



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0126070
(43) 공개일자 2014년10월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 217/92 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0044126
(22) 출원일자 2013년04월22일
심사청구일자 2013년04월22일

(71) 출원인
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
한학수
서울 송파구 올림픽로4길 42, 7동 209호 (잠실동, 우성아파트)
남기호
경기 수원시 영통구 태장로71번길 19, 201동 1003호 (망포동, 동수원엘지빌리지2차)
안재인
경기 성남시 수정구 성남대로1542번길 35, 301호 (복정동, 진하우스)
(74) 대리인
특허법인충현

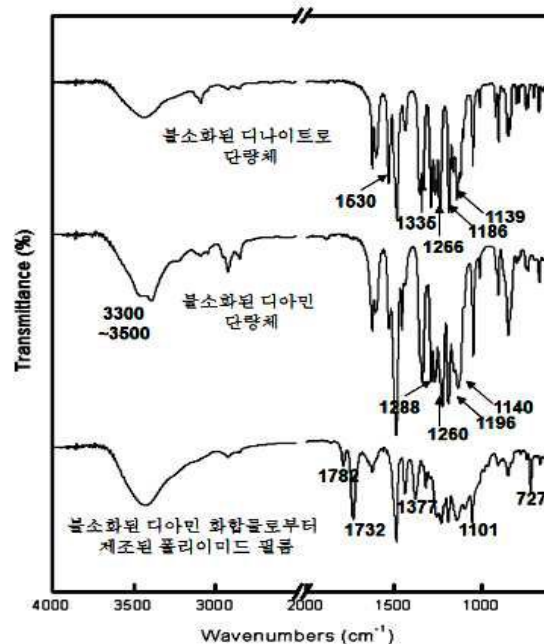
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 불소화된 디아민 화합물, 이의 중합체 및 이를 포함하는 폴리이미드 필름 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 신규한 불소화된 디아민 화합물, 이의 중합체, 그 중합체를 포함하는 유-무기 복합 폴리이미드 필름 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 신규한 불소화된 디아민 구조의 화합물을 폴리이미드 필름용 단량체로서 제공하는 것을 일 특징으로 하며, 본 발명에 따르면 광투과성이 뛰어나고 무색 투명하며 물리적, 화학적으로 안정할 뿐만 아니라 용해도가 높아 제조공정에서의 중합도 조절이 용이하여 고도의 디스플레이 장치에까지 적용될 수 있다. 더 나아가, 유-무기 복합 폴리이미드 필름을 제공함으로써 내열성이 보다 우수한 신규한 구조의 유-무기 폴리이미드 필름을 이용할 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

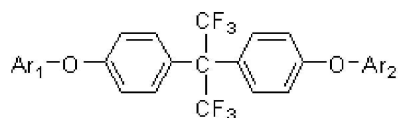
과제고유번호	2009-0092926
부처명	교육과학기술부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발사업
연구과제명	고온 나노복합소재 기반 저/고온 성능증폭형 연료전지 및 수전해 복합 시스템 개발
기 여 율	1/2
주관기관	연세대학교 산학협력단
연구기간	2009.09.30 ~ 2015.09.29이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2011-0016750
부처명	교육과학기술부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	기초연구사업-중견연구자지원사업-핵심연구지원사업
연구과제명	반도체 나노패턴용 초고내열성 및 저온경화용 Polyimide계 신소재 개발
기 여 율	1/2
주관기관	연세대학교 산학협력단
연구기간	2011.05.01 ~ 2014.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

하기 [화학식 1]로 표시되는 불소화된 디아민 화합물:

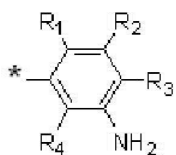
[화학식 1]



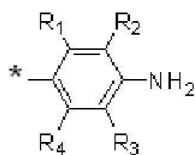
상기 [화학식 1]에서,

상기 Ar_1 및 Ar_2 는 서로 같거나 다르며, 각각 독립적으로 하기 [화학식 1-1] 내지 [화학식 1-3] 중에서 선택되며,

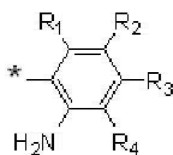
[화학식 1-1]



[화학식 1-2]



[화학식 1-3]



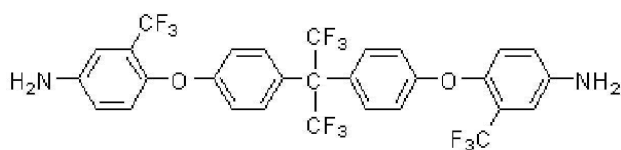
상기 R₁ 내지 R₄는 서로 같거나 다르며, 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 60의 알킬기, 할로알킬기 및 술폰기로 치환 또는 비치환되며, 상기 R₁ 내지 R₄ 중 적어도 하나는 CF₃이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 [화학식 1]로 표시되는 불소화된 디아민 화합물은 하기 [화학식 2]로 표시되는 것을 특징으로 하는 불소화된 디아민 화합물:

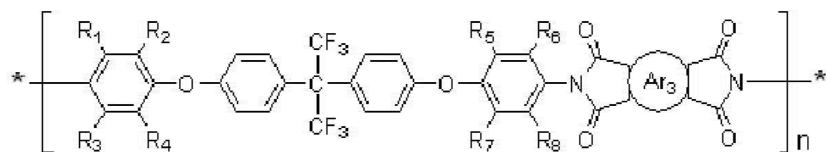
[화학식 2]



청구항 3

하기 [화학식 3]으로 표시되는 폴리이미드 중합체:

[화학식 3]



상기 [화학식 3]에서,

상기 R₁ 내지 R₈은 서로 같거나 다르며, 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 60의 알킬기, 할로알킬기 및 술폰기로

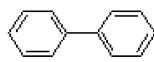
치환 또는 비치환되며, 상기 R_1 내지 R_4 중 적어도 하나와 상기 R_5 내지 R_8 중 적어도 하나는 CF_3 이며,

상기 Ar_3 는 하기 [화학식 3-1] 내지 [화학식 3-9] 중에서 선택되며,

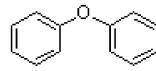
[화학식 3-1]



[화학식 3-2]



[화학식 3-3]



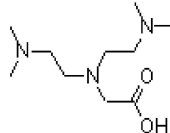
[화학식 3-4]



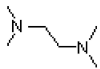
[화학식 3-5]



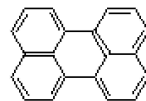
[화학식 3-6]



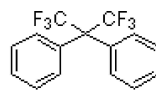
[화학식 3-7]



[화학식 3-8]



[화학식 3-9]



상기 n 은 2-200,000 의 정수이다.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 [화학식 3]으로 표시되는 폴리이미드 중합체는 흠드 실리카 또는 실란커플링제로 처리한 실리카를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드 중합체.

