

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7367214号
(P7367214)

(45)発行日 令和5年10月23日(2023.10.23)

(24)登録日 令和5年10月13日(2023.10.13)

(51)国際特許分類	F I		
C 0 8 L 79/08 (2006.01)	C 0 8 L 79/08	A	
C 0 8 G 73/10 (2006.01)	C 0 8 G 73/10		
C 0 8 K 3/013(2018.01)	C 0 8 K 3/013		
C 0 8 J 5/18 (2006.01)	C 0 8 J 5/18	C F G	

請求項の数 6 (全11頁)

(21)出願番号	特願2022-529519(P2022-529519)	(73)特許権者	520160738
(86)(22)出願日	令和2年10月19日(2020.10.19)		ピーアイ・アドバンスド・マテリアルズ
(65)公表番号	特表2023-503089(P2023-503089 A)		・カンパニー・リミテッド
(43)公表日	令和5年1月26日(2023.1.26)		大韓民国・チュンチョンブクド・27
(86)国際出願番号	PCT/KR2020/014239		818・ジンチョン-グン・イウォル-
(87)国際公開番号	WO2021/101078	(74)代理人	100142594
(87)国際公開日	令和3年5月27日(2021.5.27)		弁理士 阪中 浩
審査請求日	令和4年5月20日(2022.5.20)	(74)代理人	100090686
(31)優先権主張番号	10-2019-0151342		弁理士 鎌田 充生
(32)優先日	令和1年11月22日(2019.11.22)	(72)発明者	バク, セ ジュ
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)		大韓民国, チュンチョンブクド 27
			818, ジンチョン-グン, イウォル-
			-ミョン, ゴドゥン 1-ギル, 27
		(72)発明者	キム, ドン ヨン

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリイミドフィルムの製造方法およびこれにより製造されたポリイミドフィルム

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

二無水物単量体およびジアミン単量体を反応させてポリアミック酸を製造するステップと、

前記ポリアミック酸、イミド化触媒、脱水剤、フィラー、および溶媒を含むポリイミド前駆体溶液を製造するステップと、

前記ポリアミック酸をイミド化してポリイミドフィルムを製造するステップと、を含むポリイミドフィルムの製造方法であって、

前記二無水物単量体は、ピフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)およびピロメリット酸二無水物(PMDA)を含み、

前記ピフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)の割合は、前記二無水物単量体の総モル量を基準として10モル%~90モル%であり、

前記ピロメリット酸二無水物(PMDA)の割合は、前記二無水物単量体の総モル量を基準として10モル%~90モル%であり、

前記ジアミン単量体は、m-トリジン(m-TD)を含み、

前記イミド化触媒は、前記ポリアミック酸中のアミック酸基1モルに対して0.8モル~2.5モルのモル比率で含まれ、

前記脱水剤は、前記ポリアミック酸中のアミック酸基1モルに対して2.0モル~4.0モルのモル比率で含まれ、

前記フィラーの平均粒径(D50)は、1.6μm以下であり、

前記ポリイミドフィルムのモジュラスは、2.5 GPa ~ 4.0 GPaであるポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項2】

前記ジアミン単量体は、さらに4,4'-オキシジアニリン(ODA)、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(TPE-R)、2,2-ビス(4-[4-アミノフェノキシ]-フェニル)プロパン(BAPP)、またはこれらの組み合わせを含む、請求項1に記載のポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項3】

請求項1または2記載の製造方法で製造されたポリイミドフィルムであって、前記ポリイミドフィルムは、可視光線領域における透過度が43%以上、80%以下であるポリイミドフィルム。

10

【請求項4】

前記ポリイミドフィルムは、降伏点が2.3% ~ 2.8%である、請求項3に記載のポリイミドフィルム。

【請求項5】

前記ポリイミドフィルムは、降伏強度が55 MPa ~ 80 MPaである、請求項3または4に記載のポリイミドフィルム。

【請求項6】

前記ポリイミドフィルムは、ヘイズ(haze)が7.5%以下である、請求項3~5のいずれか1項に記載のポリイミドフィルム。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

