전 폴리이미드 필름 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 단계 (b)-2에서 폴리아믹산염 수용액을 형성하고, 이 수용액 중 폴리아믹산염의 농도는 전체 중량 대비 1 내지 10 wt% 인 저유전 폴리이미드 필름 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 단계 (b)-3의 유성 액체는 사이클로헥세인, 사이클로헥센, 사이클로헥산온, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 펜테인, 헥세인, 헵테인, 이소옥테인, 옥테인, 이소도데케인, 도데케인, 에틸에테르, 부틸에테르, 메틸-t-부틸에테르, 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 에틸부티레이트, 메틸에틸케톤, 디클로로메테인, 클로로메테인, 디클로로에테인, 클로로에테인, 클로로포름, 카본테트라클로라이드 및 디메틸설폭사이드로 구성된 그룹으로부터 선택되는 1종 이상인 것인 저유전 폴리이미드 필름 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 단계 (b)-3의 유성 액체는 사이클로헥세인인 저유전 폴리이미드 필름 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 단계 (b)-3의 유성 액체는 에멀전에 대하여 65 내지 90 % v/v인 저유전 폴리이미드 필름 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 단계 (b)-3의 에멀전은 o/w(oil-in-water) 형태인 저유전 폴리이미드 필름 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 단계 (b)-3의 에멀전 내 입자는 0.1 내지 100 μm 의 크기를 가지는 것인 저유전 폴리이미드 필름 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 단계 (b)-3의 에멀전 내 입자는 1 내지 50 μm 의 크기를 가지는 것인 저유전 폴리이미드 필름 제조방법.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 단계 (b)-3의 에멀전은 고내상 에멀전인 것을 특징으로 하는 저유전 폴리이미드 필름 제조방법.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 단계 (c)에서 촉매는 피리딘, 이미다졸, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, 디메틸피리딘, 메틸에틸피리딘 및 이소퀴놀린으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 저유전 폴리이미드 필름 제조방법.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 단계 (c)에서 탈수제는 아세트산 무수물, 프로피온산 무수물, 부티르산 무수물, 포름산 무수물 및 방향족 모노카복실산 무수물로 구성된 그룹으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 저유전 폴리이미드 필름 제조방법.

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 단계 (c)에서 촉매는 피리딘이고, 탈수제는 아세트산 무수물인 저유전 폴리이미드 필름 제조방법.

청구항 18

제1항에 있어서,

상기 단계 (c)의 촉매 및 탈수제는 단계 (c)의 제1 용액 100 중량부 대비 각각 1 내지 5 중량부를 첨가하는 것인 저유전 폴리이미드 필름 제조방법.

청구항 19

제1항에 있어서,

상기 단계 (d)에서 다공성 폴리이미드와 제2 용액의 중량비는 1 : 70 내지 150인 저유전 폴리이미드 필름 제조방법.

청구항 20

제1항에 있어서,

상기 단계 (d)의 다공성 폴리이미드와 제2 용액의 중량비는 1 : 90 내지 120인 저유전 폴리이미드 필름 제조방법.

청구항 21

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 따른 제조방법에 의해 제조된 저유전 폴리이미드 필름.

청구항 22

제21항에 있어서,

상기 저유전 폴리이미드 필름은 1 MHz에서 3.0 이하의 유전율을 나타내는 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름.

청구항 23

제21항에 있어서,

상기 저유전 폴리이미드 필름은 1 MHz에서 2.5 이하의 유전율을 나타내는 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고내상 에멀전을 이용한 저유전율의 폴리이미드 필름의 제조방법 및 상기 방법에 따라 제조된 저유전율의 폴리이미드 필름에 관한 것이다. 구체적으로, 고내상 에멀전을 통해 다공성 폴리이미드를 제조하고, 이를 폴리이미드와 혼합하여 저유전 폴리이미드 필름을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 에멀전은 서로 섞이지 않는 두 액체가 일정한 비로 작은 액적의 형태로 다른 액체에 분산되어 있는 상태를 의미한다. 에멀전의 일종인 고내상 에멀전(high internal phase emulsion, HIPE)이란 분산된 액적이 최대 충전 부피분율보다 더 많은 부피분율을 차지하는 에멀전을 말한다. 고내상 에멀전은 분산된 액적이 서로 닿아 다면체 형상을 이룬 후 맞닿은 면이 점차 얇아지고 파괴되어 액적끼리 연결된 구조를 형성하여 이연속상(bicontinuous) 구조를 형성하는데, 연속상이 중합가능한 물질인 경우 이를 중합한 다음 분산상을 제거하면 매우 높은 공극률을 지니는 저밀도의 개방형 미세기공 발포체를 형성할 수 있다.

[0004] 고내상 에멀전과 관련되어, 1980년대 Williams 등에 의해 연구되어, 90년대 이후에는 고내상 에멀전을 이용한 화학공정, 작용기를 통하여 기능성을 부여하는 방법 등의 연구가 진행되어 왔다.

[0005] 고내상 에멀전을 이용하여 미세기공 발포체를 형성하는 경우 기공의 크기가 수 μm 정도의 미세한 구조로 제조될 수 있으므로, 표면적이 극대화될 수 있다. 또한, 이에 따라 고내상 에멀전은 높은 공극률, 높은 투과율, 저밀도로 인해 촉매, 이온교환, 단열, 약물전달, 조직공학 등의 분야에서 활용을 위한 연구가 진행되고 있다.

[0007] 폴리이미드는 이미드 단량체의 중합체로서, 이무수물과 디아민의 중축합 반응에 의해 얻어지는 고분자를 의미하며 단량체인 주사슬의 구성에 따라 지방족, 방향족으로 나누어질 수 있다. 폴리이미드의 제조를 위해 일반적으로 이무수물은 피로멜리트산 이무수물, 벤조퀴논테트라카복실산 이무수물 등을 사용하고, 디아민은 4,4'-옥시디아닐린, m-페닐렌디아민 등을 사용한다.

[0008] 폴리이미드는 높은 기계적 강도, 내열성, 절연성, 내용제성, 불용성, 내열산화성, 내방사선성 등의 우수한 특성으로 인해 자동차 재료, 항공소재, 우주선 소재 등의 내열 첨단소재, 절연코팅제, 절연막 등 전자재료의 광범위한 분야에 사용되고 있다. 최근 전자제품의 경량화, 소형화, 고효율화에 따라 절연코팅에 대한 고성능화의 필요성이 증가하고 있고, 정보의 대량화로 인해 정보를 고속으로 처리하기 위하여 신호지연을 최소화하기 위하여 저유전율이 요구되고 있다.

[0009] 이와 관련하여, 대한민국등록특허 제10-1728100호에서는 폴리이미드에 기공을 갖는 입자로서 중공형 실리카를 사용하여 1 GHz에서 3.0 이하의 유전율을 갖는 폴리이미드 필름의 제조방법을 개시하고 있고, 대한민국등록특허 제10-1615431호에서는 특정 구조를 가지는 이무수물을 디아민과 중합하여 제조된 폴리이미드로서, 1 GHz의 유전상수가 3.3 이하인 폴리이미드 필름을 개시하고 있다. 또한, 대한민국등록특허 제10-1299652호에서는 불소수지가 분산된 폴리이미드층을 통해서 연성 금속 적층판이 개시되어 있다.

[0010] 다만, 종래 기술은 저유전율을 달성하기 위하여 실리카, 불소 등의 추가물질을 함유하여 특정 구조를 도입하여 저유전율 특성을 확보하는 방법만을 개시하고 있다. 이러한 방법은 상업적으로 활용하기에 물성이 떨어지거나 비용이 경제적이지 못하다는 단점이 있다. 또한, 부가물질로 인해 부반응(side reaction)이 일어날 수 있어 수율이 낮아질 수 있다는 단점이 있다.

[0011] 이에 본 발명자는 부가물질 없이 고내상 에멀전을 이용하여 간편하고 경제적인 방법으로 저유전율을 갖는 폴리

이미드 필름을 제조할 수 있음을 밝힘으로써, 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0013] (특허문헌 0001) 대한민국등록특허 제10-1728100호
(특허문헌 0002) 대한민국등록특허 제10-1615431호

비특허문헌

- [0014] (비특허문헌 0001) Polymer(Korea), Vol. 36, No. 5, pp. 579-585, 노원진 외, 고내상 에멀전 중합법으로 제조한 폴리스티렌/탄소나노튜브 미세기공 발포체의 모폴로지 및 전기 전도도

발명의 내용

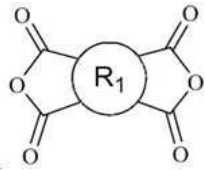
해결하려는 과제

- [0015] 본 발명은 종래 저유전율을 갖는 폴리이미드 필름을 제조하기 위해 폴리이미드 반응물 이외의 추가물질을 도입하여 발생하는 부반응(side reaction) 문제, 수율 문제 및 비용 문제를 해결하고자, 고내상 에멀전을 통해 추가물질 없이 저유전율을 나타내는 폴리이미드 필름을 제조하는 방법 및 상기 제조 방법에 의해 제조된 폴리이미드 필름을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