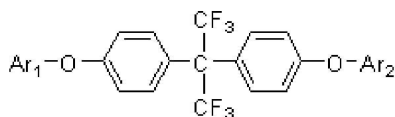
청구항 5

제3항에 따른 폴리이미드 중합체를 포함하는 폴리이미드 필름.

청구항 6

- 단량체로서, 하기 [화학식 1]로 표시되는 불소화된 디아민 화합물을 합성하는 단계;
- 상기 단량체와 다이안하이드라이드를 반응시켜 폴리아믹산 전구체 용액을 제조하는 단계; 및
- 상기 폴리아믹산 전구체 용액을 이미드화하여 폴리이미드 필름을 제조하는 단계;를 포함하는 폴리이미드 필름 제조방법:

[화학식 1]



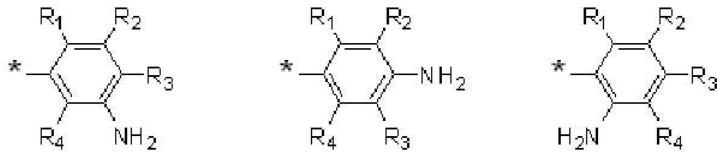
상기 [화학식 1]에서,

상기 Ar_1 및 Ar_2 는 서로 같거나 다르며, 각각 독립적으로 하기 [화학식 1-1] 내지 [화학식 1-3] 중에서 선택되며,

[화학식 1-1]

[화학식 1-2]

[화학식 1-3]



상기 R₁ 내지 R₄는 서로 같거나 다르며, 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 6의 알킬기, 할로알킬기 및 술폰기로 치환 또는 비치환되며, 상기 R₁ 내지 R₄ 중 적어도 하나는 CF₃이다.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 b) 단계에서 상기 폴리아믹산 전구체 용액에 흡드 실리카 또는 실란커플링제로 처리한 실리카를 첨가하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 첨가되는 흡드 실리카 또는 실란커플링제로 처리한 실리카의 함량은 상기 폴리아믹산 전구체 용액 기준 0.1-10 중량%인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 a) 단계는 2,2-비스(4-하이드록시페닐)헥사플루오로프로판과 클로로니트로벤조트리플루오라이드를 용매와 함께 반응시키고 탄산칼륨을 첨가하여 불소화된 디나이트로 화합물을 제조하고, 이를 환원시켜 불소화된 디아민 화합물을 제조하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 클로로니트로벤조트리플루오라이드는 2-클로로-5-니트로벤조트리플루오라이드, 5-클로로-2-니트로벤조트리플루오라이드, 4-클로로-3-니트로벤조트리플루오라이드 또는 3-클로로-4-니트로벤조트리플루오라이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름의 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 용매는 디메틸아세트아마이드(DMA), N-메틸피롤리돈(NMP), 디메틸설포옥사이드(DMSO), 이소프로필알코올(IPA) 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름의 제조방법.

청구항 12

제6항에 있어서,

상기 다이안하이드라이드는 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리딘)디프탈릭안하이드라이드인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름의 제조방법.

청구항 13

제6항에 있어서,

상기 c) 단계는 상기 폴리아믹산 전구체 용액을 박막상으로 캐스팅한 후, 이를 열처리하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 신규한 불소화된 디아민 화합물과 이를 이용한 폴리이미드 필름에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 불소화된 디아민 화합물을 포함하여 우수한 광투과성, 내열성, 내화학성, 기계적 물성, 전기적 특성 및 치수안정성을 갖는 폴리이미드 필름에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 폴리이미드는 합성이 용이하고 박막형 필름을 만들 수 있으며 경화를 위한 가교기가 필요 없는 장점을 가지고 있다. 최근에는 전자 제품의 경량화 및 정밀화 현상으로 LCD, PDP 등 반도체 재료에 집적화 소재로 많이 적용되고 있다. 또한 디스플레이 분야에서, 유리 기판의 무겁고 잘 깨지는 단점을 보완하여 가볍고 유연한 성질을 지니는 플라스틱 디스플레이 기판(flexible plastic display substrate)에 폴리이미드를 사용하려는 많은 연구가 진행되고 있다.

[0003] 그러나, 폴리이미드는 우수한 성질, 높은 열 안정성, 기계적 물성, 내화학성 그리고 전기적 특성을 가지고 있는 고성능 고분자 재료임에도 불구하고 디스플레이 분야에 사용하기 위한 기본적인 요건인 무색투명한 성질을 만족시키지 못하고 있으며, 대개의 합성 폴리이미드가 불용, 불용한 성질을 가지고 있어서 가공성 또한 좋지 못한 단점이 있기 때문에 현재 이런 광학적 특성과 가공성을 향상시키기 위해 많은 노력이 진행되고 있다.

[0004] 미국특허 제5,053,480호에는 방향족 디안하이드라이드 대신 지방족 고리계 디안하이드라이드 성분을 사용하려는 기술 내용이 개시되어 있다. 상기와 같은 기술을 적용하였을 경우에, 투명도 및 색상이 개선되는 효과가 있었으나 전술한 바와 같이 고성능의 광학 재료로 이용할 만큼의 현저한 개선은 아니었으며, 이로써 제조된 필름은 열 및 물리적 안정성이 크게 저하되어 이의 응용을 어렵게 한 바 있었다.

