



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년06월29일  
(11) 등록번호 10-2271023  
(24) 등록일자 2021년06월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08G 73/10 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
C08G 73/10 (2013.01)  
C08G 73/1007 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0125779

(22) 출원일자 2016년09월29일

심사청구일자 2020년02월14일

(65) 공개번호 10-2018-0035546

(43) 공개일자 2018년04월06일

(56) 선행기술조사문헌

WO2016088641 A1\*

KR1020130076155 A

KR1020140118386 A

KR1020150128368 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

코오롱인더스트리 주식회사

서울특별시 강서구 마곡동로 110(마곡동)

(72) 발명자

최두리

경기도 용인시 기흥구 마북로154번길 30 (마북동)

정학기

경기도 용인시 기흥구 마북로154번길 30 (마북동)

(74) 대리인

특허법인천문

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 유은결

(54) 발명의 명칭 폴리아믹산, 폴리이미드, 폴리이미드 필름, 이를 포함하는 영상 표시소자 및 폴리아믹산의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 폴리아믹산, 폴리이미드, 폴리이미드 필름, 이를 포함하는 영상 표시소자 및 폴리아믹산의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 필름은 물성이 10ppm/°C 이하의 낮은 선형열팽창계수 및 350°C 이상의 유리전이온도를 가지면서 황색도가 개선된 효과를 가진다.

(52) CPC특허분류

*C08G 73/1014* (2013.01)

*C08G 73/1028* (2013.01)

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

디아민으로부터 유래된 반복단위 및 디안하이드라이드로부터 유래된 반복단위를 포함하는 폴리아믹산에 있어서, 상기 디아민으로부터 유래된 반복단위는 비스 트리플루오로메틸 벤지딘으로부터 유래된 반복단위 및 m-페닐렌디아민으로부터 유래된 반복단위를 포함하고, 상기 m-페닐렌디아민으로부터 유래된 반복단위는 상기 디아민으로부터 유래된 반복단위 100몰%를 기준으로 10~20몰%의 함량으로 포함되며,

상기 디안하이드라이드로부터 유래된 반복단위는 피로멜리틱산 디안하이드라이드로부터 유래된 반복단위 및 비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드로부터 유래된 반복단위를 포함하고, 상기 비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드로부터 유래된 반복단위는 상기 m-페닐렌디아민으로부터 유래된 반복단위 대비 1:1 내지 1.5의 몰비로 포함되는 폴리아믹산.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 디아민으로부터 유래된 반복단위는 비스 플루오로아미노페닐 플루오렌으로부터 유래된 반복단위를 디아민으로부터 유래된 반복단위 100몰%를 기준으로 1~10몰% 더 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리아믹산.

**청구항 3**

제2항에 있어서, 상기 디아민으로부터 유래된 반복단위는 상기 m-페닐렌디아민으로부터 유래된 반복단위와 상기 비스 플루오로아미노페닐 플루오렌으로부터 유래된 반복단위의 총 함량을 10몰% 초과 20몰% 이하로 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리아믹산.

**청구항 4**

디아민으로부터 유래된 반복단위 및 디안하이드라이드로부터 유래된 반복단위를 포함하는 폴리이미드에 있어서, 상기 디아민으로부터 유래된 반복단위는 비스 트리플루오로메틸 벤지딘으로부터 유래된 반복단위 및 m-페닐렌디아민으로부터 유래된 반복단위를 포함하고, 상기 m-페닐렌디아민으로부터 유래된 반복단위는 상기 디아민으로부터 유래된 반복단위 100몰%를 기준으로 10~20몰%의 함량으로 포함되며,

상기 디안하이드라이드로부터 유래된 반복단위는 피로멜리틱산 디안하이드라이드로부터 유래된 반복단위 및 비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드로부터 유래된 반복단위를 포함하고, 상기 비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드로부터 유래된 반복단위는 상기 m-페닐렌디아민으로부터 유래된 반복단위 대비 1:1 내지 1.5의 몰비로 포함되는 폴리이미드.

**청구항 5**

제4항에 있어서, 상기 디아민으로부터 유래된 반복단위는 비스 플루오로아미노페닐 플루오렌으로부터 유래된 반복단위를 디아민으로부터 유래된 반복단위 100몰%를 기준으로 1~10몰% 더 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드.

**청구항 6**

제5항에 있어서, 상기 디아민으로부터 유래된 반복단위는 상기 m-페닐렌디아민으로부터 유래된 반복단위와 상기 비스 플루오로아미노페닐 플루오렌으로부터 유래된 반복단위의 총 함량을 10몰% 초과 20몰% 이하로 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드.

**청구항 7**

제4항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 폴리이미드를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름.

**청구항 8**

제7항에 따른 폴리이미드 필름을 포함하는 영상 표시소자.

**청구항 9**

비스 트리플루오로메틸 벤지딘 및 m-페닐렌디아민을 포함하는 디아민을 용매에 첨가하여 용해시켜 디아민 용액을 제조하는 단계(S1);

상기 S1 단계에서 제조된 디아민 용액에 비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드 및 피로멜리틱산 디안하이드라이드를 포함하는 디안하이드라이드를 첨가하여 반응시키는 단계(S2)를 포함하고,

상기 S1 단계에서 상기 m-페닐렌디아민은 디아민 100몰%를 기준으로 10~20몰%로 포함하고,

상기 S2 단계에서 상기 비페닐 테트라카르복실릭디안하이드라이드는 상기 m-페닐렌디아민으로부터 유래된 반복단위 대비 1:1 내지 1.5의 몰비로 포함하는 폴리아믹산의 제조방법.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 상기 S2 단계는 상기 S1 단계에서 제조된 디아민 용액에 비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드를 첨가하여 1차 반응시킨 후, 피로멜리틱산 디안하이드라이드를 첨가하여 2차 반응시키는 것을 특징으로 하는 폴리아믹산의 제조방법.

**청구항 11**

제10항에 있어서, 상기 S2 단계에서 1차 반응은 25 내지 30℃에서 3 내지 5시간동안 실시하는 것을 특징으로 하는 폴리아믹산의 제조방법.

**청구항 12**

제10항에 있어서, 상기 S2 단계에서 2차 반응은 25 내지 40℃에서 12 내지 20시간동안 실시하는 것을 특징으로 하는 폴리아믹산의 제조방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 10ppm/℃ 이하의 낮은 선형열팽창계수와 350℃ 이상의 유리전이온도를 가지면서 황색도가 개선된 폴리아믹산, 폴리이미드, 폴리이미드 필름, 이를 포함하는 영상 표시소자 및 폴리아믹산의 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 일반적으로 폴리이미드(PI) 필름은 폴리이미드 수지를 필름화한 것으로, 폴리이미드 수지는 방향족 디안하이드라이드와 방향족 디아민 또는 방향족 디이소시아네이트를 용액 중합하여 폴리아믹산 유도체를 제조한 후, 고온에서 폐환 탈수시켜 이미드화하여 제조되는 고내열 수지를 일컫는다.

[0003] 이와 같은 폴리이미드 필름은 뛰어난 기계적, 내열성, 전기절연성을 가지고 있기 때문에 반도체의 절연막, TFT-LCD의 전극 보호막 플렉시블 인쇄 배선 회로용 기판 등의 전자재료에 광범위한 분야에서 사용되어지고 있다.

[0004] 그러나 폴리이미드 수지는 높은 방향족 고리 밀도로 인하여 갈색 및 황색으로 착색되어 있어 가시광선 영역에서의 투과도가 낮고 노란색 계열의 색을 나타내어 광투과율을 낮게 하며 큰 복굴절률을 가지게 하여 광학부재로 사용하기에는 곤란한 점이 있다.

