



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0094551
 (43) 공개일자 2016년08월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 73/10 (2006.01) *C08L 79/08* (2006.01)
 (52) CPC특허분류
C08G 73/10 (2013.01)
C08K 5/3445 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2015-0015372
 (22) 출원일자 2015년01월30일
 심사청구일자 없음

(71) 출원인
에스케이이노베이션 주식회사
 서울특별시 종로구 종로 26 (서린동)
 (72) 발명자
박상윤
 경기도 수원시 팔달구 화산로 24 112동 205호 (화서동, 꽃피버들마을아파트)
전승민
 대전광역시 유성구 엑스포로 501 101동 1506호 (전민동, 청구나래아파트)
 (74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 발명의 명칭 **폴리아믹산 조성물 및 폴리이미드 기재**

(57) 요약

본 발명은 폴리아믹산 조성물의 이미드화막 형성 반응에 의하여 제조되며, 1% 내열분해온도 및 2% 내열분해온도가 모두 550℃ 이상이며, 동시에 전팽창계수가 10ppm/℃ 이하인 폴리이미드 기재; 및 상기 폴리이미드 기재의 제조에 바람직하게 사용될 수 있는 폴리아믹산 조성물에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08L 79/08 (2013.01)

C08L 2201/08 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

폴리아믹산 조성물의 이미드화막 형성 반응에 의하여 제조되며,
1% 내열분해온도 및 2% 내열분해온도가 모두 550℃ 이상이고,
동시에 전팽창계수가 10ppm/℃ 이하인 폴리이미드 기재.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 폴리이미드 기재는 1% 내열분해온도와 2% 내열분해온도의 차이가 10℃ 이상인 폴리이미드 기재.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 폴리이미드 기재는 저온팽창계수와 고온팽창계수의 산술평균이 전팽창계수 $\pm 10\text{ppm}/\text{℃}$ 범위내인 폴리이미드 기재.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 폴리이미드 기재는 450℃(2시간, 단열처리) 조건에서 측정된 내열무게감량율이 1% 미만인 폴리이미드 기재.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 폴리이미드 기재는 500℃(15분, 단열처리) 조건에서 측정된 내열무게감량율이 1% 미만인 폴리이미드 기재.

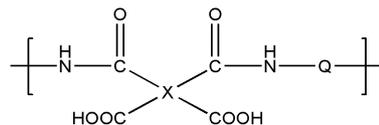
청구항 6

제 1 항에 있어서,
상기 폴리이미드 기재는 유리전이온도가 380℃ 이상인 폴리이미드 기재.

청구항 7

제 1 항에 있어서,
상기 폴리아믹산 조성물은 하기 [화학식 1]로 표시되는 반복단위를 포함하는 폴리아믹산; 이미다졸계 첨가제; 및 말단-캡핑용 첨가제;를 포함하는 것인 폴리이미드 기재:

[화학식 1]



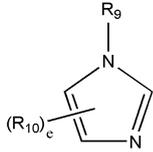
상기 [화학식 1]에서,
X는 방향족 산 이무수물로부터 유도된 4가 유기기이고;
Q는 방향족 디아민으로부터 유도된 2가 유기기임.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 이미다졸계 첨가제는 하기 [화학식 3]로 표시되는 화합물인 것인 폴리이미드 기재:

[화학식 3]



상기 [화학식 3]에서,

R₉는 수소이거나, C₁ ~ C₁₀ 지방족 사슬, C₁ ~ C₁₀ 지방족 고리, C₆ ~ C₂₀ 방향족 고리, 또는 이들의 조합이고;

R₁₀은 C₁ ~ C₁₀ 지방족 사슬, C₁ ~ C₁₀ 지방족 고리, C₆ ~ C₂₀ 방향족 고리, 또는 이들의 조합이며;

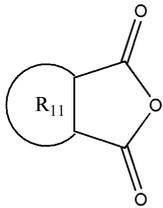
e는 0~3의 정수임.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 말단-캡핑용 첨가제는 하기 [화학식 4]로 표시되는 화합물인 것인 폴리이미드 기재:

[화학식 4]



상기 [화학식 4] 에서,

R₁₁은 치환 또는 비치환된 폐환형 고리로서, C₁ ~ C₁₀ 지방족 고리, C₆ ~ C₂₀ 방향족 고리, 또는 이들의 조합이거나; 또는 치환 또는 비치환된 C₂ ~ C₃ 지방족 사슬임.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항의 폴리이미드 기재를 포함하는 디스플레이용 광학 부재.

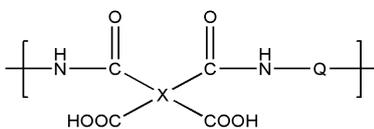
청구항 11

하기 [화학식 1]로 표시되는 반복단위를 포함하는 폴리아미산;

이미다졸계 첨가제; 및

말단-캡핑용 첨가제;를 포함하는 폴리아미산 조성물:

[화학식 1]



상기 [화학식 1]에서,

X는 방향족 산 이무수물로부터 유도된 4가 유기기이고;

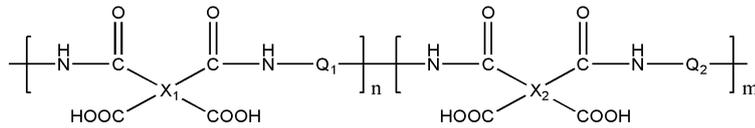
Q는 방향족 디아민으로부터 유도된 2가 유기기임.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 폴리아미산은 하기 [화학식 2]로 표시되는 반복단위를 포함하는 것인 폴리아미산 조성물:

[화학식 2]



상기 [화학식 2]에서,

X₁은 하나의 방향족 고리를 가지는 4가 유기기이고;

X₂는 둘 이상의 방향족 고리가 직접 또는 가교 구조를 통해 연결된 4가 유기기이고;

Q₁은 방향족 디아민으로부터 유도된 2가 유기기이고;

Q₂는 Q₁과 동일 또는 상이한 방향족 디아민으로부터 유도된 2가 유기기이며;