[0005] 미국특허 제7,619,042호에서는 폴리이미드 중합체에 실레스퀴옥산 올리고머를 첨가하여 최종적으로 캐스팅된 박막의 투명도를 향상시키려는 시도의 기술내용이 개시되어 있다. 이 같은 기술의 경우, 부착된 실레스퀴옥산 화합물기가 최종적인 박막의 광투과성을 개선하는 효과는 있었으나, 광투과성이 자외선 영역에서만 두드러진다는 한계점, 그리고 복잡화된 화합물기 도입 단계를 포함하여 생산에 있어서 비효율성을 나타낸다는 문제점이 있었다.

[0006] 이러한 종래기술들은 플렉서블 디스플레이를 비롯한 고도화된 광학 장치에 적용될 만큼 우수한 폴리이미드 필름을 제공하지 못하고 있으며, 상기 광학 장치 분야는 발전을 거듭하는 최첨단의 분야로서 이의 개발이 더욱 시급하다. 즉, 종래 폴리이미드 필름 이상의 기계적 내구성, 내열성 및 제조공정상에서의 용이성을 나타내면서도 광투과성이 개선되어 광학 재료, 더 나아가 고품질의 플렉서블 디스플레이에 이용하는 것까지 가능한 폴리이미드 필름의 개발이 절실히 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 첫 번째 과제는 우수한 광투과성, 내열성, 내화학성, 기계적 물성, 전기적 특성 및 치수안정성을 갖는 폴리이미드 필름용의 신규한 불소화된 디아민 화합물을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명이 해결하고자 하는 두 번째 과제는 상기 신규한 불소화된 디아민 화합물을 포함하는 폴리이미드 중합체를 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명이 해결하고자 하는 세 번째 과제는 상기 폴리이미드 중합체를 포함하는 폴리이미드 필름 및 제조방법을 제공하는 것이다.

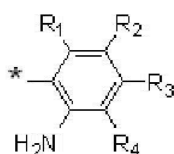
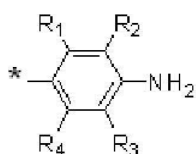
과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여,

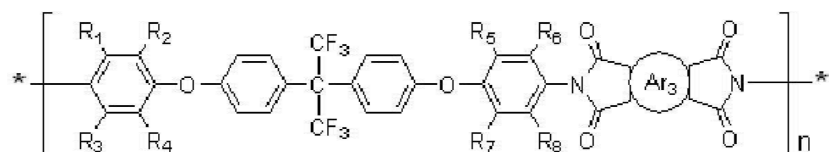
[0011] 본 발명은 하기 [화학식 1]로 표시되는 것을 특징으로 하는 불소화된 디아민 화합물을 제공한다.

[0012] [화학식 1]

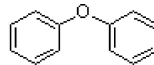
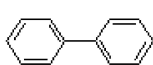
상기 Ar₁ 및 Ar₂는 서로 같거나 다르며, 각각 독립적으로 하기 [화학식 1-1] 내지 [화학식 1-3] 중에서 선택될 수 있다.

*c1cc(R1)c(R2)c(R3)c(N)c1R4

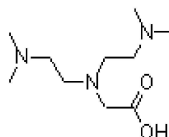
[화학식 3]



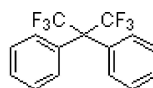
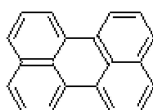
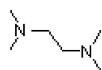
[화학식 3-3]



[화학식 3-6]



[화학식 3-9]



- 7 -

[0033] 또한, 본 발명은 상기와 같은 폴리이미드 중합체 내에 무기물이 분산된 형태 또는 무기물이 고분자와 결합된 형태를 갖는 것을 특징으로 하는 폴리이미드 중합체를 제공한다.

[0034] 또한, 본 발명은 상기 폴리이미드 중합체를 포함하는 폴리이미드 필름을 제공한다.

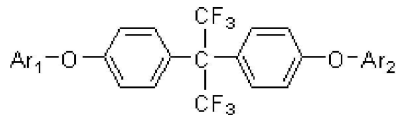
[0035] 또한, 본 발명은 하기 단계를 포함하는 폴리이미드 필름의 제조방법을 제공한다.

[0036] a) 단량체로서, 하기 [화학식 1]로 표시되는 불소화된 디아민 화합물을 합성하는 단계,

[0037] b) 상기 단량체와 다이안하이드라이드를 반응시켜 폴리아믹산 전구체 용액을 제조하는 단계, 및

[0038] c) 상기 폴리아믹산 전구체 용액을 이미드화하여 폴리이미드 필름을 제조하는 단계.

[0039] [화학식 1]

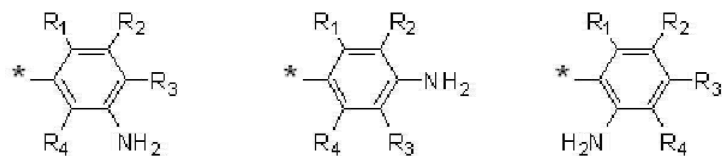


[0040]

[0041] 상기 [화학식 1]에서,

[0042] 상기 Ar₁ 및 Ar₂는 서로 같거나 다르며, 각각 독립적으로 하기 [화학식 1-1] 내지 [화학식 1-3] 중에서 선택된다.

[0043] [화학식 1-1] [화학식 1-2] [화학식 1-3]



[0044]

[0045] 상기 [화학식 1-1] 내지 [화학식 1-3]에서,

[0046] 상기 R₁ 내지 R₄는 서로 같거나 다르며, 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 60의 알킬기, 할로알킬기 및 술폰기로 치환 또는 비치환되며, 상기 R₁ 내지 R₄ 중 적어도 하나는 CF₃이다.

[0047] 또한, 상기 b) 단계에서 무기물을 첨가하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0048] 본 발명에 따르면, 광투과성이 뛰어나고 무색 투명하며 물리적, 화학적으로 안정할 뿐만 아니라 용해도가 높아 제조공정에서의 중합도 조절이 용이하여 고도의 디스플레이 장치에까지 적용될 수 있는 신규한 구조의 폴리이미드 필름을 이용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0049] 도 1은 실시예 1에 따른 불소화된 디아민 단량체 및 실시예 2에 따른 폴리이미드 필름의 FTIR(적외선 분광) 측정하여 도시한 그래프이다.

도 2는 실시예 1에 따른 불소화된 디아민 단량체의 NMR(핵자기공명 분광) 분석 결과를 도시한 것이다.