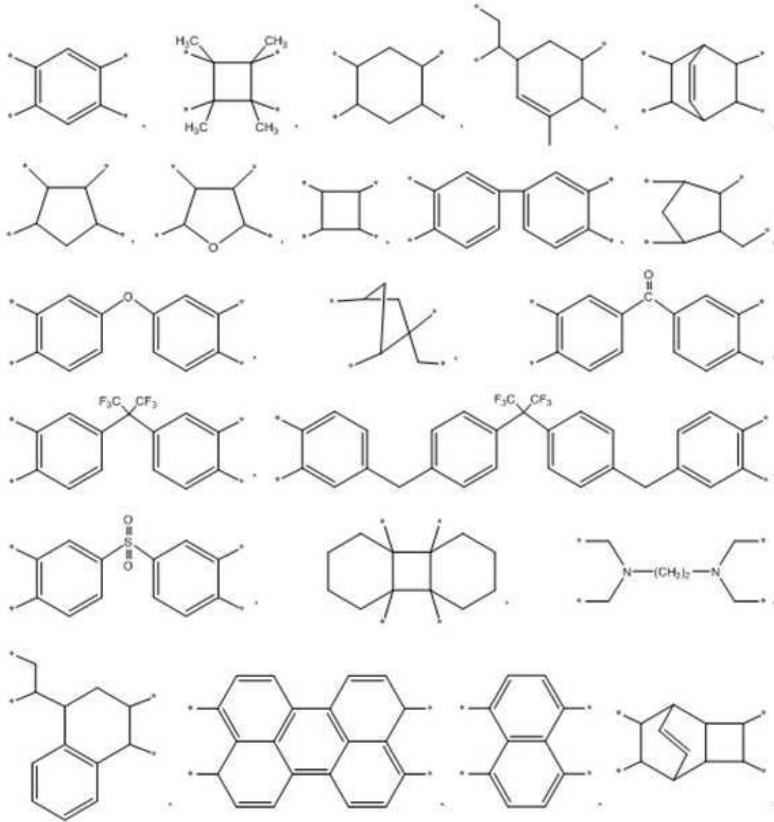
- [0017] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은
- [0018] (a) 다이안하이드라이드 및 다이아민을 포함하는 제1 용액을 최소 둘 이상 제조하는 단계; (b)-1 상기 단계 (a)의 제1 용액 중 하나를 침전 및 건조하여 폴리아믹산염 분말을 제조하는 단계; (b)-2 상기 단계 (b)-1의 폴리아믹산염 분말을 물에 용해시켜 수성 용액을 제조하는 단계; (b)-3 상기 단계 (b)-2의 수성 용액에 유성 액체를 혼합하여 에멀전을 제조하는 단계; (b)-4 상기 단계 (b)-3의 에멀전을 동결건조 및 이미드화하여 다공성 폴리이미드를 제조하는 단계; (c) 상기 단계 (a)의 제1 용액 중 다른 하나에 촉매 및 탈수제를 첨가하여 제2 용액을 제조하는 단계; 및 (d) 상기 단계 (b)-4의 다공성 폴리이미드를 상기 단계 (c)의 제2 용액에 분산시키는 단계;를 포함하는 저유전 폴리이미드 필름 제조방법을 제공한다.
- [0019] 본 발명의 일 양태에서, 단계 (a)에서 제1 용액은 다이안하이드라이드 및 다이아민이 물 또는 유기용매 하에서 반응하는 것일 수 있다.
- [0020] 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 유기용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아마이드(DMF), 디메틸아세트아마이드(DMAc), 디메틸 설펍사이드(DMSO), 테트라하이드로퓨란(THF), m-크레졸 및 클로로포름으로 구성된 그룹으로부터 선택될 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 양태에서, 단계 (b)-1은 제1 용액에 3차 아민을 첨가하고, 침전 및 건조하여 폴리아믹산염 분말을 제조하는 것일 수 있다.
- [0022] 또한, 본 발명의 일 양태에서, 단계 (a)의 다이안하이드라이드는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0023] <화학식 1>

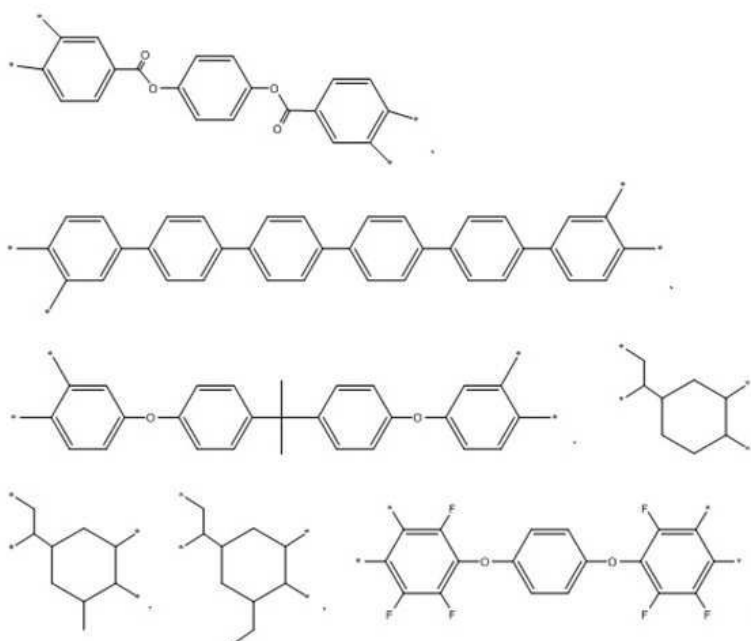


[0024]

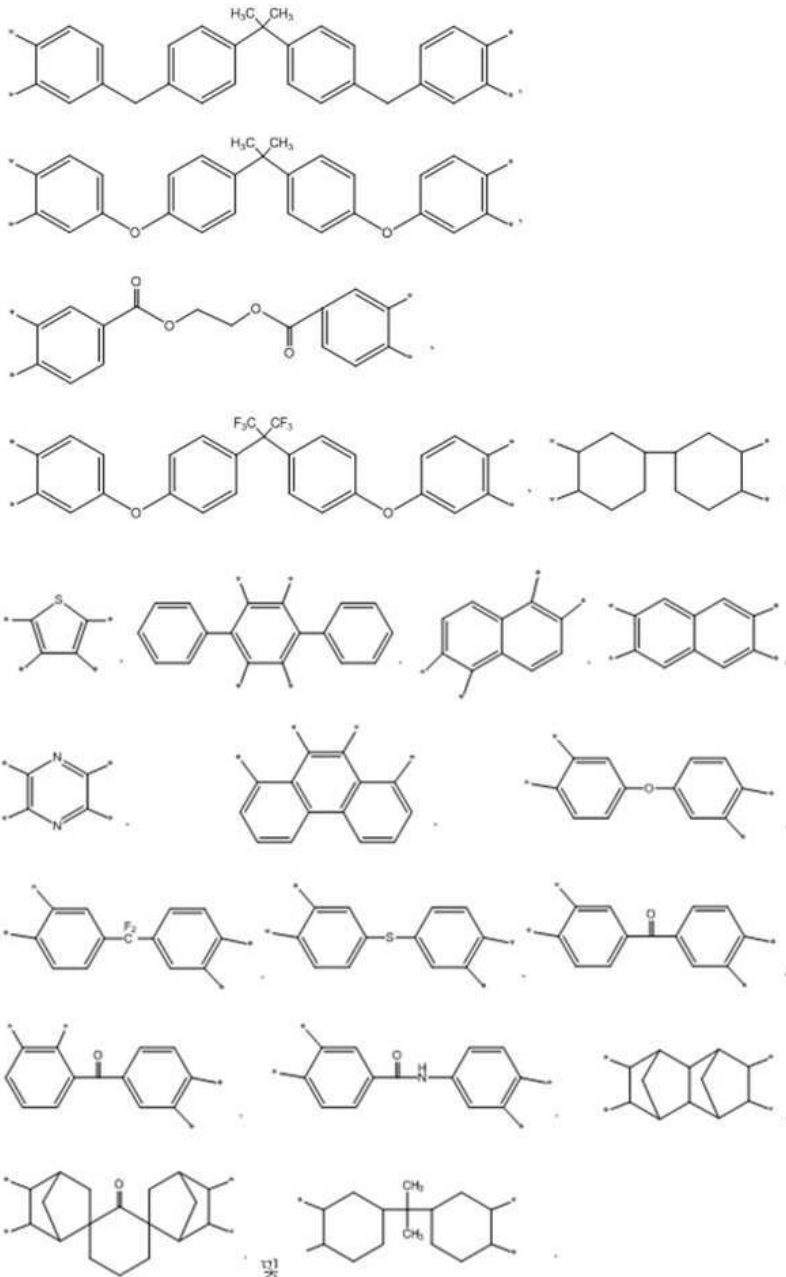
[0025] 화학식 1에서 R₁은



[0026]



[0027]



[0028]

[0029]

것일 수 있다.

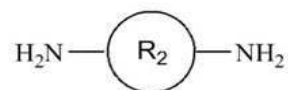
으로 구성된 그룹으로부터 선택되는

[0030]

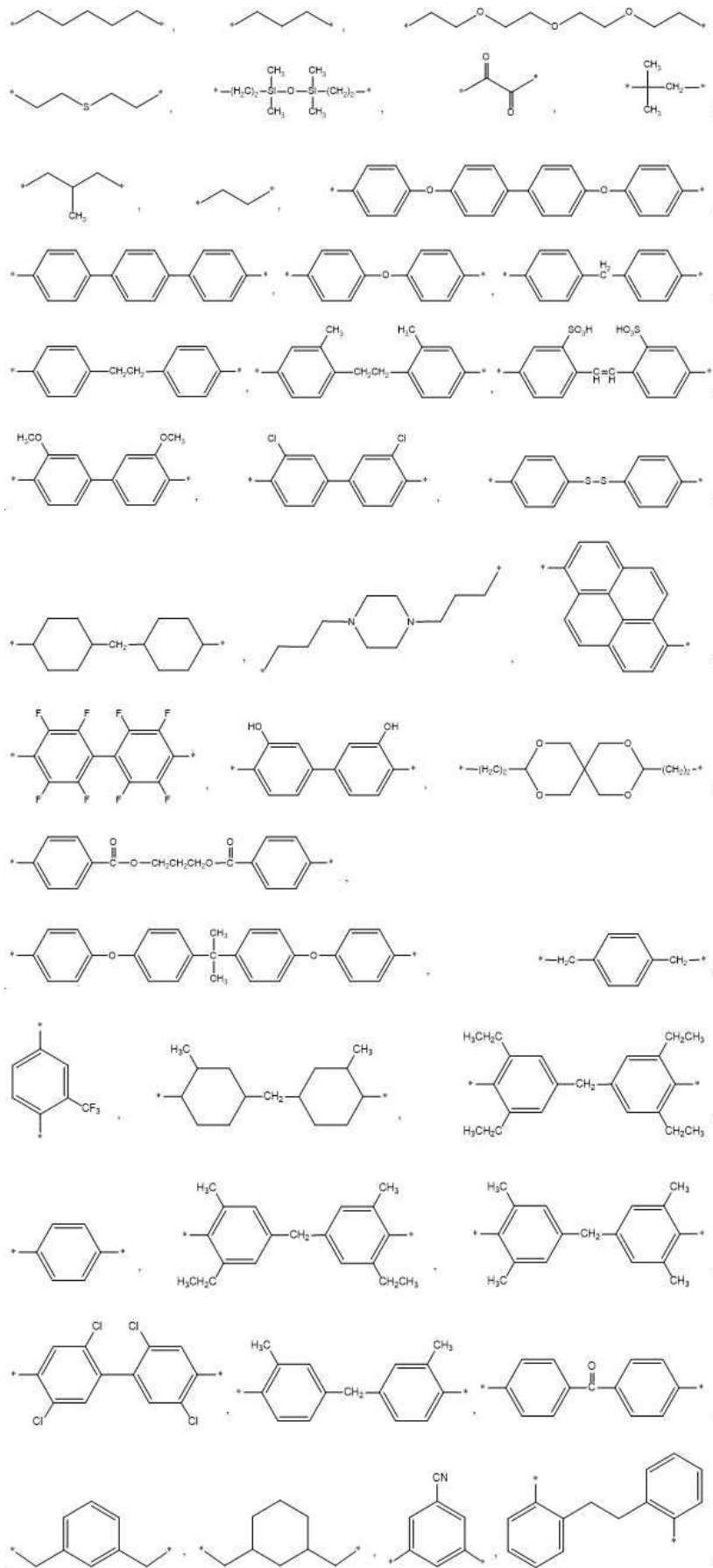
본 발명의 일 양태에서, 단계 (a)의 다이아민은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다.