ポリイミドフィルムの製造方法およびこれにより製造されたポリイミドフィルムに関する。より詳しくは、低い弾性率で高い降伏点および降伏強度を有し、高い透過率および低いヘイズを有するポリイミドフィルムの製造方法およびこれにより製造されたポリイミドフィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

カーブド、ベンダブル、フォルダブル、ローラブルなどのようなフレキシブルディスプレイは、最近、学界と産業界の両方から関心を受けている次世代ディスプレイである。フレキシブルディスプレイを構成する多様な種類の素材の中で機能性フィルム/コーティング材料は、フレキシブルディスプレイを構成する重要な高分子基板材料であって、フレキシブルディスプレイの実現の成功および開発のために欠かせない核心素材といえ、このような素材としてポリイミドが注目されている。

30

【0003】

ポリイミドは、主鎖にヘテロイミド環を有することを特徴とするポリマーであって、優れた耐熱性以外にも、機械的物性、難燃性、耐薬品性、低誘電率などに優れ、コーティング材料、成形材料、複合材料などの幅広い用途に適用されている。

【0004】

40

フレキシブルディスプレイ用高分子基板に要求される最も重要な物理的特性は、まさに柔軟性といえる。特に、このような高分子基板は、フレキシブルディスプレイが繰り返し変形を起こすカービング、ベンディング、フォールディング、ローリング、そしてストレッチング過程の中でも損傷が起こらないだけでなく、多様な初期物性も失ってはならない。

【0005】

一方、このようなフレキシブルディスプレイ用高分子基板は、多様な目的のために透明であることが要求されたりするが、このため、たびたび高い光透過率、低いヘイズ(haze)などの光学的特性が要求されたりする。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0006】

本発明の目的は、低い弾性率で高い降伏点および降伏強度を有するポリイミドフィルムの製造方法を提供することである。

【0007】

本発明の他の目的は、透過率が高く、ヘイズが低いポリイミドフィルムの製造方法を提供することである。

【0008】

本発明のさらに他の目的は、上述したポリイミドフィルムの製造方法で製造されたポリイミドフィルムを提供することである。

【課題を解決するための手段】

10

【0009】

1. 一側面によれば、二無水物単量体およびジアミン単量体を反応させてポリアミック酸を製造するステップと、前記ポリアミック酸、イミド化触媒、脱水剤、フィラー、および溶媒を含むポリイミド前駆体溶液を製造するステップと、前記ポリアミック酸をイミド化してポリイミドフィルムを製造するステップと、を含むポリイミドフィルムの製造方法であって、前記イミド化触媒は、前記ポリアミック酸中のアミック酸基1モルに対して約0.8モル～約2.5モルのモル比率で含まれ、前記脱水剤は、前記ポリアミック酸中のアミック酸基1モルに対して約2.0モル～約4.0モルのモル比率で含まれ、前記フィラーの平均粒径(D_{50})は、約1.6 μm 以下であり、前記ポリイミドフィルムのモジュラスは、約2.5GPa～約4.0GPaであるポリイミドフィルムの製造方法が提供される。

20

【0010】

2. 前記第1実施形態において、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)が、二無水物単量体の総モル量を基準として約10モル%～約90モル%含まれる。

【0011】

3. 前記第1または第2実施形態において、ピロメリット酸二無水物(PMDA)が、二無水物単量体の総モル量を基準として約10モル%～約90モル%さらに含まれる。

【0012】

4. 前記第1～第3実施形態のいずれか1つにおいて、前記ジアミン単量体は、m-トリジン(m-TD)、4,4'-オキシジアニリン(ODA)、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(TPE-R)、2,2-ビス(4-[4-アミノフェノキシ]-フェニル)プロパン(BAPP)、またはこれらの組み合わせを含むことができる。