[0005] 미국특허 제4595548호, 제4603061호, 제4645824, 제4895972호, 제5218083호, 제5093453호, 제5218077호, 제5367046호, 제5338826호, 제5986036호, 제6232428호 및 대한민국 특허공개공보 제2003-0009437호에는 -O-, -SO<sub>2</sub>-, CH<sub>2</sub>- 등의 연결기와 p-위치가 아닌 m-위치로의 연결된 굽은 구조의 단량체이거나 -CF<sub>3</sub> 등의 치환기를 갖는 방향족 디안하이드라이드 이무수물과 방향족 디아민 단량체를 사용하여 열적 특성이 크게 저하되지 않는 한도에서 투과도 및 색상의 투명도를 향상시킨 신규 구조의 폴리이미드를 제조한 보고가 있으나, 기계적 특성, 내열성, 복굴절 측면에서 OLED, TFT-LCD, 플렉시블 디스플레이 등의 표시소자 소재로 사용하기에는 부족한 결과를 보였다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0006] 본 발명에서 제조되는 폴리이미드는 유색 PI의 내열성을 비슷하게 유지하면서 황색도를 개선하기 위해 벤지딘 구조의 디아민을 도입하고, 또한, 디아민 및 디안하이드라이드에 포함되는 모노머들을 적절한 비율로 조합하여 10ppm/℃ 이하의 낮은 선형열팽창계수 및 350℃ 이상의 유리전이온도를 가지면서 황색도가 개선된 폴리아믹산, 폴리이미드, 폴리이미드 필름, 이를 포함하는 영상 표시소자 및 폴리아믹산의 제조방법을 제공하는 데 있다.

**과제의 해결 수단**

[0007] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명의 바람직한 일 구현예는 디아민으로부터 유래된 반복단위 및 디안하이드라이드로부터 유래된 반복단위를 포함하는 폴리아믹산에 있어서, 상기 디아민으로부터 유래된 반복단위는 비스 트리플루오로메틸 벤지딘으로부터 유래된 반복단위 및 m-페닐렌디아민으로부터 유래된 반복단위를 포함하고, 상기 m-페닐렌디아민으로부터 유래된 반복단위는 상기 디아민으로부터 유래된 반복단위 100몰%를 기준으로 10~20 몰%의 함량으로 포함되며, 상기 디안하이드라이드로부터 유래된 반복단위는 피로멜리틱산 디안하이드라이드로부터 유래된 반복단위 및 비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드로부터 유래된 반복단위를 포함하고, 상기 비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드로부터 유래된 반복단위는 상기 m-페닐렌디아민으로부터 유래된 반복단위 대비 1:1 내지 1.5의 몰비로 포함되는 폴리아믹산이다.

[0008] 상기 디아민으로부터 유래된 반복단위는 비스 플루오로아미노페닐 플루오렌으로부터 유래된 반복단위를 디아민으로부터 유래된 반복단위 100몰%를 기준으로 1~10몰% 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0009] 상기 디아민으로부터 유래된 반복단위는 상기 m-페닐렌디아민으로부터 유래된 반복단위와 상기 비스 플루오로아미노페닐 플루오렌으로부터 유래된 반복단위의 총 함량을 10몰% 초과 20몰% 이하로 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0010] 본 발명의 바람직한 다른 일 구현예는 디아민으로부터 유래된 반복단위 및 디안하이드라이드로부터 유래된 반복단위를 포함하는 폴리이미드에 있어서, 상기 디아민으로부터 유래된 반복단위는 비스 트리플루오로메틸 벤지딘으로부터 유래된 반복단위 및 m-페닐렌디아민으로부터 유래된 반복단위를 포함하고, 상기 m-페닐렌디아민으로부터 유래된 반복단위는 상기 디아민으로부터 유래된 반복단위 100몰%를 기준으로 10~20몰%의 함량으로 포함되며, 상기 디안하이드라이드로부터 유래된 반복단위는 피로멜리틱산 디안하이드라이드로부터 유래된 반복단위 및 비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드로부터 유래된 반복단위를 포함하고, 상기 비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드로부터 유래된 반복단위는 상기 m-페닐렌디아민으로부터 유래된 반복단위 대비 1:1 내지 1.5의 몰비로 포함되는 폴리이미드이다.

[0011] 상기 디아민으로부터 유래된 반복단위는 비스 플루오로아미노페닐 플루오렌으로부터 유래된 반복단위를 디아민으로부터 유래된 반복단위 100몰%를 기준으로 1~10몰% 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0012] 상기 디아민으로부터 유래된 반복단위는 상기 m-페닐렌디아민으로부터 유래된 반복단위와 상기 비스 플루오로아미노페닐 플루오렌으로부터 유래된 반복단위의 총 함량을 10몰% 초과 20몰% 이하로 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0013] 본 발명의 바람직한 다른 일 구현예는 상술한 폴리이미드를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름이다.

[0014] 본 발명의 바람직한 다른 일 구현예는 상술한 폴리이미드 필름을 포함하는 것을 특징으로 하는 영상 표시소자이다.

[0015] 본 발명의 바람직한 다른 일 구현예는 비스 트리플루오로메틸 벤지딘 및 m-페닐렌디아민을 포함하는 디아민을 용매에 첨가하여 용해시켜 디아민 용액을 제조하는 단계(S1); 상기 S1 단계에서 제조된 디아민 용액에 비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드 및 피로멜리틱산 디안하이드라이드를 포함하는 디안하이드라이드를 첨가하여 반응시키는 단계(S2)를 포함하는 폴리아믹산의 제조방법이다.

[0016] 상기 S2 단계는 상기 S1 단계에서 제조된 디아민 용액에 비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드를 첨가하여 1차 반응시킨 후, 피로멜리틱산 디안하이드라이드를 첨가하여 2차 반응시키는 것을 특징으로 한다.

[0017] 상기 S2 단계에서 1차 반응은 25 내지 30℃에서 3 내지 5시간 동안 실시하는 것을 특징으로 한다.

[0018] 상기 S2 단계에서 2차 반응은 25 내지 40℃에서 12 내지 20시간 동안 실시하는 것을 특징으로 한다.

**발명의 효과**

[0019] 본 발명에 따르면, 필름이나 막 형성 후, 유색 PI와 비슷한 내열성을 가지면서 황색도 및 투과도가 개선된 폴리이미드 막을 제공할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0020] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 디아민으로부터 유래된 반복단위 및 디안하이드라이드로부터 유래된 반복단위를 포함하는 폴리아믹산에 있어서, 상기 디아민으로부터 유래된 반복단위는 비스 트리플루오로메틸 벤지딘(2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine, TFDB)으로부터 유래된 반복단위 및 m-페닐렌디아민(meta-phenylene diamine, mPDA)으로부터 유래된 반복단위를 포함하고, 상기 m-페닐렌디아민(meta-phenylene diamine, mPDA)으로부터 유래된 반복단위는 상기 디아민으로부터 유래된 반복단위 100몰%를 기준으로 10~20몰%의 함량으로 포함되며, 상기 디안하이드라이드로부터 유래된 반복단위는 피로멜리틱산 디안하이드라이드(1,2,4,5-benzene tetracarboxylic dianhydride, pyromelliticacid dianhydride, PMDA)로부터 유래된 반복단위 및 비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드(3,3,4,4-Biphenyltetracarboxylic dianhydride, BPDA)로부터 유래된 반복단위를 포함하고, 상기 비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드(3,3,4,4-Biphenyltetracarboxylic dianhydride, BPDA)로부터 유래된 반복단위는 상기 m-페닐렌디아민으로부터 유래된 반복단위 대비 1:1 내지 1.5의 몰비로 포함되는 폴리아믹산을 제공할 수 있다.

[0021] 본 발명에서 언급된 “유래된 반복단위” 라는 의미는 고분자를 형성하기 위한 단량체가 단량체 서로 간에 연결되면서 단량체의 구조가 고분자 내에 반복적으로 나타나는 것을 뜻한다. 이는 본 발명이 속한 분야에서 널리 통용되는 용어로서, 일례로 폴리에틸렌은 에틸렌으로부터 유래된 반복단위를 가지는 고분자로서, 에틸렌 단량체가 서로 간에 연결되면서 에틸렌 단량체의 구조가 폴리에틸렌 고분자 내에 반복적으로 나타남을 의미한다.

[0022] 본 발명에 따른 폴리아믹산은 디아민으로부터 유래된 반복단위로서 비스 트리플루오로메틸 벤지딘(2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine, TFDB)으로부터 유래된 반복단위 및 m-페닐렌디아민(meta-phenylene diamine, mPDA)으로부터 유래된 반복단위를 포함하고, 디안하이드라이드로부터 유래된 반복단위는 피로멜리틱산 디안하이드라이드(1,2,4,5-benzene tetracarboxylic dianhydride, pyromelliticacid dianhydride, PMDA)로부터 유래된 반복단위 및 비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드(3,3,4,4-Biphenyltetracarboxylic dianhydride, BPDA)로부터 유래된 반복단위를 포함한다.