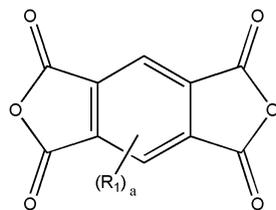
n 및 m은 각 반복단위의 몰비를 나타내는 것으로, n+m=1이고, 0.6<n<0.9 이고, 0.1<m<0.4 임.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 X₁은 하기 [화학식 2-1]로 표시되는 방향족 산 이무수물로부터 유도된 4가 유기기인 폴리아미산 조성물:

[화학식 2-1]



상기 [화학식 2-1]에서,

R₁은 할로젠, C₁ ~ C₁₀ 지방족 사슬, C₁ ~ C₁₀ 지방족 고리, C₆ ~ C₂₀ 방향족 고리, 또는 이들의 조합이고;

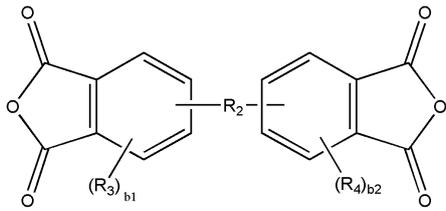
a는 0~2의 정수임.

청구항 14

제 12 항에 있어서,

상기 X₂는 하기 [화학식 2-2]로 표시되는 방향족 산 이무수물로부터 유도된 4가 유기기인 폴리아미산 조성물:

[화학식 2-2]



상기 [화학식 2-2]에서,

R_2 는 단일 결합, $-O-$, $-SO_2-$, $-S-$, $-SO-$, $-C(=O)-$, $-C(=O)O-$, $-C(=O)NH-$, $-O[CH_2CH_2O]_p-$ (이때, p 는 1~20의 정수), 또는 이들의 조합이고;

R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 할로겐, $C_1 \sim C_{10}$ 지방족 사슬, $C_1 \sim C_{10}$ 지방족 고리, $C_6 \sim C_{20}$ 방향족 고리, 또는 이들의 조합이며;

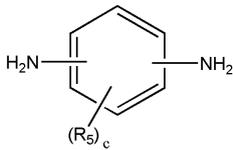
b_1 및 b_2 는 각각 독립적으로 0~3의 정수임.

청구항 15

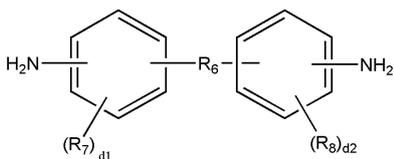
제 12 항에 있어서,

상기 Q_1 및 Q_2 는 각각 독립적으로 하기 [화학식 2-3] 또는 [화학식 2-4]로 표시되는 방향족 디아민으로부터 유도된 2가 유기기인 폴리아믹산 조성물:

[화학식 2-3]



[화학식 2-4]



상기 [화학식 2-3] 및 [화학식 2-4]에서,

R_5 는 할로겐, $C_1 \sim C_{10}$ 지방족 사슬, $C_1 \sim C_{10}$ 지방족 고리, $C_6 \sim C_{20}$ 방향족 고리, 또는 이들의 조합이고;

R_6 은 단일 결합, $-O-$, $-SO_2-$, $-S-$, $-SO-$, $-C(=O)-$, $-C(=O)O-$, $-C(=O)NH-$, $-O[CH_2CH_2O]_p-$ (이때, p 는 1~20의 정수), 또는 이들의 조합이며;

R_7 및 R_8 은 각각 독립적으로 할로겐, $C_1 \sim C_{10}$ 지방족 사슬, $C_1 \sim C_{10}$ 지방족 고리, $C_6 \sim C_{20}$ 방향족 고리, 또는 이들의 조합이고;

c 는 0~2의 정수이며;

d_1 및 d_2 는 각각 독립적으로 0~3의 정수임.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 Q₁ 및 Q₂에 있어서, 상기 [화학식 2-3]로 표시되는 방향족 디아민으로부터 유도된 2가 유기기와 상기 [화학식 2-4]로 표시되는 방향족 디아민으로부터 유도된 2가 유기기의 전체 몰비는 0.9~1.0: 0~0.1인 폴리아믹산 조성물.

청구항 17

제 11 항에 있어서,

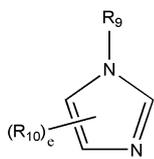
상기 폴리아믹산의 고형분 함량은 5중량% 내지 30중량%인 폴리아믹산 조성물.

청구항 18

제 11 항에 있어서,

상기 이미다졸계 첨가제는 하기 [화학식 3]로 표시되는 화합물인 것인 폴리아믹산 조성물:

[화학식 3]



상기 [화학식 3]에서,

R₉는 수소이거나, C₁ ~ C₁₀ 지방족 사슬, C₁ ~ C₁₀ 지방족 고리, C₆ ~ C₂₀ 방향족 고리, 또는 이들의 조합이고;

R₁₀은 C₁ ~ C₁₀ 지방족 사슬, C₁ ~ C₁₀ 지방족 고리, C₆ ~ C₂₀ 방향족 고리, 또는 이들의 조합이며;

e는 0~3의 정수임.

청구항 19

제 11 항에 있어서,

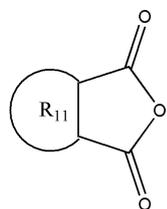
상기 이미다졸계 첨가제의 함량은 전체 디아민의 투입 당량 대비 1% 내지 200%인 폴리아믹산 조성물.

청구항 20

제 11 항에 있어서,

상기 말단-캡핑용 첨가제는 하기 [화학식 4]로 표시되는 화합물인 것인 폴리아믹산 조성물:

[화학식 4]



상기 [화학식 4]에서,

R₁₁은 치환 또는 비치환된 폐환형 고리로서, C₁ ~ C₁₀ 지방족 고리, C₆ ~ C₂₀ 방향족 고리, 또는 이들의 조합이거나; 또는 치환 또는 비치환된 C₂ ~ C₃ 지방족 사슬임.

청구항 21

제 11 항에 있어서,

상기 말단-캡핑용 첨가제의 함량은 전체 디아민의 투입 당량 대비 0.2% 내지 2.0%인 폴리아믹산 조성물.