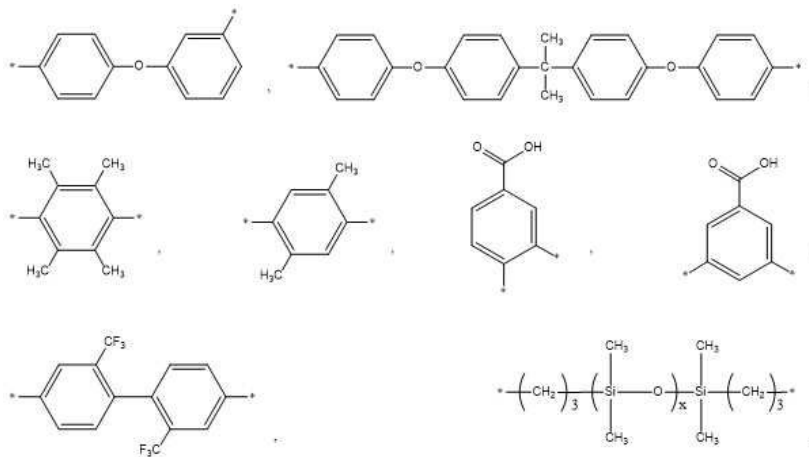
[0031]

<화학식 2>

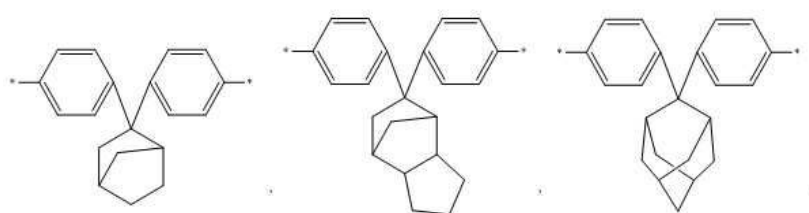
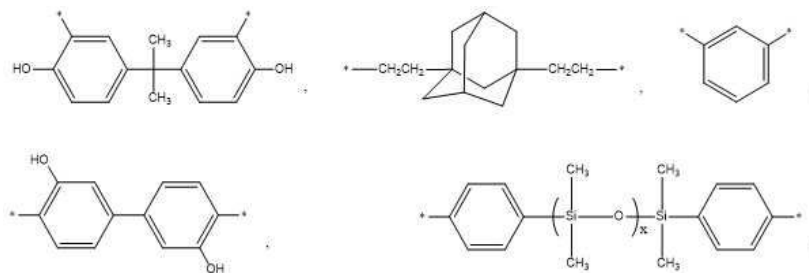


[0032]

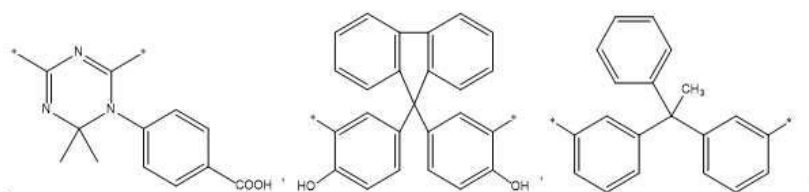
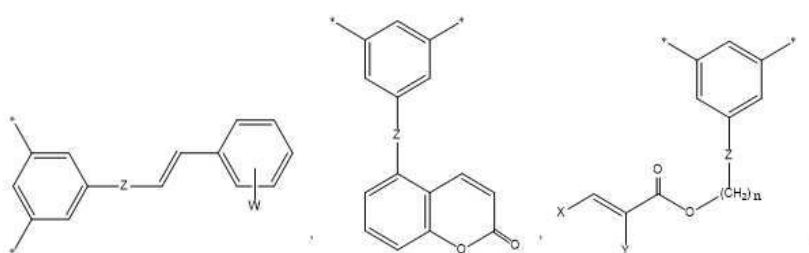
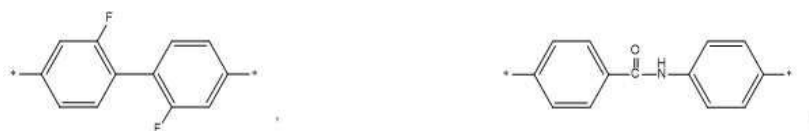




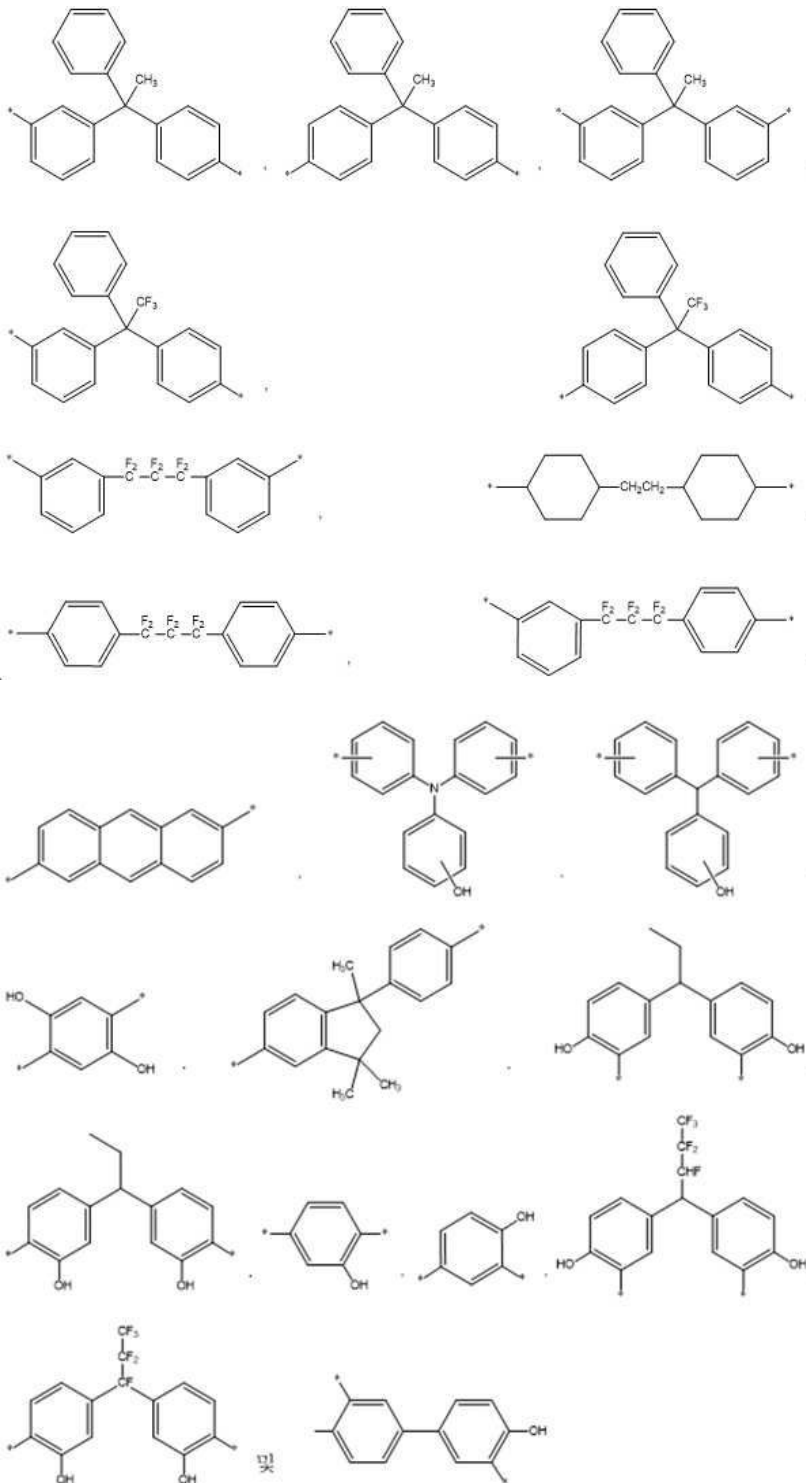
[0040]



[0041]



[0042]



[0043]

[0044]

로 구성된 그룹으로부터 선택되며; 여기서, 상기 x는 $1 \leq x \leq 50$ 을 만족하는 정수이고, 상기 n은 1 내지 20 범위의 자연수이며, W, X, Y는 각각 탄소수 1 내지 30 사이의 알킬기 또는 아릴기이고, Z는 에스테르기, 아미드기, 이미드기 및 에테르기로 이루어지는 군에서 선택될 수 있다.