도 3은 실시예 2, 3, 4에 따른 폴리이미드 필름의 UV-vis 측정값을 나타낸 그래프이다.

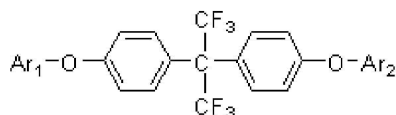
도 4는 실시예 5, 6, 7에 따른 폴리이미드 필름의 UV-vis 측정값을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0050] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

[0051] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 하기 [화학식 1]로 표시되는 불소화된 디아민 화합물을 제공한다.

[0052] [화학식 1]

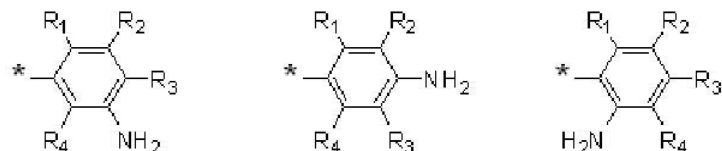


[0053]

[0054] 상기 [화학식 1]에서,

[0055] 상기 Ar₁ 및 Ar₂는 서로 같거나 다르며, 각각 독립적으로 하기 [화학식 1-1] 내지 [화학식 1-3] 중에서 선택되며,

[0056] [화학식 1-1] [화학식 1-2] [화학식 1-3]



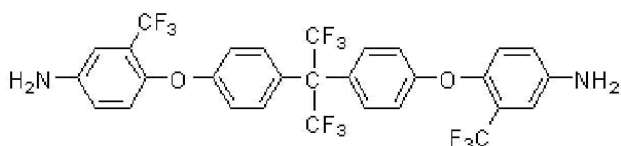
[0057]

[0058] 상기 [화학식 1-1] 내지 [화학식 1-3]에서,

[0059] 상기 R₁ 내지 R₄는 서로 같거나 다르며, 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 60의 알킬기, 할로알킬기 및 술폰기로 치환 또는 비치환되며, 상기 R₁ 내지 R₄ 중 적어도 하나는 CF₃이다.

[0060] 구체적으로 [화학식 1]로 표시되는 불소화된 디아민 화합물은 하기 [화학식 2]로 표시되는 불소화된 디아민 화합물을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

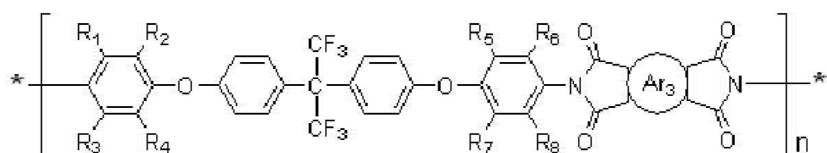
[0061] [화학식 2]



[0062]

[0063] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 본 발명은 하기 [화학식 3]으로 표시되는 폴리이미드 중합체를 제공한다.

[0064] [화학식 3]



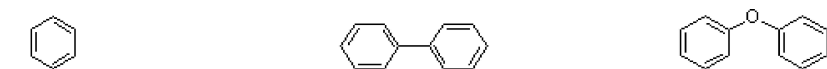
[0065]

[0066] 상기 [화학식 3]에서,

[0067] 상기 R₁ 내지 R₈은 서로 같거나 다르며, 각각 독립적으로 탄소수 2 내지 60의 알킬기, 할로알킬기 및 술폰기로 치환 또는 비치환되며, 상기 R₁ 내지 R₄ 중 적어도 하나와 상기 R₅ 내지 R₈ 중 적어도 하나는 CF₃이다.

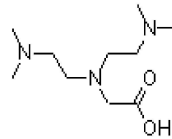
[0068] 상기 Ar₃는 하기 [화학식 3-1] 내지 [화학식 3-9] 중에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0069] [화학식 3-1] [화학식 3-2] [화학식 3-3]



[0070]

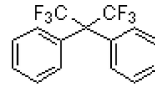
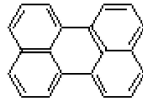
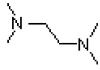
[0071] [화학식 3-4] [화학식 3-5] [화학식 3-6]



[화학식 3-7]

[화학식 3-8]

[화학식 3-9]



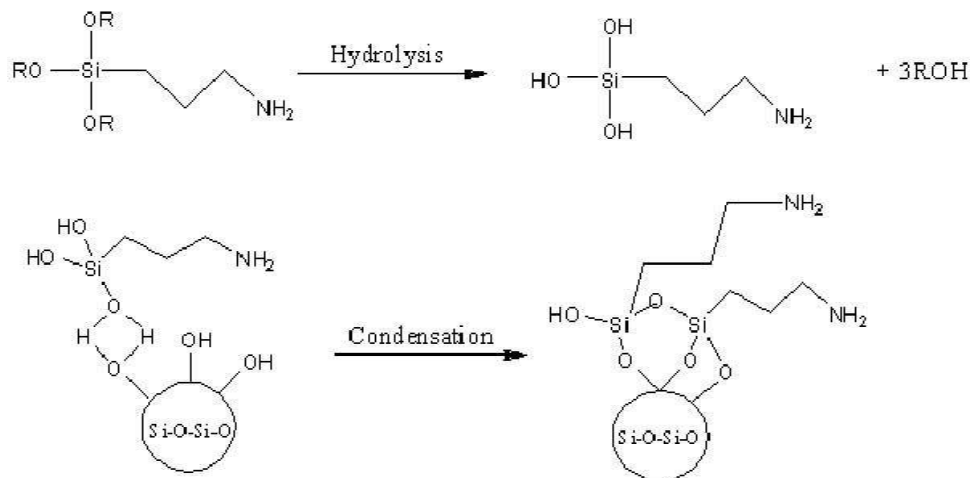
상기 n은 2-200,000 의 정수이다.