청구항 22

제 11 항에 있어서,

상기 폴리아믹산 조성물은 이미드화막 형성 후 1% 내열분해온도 및 2% 내열분해온도가 모두 550℃ 이상이고, 동시에 전팽창계수가 10ppm/℃ 이하인 폴리아믹산 조성물.

청구항 23

제 11 항에 있어서,

상기 폴리아믹산 조성물은 이미드화막 형성 후 저온팽창계수와 고온팽창계수의 산술평균이 전팽창계수 ± 10ppm/℃ 범위내인 폴리아믹산 조성물.

청구항 24

제 11 항에 있어서,

상기 폴리아믹산 조성물은 이미드화막 형성 후 450℃(2시간, 단열처리) 조건에서 측정된 내열무게감량율이 1% 미만인 폴리아믹산 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 회로 및 디바이스 등의 디스플레이용 광학 부재에 유용하게 사용될 수 있는 폴리아믹산 조성물 및 폴리이미드 기재에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 폴리이미드는 기계적, 열적, 전기적 특성이 우수하여 회로 및 디바이스 형성용 절연 기재 분야에 널리 적용되고 있으나, 전기 및 전자제품들의 경량화, 유연화, 박형화, 고집적화와 같은 기술적 추세에 따라 폴리이미드 기재가 보유해야 할 요구 특성이 더욱 다양해지고 가혹해지고 있다.

[0003] 상기의 기술적 추세를 구현하기 위해서는 기재 위에 회로 및 디바이스를 형성하는 공정 온도가 높아져야 하므로, 폴리이미드 기재의 내열 온도는 회로 및 디바이스를 형성하는 공정온도 보다 높아져야 하고 회로 및 디바이스를 구성하는 금속 혹은 무기 재료와 비슷한 수준의 열적 수축/팽창 특성을 지녀야 하지만, 이를 동시에 만족하는 폴리이미드 기재용 재료는 부재한 상황이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 높은 내열온도와 낮은 열팽창계수를 모두 만족할 수 있는 폴리이미드 기재 및 상기 폴리이미드 기재의 제조에 바람직하게 사용될 수 있는 폴리아믹산 조성물을 제공하고자 한다.

[0005] 한편, 본 발명의 과제는 상술한 내용에 한정하지 않는다. 본 발명의 과제는 본 명세서의 내용 전반으로부터 이해될 수 있을 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가지는 자라면 본 발명의 부가적인 과제를 이해하는데 아무런 어려움이 없을 것이다.

과제의 해결 수단

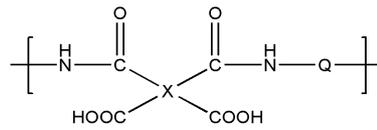
[0006] 일 측면에서, 본 발명은 폴리아믹산 조성물의 이미드화막 형성 반응에 의하여 제조되며, 1% 내열분해온도 및 2% 내열분해온도가 모두 550℃ 이상이고, 동시에 전팽창계수가 10ppm/℃ 이하인 폴리이미드 기재를 제공한다.

[0007] 한편, 본 발명은 상기 폴리이미드 기재를 포함하는 디스플레이용 광학 부재 역시 제공한다.

[0008] 다른 측면에서, 본 발명은 하기 [화학식 1]로 표시되는 반복단위를 포함하는 폴리아믹산; 이미다졸계 첨가제;

및 말단-캡핑용 첨가제;를 포함하는 폴리아미산 조성물을 제공한다.

[0009] [화학식 1]



[0011] 상기 [화학식 1]에서, X는 방향족 산 이무수물로부터 유도된 4가 유기기이고; Q는 방향족 디아민으로부터 유도된 2가 유기기임.

[0012] 덧붙여, 상기한 과제에 해결수단은, 본 발명의 특징을 모두 열거한 것은 아니다. 본 발명의 다양한 특징과 그에 따른 장점과 효과는 아래의 구체적인 실시형태를 참조하여 보다 상세하게 이해될 수 있을 것이다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 따른 폴리아미산 조성물 및 폴리이미드 기재를 이용하는 경우, 내열 온도를 향상시킬 수 있으며, 동시에 회로 및 디바이스를 구성하는 금속 혹은 무기 재료와 비슷한 수준의 열적 수축/팽창 특성을 가질 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 먼저, 본 발명에서 사용되는 용어를 정의한다.

[0015] (1) 본 명세서에 있어서, 지방족 사슬은 직쇄 또는 분지쇄 형태의 지방족 화합물을 의미하는 것으로, 이로써 한정되는 것은 아니나, 예를 들면, 포화 또는 불포화 탄화수소, 알콕시, 알킬 에스테르, 알킬 에테르, 티오알킬 등일 수 있다. 이때, 상기 지방족 사슬은 주쇄 및/또는 측쇄에 적어도 하나 이상의 치환기를 포함할 수 있으며, 이때, 상기 치환기는, 이로써 한정되는 것은 아니나, 예를 들면, 할로젠, 산소, 황, 질소, 히드록시기, 카르복시기, 알킬기, 할로알킬기, 니트로기, 시아노기, 에스테르기, 에테르기, 아미드기, 이미드기, 알콕시기 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0016] (2) 본 명세서에서, 지방족 고리는, 고리 형태의 지방족 화합물을 의미하는 것으로, 단환식 또는 2 이상의 고리가 축합되어 형성되는 다환식 화합물일 수 있으며, 예를 들면, 사이클로알킬과 같은 포화 또는 불포화 탄화수소 고리일 수 있다. 상기 지방족 고리는 적어도 하나 이상의 치환기를 포함할 수 있으며, 이때, 상기 치환기는, 이로써 한정되는 것은 아니나, 예를 들면, 할로젠, 산소, 황, 질소, 히드록시기, 카르복시기, 알킬기, 할로알킬기, 니트로기, 시아노기, 에스테르기, 에테르기, 아미드기, 이미드기, 알콕시기 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0017] (3) 본 명세서에 있어서, 방향족 고리는, 고리 형태의 방향족 화합물을 의미하는 것으로, 단환식 또는 2 이상의 고리가 축합되어 형성되는 다환식 화합물일 수 있으며, 예를 들면, 페닐, 나프탈렌 등과 같은 아릴일 수 있다. 상기 방향족 고리는 적어도 하나 이상의 치환기를 포함할 수 있으며, 이때, 상기 치환기는, 이로써 한정되는 것은 아니나, 예를 들면, 할로젠, 산소, 황, 질소, 히드록시기, 카르복시기, 알킬기, 할로알킬기, 니트로기, 시아노기, 에스테르기, 에테르기, 아미드기, 이미드기, 알콕시기 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0018] (4) 본 명세서에 있어서, 2 이상의 고리가 직접 연결된다는 것은, 비페닐(biphenyl) 비사이클로헥실 등과 같이, 고리와 고리 사이가 결합(bond)에 의해 연결되어 있는 경우를 의미하며, 가교 구조로 연결된다는 것은, 알킬렌, -O-, -SO₂-, -S-, -SO-, -C(=O)-, -C(=O)O-, -C(=O)NH-, -O[CH₂CH₂O]_p- (이때, p는 1~20의 정수) 등과 같은 구조에 의해 연결되어 있는 경우를 의미한다.