[0045]

본 발명의 일 양태에서, 단계 (b)-2에서 폴리아미산염 수용액을 형성하고, 이 수용액 중 폴리아미산염의 농도는 전체 중량 대비 1 내지 10 wt% 일 수 있다.

[0046]

본 발명의 일 양태에서, 단계 (b)-3의 유성 액체는 사이클로헥세인, 사이클로헥센, 사이클로헥산온, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 펜테인, 헥세인, 헵테인, 이소옥테인, 옥테인, 이소도데케인, 도데케인, 에틸에테르, 부틸에테르, 메틸-t-부틸에테르, 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 에틸부티레이트, 메틸에틸케톤, 디클로로메테인, 클로로메테인, 디클로로에테인, 클로로에테인, 클로로포름, 카본테트라클로라이드 및 디메틸설폭사이드로 구성된 그룹

으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다. 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 단계 (b)-2의 유성 액체는 사이클로헥세인이다.

- [0047] 본 발명의 일 양태에서, 단계 (b)-3의 유성 액체는 에멀전에 대하여 65 내지 90 % v/v일 수 있다.
- [0048] 본 발명의 일 양태에서, 단계 (b)-3의 에멀전은 o/w(oil-in-water) 형태일 수 있다.
- [0049] 본 발명의 일 양태에서, 단계 (b)-3의 에멀전 내 입자는 0.1 내지 100 μm 의 크기를 가질 수 있다. 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 단계 (b)-3의 에멀전 내 입자는 1 내지 50 μm 의 크기를 가질 수 있다.
- [0050] 본 발명의 일 양태에서, 단계 (b)-3의 에멀전은 고내상 에멀전이다.
- [0051] 본 발명의 일 양태에서, 단계 (c)에서 촉매는 피리딘, 이미다졸, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, 디메틸피리딘, 메틸에틸피리딘 및 이소퀴놀린으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0052] 본 발명의 일 양태에서, 단계 (c)에서 탈수제는 아세트산 무수물, 프로피온산 무수물, 뷰티르산 무수물, 포름산 무수물 및 방향족 모노카복실산 무수물로 구성된 그룹으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0053] 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 단계 (c)에서 촉매는 피리딘이고, 탈수제는 아세트산 무수물일 수 있다.
- [0054] 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 단계 (c)의 촉매 및 탈수제는 단계 (c)의 제1 용액 100 중량부 대비 각각 1 내지 5 중량부를 첨가하는 것일 수 있다.
- [0055] 본 발명의 일 양태에서, 단계 (d)에서 다공성 폴리이미드와 제2 용액의 중량비는 1 : 70 내지 150일 수 있다. 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 단계 (d)의 다공성 폴리이미드와 제2 용액의 중량비는 1 : 90 내지 120일 수 있다.
- [0057] 또한, 상기 목적을 달성하기 위하여, 상기 제조방법에 의해 제조된 저유전 폴리이미드 필름을 제공한다.
- [0058] 본 발명의 일 양태에서, 저유전 폴리이미드 필름은 1 MHz에서 3.0 이하의 유전율을 나타낼 수 있다. 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 저유전 폴리이미드 필름은 1 MHz에서 2.5 이하의 유전율을 나타낼 수 있다.

발명의 효과

- [0060] 본 발명은 고내상 에멀전을 이용한 저유전율의 폴리이미드 필름의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 제조방법은 폴리이미드를 제조하기 위한 반응물로만 저유전율의 폴리이미드 필름을 제조할 수 있는바, 공정의 단순화, 부반응이 없다는 점 및 경제성이 우수하다는 측면에서 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

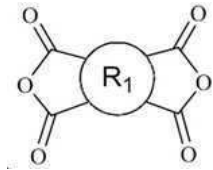
- [0062] 도 1은 본 발명 제조방법에 의해 제조된 폴리이미드 필름의 단면을 나타낸 도이다.
- 도 2는 본 발명 제조방법에 의해 제조된 폴리이미드 필름의 표면을 나타낸 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0064] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0065] 본 발명의 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 “포함” 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0066] 본 발명의 명세서 전체에서 사용되는 용어 “~ (하는) 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.

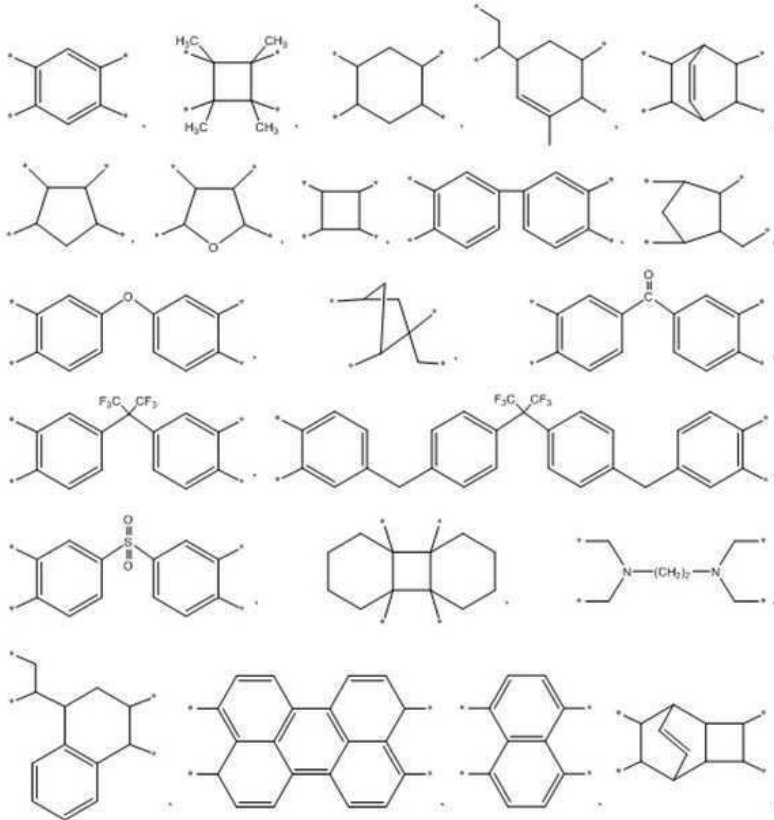
- [0068] (a) 다이안하이드라이드 및 다이아민을 포함하는 제1 용액을 최소 둘 이상 제조하는 단계; (b)-1 상기 단계 (a)의 제1 용액 중 하나를 침전 및 건조하여 폴리아믹산염 분말을 제조하는 단계; (b)-2 상기 단계 (b)-1의 폴리아믹산염 분말을 물에 용해시켜 수성 용액을 제조하는 단계; (b)-3 상기 단계 (b)-2의 수성 용액에 유성 액체를 혼합하여 에멀전을 제조하는 단계; (b)-4 상기 단계 (b)-3의 에멀전을 동결건조 및 이미드화하여 다공성 폴리이미드를 제조하는 단계; (c) 상기 단계 (a)의 제1 용액 중 다른 하나에 촉매 및 탈수제를 첨가하여 제2 용액을 제조하는 단계; 및 (d) 상기 단계 (b)-4의 다공성 폴리이미드를 상기 단계 (c)의 제2 용액에 분산시키는 단계;를 포함하는 저유전 폴리이미드 필름 제조방법에 관한 것이다.
- [0069] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 저유전 폴리이미드 필름에 관한 것이다.
- [0071] 본 명세서에서, ‘다이안하이드라이드(dianhydride)’는 다이아민과 반응하여 폴리아믹산(폴리이미드 전구체)을 형성할 수 있고, 폴리아믹산은 다시 폴리이미드를 형성할 수 있는 것으로, 디안하이드라이드 자체에 한정되지 않고 그 전구체 또는 유도체를 포함한다.
- [0072] 본 명세서에서, ‘다이아민(diamine)’은 다이안하이드라이드와 반응하여 폴리아믹산(폴리이미드 전구체)을 형성할 수 있고, 폴리아믹산은 다시 폴리이미드를 형성할 수 있는 것으로, 디아민 자체에 한정되지 않고 그 전구체 또는 유도체를 포함한다.
- [0073] 본 명세서에서, ‘에멀전’은 서로 섞이지 않는 두 상이 일정한 비로 혼합되어 하나의 상이 작은 액적의 형태로 다른 상에 분산되어 있는 상태를 말하는 것으로, ‘고내상 에멀전’은 분산된 상이 최대 충전 부피분율보다 더 많은 부피분율을 차지하는 상태의 에멀전을 말한다.
- [0074] 본 발명에서 단계 (b)와 (c)는 순차적으로 진행되거나 병행하여 진행될 수 있고, 단계 (c)를 먼저 수행하더라도 저유전 폴리이미드 필름을 제조할 수 있다.
- [0075] 본 발명의 일 양태에서, 단계 (a)에서 제1 용액은 다이안하이드라이드 및 다이아민이 물 또는 유기용매 하에서 반응하는 것일 수 있다.
- [0076] 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 유기용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아마이드(DMF), 디메틸아세트아마이드(DMAc), 디메틸 설펍사이드(DMSO), 테트라하이드로퓨란(THF), m-크레졸 및 클로로포름으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다. 다만, 유기용매는 다이아민과 다이안하이드라이드를 용해시킬 수 있는 것으로 이 분야에서 통상적인 용매를 사용할 수 있으며, 상기 용매에 한정되지 않지 않는다.
- [0077] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (a)에서 제1 용액의 다이안하이드라이드 및 다이아민은 폴리아믹산을 형성하고, 폴리아믹산은 제1 용액 중량대비 1 내지 10 wt% 일 수 있다. 구체적으로 폴리아믹산은 2 내지 8 wt%일 수 있다. 폴리아믹산의 농도가 10 wt% 이상인 경우 폴리아믹산 용액의 보관 중 겔화가 일어날 수 있다.
- [0078] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (b)-1에서 제 1 용액에 3차 아민을 첨가하고 침전 및 건조하여 폴리아믹산염 분말을 제조할 수 있다.
- [0079] 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 폴리아믹산염을 형성하는 3차 아민은 트리메틸아민, 트리에틸아민, 메틸피롤리딘, N,N-다이메틸헥실안, 이미다졸, 1,2-다이메틸이미다졸, N-메틸이미다졸, N-벤질-2-메틸이미다졸, 2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 5-메틸벤즈이미다졸, N-벤질-2-메틸이미다졸, 이소퀴놀린, 3,5-다이메틸피리딘, 3,5-다이메틸피리딘, 2,5-다이메틸피리딘, 2,4-다이메틸피리딘 및 4-N-프로필피리딘으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상일 수 있으며, 상기 아민에 한정되지 않지 않는다.
- [0080] 본 발명에서 폴리아믹산이 염의 형태를 가지는 경우 물에 용해되어 수성 용액을 형성할 수 있으며 유성 액체와 적절한 배합비에 의해 고내상 에멀전을 형성할 수 있다.
- [0081] 본 발명의 일 양태에서, 단계 (a)에서 다이안하이드라이드는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0082] <화학식 1>