상기 [화학식 3]으로 표시되는 폴리이미드 중합체에 무기물을 도입할 수 있다. 폴리이미드 중합체에 무기물을 도입하면 다공성 유/무기 복합 고분자를 얻을 수 있다. 도입이란 일종의 복합막 및 하이브리드 막을 제조한다는 의미로, 복합막의 경우 무기물이 분산 된 형태를 가지며, 하이브리드막의 경우 무기물이 고분자와 결합된 형태를 가진다. 상기 무기물은 흡드 실리카 또는 실란 커플링제로 처리된 실리카일 수 있다. 함량은 폴리아믹산 전구체 용액 기준 0.1-99.9 중량%이며 바람직하게는 0.1-10 중량%이다.

흡드 실리카는 규소 함유 화합물의 산화에 의해 생성된 1 마이크론 미만의 비결정질 실리카이다. 흡드 실리카는 사염화규소와 같은 콜로로실란을 수소/산소 화염 속에서 증기상 가수분해에 의해 생성되어 마이크론 미만의 크기의 용융된 실리카 구를 형성한다. 구체적으로 흡드 실리카는 CAB-O-SIL L-90, MS-55, HS-5, LM-130, LM-150, HDK 30, Degussa AEROSIL R200, US200, R202, R972, US202, US204, US206 중에서 선택 될 수 있다.

실란 커플링제로 처리된 실리카는 하기 [반응식 1]과 같이 실리카가 가수분해 되고 실란 커플링제와 축합하여 제조 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[반응식 1]



구체적으로 실리카는 ULTRSIL[®] 360, ULTRSIL[®] VN 2, ULTRSIL[®] VN 2 GR, ULTRSIL[®] VN 3, ULTRSIL[®] VN 3 GR, ULTRSIL[®] 5000 GR, ULTRSIL[®] 7000 GR, STABAMID 25 JE 2, STABAMID 26 JE 1, Zeosil[®] 1085 GR, Zeosil[®] 1115MP, Zeosil[®] 115, Zeosil[®] 115GR, Zeosil[®] 1165MP, Zeosil[®] 125, Zeosil[®] 142, Zeosil[®] 145MP, Zeosil[®] 1085 GR, Zeosil[®] 1115MP, Zeosil[®] 115, Zeosil[®] 115GR, Zeosil[®] 1165MP, Zeosil[®] 125, Zeosil[®] 142, Zeosil[®] 145MP, Zeosil[®] 155, Zeosil[®] 155M, Zeosil[®] 165GR, Zeosil[®] 175, Zeosil[®] 175GR, Zeosil[®] 185, Zeosil[®] 185GR, Zeosil[®] 195, Zeosil[®] 195GR, Zeosil[®] 195HR, Zeosil[®] 1085 GR, Zeosil[®] 1115MP, Zeosil[®] 115, Zeosil[®] 115GR, Zeosil[®] 1165MP, Zeosil[®] 125, Zeosil[®] 142, Zeosil[®] 145MP, Zeosil[®] 155, Zeosil[®] 155M, Zeosil[®] 163GR, Zeosil[®] 175, Zeosil[®] 175 GR, Zeosil[®] 185, Zeosil[®] 185GR, Zeosil[®] 195, Zeosil[®] 195GR, Zeosil[®] 195HR, Zeosil[®] 215GR, Zeosil[®] 55, Zeosil[®] HRS 1200MP, Zeosil[®] Premium 200MP 중에서 선택 될 수 있으며, 실란 커플링제는 (3-글리시딜옥시프로필

기)트리메톡시실란, (3-아미노프로필)트리메톡시실란, N-[3-(트리메톡시시틸)프로필실란, 트리에톡시페닐실란, 트리메톡시페닐실란 중에서 선택 될 수 있다.