30

【0013】

5. 他の側面によれば、前記第1～第4実施形態のいずれか1つに記載の製造方法で製造されたポリイミドフィルムが提供される。

【0014】

6. 前記第5実施形態において、前記ポリイミドフィルムは、降伏点が約2.3%～約2.8%であってもよい。

【0015】

7. 前記第5または第6実施形態において、前記ポリイミドフィルムは、降伏強度が約55MPa～約80MPaであってもよい。

40

【0016】

8. 前記第5～第7実施形態のいずれか1つにおいて、前記ポリイミドフィルムは、可視光線領域における透過度が約43%以上であってもよい。

【0017】

9. 前記第5～第8実施形態のいずれか1つにおいて、前記ポリイミドフィルムは、ヘイズ(haze)が約7.5%以下であってもよい。

【発明の効果】

【0018】

本発明は、低い弾性率で高い降伏点および降伏強度を有し、高い透過率および低いヘイ

50

ズを有するポリイミドフィルムの製造方法およびこれから製造されたポリイミドフィルムを提供する効果がある。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明を説明するにあたり、かかる公知の技術に関する具体的な説明が本発明の要旨を不必要にあいまいにしうると判断された場合、その詳細な説明は省略する。

【0020】

本明細書上で言及した「含む」、「有する」、「なる」などが使われる場合、「～のみ」が使われない以上、他の部分が追加できる。構成要素を単数で表現した場合に、特に明示的な記載事項がない限り、複数を含む場合を含む。

【0021】

また、構成要素を解釈するにあたり、別の明示的記載がなくても誤差範囲を含むと解釈する。

【0022】

本明細書において、数値範囲を示す「a～b」における「～」は、aであり、bであると定義する。

【0023】

本発明の発明者は、ポリアミック酸からポリイミドフィルムを製造するあたり、イミド化触媒および脱水剤の含有量およびフィラーの平均粒径(D₅₀)を制御してポリイミドフィルムを製造した時、約2.0GPa～約4.0GPaの低いモジュラスでも高い降伏点および降伏強度を有し、繰り返し変形を加えても損傷程度が低くかつ、高い透過率および低いヘイズを有するポリイミドフィルムの製造が可能であることを見出して、本発明を完成するに至った。以下、本発明をより詳しく説明する。

【0024】

ポリイミドフィルムの製造方法

一側面によれば、ポリイミドフィルムの製造方法が提供される。前記ポリイミドフィルムの製造方法は、二無水物単量体およびジアミン単量体を反応させてポリアミック酸を製造するステップと、前記ポリアミック酸、イミド化触媒、脱水剤、フィラー、および溶媒を含むポリイミド前駆体溶液を製造するステップと、前記ポリアミック酸をイミド化してポリイミドフィルムを製造するステップと、を含み、前記イミド化触媒は、前記ポリアミック酸中のアミック酸基1モルに対して約0.8モル～約2.5モルのモル比率で含まれ、前記脱水剤は、前記ポリアミック酸中のアミック酸基1モルに対して約2.0モル～約4.0モルのモル比率で含まれ、前記フィラーの平均粒径(D₅₀)は、約1.6μm以下であり、前記ポリイミドフィルムのモジュラスは、約2.5GPa～約4.0GPaであってもよい。以下、各ステップをより詳しく説明する。

【0025】

まず、二無水物単量体およびジアミン単量体を反応させてポリアミック酸を製造することができる。より詳しくは、二無水物単量体およびジアミン単量体を溶媒中で重合してポリアミック酸溶液を製造することができる。この時、すべての単量体は一度に添加されるか、または各単量体が順次に添加されてもよいし、この場合、単量体間の部分的重合が起こってもよい。

【0026】

二無水物単量体の種類は特に限定されず、本発明の効果に悪影響を及ぼさない範囲内で多様に選択可能である。例えば、二無水物単量体は、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)、ピロメリット酸二無水物(PMDA)などを含むことができ、これらは単独でまたは組み合わせて使用可能である。

【0027】

一実施形態によれば、二無水物単量体は、二無水物単量体の総モル量を基準として約10モル%～約90モル%(例えば、10モル%、15モル%、20モル%、25モル%、30モル%、35モル%、40モル%、45モル%、50モル%、55モル%、60モル%

10

20

30

40

50

％、65モル％、70モル％、75モル％、80モル％、85モル％、または90モル％)のピフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)を含むことができる。この場合、低い弾性率で高い降伏点および降伏強度を有し、高い透過率および低いヘイズを有するポリイミドフィルムの製造が可能である。例えば、二無水物単量体は、二無水物単量体の総モル量を基準として約15モル％～約85モル％、他の例として約20モル％～約80モル％、さらに他の例として約30モル％～約70モル％含まれるが、これに限定されるものではない。