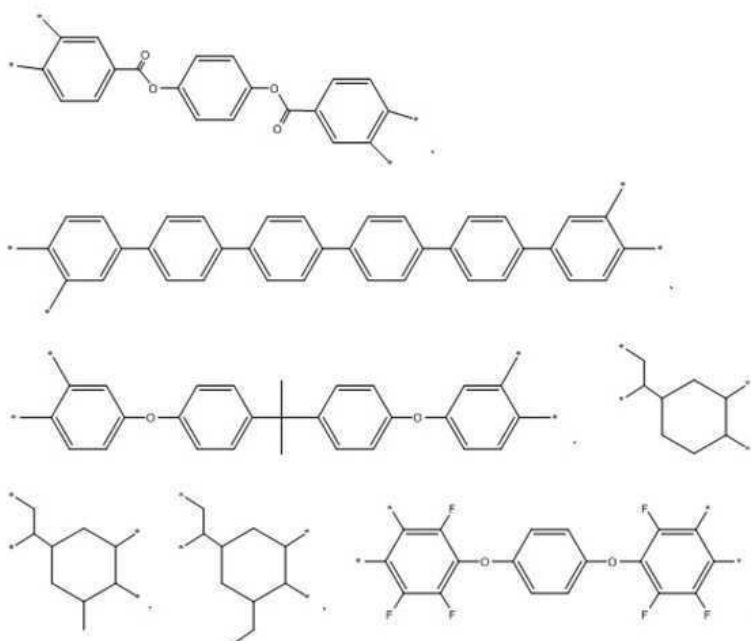


[0083]

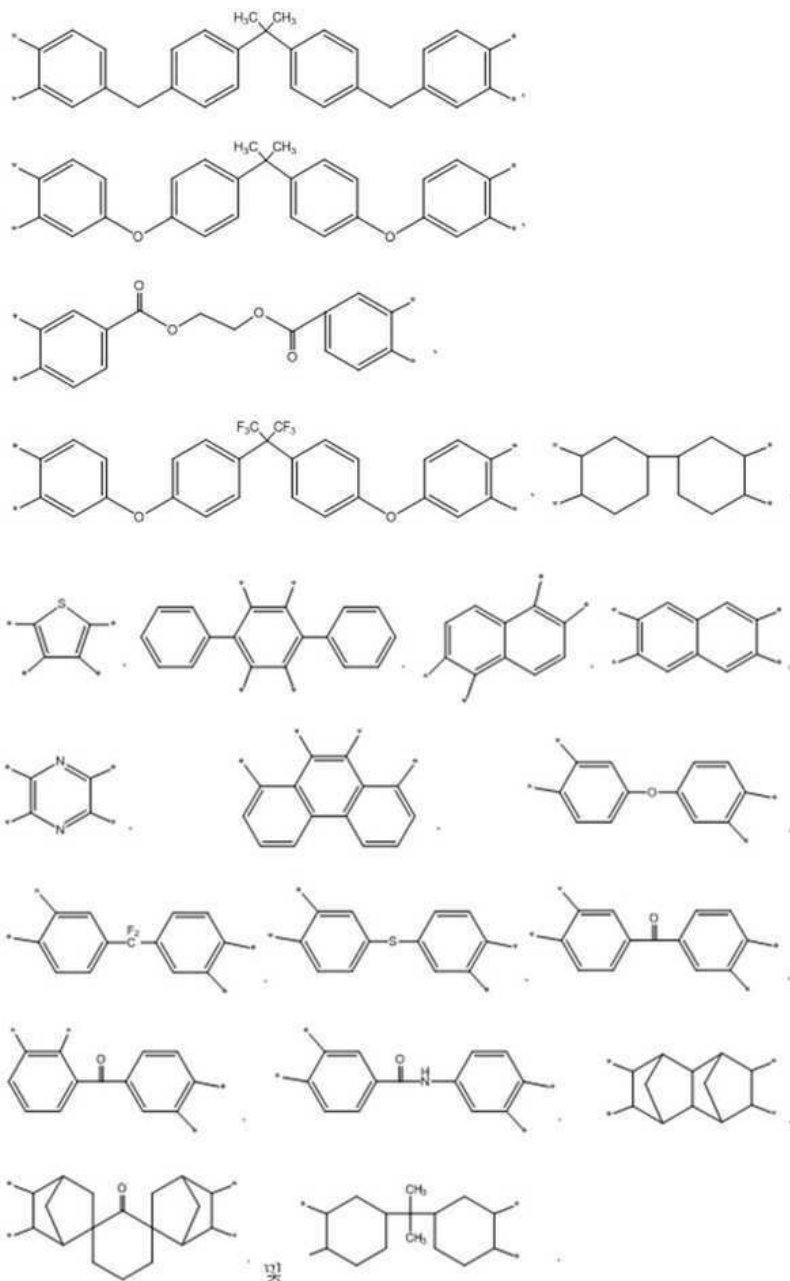
[0084] 화학식 1에서 R₁은



[0085]



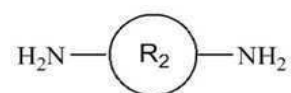
[0086]



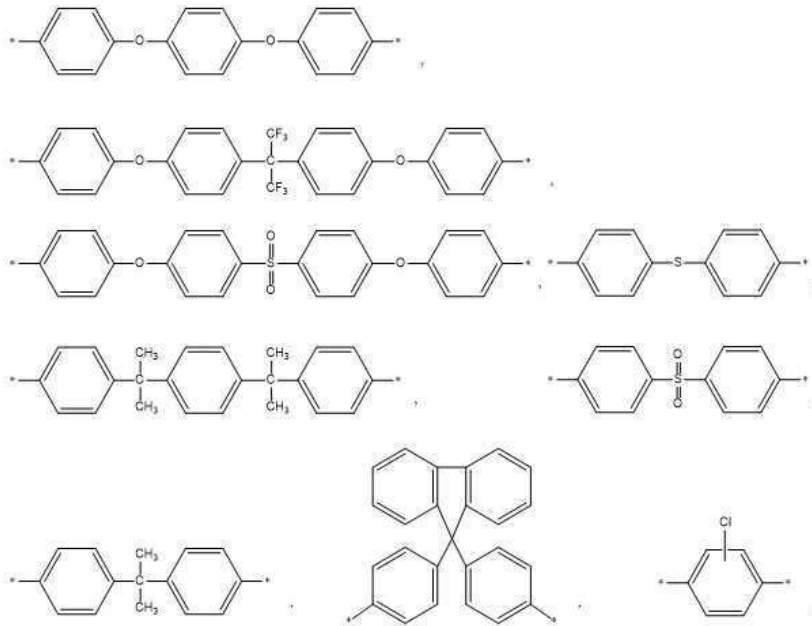
으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 것일 수 있다.

본 발명의 일 양태에서, 단계 (a)의 다이아민은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다.