[0019] (5) 본 명세서에 있어서, 내열분해온도란 열중량분석기(TGA: Thermo Gravimetric analyzer)에 의하여 질소 분위기에서 열분해 측정시 중량감소비율이 특정 영역에 도달하는 시점의 온도를 의미한다. 이때, 1% 내열분해온도는 열중량분석기에 의하여 열분해 측정시 중량감소비율이 1%에 도달하는 시점의 온도를 의미하고, 2% 내열분해온도는 열중량분석기에 의하여 열분해 측정시 중량감소비율이 2%에 도달하는 시점의 온도를 의미한다.

[0020] (6) 본 명세서에 있어서, 내열무게감량율이란 열중량분석기(TGA: Thermo Gravimetric analyzer)을 이용하여 특정 온도 및 시간 조건에서 열무게감량을 측정시 얻어지는 중량감소비율을 의미한다. 예를 들면, 450℃(2시간, 단열처리) 조건의 내열무게감량율은 열중량분석기를 이용하여 450℃ 온도에서 2시간 동안 질소 분위기에서 단열처리 조건으로 열처리시 측정되는 중량감소비율을 의미하며, 500℃(15분, 단열처리) 조건의 내열무게감량율은

열중량분석기를 이용하여 500℃ 온도에서 15분 동안 질소 분위기에서 단열처리 조건으로 열처리시 측정되는 중량감소비율을 의미한다.

- [0021] (7) 본 명세서에 있어서, 팽창계수란 열기계분석기(TMA: Thermo Mechanical Analyzer)로 측정된 특정 온도 구간에서의 열팽창계수값(Thermal Expansion Coefficient)을 의미한다. 이때, 저온팽창계수는 열기계분석기로 측정된 50℃ 내지 150℃의 온도 범위에서의 열팽창율을 의미하고, 고온팽창계수는 열기계분석기로 측정된 350℃ 내지 450℃의 온도 범위에서의 열팽창율을 의미하며, 전팽창계수는 열기계분석기로 측정된 50℃ 내지 450℃의 온도 범위에서의 열팽창율을 의미한다.
- [0022] (8) 본 명세서에 있어서, 유리전이온도란 고분자 물질이 온도에 의해 분자들이 활성을 가지며 움직이기 시작하는 시점의 온도를 의미하며, 동역학분석장비(DMA: Dynamic Mechanical Analyzer)로 측정할 수 있다.
- [0023] 이하, 본 발명의 바람직한 실시 형태들을 설명한다. 그러나, 본 발명의 실시형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 실시형태는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.
- [0024] 본 발명자들은 폴리이미드 기재의 내열 온도를 향상시키고 회로 및 디바이스를 구성하는 금속 혹은 무기 재료와 비슷한 수준의 열적 수축/팽창 특성을 지니도록 연구를 거듭한 결과, 1% 내열분해온도 및 2% 내열분해온도가 모두 550℃ 이상이고, 동시에 전팽창계수가 10ppm/℃ 이하인 폴리이미드 필름을 사용하는 경우 상기와 같은 목적을 달성할 수 있음을 알아내고 본 발명을 완성하였다.
- [0025] 즉, 본 발명에서 제공하는 폴리이미드 기재는 1% 내열분해온도 및 2% 내열분해온도가 모두 550℃ 이상이고, 동시에 전팽창계수가 10ppm/℃ 이하인 것을 특징으로 한다.
- [0026] 이하, 본 발명의 폴리이미드 기재의 물성에 대하여 구체적으로 설명한다.
- [0027] 본 발명의 폴리이미드 기재는 1% 내열분해온도 및 2% 내열분해온도가 모두 550℃ 이상이며, 예를 들면, 1% 내열분해온도가 550℃ 이상일 수 있고, 2% 내열분해온도가 570℃ 이상일 수 있다. 상술한 바와 같이, 기재 위에 회로 및 디바이스를 형성하는 공정 온도가 높아져야 하므로, 폴리이미드 기재의 내열 온도는 회로 및 디바이스를 형성하는 공정온도 보다 높아져야 하며, 이를 위해서는 1% 내열분해온도 및 2% 내열분해온도가 모두 550℃ 이상으로 높을 것이 요구되나, 종래의 폴리이미드 기재는 대부분 2% 내열분해온도만 이를 만족할 뿐, 1% 내열분해온도는 이보다 낮은 수준이었으며, 이에 위와 같은 기술적 추세를 충분히 충족하지 못하였다. 그러나, 본 발명의 폴리이미드 기재는 1% 내열분해온도 및 2% 내열분해온도를 모두 550℃ 이상으로 구현할 수 있는바, 상기와 같은 기술적 추세를 효과적으로 충족시킬 수 있다.
- [0028] 이때, 본 발명의 폴리이미드 기재는 1% 내열분해온도와 2% 내열분해온도의 차이가 10℃ 이상인 것이 바람직하며, 예를 들면, 15℃ 내지 35℃ 정도 차이가 날 수 있다. 열분해 부산물의 양은 1%를 넘어서면서 온도 증가에 따라 급격히 증가하는 경향이 있으므로 일단 열분해가 시작되면 증착 챔버의 오염이 급격히 나빠질 수 있으며, 따라서 증착공정의 안정성을 확보하기 위해서는 공정 온도를 정밀하게 제어하여야 한다. 그러나, 국부적인 온도차이 등은 제어하기 어렵다는 한계가 있으므로, 폴리이미드 소재 자체에서 2% 열분해온도를 충분히 높게 확보하여 증착공정의 공정안정성을 확보하는 것이 바람직하다. 이때, 1% 내열분해온도 및 2% 내열분해온도가 모두 550℃ 이상이면서 동시에 1% 내열분해온도와 2% 내열분해온도의 차이가 10℃ 이상 차이가 나는 경우는, 그 만큼 2% 내열분해온도가 매우 높은 것을 의미하는바, 위와 같은 공정안정성의 확보에 크게 기여할 수 있다.
- [0029] 또한, 본 발명의 폴리이미드 기재는 450℃(2시간, 단열처리) 조건에서 측정된 내열무게감량율이 1% 미만인 것이 바람직하며, 예를 들면, 0.4% 내지 0.7% 정도일 수 있고, 또한 500℃(15분, 단열처리) 조건에서 측정된 내열무게감량율이 1% 미만인 것이 바람직하며, 예를 들면, 0.6% 이상 1% 미만 정도일 수 있다. 내열무게감량율이 낮은 것은 그 만큼 내열 온도가 높다는 것을 의미하며, 상기한 조건들에서 내열무게감량율이 1% 미만인 경우에는 회로 및 디바이스를 형성하는 공정에 적용시 공장안정성이 매우 우수하다는 장점이 있다.
- [0030] 본 발명의 폴리이미드 기재는 또한 50℃ 내지 450℃의 온도범위에서 열팽창계수값인 전팽창계수가 10ppm/℃ 이하이며, 예를 들면, -5ppm/℃ 내지 10ppm/℃ 정도일 수 있다. 상술한 바와 같이, 폴리이미드 기재는 높은 내열 온도를 가짐과 동시에 회로 및 디바이스를 구성하는 금속 혹은 무기 재료와 비슷한 수준의 열적 수축/팽창 특성을 지녀야 하며, 이를 위해서는 50℃ 내지 450℃의 온도범위에서 열팽창계수값인 전팽창계수가 10ppm/℃ 이하 정도여야 한다. 전팽창계수가 이보다 큰 경우에는 이를 기재로 사용시 작업에 어려움이 있을 수 있고, 표시 장