- [0082] 또한, 본 발명은 상기 폴리이미드 중합체를 이용하여 제조된 광투과성이 뛰어나고 무색 투명하며 물리적, 화학적으로 안정할 뿐만 아니라 용해도가 높은 폴리이미드 필름을 제공하며, 상기 폴리이미드 필름은 우수한 색재현율을 나타내고 수명이 길 뿐만 아니라, 플렉서블한 형태의 디스플레이 장치에 이용 될 수 있다.
- [0083] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 하기 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름의 제조방법을 제공한다.
- [0084] a) 단량체로서, 상기 [화학식 1]로 표시되는 불소화된 디아민 화합물을 합성하는 단계,
- [0085] b) 상기 단량체와 다이안하이드라이드를 반응시켜 폴리아믹산 전구체 용액을 제조하는 단계, 및
- [0086] c) 상기 폴리아믹산을 이미드화하여 폴리이미드 필름을 제조하는 단계.
- [0087] 이하에서 달리 설명하지 않는 한, 상기 [화학식 1]로 표시되는 불소화된 디아민 화합물에 대한 설명은 상술한 바와 같다.
- [0088] 한편, 상기 b) 단계에서 폴리아믹산 전구체 용액에 흡드 실리카 또는 실란커플링제로 처리한 실리카를 첨가할 수 있고, 함량은 폴리아믹산 전구체 용액 기준 0.1-99.9 중량%이며 바람직하게는 0.1-10 중량%이다.
- [0089] 상기 [화학식 1]의 불소화된 디아민 화합물은 2,2-비스(4-하이드록시페닐)헥사플로프로판과 클로로니트로벤조트리플루오라이드를 용매와 함께 반응시키고 탄산칼륨을 첨가하여 불소화된 디나이트로 화합물을 제조하고 이를 환원시켜 제조할 수 있다. 그러나 이는 상기 [화학식 1]의 불소화된 디아민 화합물의 제조방법의 일 예에 불과하며, 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0090] 상기 클로로니트로벤조트리플루오라이드는 벤젠 고리에 결합한 치환기들의 위치에 따라서 2-클로로-5-니트로벤조트리플루오라이드, 5-클로로-2-니트로벤조트리플루오라이드, 4-클로로-3-니트로벤조트리플루오라이드 또는 3-클로로-4-니트로벤조트리플루오라이드 중에서 선택될 수 있다. 구체적으로 2-클로로-5-니트로벤조트리플루오라이드일 수 있다.
- [0091] 상기 불소화된 디아민 화합물 제조에 사용되는 용매로는 디메틸아세트아마이드(DMA), N-메틸피롤리돈(NMP), 디메틸설퍼옥사이드(DMSO), 이소프로필알코올(IPA) 또는 이들의 혼합물이 선택 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 본 발명에 따른 불소화된 디아민 화합물 및 상기 다이안하이드라이드를 용해시킬 수 있는 것이면 자유롭게 선택될 수 있으며, 바람직하게는 상기 용질들과 비슷한 극성의 디메틸아세트아마이드(DMA)일 수 있다.
- [0092] 본 발명에 따른 불소화된 디아민 화합물이 제조되면, 이를 용매에 용해시키고 다이안하이드라이드를 반응시키게 되는데, 상기 다이안하이드라이드를 반응시키는 단계는 폴리이미드 중합체를 제조하기 위하여 당업계에 통용되는 중합 방법으로서 본 발명은 이러한 중합 방법 및 재료에 의하여 한정되지 아니하며, 본 발명을 구현 또는 재현하려는 당업자는 목적과 필요에 의하여 이를 변용할 수 있으나, 용이하게 구할 수 있는 재료로, 곧은 분자구조의 중합체를 형성함으로써 중합도를 높이기 위하여 상기 디안하이드라이드로서 바람직하게는 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈릭안하이드라이드를 선택될 수 있다.
- [0093] 상기 c) 단계는 상기 폴리아믹산 전구체 용액을 박막상으로 캐스팅하고, 열처리하여 폴리이미드 필름을 제조할 수 있다. 통상적으로 사용되는 유리, PDMS 등의 기판에 이를 코팅하고 열처리하는 단계가 포함될 수 있다. 상기 캐스팅은 스핀 코팅법, 닥터 블레이드법, 스크린 인쇄법, 스프레이 코팅법 또는 페인팅법이 선택될 수 있는데, 이에 한정되지 않는다. 또한 상기 열처리는 코팅된 중합체의 박막상을 경화할 수 있는 정도의 열을 가하는 단계로서, 지나친 열을 가하면 박막 자체에 변성이 일어나고 열이 부족하면 온전한 경화가 이루어지지 않기 때문에, 110 ℃ 30 분간 방치, 2 /min의 속도로 승온시킨 후 130 ℃ 30 분간 방치, 2 /min의 속도로 승온시킨 후 160 ℃ 30 분간 방치, 2 /min의 속도로 승온시킨 후 190 ℃ 30 분간 방치, 2 /min의 속도로 승온시킨 후 220 ℃ 30 분간 방치, 2 /min의 속도로 승온시킨 후 250 ℃ 30 분간 방치, 마지막으로 250 ℃로부터 25 ℃까지 서서히 냉각하는, 점진적인 형태로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0094] 또한, 본 발명을 구현 또는 재현하는데 있어서 상기 제조된 폴리이미드 필름을 산성 또는 염기성 용액에 침지하는 단계가 더욱 포함될 수 있다. 이는 각 제조단계 및 열처리 단계에서 생성될 수 있는 불순물을 제거하거나 표면을 개질하는 단계로서, 예를 들어 0.1-5 M 농도의 인산, 황산, 염산, 수산화나트륨 용액 등을 선택하여 여기

에 본 발명에 따른 폴리이미드 필름을 1-40 시간 동안 침지시켜 이루어질 수 있다.

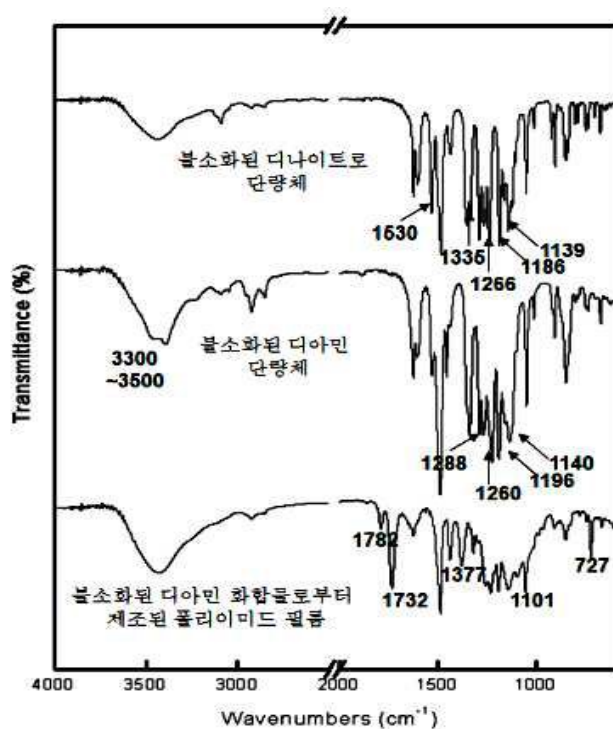
- [0095] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예에는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않는다는 것은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.
- [0096] [제조예 1] 실란 커플링제로 처리된 실리카 제조
- [0097] 50 mL 삼각 플라스크에 실리카 분말 0.1 g을 넣은 후, 톨루엔 20 mL 넣어 80 °C 의 질소분위기 하에서 1 시간 동안 일정한 속도로 교반하여 용해시켰다. 트리에틸아민을 촉매로 첨가하고 실란 커플링제 10 g를 천천히 투입하였다. 혼합 용액을 24 시간 동안 80 °C에서 교반하였다. 최종 혼합 용액의 미반응 실란 커플링제를 제거하였다.
- [0098] [실시예 1] 불소화된 디아민 단량체 제조 (BATF6F)
- [0099] 2,2-비스(4-하이드록시페닐)헥사플루오르프로판 11.62 g (34 mmol)을 DMA 30mL와 함께 250 mL 코니칼 플라스크에서 완전히 용해시켰다. 탄산 칼륨 7.17 g (51 mmol)을 첨가하고 2-클로로-5-니트로벤조트리플루오라이드 15.60 g (68 mmol)을 30 분간 천천히 투입하고 12 시간 동안 110 °C에서 환류장치가 설치된 상태에서 교반시켰다.
- [0100] 상기 반응이 완료된 후, 상기 반응물을 20 °C로 냉각시키고, 냉각된 상기 반응물을 메탄올과 초순수를 부피비 1 : 10으로 혼합된 혼합용액에 반응물을 부어 고체물을 여과한 후, 100 °C 진공 오븐에서 24 시간 동안 건조시켰다. 상기 수득된 분말을 충분한 양의 메틸렌클로라이드를 사용하여 녹였다. 이어 과량의 초순수와 함께 분별 깔대기에 넣고 유기용액 층을 분리해내어 침전물을 여과한 후, 유기용액을 증발장치를 사용하여 증발시켰다. 그 후, 60 °C 진공 오븐에서 완전히 건조시켜 불소화된 디나이트로 단량체를 제조하였다.
- [0101] 상기 불소화된 디나이트로 단량체 분말을 재결정법을 통하여 정제한 후, 정제된 분말 15 g을 에탄올 150 mL에 용해시키고 Pd/C 0.75 g을 투입한 후 하이드라진 모노하이드레이트 12.5 mL를 30 분 동안 천천히 투입하며 80 °C에서 6시간 동안 환류시켰다.
- [0102] 반응이 완료된 후에 여과장치를 통하여 Pd/C를 제거하고 증발장치를 통하여 에탄올을 증발시켰다. 그 후, 60 °C 진공 오븐에서 완전히 건조시켜 불소화된 디아민 단량체를 제조하였다.
- [0103] [실시예 2] 폴리이미드 필름 제조 (6FDA/BATF6F)
- [0104] 25 °C 질소 분위기 하에서, 100 mL 코니칼 플라스크에 상기 실시예 1에서 제조된 불소화된 디아민 화합물 분말 0.8 g을 넣은 후, 10 mL의 N-메틸피롤리돈에 완전히 용해시킨 후, 4,4'-(헥사플루오로아이소프로필리딘)디프탈릭무수물 0.2 g을 첨가하고, 냉각장치를 장치하여 질소 분위기 하에서 24 시간 동안 교반시켜 폴리이미드 전구체 용액을 제조하였다.
- [0105] 상기 제조된 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에 스핀 코팅하고 110 °C 30 분간 방치, 2 /min의 속도로 승온시킨 후 130 °C 30 분간 방치, 2 /min의 속도로 승온시킨 후 160 °C 30 분간 방치, 2 /min의 속도로 승온시킨 후 190 °C 30 분간 방치, 2 /min의 속도로 승온시킨 후 220 °C 30 분간 방치, 2 /min의 속도로 승온시킨 후 250 °C 30 분간 방치, 마지막으로 250 °C로부터 25 °C까지 서서히 냉각하여 폴리이미드 필름을 제조하였다.
- [0106] [실시예 3] 폴리이미드 필름 제조 (BTDA/BATF6F)
- [0107] 실시예 2와 같은 방법으로 폴리이미드 필름을 제조하되, 4,4'-(헥사플루오로아이소프로필리딘)디프탈릭무수물 대신 3,3',4,4'-벤조페논테트라카복실산 이무수물 0.2 g을 첨가하였다.