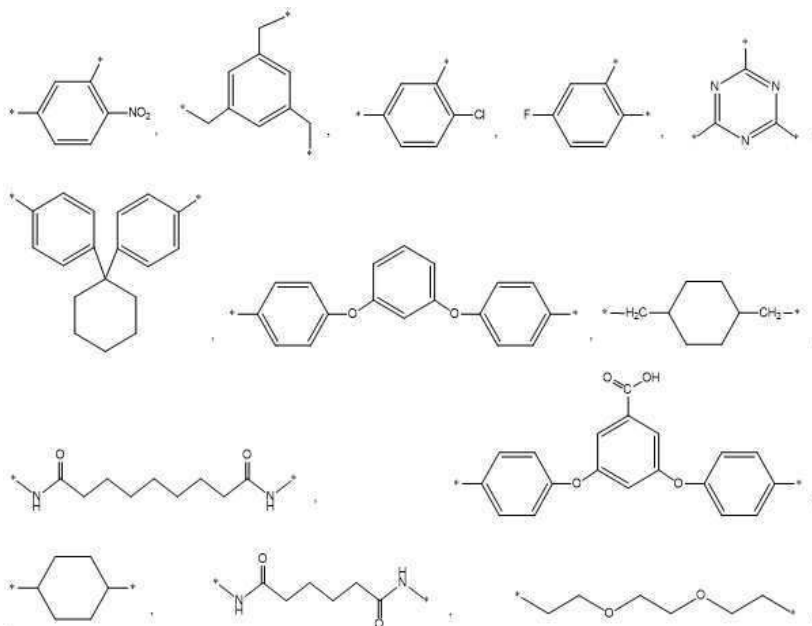
<화학식 2>



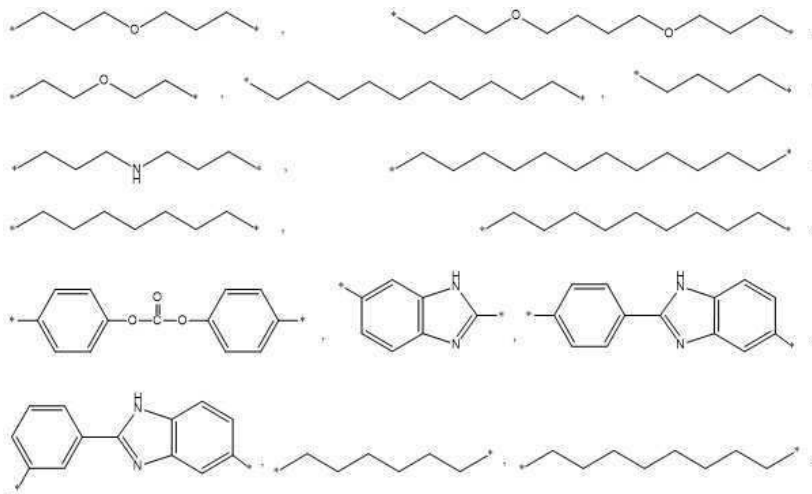
[0092] 상기 화학식 2에서 R₂는



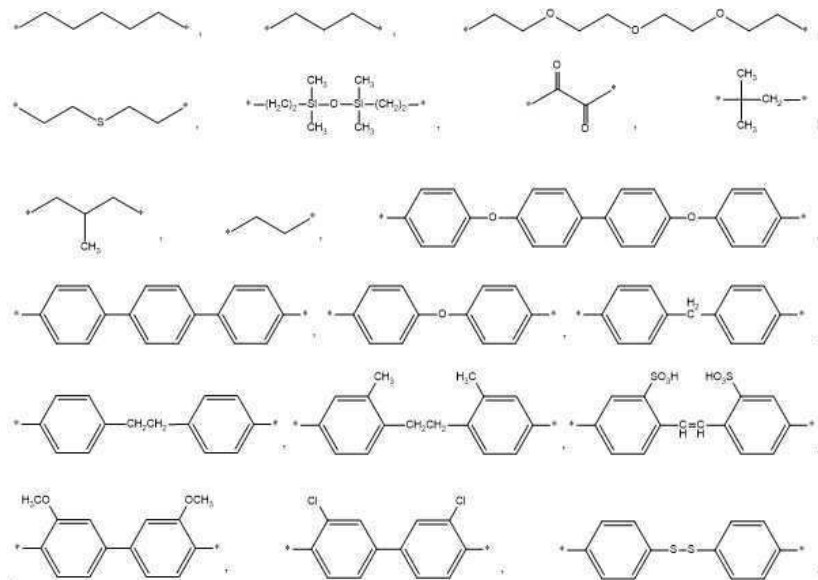
[0093]



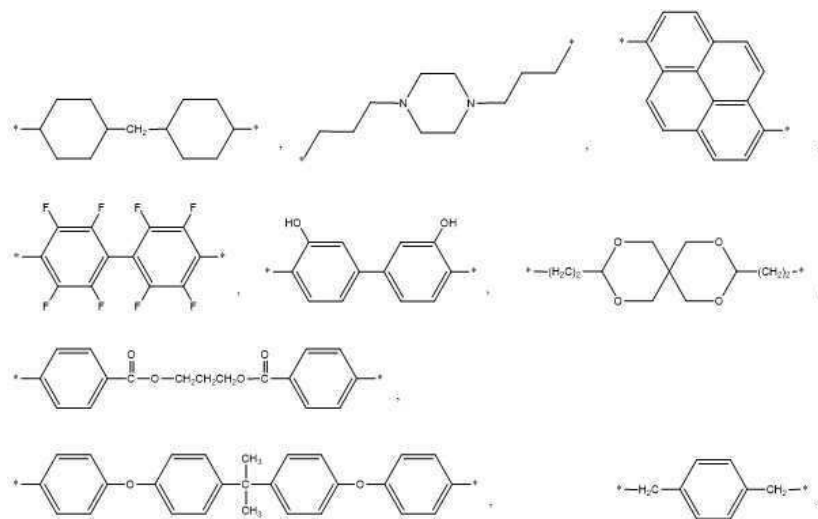
[0094]



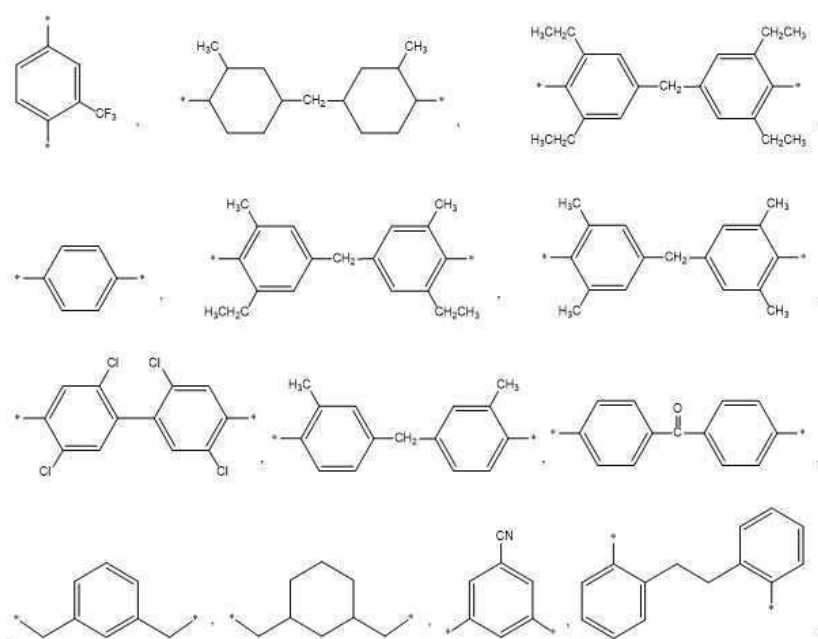
[0095]



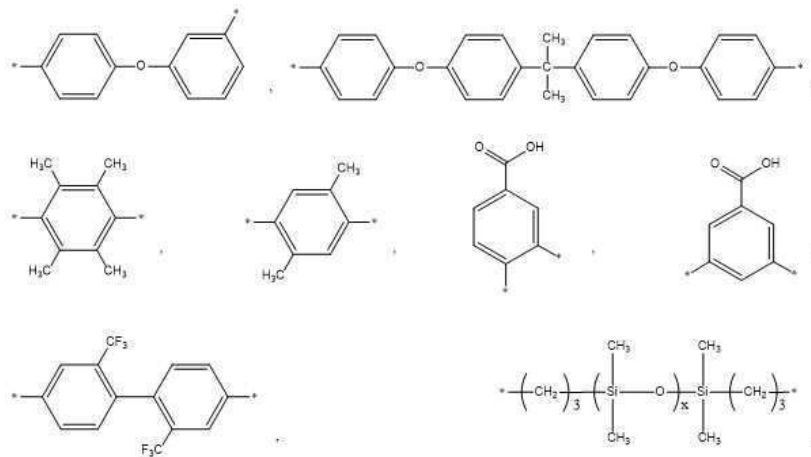
[0096]



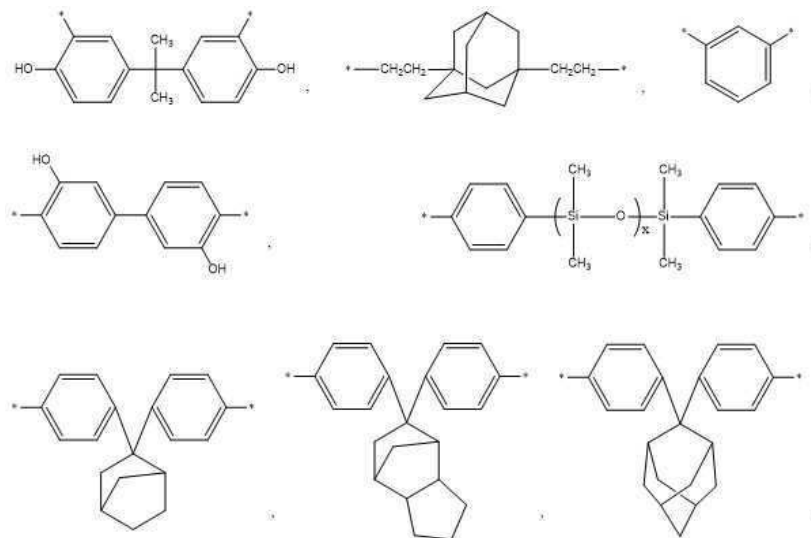
[0097]



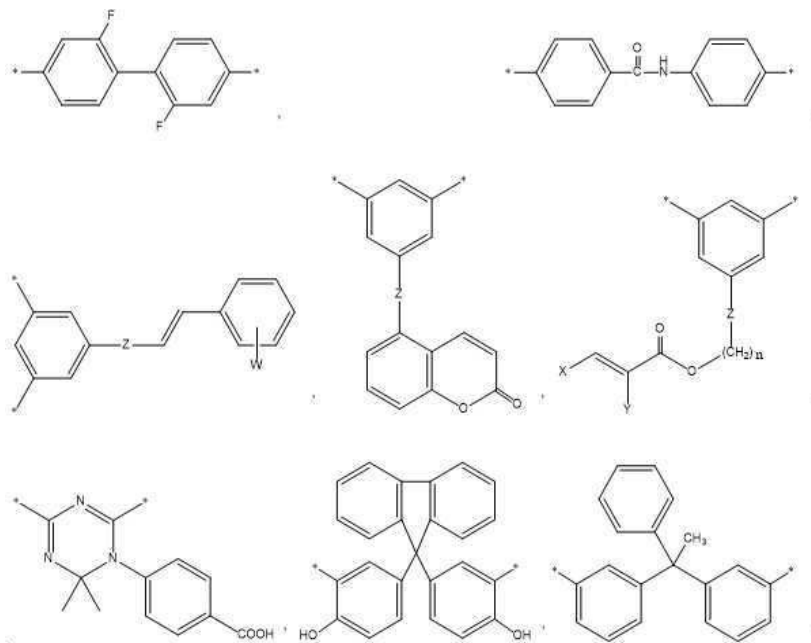
[0098]