【0028】

一実施形態によれば、二無水物単量体は、ピフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)とピロメリット酸二無水物(PMDA)とを含むことができる。この場合、低い弾性率で高い降伏点および降伏強度を有し、高い透過率および低いヘイズを有するポリイミドフィルムの製造が可能である。ピフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)とピロメリット酸二無水物(PMDA)は、例として約10:90～約90:10(例えば、10:90、15:85、20:80、25:75、30:70、35:65、40:60、45:55、50:50、55:45、60:40、65:35、70:30、75:25、80:20、85:15、または90:10)、他の例として約20:80～約80:20、さらに他の例として約30:70～約70:30のモル比で含まれるが、これに限定されるものではない。一実施形態によれば、二無水物単量体は、二無水物単量体の総モル量を基準として、ピフェニルテトラカルボン酸二無水物とピロメリット酸二無水物を約10モル％超過～約100モル％(例えば、11モル％、15モル％、20モル％、25モル％、30モル％、35モル％、40モル％、45モル％、50モル％、55モル％、60モル％、65モル％、70モル％、75モル％、80モル％、85モル％、90モル％、95モル％、または100モル％)の合計モル数で含むことができるが、これに限定されるものではない。

【0029】

ジアミン単量体の種類は特に限定されず、本発明の効果に悪影響を及ぼさない範囲内で多様に選択可能である。例えば、ジアミン単量体は、m-トリジン(m-TD)、4,4'-オキシジアニリン(ODA)、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(TPER)、2,2-ビス(4-[4-アミノフェノキシ]-フェニル)プロパン(BAPP)などを含むことができ、これらは単独でまたは2種以上組み合わせて使用可能である。一実施形態によれば、ジアミン単量体は、m-トリジン(m-TD)または4,4'-オキシジアニリン(ODA)を含むことができる。他の実施形態によれば、ジアミン単量体は、m-トリジン(m-TD)および4,4'-オキシジアニリン(ODA)を約1:99～約99:1(例えば、1:99、5:95、10:90、15:85、20:80、25:75、30:70、35:65、40:60、45:55、50:50、55:45、60:40、65:35、70:30、75:25、80:20、85:15、90:10、95:5または99:1)、例として約1:99～約50:50、他の例として約1:99～約30:70、さらに他の例として約5:95～約20:80のモル比で含むことができるが、これに限定されるものではない。

【0030】

有機溶媒としては、ポリアミック酸が溶解できる溶媒であれば特に限定されず、例えば、非プロトン性極性有機溶媒(aprotic polar organic solvent)であってもよい。非プロトン性極性有機溶媒の非制限的な例として、N,N'-ジメチルホルムアミド(DMF)、N,N'-ジメチルアセトアミド(DMAC)などのアミド系溶媒、p-クロロフェノール、o-クロロフェノールなどのフェノール系溶媒、N-メチルピロリドン(NMP)、ガンマ-ブチロラクトン(GBL)、ジグリム(Diglyme)などが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上組み合わされて使用可能である。場合によっては、トルエン、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、水などの補助的溶媒を用いて、ポリアミック酸の溶解度を調節してもよい。一実施形態において、有機溶媒は、アミド系溶媒であってもよく、例えば、N,

N - ジメチルホルムアミドまたはN , N - ジメチルアセトアミドであってもよいが、これに限定されるものではない。

【0031】

一実施形態によれば、ポリアミック酸は、ポリアミック酸溶液の総重量を基準として約5重量%～約35重量%（例えば、5重量%、10重量%、15重量%、20重量%、25重量%、30重量%、または35重量%）含まれる。前記範囲において、ポリアミック酸溶液は、フィルムを形成するのに適当な分子量と溶液粘度を有することができる。ポリアミック酸溶液の総重量を基準として、ポリアミック酸は、例として約10重量%～約30重量%、他の例として約15重量%～約25重量%含まれるが、これに限定されるものではない。

10

【0032】

その後、ポリアミック酸、イミド化触媒、脱水剤、フィラー、および溶媒を含むポリイミド前駆体溶液を製造することができる。より詳しくは、ポリアミック酸溶液にイミド化触媒、脱水剤、フィラー、および選択的に追加溶媒を添加してポリイミド前駆体溶液を製造することができる。追加溶媒については、ポリアミック酸溶液の製造時に使用される溶媒に関する説明を参照して理解できる。