치 등의 휨 또는 크랙이 발생할 수 있다.

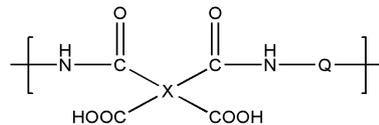
[0031] 이때, 본 발명의 폴리이미드 기재는 50℃ 내지 150℃의 온도범위에서 열팽창계수값인 저온팽창계수와 350℃ 내지 450℃의 온도범위에서 열팽창계수값인 고온팽창계수의 산술평균이 상술한 전팽창계수 $\pm 10\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 범위내인 것이 바람직하며, 예를 들면, $\pm 5\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 범위 정도일 수 있다. 저온팽창계수와 고온팽창계수의 산술평균값이 전팽창계수 $\pm 10\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 를 벗어나는 경우에도 휨 또는 크랙 발생 등의 문제 가능성이 있기 때문이다. 일반적으로 고분자 필름 류의 CTE Curve는 곡선의 형태를 띄며 초기에는 낮은 CTE를 보이다가 고온영역에서 높은 CTE를 보이는 경향이 있다. 이때, 전팽창계수는 $10\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 이하인데, 저온팽창계수가 2~3 $\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 정도이고 고온팽창계수가 20~30 $\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 정도인 경우가 발생할 수 있으며, 이 경우 전팽창계수 관점에서는 휨 또는 크랙이 없어야 하지만, 고온팽창계수가 매우 높아서 고온영역에서 휨 또는 크랙 불량이 발생할 확률이 높아진다. 그러나, 저온팽창계수와 고온팽창계수의 산술평균이 전팽창계수 $\pm 10\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 가 된다면 CTE Curve는 선형(Linear)에 가까워지며, 따라서 폴리이미드의 팽창 수축에 따른 증착 소자의 크랙 또는 휨이 개선될 수 있다.

[0032] 한편, 본 발명의 폴리이미드 기재는 유리전이온도가 380℃ 이상인 것이 바람직하며, 예를 들면 400℃ 내지 500℃ 정도의 유리전이온도를 가질 수 있다. 유리전이온도가 이와 같이 높은 경우 상술한 바와 같은 충분한 내열성을 가질 수 있다.

[0033] 한편, 상술한 물성을 만족하는 본 발명의 폴리이미드 기재는 폴리아믹산 조성물의 이미드화막 형성 반응에 의하여 제조될 수 있으며, 이때 폴리아믹산 조성물의 조성은 상술한 물성을 만족할 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않는다.

[0034] 제한되지 않는 일례로서, 상기 폴리아믹산 조성물에 포함되는 폴리아믹산은 하기 [화학식 1]로 표시되는 반복단위를 포함할 수 있으며, 다만 이에 한정되는 것은 아니고, 하기 반복단위 외에도 필요에 따라 비방향족의 산 이무수물과 디아민으로부터 유도되는 반복단위를 더 포함할 수도 있다.

[0035] [화학식 1]



[0036] 여기서, X는 방향족 산 이무수물로부터 유도된 4가 유기기일 수 있으며, Q는 방향족 디아민으로부터 유도된 2가 유기기일 수 있다.