[0023] 상기 디아민으로서 비스 트리플루오로메틸 벤지딘(2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine, TFDB), m-페닐렌디아민(meta-phenylene diamine, mPDA) 이외에 다른 디아민을 포함할 수 있으며, 일례로 옥시디아닐린(4,4'-Oxydianiline, ODA), p-페닐렌디아민(para-phenylene diamine, pPDA), p-메틸렌디아민(para-Methylene Diamine, pMDA), m-메틸렌디아민(meta-Methylene Diamine, mMDA), 비스 아미노페녹시 벤젠(1,3-bis(3-aminophenoxy) benzene, 133APB), 비스 아미노페녹시 벤젠(1,3-bis(4-aminophenoxy) benzene, 134APB), 비스 아미노 페녹시 페닐 헥사플루오로프로판 (2,2'-bis[4(4-aminophenoxy)phenyl] hexafluoropropane, 4BDAF), 비스 아미노페닐 헥사플루오로 프로판(2,2'-bis(3-aminophenyl)hexafluoropropane, 33-6F), 비스 아미노페닐 헥사플루오로 프로판(2,2'-bis(4-aminophenyl)hexafluoropropane, 44-6F), 비스 아미노페닐술폰(bis(4-aminophenyl)sulfone, 4DDS), 비스 아미노페닐술폰(bis(3-aminophenyl)sulfone, 3DDS), 사이클로헥산디아민(1,3-Cyclohexanediamine, 13CHD), 사이클로헥산 디아민(1,4-Cyclohexanediamine, 14CHD), 비스 아미노 페녹시 페닐프로판(2,2-Bis[4-(4-aminophenoxy)-phenyl]propane, 6HMDA), 비스 아미노하이드록시 페닐 헥사플루오로프로판(2,2-Bis(3-amino-4-hydroxy-phenyl)-hexafluoropropane, DBOH), 비스 아미노페녹시 디페닐 술폰(4,4'-Bis(3-amino phenoxy) diphenyl sulfone, DBSDA) 비스 아미노 페닐 플루오렌 (9,9-Bis(4-aminophenyl)fluorene, FDA), 비스 플루오로 아미노 페닐 플루오렌 (9,9-Bis(3-fluoro-4-aminophenyl)fluorene, FFDA) 등이며 이에 언급한 종류로 한정하진 않는다.

[0024] 상기 디안하이드라이드는 피로멜리틱산 디안하이드라이드(1,2,4,5-benzene tetracarboxylic dianhydride, pyromelliticacid dianhydride, PMDA), 비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드 (3,3,4,4-Biphenyltetracarboxylic dianhydride, BPDA) 이외에 다른 디안하이드라이드를 포함할 수 있으며, 일례로 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 디안하이드라이드(6FDA), 4-(2,5-디옥소테트라하이드로푸란-3-일)-1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-1,2-디카르복실릭안하이드라이드(TDA), 벤조페논 테트라카르복실릭 디안하이드라이드 (3,3,4,4-Benzophenone tetracarboxylic dianhydride, BTDA), 옥시디프탈릭 디안하이드라이드

(4,4-Oxydiphthalic dianhydride, ODPA), 비스카르복시페닐 디메틸 실란 디안하이드라이드(Bis(3,4dicarboxyphenyl)dimethyl-silane dianhydride, SiDA), 비스 디카르복시페녹시 디페닐 설파이드 디안하이드라이드(4,4-bis(3,4-dicarboxyphenoxy)diphenyl sulfide dianhydride, BDSDA), 술폰닐 디프탈릭안하이드라이드(Sulfonyldiphthalic anhydride, SO<sub>2</sub>DPA), 사이클로부탄 테트라카르복실릭 디안하이드라이드(Cyclobutane-1,2,3,4-tetracarboxylic dianhydride, CBDA), 이소프로필리덴디페녹시 비스 프탈릭안하이드라이드(4,4'-(4,4'-Isopropylidenediphenoxy)bis(phthalic anhydride), 6HBDA) 등이며 이에 언급한 종류로 한정하진 않는다.

- [0025] 본 발명의 폴리아믹산이 비스 트리플루오로메틸 벤지딘(2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine, TFDB)으로부터 유래된 반복단위, m-페닐렌디아민(meta-phenylene diamine, mPDA)으로부터 유래된 반복단위, 피로멜리트산 디안하이드라이드(1,2,4,5-benzene tetracarboxylic dianhydride, pyromellitic acid dianhydride, PMDA)로부터 유래된 반복단위 및 비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드(3,3,4,4-Biphenyltetracarboxylic dianhydride, BPDA)로부터 유래된 반복단위를 포함하는 경우 m-페닐렌디아민에 의하여 높은 유리전이온도를 가질 수 있고, BPDA를 추가하여 PMDA 대비 황색도를 개선시키는 효과를 얻을 수 있는 것이다.
- [0026] 상기 m-페닐렌디아민(meta-phenylene diamine, mPDA)으로부터 유래된 반복단위는 상기 디아민으로부터 유래된 반복단위 100몰%를 기준으로 10~20몰%의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 m-페닐렌디아민으로부터 유래된 반복단위의 함량이 10몰% 미만으로 포함되는 경우 상대적으로 비율이 작아서 하여 내열성 개선에 효과가 거의 없는 문제가 있고, 20몰%를 초과하는 경우 구조 특성상 황색도가 증가하는 문제가 있다.
- [0027] 상기 비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드(3,3,4,4-Biphenyltetracarboxylic dianhydride, BPDA)로부터 유래된 반복단위는 상기 m-페닐렌디아민으로부터 유래된 반복단위 대비 1:1 내지 1.5의 몰비로 포함될 수 있다. 즉, m-페닐렌디아민으로부터 유래된 반복단위 대 비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드(3,3,4,4-Biphenyltetracarboxylic dianhydride, BPDA)로부터 유래된 반복단위의 몰비가 1:1 내지 1.5의 함량으로 비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드(3,3,4,4-Biphenyltetracarboxylic dianhydride, BPDA)로부터 유래된 반복단위를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드으로부터 유래된 반복단위의 몰비가 1몰비 미만인 경우 황색도 개선에 효과가 작은 문제가 있고, 1.5몰비를 초과하는 경우 높은 선형열팽창 계수를 가지므로 폴리이미드 조성의 선형열팽창계수가 증가하는 문제가 있다.
- [0028] 또한, 본 발명에 따른 폴리아믹산은 디아민으로부터 유래된 반복단위로서 비스 트리플루오로메틸 벤지딘(2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine, TFDB)으로부터 유래된 반복단위 및 m-페닐렌디아민(meta-phenylene diamine, mPDA)으로부터 유래된 반복단위 이외에 비스 플루오로아미노페닐 플루오렌(9,9-Bis(3-fluoro-4-aminophenyl)fluorene, FFDA)으로부터 유래된 반복단위를 더 포함할 수 있다.
- [0029] 본 발명의 폴리아믹산은 비스 트리플루오로메틸 벤지딘(2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine, TFDB)으로부터 유래된 반복단위 및 m-페닐렌디아민(meta-phenylene diamine, mPDA)으로부터 유래된 반복단위와 함께 비스 플루오로아미노페닐 플루오렌(9,9-Bis(3-fluoro-4-aminophenyl)fluorene, FFDA)으로부터 유래된 반복단위를 더 포함함으로써 유리전이온도가 높은 FFDA 원료를 도입하여 유리전이온도를 더욱 더 개선시키는 효과를 얻을 수 있는 것이다.
- [0030] 상기 비스 플루오로아미노페닐 플루오렌(9,9-Bis(3-fluoro-4-aminophenyl)fluorene, FFDA)으로부터 유래된 반복단위는 디아민으로부터 유래된 반복단위 100몰%를 기준으로 1~10몰%의 함량으로 포함되는 것이다. 상기 비스 플루오로아미노페닐 플루오렌의 함량이 1몰% 미만으로 포함되는 경우 작용 효과가 거의 없는 문제가 있고, 10몰%를 초과하는 경우 FFDA 원료 특성상 폴리이미드 필름의 기계적 물성이 떨어지며, 선형열팽창 계수가 증가하는 문제가 있다.
- [0031] 상기 디아민으로부터 유래된 반복단위는 상기 m-페닐렌디아민으로부터 유래된 반복단위와 상기 비스 플루오로아미노페닐 플루오렌으로부터 유래된 반복단위의 총 함량을 10몰% 초과 20몰% 이하로 포함할 수 있다. 상기 m-페닐렌디아민으로부터 유래된 반복단위와 상기 비스 플루오로아미노페닐 플루오렌으로부터 유래된 반복단위의 총 함량이 10몰% 이하인 경우 유리전이온도 물성을 개선시키는 효과를 얻을 수 없고, 20몰%를 초과하는 경우 앞서 언급한 것처럼 황색도와 열팽창계수가 증가하는 문제가 있다.
- [0032] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 디아민으로부터 유래된 반복단위 및 디안하이드라이드로부터 유래된 반복단위를 포함하는 폴리이미드에 있어서, 상기 디아민으로부터 유래된 반복단위는 비스 트리플루오로메틸 벤지딘으로부터 유래된 반복단위 및 m-페닐렌디아민으로부터 유래된 반복단위를 포함하고, 상기 m-페닐렌디아민으로부터