【0033】

イミド化触媒は、ポリアミック酸に対する閉環反応を促進する効果を有する成分を意味することができる。その例としては、3級アミン系化合物、より具体的には、脂肪族3級アミン、芳香族3級アミン、複素環式3級アミンなどが挙げられる。中でも、触媒としての反応性の観点から複素環式3級アミンが使用可能であり、その例としては、キノリン、イソキノリン、ピコリン、ピリジンなどが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上混合して使用可能である。

20

【0034】

イミド化触媒は、ポリアミック酸中のアミック酸基1モルに対して約0.8モル～約2.5モルのモル比率（例えば、0.8モル、0.9モル、1.0モル、1.1モル、1.2モル、1.3モル、1.4モル、1.5モル、1.6モル、1.7モル、1.8モル、1.9モル、2.0モル、2.1モル、2.2モル、2.3モル、2.4モル、または2.5モルのモル比率）で含まれる。イミド化触媒の含有量が前記範囲を下回る場合、フィルム化が困難であり、イミド化触媒の含有量が前記範囲を上回る場合、モジュラスが過度に大きくなり（例えば、約4.0 GPaを超え）、透過率が低くなる問題がある。したがって、前記範囲において、低い弾性率で高い降伏点および降伏強度を有し、高い透過率および低いヘイズを有するポリイミドフィルムの製造が可能である。例えば、イミド化触媒は、ポリアミック酸中のアミック酸基1モルに対して約0.8モル～約2.4モルのモル比率で含まれるが、これに限定されるものではない。

30

【0035】

脱水剤とは、ポリアミック酸に対する脱水作用により閉環反応を促進するものを意味することができる。例えば、脂肪族酸無水物、芳香族酸無水物、N , N' - ジアルキルカルボジイミド、低級脂肪族ハロゲン化物、ハロゲン化低級脂肪酸無水物、アリールホスホン酸ジハロゲン化物、チオニルハロゲン化物などが挙げられ、これらは単独でまたは2種以上混合して使用可能である。中でも、入手の容易性および費用の観点から酢酸無水物、プロピオン酸無水物、乳酸無水物などの脂肪族酸無水物を単独でまたは2種以上混合して使用可能である。

40

【0036】

脱水剤は、ポリアミック酸中のアミック酸基1モルに対して約2.0モル～約4.0モルのモル比率（例えば、2.0モル、2.1モル、2.2モル、2.3モル、2.4モル、2.5モル、2.6モル、2.7モル、2.8モル、2.9モル、3.0モル、3.1モル、3.2モル、3.3モル、3.4モル、3.5モル、3.6モル、3.7モル、3.8モル、3.9モル、または4.0モルのモル比率）で含まれる。前記範囲において、低い弾性率で高い降伏点および降伏強度を有し、高い透過率および低いヘイズを有するポ

50

リイミドフィルムの製造が可能である。例えば、脱水剤は、ポリアミック酸中のアミック酸基 1 モルに対して約 2.5 モル～約 3.3 モルのモル比率で含まれるが、これに限定されるものではない。

【0037】

一実施形態によれば、イミド化触媒と脱水剤のモル比（イミド化触媒：脱水剤）は、約 1：1～約 1：10（例えば、1：1、1：1.1、1：1.2、1：1.3、1：1.4、1：1.5、1：1.6、1：1.7、1：1.8、1：1.9、1：2、1：3、1：4、1：5、1：6、1：7、1：8、1：9、または 1：10）であってもよい。前記範囲において、低い弾性率で高い降伏点および降伏強度を有し、高い透過率および低いヘイズを有するポリイミドフィルムの製造が可能である。例えば、イミド化触媒と脱水剤のモル比は、約 1：1.2～約 1：6、他の例として約 1：1.3～約 1：5、さらに他の例として約 1：1.3～約 1：4 であってもよいが、これに限定されるものではない。

10

【0038】

フィラーは、ポリイミドフィルムに粗さを付与することができ、その例としては、無機系フィラー、より具体的には、第 2 リン酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、球状シリカなどが挙げられ、これらは単独でまたは 2 種以上組み合わせて使用可能である。