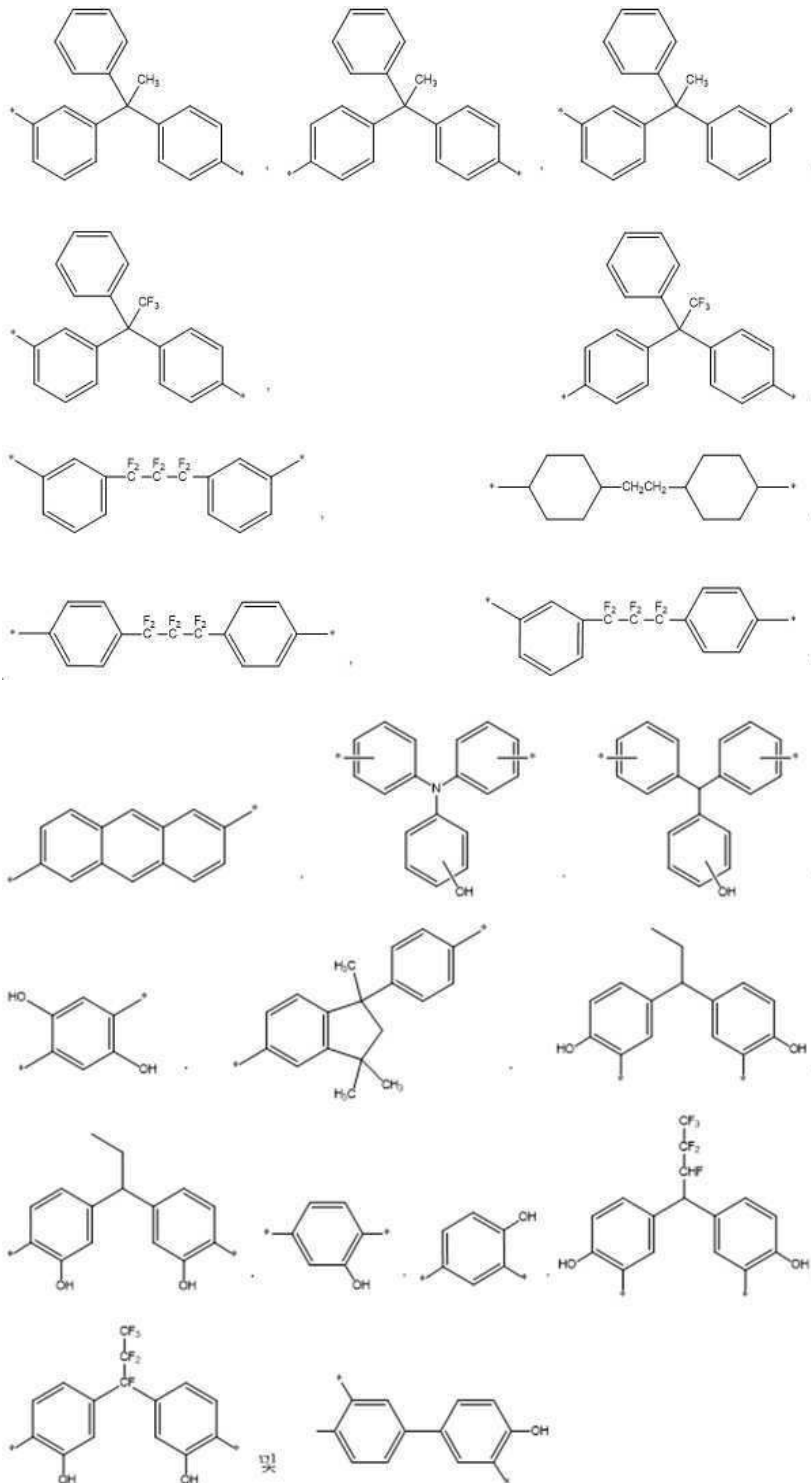
[0099]



[0100]



[0101]



[0103] 로 구성된 그룹으로부터 선택되며; 여기서, 상기 x는 $1 \leq x \leq 50$ 을 만족하는 정수이고, 상기 n은 1 내지 20 범위의 자연수이며, W, X, Y는 각각 탄소수 1 내지 30 사이의 알킬기 또는 아릴기이고, Z는 에스테르기, 아미드기, 이미드기 및 에테르기로 이루어지는 군에서 선택될 수 있다.

[0105] 본 발명의 일 양태에서, 단계 (b)-2에서 폴리아믹산염 수용액을 형성하고, 이 수용액 중 폴리아믹산염의 농도는 전체 중량 대비 1 내지 10 wt% 일 수 있다.

[0106] 또한, 본 발명의 일 양태에서, 단계 (b)-3의 유성 액체는 사이클로헥세인, 사이클로헥센, 사이클로헥산온, 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 펜테인, 헥세인, 헵테인, 이소옥테인, 옥테인, 이소도데케인, 도데케인, 에틸에테르, 부틸에테르, 메틸-t-부틸에테르, 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 에틸부티레이트, 메틸에틸케톤, 디클로로메테

인, 클로로메테인, 디클로로에테인, 클로로에테인, 클로로포름, 카본테트라클로라이드 및 디메틸설폭사이드로 구성된 그룹으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

- [0107] 구체적일 본 발명의 일 양태에서, 단계 (b)-3의 유성 액체는 사이클로헥세인일 수 있다.
- [0108] 본 발명의 일 양태에서, 단계 (b)-3의 유성 액체는 에멀전에 대하여 65 내지 90 % v/v일 수 있다. 구체적으로 75 내지 90 % v/v, 80 내지 90 % v/v일 수 있다.
- [0109] 본 발명의 일 양태에서, 단계 (b)-3의 에멀전은 o/w(oil-in-water) 형태일 수 있다.
- [0110] 본 발명의 일 양태에서, 단계 (b)-3의 에멀전 내 입자는 0.1 내지 100 μm 의 크기를 가질 수 있다. 구체적일 본 발명의 일 양태에서, 단계 (b)-3의 에멀전 내 입자는 1 내지 50 μm 의 크기를 가질 수 있다.
- [0111] 본 발명의 일 양태에서, 단계 (b)-3의 에멀전은 고내상 에멀전일 수 있다.
- [0112] 본 발명에서, 저유전율의 폴리이미드 필름을 제조하기 위해 고내상 에멀전을 통해 제조되어야 하며, 고내상 에멀전을 이용하지 않는 경우 저유전율이 나타나지 않을 수 있다. 또한, 상기 유성 액체에 의하지 않는 경우 고내상 에멀전을 형성하지 못할 수 있으며, 수성 용액과 유성 액체의 부피비는 선택되는 유성 액체의 종류에 따라 통상의 수준에서 달라질 수 있다. 또한, 본 발명에서 고내상 에멀전을 형성하기 위해 수성 용액과 유성 액체를 혼합한 후 교반을 진행할 수 있으며 교반은 통상의 수준에서 실시할 수 있다.
- [0114] 본 발명에서, 단계 (b)-4의 이미드화는 열적 이미드화, 화학적 이미드화 또는 복합이미드화에 의해 진행될 수 있으며, 예를 들어, 135 내지 250℃의 온도에서 4 내지 8시간 동안 진행할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0115] 또한, 본 발명에서 단계 (b)-4의 동결건조를 통해 물과 유성 액체를 제거할 수 있고, 동결건조는 이 분야에서 통상적인 방법에 의해 수행될 수 있다.
- [0116] 본 발명의 일 양태에서, 단계 (c)에서 촉매는 피리딘, 이미다졸, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, 디메틸피리딘, 메틸에틸피리딘 및 이소퀴놀린으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다. 다만, 촉매는 이미드화를 위하여 어느 것이라도 사용할 수 있으며, 상기 화합물에 한정되지 않는다.
- [0117] 본 발명의 일 양태에서, 단계 (c)에서 탈수제는 아세트산 무수물, 프로피온산 무수물, 뷰티르산 무수물, 포름산 무수물 및 방향족 모노카복실산 무수물로 구성된 그룹으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 다만, 탈수제는 물을 제거하기 위하여 어느 것이라도 사용할 수 있으며, 상기 화합물에 한정되지 않는다.
- [0118] 구체적일 본 발명의 일 양태에서, 단계 (c)에서 촉매는 피리딘이고, 탈수제는 아세트산 무수물일 수 있다.
- [0119] 또한, 구체적일 본 발명의 일 양태에서, 단계 (c)의 촉매 및 탈수제는 단계 (c)의 제1 용액 100 중량부 대비 각각 1 내지 5 중량부를 첨가하는 것일 수 있다.
- [0121] 본 발명의 일 양태에서, 단계 (d)에서 다공성 폴리이미드와 제2 용액의 중량비는 1 : 70 내지 150 일 수 있다. 구체적일 본 발명의 일 양태에서, 단계 (d)의 다공성 폴리이미드와 제2 용액의 중량비는 1 : 90 내지 120 일 수 있다. 폴리이미드의 분산을 위해 중량부는 적절히 선택되어야 하며, 상기 중량부를 벗어나는 경우 필름의 표면 및 단면 상태가 변하며 저유전율을 나타내지 않을 수 있다.
- [0122] 또한, 본 발명에서 단계 (d) 후에 용액을 유리 기판 위에 캐스팅 및 열을 가하여 폴리이미드 필름을 제조할 수 있다. 캐스팅은 이 분야에서 통상적인 방법에 의해 실시될 수 있으며, 예를 들면, 진공 하에서 유리판을 100 ℃ 이상으로 1시간, 200℃에서 1시간, 300 ℃ 1시간 열을 가한 후, 유리판을 뜨거운 물에 담궈서 유리판으로부터 필름을 분리하여 폴리이미드 필름을 제조할 수 있다. 다만 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0124] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 저유전 폴리이미드 필름에 관한 것이다. 본 발명의 일 양태에서, 저유전 폴리이미드 필름은 1 MHz에서 3.0 이하의 유전율을 나타낼 수 있다. 구체적일 본 발명의 일 양태에서, 저유전 폴리이미드 필름은 1 MHz에서 2.5 이하의 유전율을 나타낼 수 있다.
- [0125] 따라서, 본 발명에 따른 저유전 폴리이미드 필름은 단순화된 제조방법에 의해 제조되며, 저유전율을 나타내므로

전자기기 등의 내부 절연체, 회로기관, 액정 표시 소자의 보호재료 등의 용도로 유용하다.