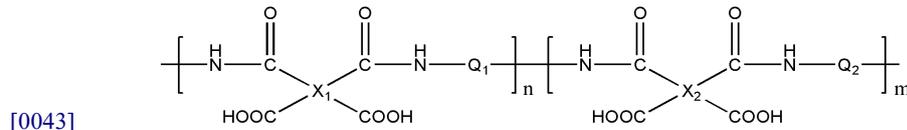
[0038] 즉, 본 발명의 폴리아믹산 조성물에 포함되는 폴리아믹산은 이미드화막 형성 후 상술한 바와 같은 물성을 만족할 수 있는 것이면, 그 구조가 특별히 한정되지 않으며, 당해 기술분야에 잘 알려진 디엔하이드라이드 및 디아민의 반응 생성물을 사용할 수 있다.

[0039] 예를 들면, 상기 디엔하이드라이드는 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 디엔하이드라이드(6FDA), 사이클로부탄테트라카르복실릭 디엔하이드라이드(CBDA), 비페닐테트라카르복실릭 디엔하이드라이드(BPDA), 바이시클로[2.2.2]옥트-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복실릭 디엔하이드라이드(BTA) 4-(2,5-디옥소테트라하이드로푸란-3-일)-1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-1,2-디카르복실릭 디엔하이드라이드(TDA), 피로멜리틱산 디엔하이드라이드(1,2,4,5-벤젠 테트라카르복실릭 디엔하이드라이드(PMDA), 벤조페논 테트라카르복실릭 디엔하이드라이드(BTDA), 비스카르복시페닐 디메틸 실란 디엔하이드라이드(SiDA), 옥시디프탈릭 디엔하이드라이드(ODPA), 비스 디카르복시페녹시 디페닐 설파이드 디엔하이드라이드(BDSDA), 술폰 디프탈릭엔하이드라이드(SO2DPA), 이소프로필리덴이페녹시 비스 프탈릭엔하이드라이드(6HDBA) 중 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0040] 또한, 상기 디아민은 p-페닐렌 디아민(p-PDA), 1-(4-아미노페닐)-1,3,3-트리메틸-1H-이텐-5-아민(TMDA) 이외에 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)-페닐]프로판(6HMDA), 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐(2,2'-TFMB), 3,3'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐(3,3'-TFMB), 4,4'-비스(3-아미노페녹시)디페닐설폰(DBSDA), 비스(3-아미노페닐)설폰(3DDS), 비스(4-아미노페닐)설폰(4DDS), 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠(APB-133), 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠(APB-134), 2,2'-비스[3(3-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판(3-BDAF), 2,2'-비스[4(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판(4-BDAF), 2,2'-비스(3-아미노페닐)헥사플루오로프로판(3,3'-6F), 2,2'-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판(4,4'-6F) 및 옥시디아닐린(ODA) 중 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0041] 한편, 보다 바람직하게는 상기 폴리아미산은 하기 [화학식 2]로 표시되는 반복단위를 포함하는 것일 수 있다. 이 경우 높은 내열 온도와 낮은 열팽창계수를 구현하는 측면에서 보다 효과적일 수 있기 때문이다.

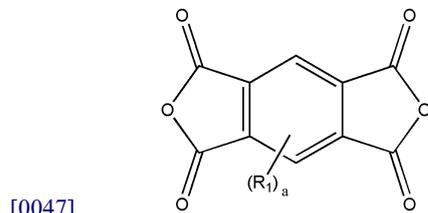
[0042] [화학식 2]



[0044] 여기서, X₁은 하나의 방향족 고리를 가지는 4가 유기기일 수 있고, X₂는 둘 이상의 방향족 고리가 직접 또는 가교 구조를 통해 연결된 4가 유기기일 수 있다.

[0045] 예를 들면, 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 X₁은 하기 [화학식 2-1]로 표시되는 방향족 산 이무수물로부터 유도된 4가 유기기일 수 있다.

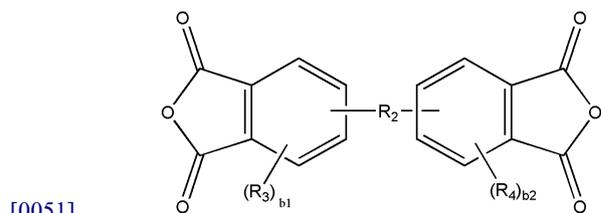
[0046] [화학식 2-1]



[0048] 여기서, R₁은 할로겐, C₁ ~ C₁₀ 지방족 사슬, C₁ ~ C₁₀ 지방족 고리, C₆ ~ C₂₀ 방향족 고리, 또는 이들의 조합일 수 있고, a는 0~2의 정수일 수 있다.

[0049] 또한, 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 X₂는 하기 [화학식 2-2]로 표시되는 방향족 산 이무수물로부터 유도된 4가 유기기일 수 있다.

[0050] [화학식 2-2]



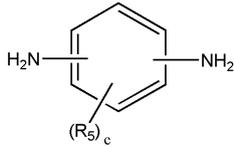
[0052] 여기서, R₂는 단일 결합, -O-, -SO₂-, -S-, -SO-, -C(=O)-, -C(=O)O-, -C(=O)NH-, -O[CH₂CH₂O]_p- (이때, p는 1~20의 정수), 또는 이들의 조합일 수 있고, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 할로겐, C₁ ~ C₁₀ 지방족 사슬, C₁ ~ C₁₀ 지방족 고리, C₆ ~ C₂₀ 방향족 고리, 또는 이들의 조합일 수 있으며, b₁ 및 b₂는 각각 독립적으로 0~3의 정수일 수 있다.

[0053] 또한, n 및 m은 각 반복단위의 몰비를 나타내는 것으로, 본 발명은 특히 n+m=1이고, 이때 0.6<n<0.9 이고, 0.1<m<0.4 인 것이 높은 내열 온도와 낮은 열팽창계수를 구현하는 측면에서 보다 효과적일 수 있다.

[0054] 또한, Q₁ 은 방향족 디아민으로부터 유도된 2가 유기기일 수 있으며, Q₂는 Q₁과 동일 또는 상이한 방향족 디아민으로부터 유도된 2가 유기기일 수 있다.