터 유래된 반복단위는 상기 디아민으로부터 유래된 반복단위 100몰%를 기준으로 10~20몰%의 함량으로 포함되며, 상기 디안하이드라이드로부터 유래된 반복단위는 피로멜리틱산 디안하이드라이드로부터 유래된 반복단위 및 비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드로부터 유래된 반복단위를 포함하고, 상기 비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드로부터 유래된 반복단위는 상기 m-페닐렌디아민으로부터 유래된 반복단위 대비 1:1 내지 1.5의 몰비로 포함되는 폴리이미드를 제공할 수 있다.

[0033] 본 발명에 따른 폴리이미드는 디아민으로부터 유래된 반복단위로서 비스 트리플루오로메틸 벤지딘(2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine, TFDB)으로부터 유래된 반복단위 및 m-페닐렌디아민(meta-phenylene diamine, mPDA)으로부터 유래된 반복단위를 포함하고, 디안하이드라이드로부터 유래된 반복단위는 피로멜리틱산 디안하이드라이드(1,2,4,5-benzene tetracarboxylic dianhydride, pyromellitic acid dianhydride, PMDA)로부터 유래된 반복단위 및 비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드(3,3,4,4-Biphenyltetracarboxylic dianhydride, BPDA)로부터 유래된 반복단위를 포함한다.

[0034] 상기 디아민으로서 비스 트리플루오로메틸 벤지딘(2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine, TFDB), m-페닐렌디아민(meta-phenylene diamine, mPDA) 이외에 다른 디아민을 포함할 수 있으며, 일례로 옥시디아닐린(4,4'-Oxydianiline, ODA), p-페닐렌디아민(para-phenylene diamine, pPDA), p-메틸렌디아민(para-Methylene Diamine, pMDA), m-메틸렌디아민(meta-Methylene Diamine, mMDA), 비스 아미노페녹시 벤젠(1,3-bis(3-aminophenoxy) benzene, 133APB), 비스 아미노페녹시 벤젠(1,3-bis(4-aminophenoxy) benzene, 134APB), 비스 아미노 페녹시 페닐 헥사플루오로프로판 (2,2'-bis[4(4-aminophenoxy)phenyl] hexafluoropropane, 4BDAF), 비스 아미노페닐 헥사플루오로 프로판(2,2'-bis(3-aminophenyl)hexafluoropropane, 33-6F), 비스 아미노페닐 헥사플루오로 프로판(2,2'-bis(4-aminophenyl)hexafluoropropane, 44-6F), 비스 아미노페닐술폰(bis(4-aminophenyl)sulfone, 4DDS), 비스 아미노페닐술폰(bis(3-aminophenyl)sulfone, 3DDS), 사이클로헥산디아민(1,3-Cyclohexanediamine, 13CHD), 사이클로헥산 디아민(1,4-Cyclohexanediamine, 14CHD), 비스 아미노 페녹시 페닐프로판(2,2-Bis[4-(4-aminophenoxy)-phenyl]propane, 6HMDA), 비스 아미노하이드록시 페닐 헥사플루오로프로판(2,2-Bis(3-amino-4-hydroxy-phenyl)-hexafluoropropane, DBOH), 비스 아미노페녹시 디페닐 술폰(4,4'-Bis(3-amino phenoxy) diphenyl sulfone, DBSDA) 비스 아미노 페닐 플루오렌 (9,9-Bis(4-aminophenyl)fluorene, FDA), 비스 플루오로 아미노 페닐 플루오렌(9,9-Bis(3-fluoro-4-aminophenyl)fluorene, FFDA) 등이며 이에 언급한 종류로 한정하진 않는다.

[0035] 상기 디안하이드라이드는 피로멜리틱산 디안하이드라이드(1,2,4,5-benzene tetracarboxylic dianhydride, pyromellitic acid dianhydride, PMDA), 비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드 (3,3,4,4-Biphenyltetracarboxylic dianhydride, BPDA) 이외에 다른 디안하이드라이드를 포함할 수 있으며, 일례로 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 디안하이드라이드(6FDA), 4-(2,5-디옥소테트라하이드로푸란-3-일)-1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-1,2-디카르복실릭안하이드라이드(TDA), 벤조페논 테트라카르복실릭 디안하이드라이드 (3,3,4,4-Benzophenone tetracarboxylic dianhydride, BTDA), 옥시디프탈릭 디안하이드라이드 (4,4-Oxydiphthalic dianhydride,ODPA), 비스카르복시페닐 디메틸 실란 디안하이드라이드 (Bis(3,4dicarboxyphenyl)dimethyl-silane dianhydride, SiDA), 비스 디카르복시페녹시 디페닐 설파이드 디안하이드라이드(4,4-bis(3,4-dicarboxyphenoxy)diphenyl sulfide dianhydride, BDSDA), 술폰릴 디프탈릭안하이드라이드(Sulfonyldiphthalic anhydride, SO<sub>2</sub>DPA), 사이클로부탄 테트라카르복실릭 디안하이드라이드(Cyclobutane-1,2,3,4 - tetracarboxylic dianhydride, CBDA), 이소프로필리덴이페녹시 비스 프탈릭안하이드라이드(4,4'-(4,4'-Isopropylidenediphenoxy)bis(phthalic anhydride), 6HBDA)등이며 이에 언급한 종류로 한정하진 않는다.

[0036] 본 발명의 폴리이미드는 비스 트리플루오로메틸 벤지딘(2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine, TFDB)으로부터 유래된 반복단위, m-페닐렌디아민(meta-phenylene diamine, mPDA)으로부터 유래된 반복단위, 피로멜리틱산 디안하이드라이드(1,2,4,5-benzene tetracarboxylic dianhydride, pyromellitic acid dianhydride, PMDA)로부터 유래된 반복단위 및 비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드(3,3,4,4-Biphenyltetracarboxylic dianhydride, BPDA)로부터 유래된 반복단위를 포함하는 경우 m-페닐렌디아민에 의하여 높은 유리전이온도를 가질 수 있고, BPDA를 추가하여 PMDA 대비 황색도를 개선시키는 효과를 얻을 수 있는 것이다.

[0037] 상기 m-페닐렌디아민(meta-phenylene diamine, mPDA)으로부터 유래된 반복단위는 상기 디아민으로부터 유래된 반복단위 100몰%를 기준으로 10~20몰%의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 m-페닐렌디아민으로부터 유래된 반복단위의 함량이 10몰% 미만으로 포함되는 경우 상대적으로 비율이 작아서 하여 내열성 개선에 효과가 거의 없는 문제가 있고, 20몰%를 초과하는 경우 구조 특성상 황색도가 증가하는 문제가 있다.