【0039】

フィラーは、約 1.6 μm 以下、具体的には、0 μm 超過～約 1.6 μm の平均粒径（ D_{50} ）を有することができる。前記範囲において、低い弾性率で高い降伏点および降伏強度を有し、高い透過率および低いヘイズを有するポリイミドフィルムの製造が可能である。例えば、フィラーの平均粒径（ D_{50} ）は、0.1 μm 、0.2 μm 、0.3 μm 、0.4 μm 、0.5 μm 、0.6 μm 、0.7 μm 、0.8 μm 、0.9 μm 、1 μm 、1.1 μm 、1.2 μm 、1.3 μm 、1.4 μm 、1.5 μm 、または 1.6 μm 、他の例として約 0.5 μm ～約 1.6 μm であってもよいが、これに限定されるものではない。

20

【0040】

フィラーの含有量は特に限定されないが、ポリイミドフィルムの総重量を基準として、約 0.05 重量%～約 0.5 重量%（例えば、0.05 重量%、0.1 重量%、0.15 重量%、0.2 重量%、0.25 重量%、0.3 重量%、0.35 重量%、0.4 重量%、0.45 重量%、または 0.5 重量%）含まれ、前記範囲において、低い弾性率で高い降伏点および降伏強度を有し、高い透過率および低いヘイズを有するポリイミドフィルムの製造が可能である。例えば、フィラーの含有量は、約 0.1 重量%～約 0.3 重量% であってもよいが、これに限定されるものではない。

30

【0041】

一実施形態において、ポリイミド前駆体溶液は、本発明の効果に悪影響を及ぼさない範囲内で多様な添加剤を含むことができる。このような添加剤の例としては、酸化防止剤、光安定剤、帯電防止剤、熱安定剤、難燃剤などが挙げられ、これらは単独でまたは 2 種以上組み合わせて使用可能である。

【0042】

その後、ポリアミック酸をイミド化してポリイミドフィルムを製造することができる。例えば、ポリイミド前駆体溶液を支持体上にキャストし、乾燥してゲルフィルムを製造し、前記ゲルフィルムを熱処理してイミド化することにより、ポリイミドフィルムを製造することができる。

40

【0043】

一実施形態によれば、ゲルフィルムを形成するためのステップでは、支持体（例えば、ガラス板、アルミニウム箔、エンドレス（endless）ステンレスベルト、ステンレスドラムなど）にキャストされたポリイミド前駆体溶液を約 40～約 300、例として約 80～約 200、他の例として約 100～約 180、さらに他の例として約 100～約 130 の温度範囲で乾燥してゲルフィルムを得ることができる。これによって、部分的に硬化および/または乾燥が起こることにより、ゲルフィルムが形成

50

される。ゲルフィルムは、ポリアミック酸からポリイミドへの硬化の中間ステップにあり、自己支持性を有することができる。

【0044】

場合によっては、最終的に得られるポリイミドフィルムの厚さおよび大きさを調節し、配向性を向上させるために、ゲルフィルムを延伸させるステップを含むことができ、延伸は、機械搬送方向(MD)および機械搬送方向に対する横方向(TD)の少なくとも1つの方向に行われる。

【0045】

前記ゲルフィルムの揮発分含有量は、これに限定されるものではないが、約5重量%～約500重量%、例として約5重量%～約200重量%、他の例として約5～約150重量%であってもよいし、前記範囲において、後にポリイミドフィルムを得るために熱処理する過程中、フィルム破断、色汚れ、特性変動などの欠点が発生することを回避する効果がある。ここで、ゲルフィルムの揮発分含有量は下記式2を用いて算出することができ、式1中、Aはゲルフィルムの重量、Bはゲルフィルムを450で20分間加熱した後の重量を意味する。

【0046】

<式1>

$$(A - B) * 100 / B$$

【0047】

一実施形態によれば、ゲルフィルムを熱処理するステップでは、ゲルフィルムを約50～約700、例として約150～約600、他の例として約200～約600の範囲の可変的な温度で熱処理してゲルフィルムに残存する溶媒などを除去し、残っている大部分のアミック酸基をイミド化してポリイミドフィルムを得ることができる。