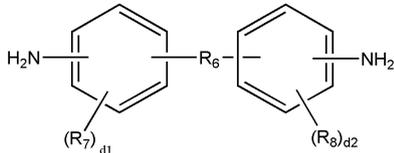
[0055] 예를 들면, 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 Q₁ 및 Q₂는 각각 독립적으로 하기 [화학식 2-3] 또는 [화학식 2-4]로 표시되는 방향족 디아민으로부터 유도된 2가 유기기인 폴리아미산 조성물:

[0056] [화학식 2-3]



[0057]

[0058] [화학식 2-4]



[0059]

[0060] 여기서, R₅는 할로겐, C₁ ~ C₁₀ 지방족 사슬, C₁ ~ C₁₀ 지방족 고리, C₆ ~ C₂₀ 방향족 고리, 또는 이들의 조합일 수 있고, R₆은 단일 결합, -O-, -SO₂-, -S-, -SO-, -C(=O)-, -C(=O)O-, -C(=O)NH-, -O[CH₂CH₂O]_p- (이때, p는 1~20의 정수), 또는 이들의 조합일 수 있으며, R₇ 및 R₈은 각각 독립적으로 할로겐, C₁ ~ C₁₀ 지방족 사슬, C₁ ~ C₁₀ 지방족 고리, C₆ ~ C₂₀ 방향족 고리, 또는 이들의 조합일 수 있고, c는 0~2의 정수일 수 있으며, d₁ 및 d₂는 각각 독립적으로 0~3의 정수일 수 있다.

[0061] 한편, 상기 Q₁ 및 Q₂에 있어서, 상기 [화학식 2-3]로 표시되는 방향족 디아민으로부터 유도된 2가 유기기와 상기 [화학식 2-4]로 표시되는 방향족 디아민으로부터 유도된 2가 유기기의 전체 몰비는 0.9~1.0: 0~0.1인 것이 바람직하다. 즉, 본 발명은 [화학식 2-3]로 표시되는 방향족 디아민과 [화학식 2-4]로 표시되는 방향족 디아민을 혼합하여 사용하는 경우, [화학식 2-3]로 표시되는 방향족 디아민을 이들 전체의 90몰% 이상으로 사용하는 것이 높은 내열 온도와 낮은 열팽창계수를 구현하는 측면에서 보다 효과적일 수 있다.

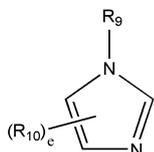
[0062] 한편, 적절한 분자량과 점도 등을 얻기 위하여 상술한 폴리아미드의 고형분 함량은 5중량% 내지 30중량% 또는 10중량% 내지 30중량%인 것이 바람직하며, 이때, 폴리아미드의 바람직한 중량평균분자량은 30,000 내지 5,000,000 정도일 수 있고, 이를 포함하는 폴리아미드 조성물의 바람직한 점도는 500cPs 내지 300,000cPs 정도일 수 있다

[0063] 한편, 상기 폴리아미드의 제조 방법은 특별히 한정되지 않으며, 당해 기술분야에 잘 알려진 방법을 이용하여 상술한 바와 같은 적절한 디엔하이드라이드와 디아민을 반응시켜 제조할 수 있다. 이때 상기 반응은 유기용매 중에 용해하여 반응시키는 것이 바람직하며, 유기용매로는 공지된 반응용매로서 m-크레졸, N-메틸-2-피롤리돈 (NMP), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸설폭사이드(DMSO), 아세톤, 디에틸아세테이트 중에서 선택된 하나 이상의 극성용매를 사용할 수 있다. 이외에도 테트라하이드로퓨란(THF), 클로로포름과 같은 저비점 용액 또는 γ-부티로라톤과 같은 저흡수성 용매를 사용할 수 있다. 유기용매의 함량에 대하여 특별히 한정되지는 않으나, 적절한 폴리아미드 조성물의 분자량과 점도를 얻기 위하여 전체 폴리아미드 조성물 중 30중량% 내지 88중량% 정도일 수 있다.

[0064] 한편, 상기 폴리아미드 조성물은 상술한 바와 같은 우수한 물성을 효과적으로 달성하기 위하여, 필요에 따라 이미다졸계 첨가제를 더 포함할 수 있다. 본 발명의 발명자들의 연구에 따르면, 상술한 바와 같은 바람직한 조성을 가지는 폴리아미드를 이미다졸계 첨가제와 함께 혼합하여 사용하는 경우, 본 발명의 우수한 물성을 구현하는 측면에서 보다 바람직하였다.

[0065] 이때, 본 발명에 사용할 수 있는 이미다졸계 첨가제는, 상술한 우수한 물성을 구현할 수 있는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들면, 하기 [화학식 3]로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0066] [화학식 3]



[0067]

[0068] 여기서, R₉는 수소이거나, C₁ ~ C₁₀ 지방족 사슬, C₁ ~ C₁₀ 지방족 고리, C₆ ~ C₂₀ 방향족 고리, 또는 이들의 조합일 수 있고; R₁₀은 C₁ ~ C₁₀ 지방족 사슬, C₁ ~ C₁₀ 지방족 고리, C₆ ~ C₂₀ 방향족 고리, 또는 이들의 조합일 수 있으며; e는 0~3의 정수일 수 있다.

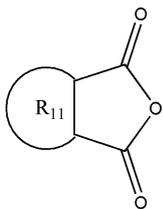
[0069] 보다 구체적으로 예를 들면, 본 발명에 사용할 수 있는 이미다졸계 첨가제는, 1-메틸이미다졸, 2-메틸이미다졸, 4-메틸이미다졸, 5-메틸이미다졸, 1,2-디메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 및 2-부틸이미다졸로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있으며, 이때 용해성 측면에서 1,2-디메틸이미다졸이 보다 바람직하게 사용될 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0070] 한편, 상기 이미다졸계 첨가제의 함량은 전체 디아민의 함량 대비 1 내지 200 당량%인 것이 바람직하다. 이미다졸계 첨가제의 함량이 상기 범위를 벗어나는 경우에는 상술한 바와 같은 효과를 구현하기 어려울 수 있다.