- [0038] 상기 비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드(3,3,4,4-Biphenyltetracarboxylic dianhydride, BPDA)로부터 유래된 반복단위는 상기 m-페닐렌디아민으로부터 유래된 반복단위 대비 1:1 내지 1.5의 몰비로 포함될 수 있다. 즉, m-페닐렌디아민으로부터 유래된 반복단위 대 비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드(3,3,4,4-Biphenyltetracarboxylic dianhydride, BPDA)로부터 유래된 반복단위의 몰비가 1:1 내지 1.5의 함량으로 비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드(3,3,4,4-Biphenyltetracarboxylic dianhydride, BPDA)로부터 유래된 반복단위를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드으로부터 유래된 반복단위의 몰비가 1몰비 미만인 경우 황색도 개선에 효과가 작은 문제가 있고, 1.5몰비를 초과하는 경우 높은 선형열팽창 계수를 가지므로 폴리이미드 조성의 선형열팽창계수가 증가하는 문제가 있다.
- [0039] 또한, 본 발명에 따른 폴리이미드는 디아민으로부터 유래된 반복단위로서 비스 트리플루오로메틸 벤지딘(2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine, TFDB)으로부터 유래된 반복단위 및 m-페닐렌디아민(meta-phenylene diamine, mPDA)으로부터 유래된 반복단위 이외에 비스 플루오로아미노페닐 플루오렌(9,9-Bis(3-fluoro-4-aminophenyl)fluorene, FFDA)으로부터 유래된 반복단위를 더 포함할 수 있다.
- [0040] 본 발명의 폴리이미드는 비스 트리플루오로메틸 벤지딘(2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine, TFDB)으로부터 유래된 반복단위 및 m-페닐렌디아민(meta-phenylene diamine, mPDA)으로부터 유래된 반복단위와 함께 비스 플루오로아미노페닐 플루오렌(9,9-Bis(3-fluoro-4-aminophenyl)fluorene, FFDA)으로부터 유래된 반복단위를 더 포함함으로써 유리전이온도가 높은 FFDA 원료를 도입하여 유리전이온도를 더욱 더 개선시키는 효과를 얻을 수 있는 것이다.
- [0041] 상기 비스 플루오로아미노페닐 플루오렌(9,9-Bis(3-fluoro-4-aminophenyl)fluorene, FFDA)으로부터 유래된 반복단위는 디아민으로부터 유래된 반복단위 100몰%를 기준으로 1~10몰%의 함량으로 포함되는 것이다. 상기 비스 플루오로아미노페닐 플루오렌의 함량이 1몰% 미만으로 포함되는 경우 작용 효과가 거의 없고, 10몰%를 초과하는 경우 FFDA 원료 특성상 폴리이미드 필름의 기계적 물성이 떨어지며, 선형열팽창 계수가 증가하는 문제가 있다.
- [0042] 상기 디아민으로부터 유래된 반복단위는 상기 m-페닐렌디아민으로부터 유래된 반복단위와 상기 비스 플루오로아미노페닐 플루오렌으로부터 유래된 반복단위의 총 함량을 10몰% 초과 20몰% 이하로 포함할 수 있다. 상기 m-페닐렌디아민으로부터 유래된 반복단위와 상기 비스 플루오로아미노페닐 플루오렌으로부터 유래된 반복단위의 총 함량이 10몰% 이하인 경우 유리전이온도 물성을 개선시키는 효과를 얻을 수 없고, 20몰%를 초과하는 경우 앞서 언급한 것처럼 황색도와 열팽창계수가 증가하는 문제가 있다.
- [0043] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상술한 폴리이미드를 포함하는 폴리이미드 필름을 제공할 수 있다.
- [0044] 상기 폴리이미드 필름은 50~350℃에서 열팽창계수(Coefficient of Thermal Expansion)가 10ppm/℃ 이하인 것이 바람직하다.
- [0045] 상기 폴리이미드 필름은 두께 10~100μm를 기준으로 UV분광계로 투과도 측정시 550nm에서 투과도가 85% 이상인 것이 바람직하다. 더 나아가 380~780nm에서의 평균 투과도가 80% 이상이며, 550~780nm에서 평균 투과도가 85% 이상인 것이 바람직하다.
- [0046] 또한, 상기 폴리이미드 필름은 필름 두께 10~100μm를 기준으로 황색도가 15 이하인 것이 바람직하다.
- [0047] 상기의 광투과도 및 황색도, 내열성을 만족하는 본 발명의 폴리이미드 필름은 기존의 폴리이미드 필름이 갖는 노란색으로 인하여 사용이 제한되었던 보호막 또는 TFT-LCD 등에서의 확산판 및 코팅막, 예컨대 TFT-LCD에서 Interlayer, Gate Insulator 및 액정 배향막 등 투명성이 요구되는 분야에 사용이 가능하며, 액정 배향막으로 상기의 투명 폴리이미드를 적용시 개구율 증가에 기여하여 고대비비의 TFT-LCD의 제조가 가능하다. 또한, 기존의 디스플레이에서 유리를 대체하는 플렉시블 디스플레이 기판(Flexible Display substrate) 및 Hard Coating 필름으로도 사용이 가능하다.
- [0048] 상술한 열팽창계수, 투과도, 황색도 등의 물성은 이를 측정시 필름의 두께가 10~100μm 범위 내에 있는 필름, 예를 들어 11μm, 12μm, 13μm, ... 100μm 등의 두께를 가지는 필름으로 측정될 수 있으며, 상기 두께 내에 있는 필름을 각각 측정 시 상기 물성 범위를 모두 만족할 수 있다. 이때, 상기 필름의 두께범위는 상기 물성을 측정하기 위한 측정방법에 해당하는 것이며, 특별한 언급이 없는 한 필름의 두께를 한정하는 의미는 아니다. 또한, 본 발명에 따른 폴리이미드 필름은 상기 물성, 즉 열팽창계수, 투과도, 황색도 등의 범위를 모두 만족하는 것을 특징으로 한다.
- [0050] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상술한 폴리이미드 필름을 포함하는 영상 표시소자를 제공할 수 있다.

- [0052] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 비스 트리플루오로메틸 벤지딘 및 m-페닐렌디아민을 포함하는 디아민을 용매에 첨가하여 용해시켜 디아민 용액을 제조하는 단계(S1); 상기 S1 단계에서 제조된 디아민 용액에 비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드 및 피로멜리틱산 디안하이드라이드를 포함하는 디안하이드라이드를 첨가하여 반응시키는 단계(S2)를 포함하는 폴리아믹산의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0053] 상기 디아민으로서 비스 트리플루오로메틸 벤지딘(2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine, TFDB), m-페닐렌디아민(meta-phenylene diamine, mPDA) 이외에 다른 디아민을 포함할 수 있으며, 일례로 옥시디아닐린(4,4'-Oxydianiline, ODA), p-페닐렌디아민(para-phenylene diamine, pPDA), p-메틸렌디아민(para-Methylene Diamine, pMDA), m-메틸렌디아민(meta-Methylene Diamine, mMDA), 비스 아미노페녹시 벤젠(1,3-bis(3-aminophenoxy) benzene, 133APB), 비스 아미노페녹시 벤젠(1,3-bis(4-aminophenoxy) benzene, 134APB), 비스 아미노 페녹시 페닐 헥사플루오로프로판 (2,2'-bis[4(4-aminophenoxy)phenyl] hexafluoropropane, 4BDAF), 비스 아미노페닐 헥사플루오로 프로판(2,2'-bis(3-aminophenyl)hexafluoropropane, 33-6F), 비스 아미노페닐 헥사플루오로 프로판(2,2'-bis(4-aminophenyl)hexafluoropropane, 44-6F), 비스 아미노페닐술포(bis(4-aminophenyl)sulfone, 4DDS), 비스 아미노페닐술포(bis(3-aminophenyl)sulfone, 3DDS), 사이클로헥산디아민(1,3-Cyclohexanediamine, 13CHD), 사이클로헥산 디아민(1,4-Cyclohexanediamine, 14CHD), 비스 아미노 페녹시 페닐프로판(2,2-Bis[4-(4-aminophenoxy)-phenyl]propane, 6HMDA), 비스 아미노하이드록시 페닐 헥사플루오로프로판(2,2-Bis(3-amino-4-hydroxy-phenyl)-hexafluoropropane, DBOH), 비스 아미노페녹시 디페닐 술포(4,4'-Bis(3-amino phenoxy) diphenyl sulfone, DBSDA) 비스 아미노 페닐 플루오렌 (9,9-Bis(4-aminophenyl)fluorene, FDA), 비스 플루오로 아미노 페닐 플루오렌 (9,9-Bis(3-fluoro-4-aminophenyl)fluorene, FFDA) 등이며 이에 언급한 종류로 한정하진 않는다.
- [0054] 상기 디안하이드라이드는 피로멜리틱산 디안하이드라이드(1,2,4,5-benzene tetracarboxylic dianhydride, pyromellitic acid dianhydride, PMDA), 비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드 (3,3,4,4-Biphenyltetracarboxylic dianhydride, BPDA) 이외에 다른 디안하이드라이드를 포함할 수 있으며, 일례로 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 디안하이드라이드(6FDA), 4-(2,5-디옥소테트라하이드로푸란-3-일)-1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-1,2-디카르복실릭안하이드라이드(TDA), 벤조페논 테트라카르복실릭 디안하이드라이드 (3,3,4,4-Benzophenone tetracarboxylic dianhydride, BTDA), 옥시디프탈릭 디안하이드라이드 (4,4-Oxydiphthalic dianhydride, ODPA), 비스카르복시페닐 디메틸 실란 디안하이드라이드(Bis(3,4-dicarboxyphenyl)dimethyl-silane dianhydride, SiDA), 비스 디카르복시페녹시 디페닐 설파이드 디안하이드라이드(4,4-bis(3,4-dicarboxyphenoxy)diphenyl sulfide dianhydride, BDSDA), 술포닐 디프탈릭안하이드라이드 (Sulfonyldiphthalic anhydride, SO<sub>2</sub>DPA), 사이클로부탄 테트라카르복실릭 디안하이드라이드(Cyclobutane-1,2,3,4 - tetracarboxylic dianhydride, CBDA), 이소프로필리덴이페녹시 비스 프탈릭안하이드라이드(4,4'-(4,4'-Isopropylidenediphenoxy)bis(phthalic anhydride), 6HBDA) 등이며 이에 언급한 종류로 한정하진 않는다.
- [0055] 먼저, 비스 트리플루오로메틸 벤지딘 및 m-페닐렌디아민을 포함하는 디아민을 용매에 첨가하여 용해시켜 디아민 용액을 제조한다(S1).
- [0056] 상기 S1 단계에서 상기 m-페닐렌디아민은 디아민 100몰%를 기준으로 10~20몰%로 첨가할 수 있다. 상기 m-페닐렌디아민으로부터 유래된 반복단위의 함량이 10몰% 미만으로 첨가되는 경우 상대적으로 비율이 작아서 하여 내열성 개선에 효과가 거의 없는 문제가 있고, 20몰%를 초과하는 경우 구조 특성상 황색도가 증가하는 문제가 있다.
- [0057] 상기 S1 단계에서 상기 디아민 용액을 제조할 때, 비스 트리플루오로메틸 벤지딘(2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine, TFDB) 및 m-페닐렌디아민(meta-phenylene diamine, mPDA) 이외에 비스 플루오로아미노페닐 플루오렌(9,9-Bis(3-fluoro-4-aminophenyl)fluorene, FFDA)을 더 첨가할 수 있다.
- [0058] 상기 비스 플루오로아미노페닐 플루오렌은 상기 디아민 100몰% 기준으로 1~10몰% 함량으로 더 첨가할 수 있다. 상기 비스 플루오로아미노페닐 플루오렌의 함량이 1몰% 미만으로 첨가되는 경우 작용 효과가 거의 없는 문제가 있고, 10몰%를 초과하는 경우 FFDA 원료 특성상 폴리이미드 필름의 기계적 물성이 떨어지며, 선형열팽창 계수가 증가하는 문제가 있다.
- [0059] 상기 S1 단계에서 상기 디아민 용액을 제조할 때, 상기 m-페닐렌디아민과 상기 비스 플루오로아미노페닐 플루오렌의 총 함량을 10몰% 초과 20몰% 이하로 첨가할 수 있다. 상기 m-페닐렌디아민과 상기 비스 플루오로아미노페닐 플루오렌의 총 함량이 10몰% 이하인 경우 유리전이온도가 개선되지 않은 문제가 있고, 20몰%를 초과하는 경우