[0127] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 상세히 설명한다.

[0128] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0130] <실시예 1> 저유전 폴리이미드 필름의 제조

[0131] <1-1> 다공성 폴리이미드 제조

[0132] 질소 가스로 치환한 100 mL 2구 둥근바닥 플라스크에 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP) 250 mL을 넣고 4,4'-옥시디아닐린(4,4'-Oxydianiline, ODA) 10.0 g (50 mmol)을 넣어 녹인 후, 피로멜리틱 다이안하이드라이드(Pyromellitic dianhydride, PMDA) 10.9 g (50 mmol)을 넣어 상온에서 24시간 반응시켰다. 상기 반응물에 트리메틸아민(Trimethylamine) 10.1 g (100 mmol)을 넣어 폴리아믹산염을 합성하고, 빈용매에 침전 및 건조를 통하여 폴리아믹산염 분말을 얻었다.

[0133] 그 후, 상기 폴리아믹산염 분말을 증류수에 녹인 뒤, 사이클로헥세인(cyclohexane)과 혼합하여 고내상 에멀전을 제조하였다. 이때, 폴리아믹산염 수용액의 농도는 6 wt%이고, 폴리아믹산염 수용액과 사이클로헥세인의 부피비는 2 : 8로 하였다. 제조된 에멀전은 폴리아믹산염이 사이클로헥세인을 감싸고 있는 형태로 그 크기는 1~50 μm 에 해당하였다.

[0134] 그 후 상기 제조된 에멀전을 -50 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 동결 건조하여 물과 사이클로헥세인을 제거한 뒤, 열적이미드화하여 순수한 PMDA-ODA 다공성 폴리이미드를 제조하였다.

[0135] <1-2> 폴리이미드 용액 제조

[0136] 질소 가스로 치환한 1 L 2구 둥근 플라스크에 N-메틸-2-피롤리돈 250 mL을 넣고 4,4'-옥시디아닐린 10.0 g (50 mmol)을 넣어 녹인 후, 피로멜리틱 다이안하이드라이드 10.9 g (50 mmol)을 첨가하여 상온에서 24시간 반응시켰다. 상기 반응물에 피리딘(pyridine) 20.3 mL (250 mmol)와 아세트 안하이드라이드(acetic anhydride) 9.4 mL (100 mmol)를 첨가하여 폴리이미드 용액을 합성하였다.

[0137] <1-3> 저유전 폴리이미드 필름 제조

[0138] 상기 실시예 <1-2>의 용액에 실시예 <1-1>에서 제조한 다공성 폴리이미드를 중량비 100 : 1로 분산시킨 뒤, 해당 용액을 유리 기관 위에 캐스팅한 후 진공하에서 저유전 다공성 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[0140] <실시예 2> 저유전 폴리이미드 필름의 제조

[0141] <2-1> 다공성 폴리이미드 제조

[0142] 질소 가스로 치환한 100 mL 2구 둥근바닥 플라스크에 N-메틸-2-피롤리돈 250 mL을 넣고 4,4'-옥시디아닐린(4,4'-Oxydianiline, ODA) 10.0 g (50 mmol)을 넣어 녹인 후, 3,3',4,4'-비페닐-테트라 카복실산 이무수물(3,3',4,4'-Biphenyl-tetracarboxylic acid dianhydride, BPDA) 14.7 g (50 mmol)를 넣어 상온에서 24시간 반응시켰다. 그 후, 상기 반응물에 트리메틸아민(Trimethylamine) 10.1 g (100 mmol)을 넣어 폴리아믹산염을 합성하고, 빈용매에 침전 및 건조를 통하여 폴리아믹산염 분말을 얻었다.

[0143] 그 후, 상기 폴리아믹산염 분말을 증류수에 녹인 뒤, 사이클로헥세인과 혼합하여 고내상 에멀전을 제조하였다. 이때, 폴리아믹산염 수용액의 농도는 6 wt%이고, 폴리아믹산염 수용액과 사이클로헥세인의 부피비는 2 : 8로 하였다. 제조된 에멀전은 폴리아믹산염이 사이클로헥세인을 감싸고 있는 형태로 그 크기는 1~50 μm 에 해당하였다.

[0144] 그 후 상기 제조된 에멀전을 -50 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 동결 건조하여 물과 사이클로헥세인을 제거한 뒤, 열적이미드화하여 순수한 BPDA-ODA 다공성 폴리이미드를 제조하였다.

[0145] <2-2> 폴리아믹산 용액 제조

[0146] 질소 가스로 치환한 1 L 2구 둥근 플라스크에 N-메틸-2-피롤리돈 250 mL을 넣고 4,4'-옥시디아닐린 10.0 g (50 mmol)을 넣어 녹인 후, 3,3',4,4'-비페닐-테트라 카복실산 이무수물(3,3',4,4'-Biphenyl-tetracarboxylic acid dianhydride, BPDA) 14.7 g (50 mmol)를 첨가하여 상온에서 24시간 반응시켜 폴리아믹산 용액을 합성하였다.

[0147] <2-3> 저유전 폴리이미드 필름 제조

[0148] 상기 실시예 <2-2>의 용액에 실시예 <2-1>에서 제조한 고내상 에멀전 폴리이미드를 중량비 100 : 1로 분산시킨 뒤, 해당 용액을 유리 기판 위에 캐스팅한 후 진공하에서 열적이미드화를 통해 저유전 다공성 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[0150] <비교예 1> 폴리이미드 필름의 제조

[0151] 질소가스로 치환한 100 mL 2구 둥근바닥 플라스크에 N-메틸-2-피롤리돈을 넣고, 4,4'-옥시디아닐린(ODA) 10.0 g (50 mmol)을 넣어 녹인 후, 피로멜리트산 이무수물(PMDA) 10.9 g (50 mmol)을 첨가하여 상온에서 24시간 반응시켰다. 그 후, 제조된 폴리아믹산 용액을 유리 기판 위에 캐스팅한 후 진공하에 열을 가하여 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[0153] <비교예 2> 폴리이미드 필름의 제조

[0154] 질소가스로 치환한 100 mL 2구 둥근바닥 플라스크에 N-메틸-2-피롤리돈을 넣고, 4,4'-옥시디아닐린(ODA) 10.0 g (50 mmol)을 넣어 녹인 후, 3,3',4,4'-비페닐-테트라 카복실산 이무수물(BPDA) 14.7 g (50 mmol)을 첨가하여 상온에서 24시간 반응시켰다. 그 후, 제조된 폴리아믹산 용액을 유리 기판 위에 캐스팅한 후 진공하에 열을 가하여 폴리이미드 필름을 제조하였다.

[0156] <실험예> 폴리이미드 필름의 유전상수 및 유전손실을 측정

[0157] 유전상수 및 유전 손실률은 저항계 Agilent 4294A를 사용하여 72시간동안 연성금속박적층판을 방치하여 측정하였다. 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 폴리이미드 필름의 1 MHz에서의 유전상수 및 유전손실율을 측정하였으며 측정된 결과는 표 1에 나타난 바와 같다.

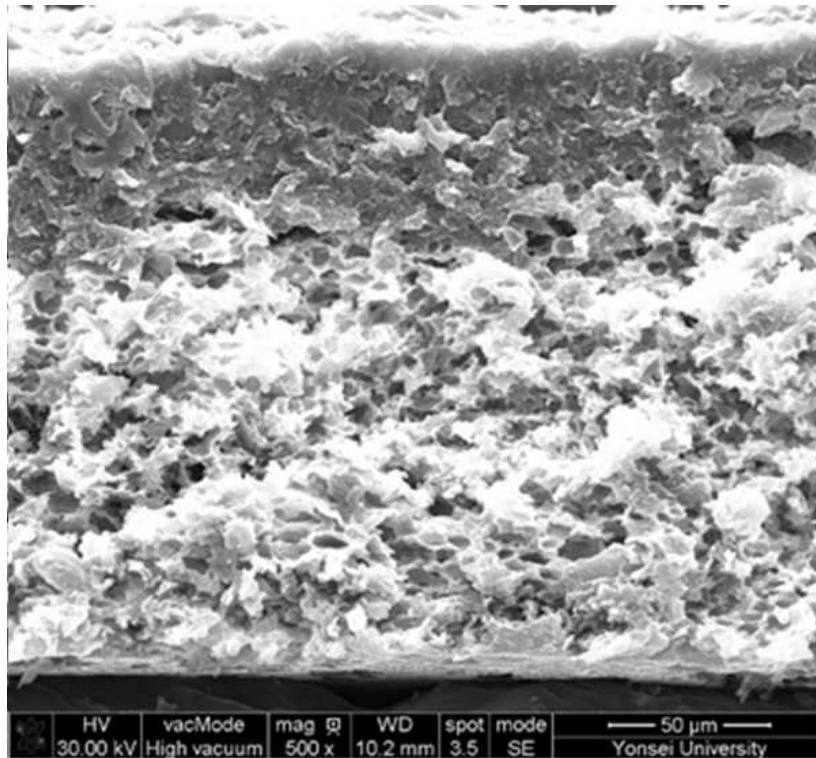
표 1

	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2
시료 두께(mm)	0.27	0.36	0.03	0.03
유전상수	2.26	2.48	3.92	4.05
유전손실	0.016	0.027	0.017	0.029

[0159] 표 1에서 보이는 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 고내상 폴리이미드 필름은 유전상수와 유전손실율이 낮은 것으로 나타났다. 특히, 유전상수는 1 MHz에서 1 이상의 차이를 보임으로써 현저한 차이를 나타냈다.

도면

도면1



도면2