- [0108] [실시예 4] 폴리이미드 필름 제조 (ODPA/BATF6F)
- [0109] 실시예 2와 같은 방법으로 폴리이미드 필름을 제조하되, 4,4'-(헥사플루오로아이소프로필리딘)디프탈릭무수물 대신 4,4'-옥시디프탈산 이무수물 0.2 g을 첨가하였다.
- [0110] [실시예 5] 유/무기 복합 폴리이미드 필름 제조
- [0111] 25 °C 질소 분위기 하에서, 100 mL 코니칼 플라스크에 상기 실시예 1에서 제조된 불소화된 디아민 화합물 분말 0.8 g을 넣은 후, 10 mL의 N-메틸피롤리돈에 완전히 용해시킨 후, 4,4'-(헥사플루오로아이소프로필리딘)디프탈릭무수물 0.2 g을 첨가하고, 냉각장치를 장치하여 질소 분위기 하에서 24 시간 동안 교반시켜 폴리아믹산 전구체 용액을 제조하였다.
- [0112] 상기 제조된 폴리아믹산 전구체 용액에 폴리아믹산 전구체 용액 기준 제조예 1에 따른 실란 커플링제로 처리한 실리카를 2중량% 첨가하고 질소 분위기 하에서 12 시간 동안 교반한 후, 초음파파쇄기를 이용하여 흠드 실리카를 폴리아믹산 전구체 용액에 완전히 분산시켰다.
- [0113] 상기 제조예 1에 따른 실란 커플링제로 처리한 실리카가 분산된 폴리아믹산 전구체 용액을 유리 기판 상에 스핀 코팅하고 110 °C 30 분간 방치, 2 /min의 속도로 승온시킨 후 130 °C 30 분간 방치, 2 /min의 속도로 승온시킨 후 160 °C 30 분간 방치, 2 /min의 속도로 승온시킨 후 190 °C 30 분간 방치, 2 /min의 속도로 승온시킨 후 220 °C 30 분간 방치, 2 /min의 속도로 승온시킨 후 250 °C 30 분간 방치, 마지막으로 250 °C로부터 25 °C까지 서서히 냉각하여 폴리이미드 중합체에 대하여 제조예 1에 따른 실란 커플링제로 처리한 실리카가 2중량%인 유/무기 복합 폴리이미드 필름을 제조하였다.
- [0114] [실시예 6] 유/무기 복합 폴리이미드 필름 제조
- [0115] 실시예 4와 동일한 방법으로 유/무기 복합 폴리이미드 필름 제조하되, 제조예 1에 따른 실란 커플링제로 처리한 실리카의 양을 4중량% 첨가하였다.
- [0116] [실시예 7] 유/무기 복합 폴리이미드 필름 제조
- [0117] 실시예 4와 동일한 방법으로 유/무기 복합 폴리이미드 필름 제조하되, 제조예 1에 따른 실란 커플링제로 처리한 실리카의 양을 6중량% 첨가하였다.
- [0118] [실험예 1] FTIR 측정
- [0119] 실시예 1에 따른 불소화된 디아민 단량체 및 실시예 2에 따른 폴리이미드 필름의 FTIR(적외선 분광) 측정하여 하기 도 1에 나타내었다.
- [0120] 불소화된 디아민 단량체 스펙트럼 중에서, 1288 cm^{-1} , 1260 cm^{-1} , 1196 cm^{-1} , 1140 cm^{-1} 에서 $-\text{CF}_3$ 와 $-\text{C}=\text{O}$ 를 확인할 수 있다. 또한 3460 cm^{-1} , 3420 cm^{-1} 에서 $-\text{NH}_2$ 가 관찰되어 디아민 단량체가 합성되었음을 확인하였다.
- [0121] 불소화된 디아민 화합물로부터 제조된 폴리이미드 스펙트럼 중에서, 1782 cm^{-1} , 1732 cm^{-1} 에서 이미드, 카보닐기를 확인할 수 있다. 또한 1101 cm^{-1} , 727 cm^{-1} 에서 이미드 링을 확인하였다.
- [0122] [실험예 2] NMR 측정
- [0123] 실시예 1에 따른 불소화된 디아민 단량체의 NMR(핵자기공명 분광) 분석 결과를 하기 도 2에 나타내었다.
- [0124] [실험예 3] UV-vis 측정