앞서 언급한 것처럼 황색도와 열팽창계수가 증가하는 문제가 있다.

- [0060] 상기 용매는 m-크레졸, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸설폭사이드(DMSO), 아세톤, 디에틸아세테이트, 디에틸포름아미드(DEF), 디에틸아세트아미드(DEA), Propylene glycol monomethyl ether(PGME), Propylene glycol monomethyl ether Acetate(PGMEA) 중에서 선택된 하나 이상의 극성용매를 사용한다. 이외에도 테트라하이드로퓨란(THF), 클로로포름과 같은 저비점 용액 또는  $\gamma$ -부티로락톤과 같은 저흡수성 용매를 사용할 수 있다. 이에 언급한 종류로 한정하지 않으며 이러한 용매는 목적에 따라 단독 혹은 2종 이상 사용할 수 있다.
- [0061] 상기 용매의 함량에 대하여 특별히 한정되지는 않으나, 중합도 및 공정의 편리성을 위하여 용매의 함량은 전체 디아민 용액 중 70 내지 95중량%가 바람직하고, 더욱 좋게는 75~90중량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0062] 이어서, 상기 S1 단계에서 제조된 디아민 용액에 비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드 및 피로멜리틱산 디안하이드라이드를 포함하는 디안하이드라이드를 첨가하여 반응시킨다(S2).
- [0063] 상기 S2 단계에서 상기 비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드는 상기 m-페닐렌디아민으로부터 유래된 반복 단위 대비 1:1 내지 1.5의 몰비로 첨가되는 것이 바람직하다. 즉, m-페닐렌디아민 대 비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드(3,3,4,4-Biphenyltetracarboxylic dianhydride, BPDA)의 몰비가 1:1 내지 1.5의 함량으로 비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드(3,3,4,4-Biphenyltetracarboxylic dianhydride, BPDA)를 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0064] 상기 비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드의 함량이 1몰비 미만으로 첨가되는 경우 황색도 개선에 효과가 작은 문제가 있고, 1.5몰비를 초과하는 경우 높은 선형열팽창 계수를 가지므로 폴리이미드 조성의 선형열팽창계수가 증가하는 문제가 있다.
- [0065] 상기 S2 단계에서 반응시의 조건은 특별히 한정되지 않지만 반응 온도는 0~80℃가 바람직하고, 반응시간은 2~48시간이 바람직하다. 또한, 반응 시 아르곤이나 질소 등의 불활성 기체 분위기인 것이 보다 바람직하다.
- [0066] 본 발명에 따른 상기 S2 단계는 상기 S1 단계에서 제조된 디아민 용액에 비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드를 첨가하여 1차 반응시킨 후, 피로멜리틱산 디안하이드라이드를 첨가하여 2차 반응시키는 것이 보다 바람직하다.
- [0067] 상기 S2 단계에서 1차 반응은 25 내지 30℃에서 3 내지 5시간 동안 실시하는 것이 바람직하다. 상기 1차 반응이 상기 조건에서 실시되는 경우 폴리아믹산 중합이 진행되는데 충분한 반응이 이루어질 수 있는 효과를 가진다.
- [0068] 상기 S2 단계에서 2차 반응은 25 내지 40℃에서 12 내지 20시간 동안 실시하는 것이 바람직하다. 상기 1차 반응이 상기 조건에서 실시되는 경우 폴리아믹산 중합이 진행되는데 충분한 반응이 이루어질 수 있는 효과를 가진다.
- [0069] 상술한 제조방법으로 수득된 폴리아믹산으로부터 폴리이미드 필름을 제조하는 방법은 특별히 한정되는 것이 아니고, 종래부터 공지된 방법을 사용할 수 있다. 상기 폴리아믹산의 이미드화시키는 방법으로는 열 이미드화법과 화학 이미드화법을 들 수 있는데, 화학 이미드화법을 사용하는 것이 보다 바람직하다. 보다 바람직하기는 화학 이미드화법을 실시한 용액을 침전을 실시한 후 정제, 건조 후 다시 용매에 녹여서 사용한다. 이 용매는 상기에 언급한 용매와 같다. 화학 이미드화법은 폴리아믹산 용액에 아세트산무수물 등의 산무수물로 대표되는 탈수제와 이소퀴놀린,  $\beta$ -피콜린, 피리딘 등의 3급 아민류 등으로 대표되는 이미드화 촉매를 적용시키는 방법이다. 화학 이미드화법에 열 이미드화법을 병용할 수 있으며, 가열 조건은 폴리아믹산 용액의 종류, 필름의 두께 등에 의하여 변동될 수 있다.
- [0070] 상기 화학 이미드화법 후 침전, 건조하여 용매에 녹여 용액화 하여 지지체에 도포하는데 도포된 용액은 건조 공기 및 열처리에 의해 지지체 위에서 필름화된다. 도포된 필름의 필름화 온도 조건은 300~500℃가 바람직하며 지지체로는 유리판, 알루미늄박, 순환 스테인레스 벨트, 스테인레스 드럼 등을 사용할 수 있다.
- [0071] 필름화에 필요한 처리 시간은 온도, 지지체의 종류, 도포된 폴리아믹산 용액의 양, 촉매의 혼합조건에 따라 다르며 일정한 시간으로 한정되어 있지 않다. 바람직하기로는 5분~30분 사이의 범위에서 시행하는 것이 좋다.
- [0072] 열처리온도는 100~500℃ 사이에서 진행하며 처리 시간은 1분~30분 사이에서 진행한다. 열처리하여 건조 및 이미드화를 완료시킨 후, 지지체로부터 박리한다.
- [0073] 열처리를 마친 필름의 잔류 휘발성분은 5%이하이며 바람직하게는 3%이하이다.