【0048】

場合によっては、前記のように得られたポリイミドフィルムを約400～約650の温度で約5秒～約400秒間加熱仕上げしてポリイミドフィルムをさらに硬化させてもよいし、得られたポリイミドフィルムに残留しうる内部応力を緩和させるために、所定の張力下でこれを行ってもよい。

【0049】

ポリイミドフィルム

他の側面によれば、上述した製造方法で製造されたポリイミドフィルムが提供される。上述した製造方法で製造されたポリイミドフィルムは、低い弾性率で高い降伏点を有し、透過率も高い。

【0050】

ポリイミドフィルムは、約2.5～約4.0GPa(例えば、2.5GPa、2.6GPa、2.7GPa、2.8GPa、2.9GPa、3GPa、3.1GPa、3.2GPa、3.3GPa、3.4GPa、3.5GPa、3.6GPa、3.7GPa、3.8GPa、3.9GPa、または4GPa)のモジュラスを有することができる。一実施形態によれば、ポリイミドフィルムのモジュラスは、約2.7GPa～約3.7GPaであってもよいが、これに限定されるものではない。

【0051】

一実施形態によれば、ポリイミドフィルムは、約2.3%～約2.8%(例えば、2.3%、2.4%、2.5%、2.6%、2.7%、または2.8%)の降伏点を有することができる。例えば、ポリイミドフィルムの降伏点は、約2.4%～約2.7%であってもよいが、これに限定されるものではない。

【0052】

一実施形態によれば、ポリイミドフィルムは、約55MPa～約80MPa(例えば、55MPa、56MPa、57MPa、58MPa、59MPa、60MPa、61MPa、62MPa、63MPa、64MPa、65MPa、66MPa、67MPa、68MPa、69MPa、70MPa、71MPa、72MPa、73MPa、74MPa、

10

20

30

40

50

75 MPa、76 MPa、77 MPa、78 MPa、79 MPa、または80 MPa)の降伏強度を有することができる。例えば、ポリイミドフィルムの降伏強度は、約55 MPa～約75 MPa、他の例として約60 MPa～約80 MPa、さらに他の例として約60 MPa～約75 MPaであってもよいが、これに限定されるものではない。

【0053】

一実施形態によれば、ポリイミドフィルムは、可視光線領域、例えば、約380 nm～約780 nmの波長で約43%以上(例えば、約43%～約100%)の透過度を有することができる。例えば、ポリイミドフィルムの透過度は、約43%～約90%、他の例として約45%～約80%であってもよいが、これに限定されるものではない。

【0054】

一実施形態によれば、ポリイミドフィルムは、約5 μm～約100 μmの厚さを有することができる。ポリイミドフィルムの厚さは、例として約10 μm～約80 μm、他の例として約20 μm～約70 μm、さらに他の例として約25 μm～約60 μmであってもよいが、これに限定されるものではない。

【0055】

以下、本発明の好ましい実施例を通じて本発明の構成および作用をより詳しく説明する。ただし、これは本発明の好ましい例として提示されたものであり、いかなる意味でもこれによって本発明が制限されると解釈されない。

【0056】

実施例 1

ジメチルホルムアミド(DMF)326 g中に、二無水物単量体として3,3',4,4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)17 gとピロメリット酸二無水物23 g、およびジアミン単量体としてm-トリジン(m-TD)4 gと4,4'-オキシジアニリン(ODA)30 gを混合した後、重合して、固形分含有量が18.5重量%のポリアミック酸溶液を製造した。

【0057】

このように製造されたポリアミック酸溶液に、アミック酸基1モルあたり、イミド化触媒として1.0モル比のイソキノリン、脱水剤として2.5モル比の酢酸無水物を添加し、ポリイミドフィルムの総重量対比0.2重量%となるように、フィラーとして第2リン酸カルシウム(D₅₀ = 1.5 μm)を添加し、DMF 57 gを添加してポリイミド前駆体溶液を製造した。

【0058】

前記ポリイミド前駆体溶液を、ドクターブレードを用いてSUS板(100 SA、Sandvik社)上にキャストし、110 °Cで10分間乾燥させてゲルフィルムを製造した。前記ゲルフィルムをSUS板と分離した後、400 °Cで10分間熱処理して、50 μmの厚さを有するポリイミドフィルムを製造した。