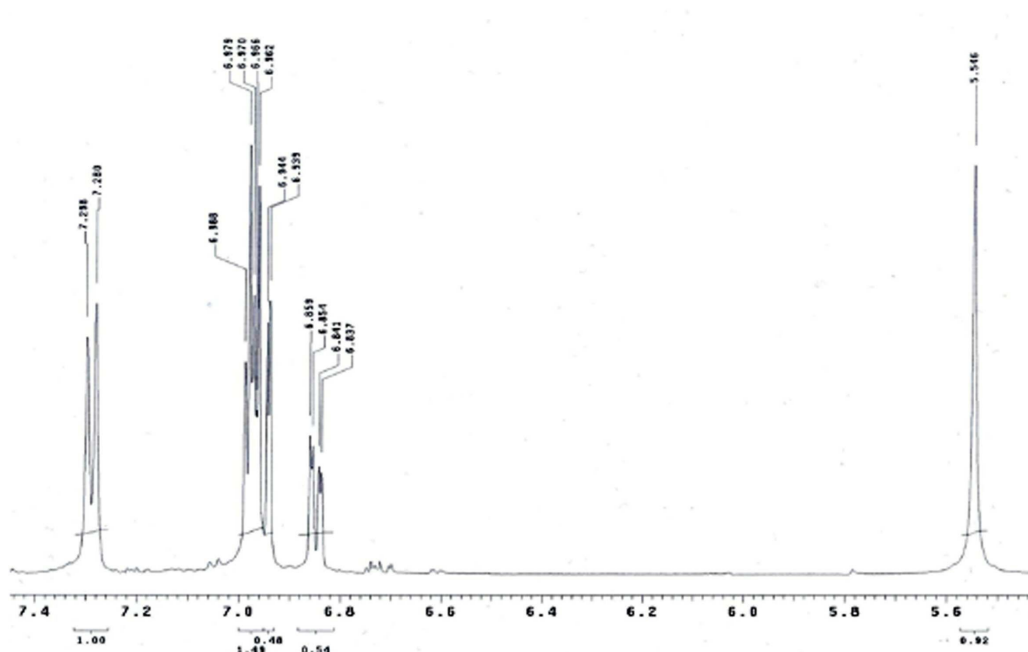
- [0125] 광 투과도 측정은 380-700 nm의 가시광선 영역을 고려하여 보다 넓은 파장범위인 200-800 nm에서 분당 400 nm 속도로 시행하였다.
- [0126] 1) 실시예 2, 3, 4에 따른 6FDA/BATF6F, BTDA/BATF6F, ODPDA/BATF6F 폴리이미드 필름의 Ultraviolet-visible transmittance spectrophotometer(분광광도계) 측정하여 하기 도 3에 나타내었다. 89-96%의 매우 높은 광 투과성을 보이는 것으로 확인되었다.
- [0127] 2) 실시예 5, 6, 7에 따른 제조예 1에 따른 실란 커플링제로 처리한 실리카가 0, 2, 4, 6 중량%인 유/무기 복합 폴리이미드 필름의 Ultraviolet-visible transmittance spectrophotometer(분광광도계) 측정하여 하기 도 4에 나타내었다.

도면

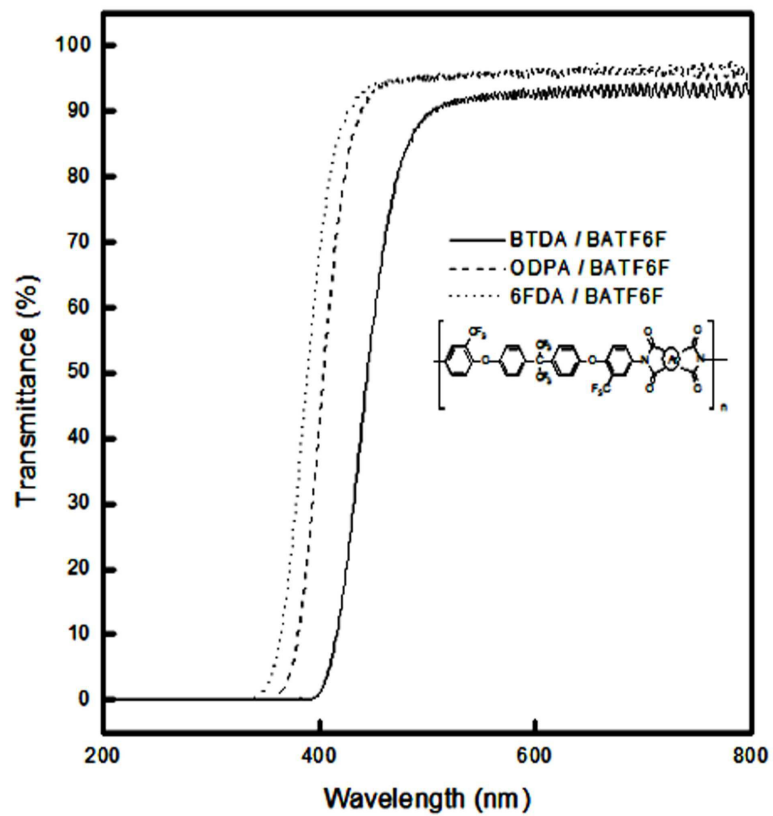
도면1



도면2



도면3



도면4