[0074] 얻어지는 폴리이미드 필름의 두께는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 10~100 $\mu$ m의 범위인 것이 바람직하다.

[0076] 이하, 본 발명을 실시예를 통하여 보다 상세히 설명하나, 본 발명의 범위가 하기 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0078] <실시예 1>

[0079] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 500ml 반응기에 질소를 통과시키면서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 278.606g을 채운 후에 TFDB 28.180g(0.088mol)을 용해한 후, mPDA 2.379g(0.022mol)을 용해하였다. 그 후 BPDA 9.709g(0.033mol)을 넣고 4시간 반응하였고, PMDA 16.795g(0.077mol)을 넣고 15시간 반응하였다. 그 결과 고형분의 농도가 17 중량%인 폴리아믹산 용액을 수득하였다. 반응 종료 후 수득된 용액을 유리판에 도포한 후 80℃의 열풍으로 20분 처리하고 350℃까지 경화시켰다. 그 후 서서히 냉각해 유리판으로부터 분리하여 폴리이미드 필름을 얻었다.

[0081] <실시예 2>

[0082] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 500ml 반응기에 질소를 통과시키면서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 274.519g을 채운 후에 TFDB 28.180g(0.088mol)을 용해한 후, mPDA 2.379g(0.022mol)을 용해하였다. 그 후 BPDA 6.473g(0.022mol)을 넣고 4시간 반응하였고, PMDA 19.195g(0.088mol)을 넣고 15시간 반응하였다. 그 결과 고형분의 농도가 17 중량%인 폴리아믹산 용액을 수득하였다. 반응 종료 후 수득된 용액을 유리판에 도포한 후 80℃의 열풍으로 20분 처리하고 350℃까지 경화시켰다. 그 후 서서히 냉각해 유리판으로부터 분리하여 폴리이미드 필름을 얻었다.

[0084] <실시예 3>

[0085] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 500ml 반응기에 질소를 통과시키면서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 276.002g을 채운 후에 TFDB 28.180g(0.088mol)을 용해한 후, mPDA 2.379g(0.0209mol), FFDA 0.423g(0.0011mol)을 용해하였다. 그 후 BPDA 6.473g(0.022mol)을 넣고 4시간 반응하였고, PMDA 19.195g(0.088mol)을 넣고 15시간 반응하였다. 그 결과 고형분의 농도가 17 중량%인 폴리아믹산 용액을 수득하였다. 반응 종료 후 수득된 용액을 유리판에 도포한 후 80℃의 열풍으로 20분 처리하고 350℃까지 경화시켰다. 그 후 서서히 냉각해 유리판으로부터 분리하여 폴리이미드 필름을 얻었다.

[0087] <실시예 4>

[0088] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 500ml 반응기에 질소를 통과시키면서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 281.938g을 채운 후에 TFDB 28.180g(0.088mol)을 용해한 후, mPDA 1.784g(0.0165mol), FFDA 2.114g(0.0055mol)을 용해하였다. 그 후 BPDA 6.473g(0.022mol)을 넣고 4시간 반응하였고, PMDA 19.195g(0.088mol)을 넣고 15시간 반응하였다. 그 결과 고형분의 농도가 17 중량%인 폴리아믹산 용액을 수득하였다. 반응 종료 후 수득된 용액을 유리판에 도포한 후 80℃의 열풍으로 20분 처리하고 350℃까지 경화시켰다. 그 후 서서히 냉각해 유리판으로부터 분리하여 폴리이미드 필름을 얻었다.

[0090] <비교예 1>

[0091] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 500ml 반응기에 질소를 통과시키면서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 272.910g을 채운 후에 TFDB 26.419g(0.0825mol)을 용해한 후, mPDA 2.974g(0.0275mol)을 용해하였다. 그 후 BPDA 9.709g(0.033mol)을 넣고 4시간 반응하였고, PMDA 16.795g(0.077mol)을 넣고 15시간 반응하였다. 그 결과 고형분의 농도가 17 중량%인 폴리아믹산 용액을 수득하였다. 반응 종료 후 수득된 용액을 유리판에 도포한 후 80℃의 열풍으로 20분 처리하고 350℃까지 경화시켰다. 그 후 서서히 냉각해 유리판으로부터 분리하여 폴리이미드 필름을 얻었다.

[0093] <비교예 2>

[0094] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 500ml 반응기에 질소를 통과시키면서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 295.691g을 채운 후에 TFDB 33.464g(0.1045mol)을 용해한 후, mPDA 0.595g(0.0055mol)을 용해하였다. 그 후 BPDA 9.709g(0.033mol)을 넣고 4시간 반응하였고, PMDA 16.795g(0.077mol)을 넣고 15시간 반응하였다. 그 결과 고형분의 농도가 17 중량%인 폴리아믹산 용액을 수득하였다. 반응 종료 후 수득된 용액을 유리판에 도포한 후 80℃의 열풍으로 20분 처리하고 350℃까지 경화시켰다. 그 후 서서히 냉각해 유리판으로부터 분리하여 폴리이미드 필름을 얻었다.

[0096] <비교예 3>

[0097] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 500ml 반응기에 질소를 통과시키면서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 272.475g을 채운 후에 TFDB 28.180g(0.0088mol)을 용해한 후, mPDA 2.379g(0.022mol)을 용해하였다. 그 후 BPDA 4.855g(0.0165mol)을 넣고 4시간 반응하였고, PMDA 20.394g(0.0935mol)을 넣고 15시간 반응하였다. 그 결과 고형분의 농도가 17 중량%인 폴리아믹산 용액을 수득하였다. 반응 종료 후 수득된 용액을 유리판에 도포한 후 80℃의 열풍으로 20분 처리하고 350℃까지 경화시켰다. 그 후 서서히 냉각해 유리판으로부터 분리하여 폴리아미드 필름을 얻었다.

[0099] <비교예 4>

[0100] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 500ml 반응기에 질소를 통과시키면서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 280.649g을 채운 후에 TFDB 28.180g(0.088mol)을 용해한 후, mPDA 2.379g(0.022mol)을 용해하였다. 그 후 BPDA 11.327g(0.0385mol)을 넣고 4시간 반응하였고, PMDA 15.596(0.0715mol)을 넣고 15시간 반응하였다. 그 결과 고형분의 농도가 17 중량%인 폴리아믹산 용액을 수득하였다. 반응 종료 후 수득된 용액을 유리판에 도포한 후 80℃의 열풍으로 20분 처리하고 350℃까지 경화시켰다. 그 후 서서히 냉각해 유리판으로부터 분리하여 폴리아미드 필름을 얻었다.

[0102] <비교예 5>

[0103] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 500ml 반응기에 질소를 통과시키면서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 284.301g을 채운 후에 TFDB 29.942g(0.0935mol)을 용해한 후, mPDA 1.784g(0.0165mol)을 용해하였다. 그 후 BPDA 9.709g(0.033mol)을 넣고 4시간 반응하였고, PMDA 16.795g(0.077mol)을 넣고 15시간 반응하였다. 그 결과 고형분의 농도가 17 중량%인 폴리아믹산 용액을 수득하였다. 반응 종료 후 수득된 용액을 유리판에 도포한 후 80℃의 열풍으로 20분 처리하고 350℃까지 경화시켰다. 그 후 서서히 냉각해 유리판으로부터 분리하여 폴리아미드 필름을 얻었다.

[0105] <비교예 6>

[0106] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 500ml 반응기에 질소를 통과시키면서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 289.996g을 채운 후에 TFDB 31.703g(0.099mol)을 용해한 후, mPDA 1.190g(0.011mol)을 용해하였다. 그 후 BPDA 9.709g(0.033mol)을 넣고 4시간 반응하였고, PMDA 16.795g(0.077mol)을 넣고 15시간 반응하였다. 그 결과 고형분의 농도가 17 중량%인 폴리아믹산 용액을 수득하였다. 반응 종료 후 수득된 용액을 유리판에 도포한 후 80℃의 열풍으로 20분 처리하고 350℃까지 경화시켰다. 그 후 서서히 냉각해 유리판으로부터 분리하여 폴리아미드 필름을 얻었다.