【0059】

実施例 2～6 および比較例 1～6

イミド化触媒、脱水剤の含有量、およびフィラーの平均粒径を表1に記載の通りに変更したことを除けば、実施例1と同様の方法を用いてポリイミドフィルムを製造した。

【0060】

ただし、比較例4、5の場合、ポリイミドフィルムの製膜が不可能であった。

【0061】

物性評価方法

(1) モジュラス(単位: GPa)、降伏点(単位: %)、降伏強度(単位: MPa): 製造したポリイミドフィルムを15 mm × 50 mmに切断して試験片を製造し、ASTM D882基準に基づき、引張速度を200 mm/minとして、引張試験機(Instron 5564、Instron社)を用いて室温(room temp.)でモジュラス、降伏点および降伏強度を測定し、その結果を下記表1に示した。

【0062】

10

20

30

40

50

(2) 透過度(単位: %)、ヘイズ(単位: %) : ASTM D1003 基準に基づき、ヘイズメーター(HM-150、MURAKAMI社)を用いて室温で透過度およびヘイズ値を測定し、その結果を下記表1に示した。

【0063】

【表1】

	イミド化触媒 の含有量 (モル比率)	脱水剤 (モル比率)	フィラーの 平均粒径 (D_{50}) (μm)	モジュラス (GPa)	降伏点 (%)	降伏強度 (Mpa)	透過度 (%)	ヘイズ (%)
実施例1	0.8	2.5	1.5	2.70	2.53	67.26	62	6.8
実施例2	1.0	2.5	1.5	2.80	2.52	69.09	58	6.9
実施例3	1.2	3.0	1.5	2.90	2.54	70.01	54	7.0
実施例4	1.5	3.3	1.5	3.05	2.57	70.80	52	7.0
実施例5	2.0	3.3	1.5	3.40	2.54	71.8	48	7.1
実施例6	2.4	3.3	1.5	3.70	2.53	72.4	45	7.2
比較例1	1.2	3.3	1.8	2.92	2.56	70.12	52	9.2
比較例2	1.2	3.3	2.0	2.93	2.55	69.80	50	11.0
比較例3	3.0	3.3	1.5	4.10	2.52	72.5	40	7.8
比較例4	0.5	3.3	1.5			-		
比較例5	0.8	1.9	1.5			-		
比較例6	0.8	4.5	1.5	2.71	2.53	66.90	35	7.0

10

20

【0064】

前記表1を通して確認できるように、イミド化触媒の含有量、脱水剤の含有量、およびフィラーの平均粒径が本発明の範囲に属する実施例1~6の場合、ポリイミドフィルムのモジュラスが低くかつ、降伏点が高く、高い透過度および低いヘイズを有することが分かる。

【0065】

これに対し、フィラーの平均粒径が本発明の範囲を逸脱する比較例1および2の場合、ポリイミドフィルムのヘイズが9.2%以上と高かった。イミド化触媒の含有量が本発明の範囲を超える比較例3の場合、ポリイミドフィルムのモジュラスが4.1GPaと高く、透過度が40%以下と低く、イミド化触媒の含有量が本発明の範囲に及ばない比較例4の場合、フィルムの製膜が不可能であった。脱水剤の含有量が本発明の範囲に及ばない比較例5の場合、フィルムの製膜が不可能であり、脱水剤の含有量が本発明の範囲を逸脱する比較例6の場合、透過度が低かった。

30

【0066】

本発明の単純な変形乃至変更はこの分野における通常の知識を有する者によって容易に実施可能であり、このような変形や変更はすべて本発明の領域に含まれる。

40

50

フロントページの続き

大韓民国, チュンチョンブク - ド 27818, ジンチョン - グン, イウォル - ミョン, ゴド
ウン 1 - ギル, 27

(72)発明者 ウォン, ドン ヨン

大韓民国, チュンチョンブク - ド 27818, ジンチョン - グン, イウォル - ミョン, ゴド
ウン 1 - ギル, 27

審査官 牟田 博一

(56)参考文献 特開2009 - 21350 (JP, A)

特開2010 - 163595 (JP, A)

国際公開第2016 / 060213 (WO, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C08G73 /

C08L79 /