[0108] <비교예 7>

[0109] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 500ml 반응기에 질소를 통과시키면서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 270.432g을 채운 후에 TFDB 28.180g(0.088mol)을 용해한 후, mPDA 2.379g(0.022mol)을 용해하였다. 그 후 BPDA 3.236g(0.011mol)을 넣고 4시간 반응하였고, PMDA 21.594(0.099mol)을 넣고 15시간 반응하였다. 그 결과 고형분의 농도가 17 중량%인 폴리아믹산 용액을 수득하였다. 반응 종료 후 수득된 용액을 유리판에 도포한 후 80℃의 열풍으로 20분 처리하고 350℃까지 경화시켰다. 그 후 서서히 냉각해 유리판으로부터 분리하여 폴리아미드 필름을 얻었다.

[0111] <비교예 8>

[0112] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 500ml 반응기에 질소를 통과시키면서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 289.357g을 채운 후에 TFDB 28.180g(0.088mol)을 용해한 후, mPDA 1.190g(0.011mol), FFDA 4.229g(0.011mol)을 용해하였다. 그 후 BPDA 6.473g(0.022mol)을 넣고 4시간 반응하였고, PMDA 19.195g(0.088mol)을 넣고 15시간 반응하였다. 그 결과 고형분의 농도가 17 중량%인 폴리아믹산 용액을 수득하였다. 반응 종료 후 수득된 용액을 유리판에 도포한 후 80℃의 열풍으로 20분 처리하고 350℃까지 경화시켰다. 그 후 서서히 냉각해 유리판으로부터 분리하여 폴리아미드 필름을 얻었다.

[0114] <비교예 9>

[0115] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 500ml 반응기에 질소를 통과시키면서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 293.328g을 채운 후에 TFDB 31.703g(0.099mol)을 용해한 후, mPDA

0.595g(0.0055mol), FFDA 2.114g(0.0055mol)을 용해하였다. 그 후 BPDA 6.473g(0.022mol)을 넣고 4시간 반응하였고, PMDA 19.195g(0.088mol)을 넣고 15시간 반응하였다. 그 결과 고형분의 농도가 17 중량%인 폴리아미산 용액을 수득하였다. 반응 종료 후 수득된 용액을 유리판에 도포한 후 80℃의 열풍으로 20분 처리하고 350℃까지 경화시켰다. 그 후 서서히 냉각해 유리판으로부터 분리하여 폴리아미드 필름을 얻었다.

[0117] <비교예 10>

[0118] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 500ml 반응기에 질소를 통과시키면서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 296.775g을 채운 후에 TFDB 28.180g(0.088mol)을 용해한 후, mPDA 0.595g(0.0055mol), FFDA 6.343g(0.0165mol)을 용해하였다. 그 후 BPDA 6.473g(0.022mol)을 넣고 4시간 반응하였고, PMDA 19.195g(0.088mol)을 넣고 15시간 반응하였다. 그 결과 고형분의 농도가 17 중량%인 폴리아미산 용액을 수득하였다. 반응 종료 후 수득된 용액을 유리판에 도포한 후 80℃의 열풍으로 20분 처리하고 350℃까지 경화시켰다. 그 후 서서히 냉각해 유리판으로부터 분리하여 폴리아미드 필름을 얻었다.

[0120] <비교예 11>

[0121] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 500ml 반응기에 질소를 통과시키면서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 276.242g을 채운 후에 TFDB 26.419g(0.0825mol)을 용해한 후, mPDA 2.379g(0.022mol), FFDA 2.114g(0.0055mol)을 용해하였다. 그 후 BPDA 6.473g(0.022mol)을 넣고 4시간 반응하였고, PMDA 19.195g(0.088mol)을 넣고 15시간 반응하였다. 그 결과 고형분의 농도가 17 중량%인 폴리아미산 용액을 수득하였다. 반응 종료 후 수득된 용액을 유리판에 도포한 후 80℃의 열풍으로 20분 처리하고 350℃까지 경화시켰다. 그 후 서서히 냉각해 유리판으로부터 분리하여 폴리아미드 필름을 얻었다.

[0123] 상기 실시예 및 비교예로 제조된 폴리아미드 필름을 하기의 방법으로 물성을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0125] (1) 투과도 측정

[0126] UV분광계(코티카 미놀타 CM-3700d)를 이용하여 550nm에서 투과도를 3번 측정 하여 평균값을 표 1에 기재하였다.

[0128] (2) 황색도(Y.I.) 측정

[0129] UV분광계 (Konita Minolta, CM-3700d)를 이용하여 ASTM E313규격으로 황색도를 측정하였다.

[0131] (3) 열팽창 계수(CTE) 측정

[0132] TMA(TA Instrument사, Q400)을 이용하여 TMA-Method에 따라 2번에 걸쳐 50~350℃에서의 선형 열팽창 계수를 측정하였다. 시편의 크기는 4mm×24mm, 하중은 0.02N으로 승온 속도는 10℃/min으로 하였다.

[0133] 필름을 제막하고 열처리를 통하여 필름 내에 잔류 응력이 남아 있을 수 있기 때문에 첫 번째 작동(Run)으로 잔류응력을 완전히 제거 후, 두 번째 값을 실측정치로 제시하였다.

[0135] (4) 유리전이온도(Tg) 측정

[0136] MA(TA Instrument사, Q400)을 이용하여 시편의 크기 4mm×24mm, 하중은 0.02N으로 승온 속도는 10℃/min으로 하여 370℃까지 관찰하여 측정하였다.

표 1

[0138]

구분	Diamin			Dianhydride			물성				
	TFDB	PDA	FFDA	PMDA	BPDA	두께	황색도	투과도	CTE	Tg	
실시예	1	80	20	-	70	30	10	12.15	86.92	7.79	350
	2	80	20	-	80	20	10	14.37	86.59	4.72	360
	3	80	19	1	80	20	10	12.45	86.71	5.17	360
	4	80	15	5	80	20	10	11.67	87.18	6.82	370

비교예	1	75	25	-	70	30	10	10	14.62	11.29	355
	2	95	5	-	70	30	10	10.22	86.05	측정불가	310
	3	80	20	-	85	15	10	16.72	85.59	3.71	365
	4	80	20	-	65	35	10	10.54	87.11	10.29	345
	5	85	15	-	70	30	10	9.54	86.98	측정불가	335
	6	90	10	-	70	30	10	7.87	87.22	측정불가	320
	7	80	20	-	90	10	10	15.52	86.28	2.27	370
	8	80	10	10	80	20	10	10.53	87.32	10.12	375
	9	90	5	5	80	20	10	8.29	87.78	3.93	345
	10	80	5	15	80	20	10	8.93	87.55	13.21	380
	11	75	20	5	80	20	10	13.11	86.88	10.12	375

[0140] 상기 표 1에서 보는 바와 같이, mPDA 함량은 황색도 저하를 막기 위해 20몰%를 넘지 않는 것이 바람직하고, FFDA의 경우 유리전이온도를 개선시키는 효과가 있지만 CTE 또한 증가되므로 그 함량은 10몰% 이내가 적절하다. BPDA의 경우 앞서 첨가되는 Diamine의 비율에 따라 바람직한 함량이 달라지지만 전체적으로 30몰% 이내로 첨가하는 것이 바람직하다고 판단된다. 그 이상일 경우 황색도는 개선되지만, CTE 및 유리전이온도 저하가 발생하는 것을 알 수 있었다.

[0141] 이를 구체적으로 설명하면, 비교예 1은 mPDA 비율이 높아 CTE가 증가되는 문제가 있었고, 반대로 비교예 2는 mPDA 비율이 낮아 유리전이온도가 개선이 되지 않았으며, 비교예 3, 비교예 7은 mPDA 비율에 비해 BPDA 비율이 낮아서 황색도가 높은 문제가 있었으며, 반대로 비교예 4 내지 6은 mPDA 비율에 비해 BPDA 비율이 높아서 CTE 및 유리전이온도 저하되는 문제가 있었다. 또한, 비교예 8 내지 11은 원료들의 비율이 적절하지 않아서 각각 CTE 또는 유리전이온도가 저하되는 문제가 있었음을 알 수 있었다.

[0142] 이로부터 투과도, 황색도, 열팽창 계수 및 유리전이온도의 모든 물성을 만족하기 위해서는 실시예 1 내지 4와 같이 본 발명의 구성을 만족해야 함을 알 수 있었다.