[0071] 한편, 상기 폴리아미산 조성물은 상술한 바와 같은 우수한 물성을 더욱 효과적으로 달성하기 위하여, 필요에 따라 이미다졸계 첨가제와 함께 또는 이와 별도로 말단-캡핑용 첨가제(end-capping agent)를 더 포함할 수도 있다. 본 발명의 발명자들의 연구에 따르면, 이와 같이 말단-캡핑용 첨가제를 더 포함하는 경우 폴리아미산의 내열분해온도의 상승에 더욱 효과적이었다. 한편, 이들은 폴리아미산의 아민 말단에 화학적으로 결합하여 최종 제품에 잔류할 수 있다.

[0072] 이때, 본 발명에 사용할 수 있는 말단-캡핑용 첨가제는, 상술한 바와 같이 폴리아미산의 아민 말단에 화학적으로 결합하여 보다 우수한 물성을 구현할 수 있는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들면, 하기 [화학식 4]로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0073] [화학식 4]



[0074] 여기서, R₁₁은 치환 또는 비치환된 폐환형 고리로서, C₁ ~ C₁₀ 지방족 고리, C₆ ~ C₂₀ 방향족 고리, 또는 이들의 조합이거나; 또는 치환 또는 비치환된 C₂ ~ C₃ 지방족 사슬일 수 있다.

[0075] 보다 구체적으로 예를 들면, 본 발명에 사용할 수 있는 말단-캡핑용 첨가제는, 프탈릭 언하이드라이드(phthalic anhydride), 테트라하이드로프탈릭 언하이드라이드(tetrahydrophthalic anhydride), 메틸테트라하이드로프탈릭 언하이드라이드(methyltetrahydrophthalic anhydride), 헥사하이드로프탈릭 언하이드라이드(hexahydrophthalic anhydride), 퀴놀리닉 언하이드라이드(quinolinic anhydride), 글루타릭 언하이드라이드(glutaric anhydride), 시트라코닉 언하이드라이드(citraconic anhydride), 말레익 언하이드라이드(maleic anhydride), 노르보넨 언하이드라이드(norbornene anhydride), 및 나딕 언하이드라이드(nadic anhydride)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있으며, 이때 내열성 측면에서 프탈릭 언하이드라이드가 보다 바람직하게 사용될 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0076] 한편, 상기 말단-캡핑용 첨가제의 함량은 폴리아미산 합성을 위하여 사용되는 전체 디아민의 함량 대비 0.2 내지 2.0 당량%인 것이 바람직하다. 0.2% 미만에서는 효과가 떨어지는 편이며, 2.0% 초과에서는 용액의 점도가 많이 낮아져서 제막 후 제품의 외관이 나빠지거나 브리틀(brittle)하여 부숩 수 있다. 한편, 말단-캡핑용 첨가제의 함량이 높을수록 CTE 값 또한 증가하는 경향이 있다. 이는 말단 그룹의 부피가 커지기 때문인 것으로 사료되며, 대신에 CTE 커브의 모양이 보다 선형성에 가까워질 수 있다.

[0077] 한편, 상술한 폴리아미산 및 첨가제들의 혼합은 유기용매 중에 용해하여 수행하는 것이 바람직하며, 사용 가능한 유기용매는 상술한 바와 동일한바 생략한다.

[0078] 한편, 본 발명에서 제공하고자 하는 폴리아미산은 액상 형태로 제공될 수 있는데, 이것은 필름 형태로 제공될 경우 필름 자체에는 형태를 유지할 수 있는 지지력이 없으므로 금속박 또는 유리판 위에 접착시켜서 디스플레이 소자를 제작하여야 하며, 이 경우 접착제를 이용하여 고분자 필름과 금속박 또는 유리판과의 접착 및 박리 공정이 추가로 발생하는 단점이 있고, 접착이 원만치 않을 경우 평화도에 문제가 생길 수 있기 때문이다. 또한, 현

재의 디스플레이 소자 제작 공정은 그 공정 온도가 매우 고온 공정으로 이뤄지는데, 상기와 같은 금속박 또는 유리판과 접촉하는 방식을 할 경우 그 접촉체가 상기의 고온에 적합한 접착제가 존재 하지 않으므로 상기와 같은 방식은 실 공정에 적합하지 않을 수 있기 때문이다.

[0080] 즉, 본 발명에서 제공하고자 하는 폴리아미산은 필름 형태가 아닌 액상 형태로 제공될 수 있으며, 이는 전처리된 세라믹 지지체상 혹은 유리판 등(기타 다른 지지체라도 상관 없음은 물론임)에 도포되어 건조된 후 이미드화막을 형성할 수 있는데, 이는 전처리된 세라믹 지지체상 혹은 유리판 등(기타 다른 지지체라도 상관 없음은 물론임)에서 형태를 유지하고 표시소자를 제조하기 위한 공정이 보다 용이할 수 있기 때문이다.

[0081] 한편, 본 발명 폴리이미드 기재는 상술한 바와 같이 폴리아미산 조성물의 이미드화막 형성 반응을 이용하여 제조할 수 있으며, 이때, 폴리아미산 조성물로부터 폴리이미드 기재를 제조하는 것은 통상적인 방법에 의해 수행할 수 있는데, 예컨대 지지판, 회전하는 드럼 또는 스틸벨트 등의 지지체 위에 폴리아미산 조성물을 도포 또는 캐스팅한 다음, 이미드화 및 경화를 수행하여 목적하는 폴리이미드 기재를 제조할 수 있다.

[0082] 한편, 이미드화는 열적 이미드화법, 화학적 이미드화법, 또는 열적 이미드화법과 화학적 이미드화법을 병용하여 적용할 수 있다. 열적 이미드화법은 폴리아미산 조성물을 지지체에 도포 또는 캐스팅한 후 오로지 가열만으로 이미드화 반응을 진행시키는 방법이고, 화학적 이미드화법은 폴리아미산 조성물에 이소퀴놀린, β-피롤린, 피리딘 등의 3급 아민류로 대표되는 이미드화 촉매, 및 아세트산 무수물 등의 산 무수물로 대표되는 탈수제를 투입하여 이미드화 반응을 진행시키는 방법이다. 이때, 탈수제는 폴리아미산에 대해 1 내지 10 몰당량, 바람직하게는 1.5 내지 8 몰당량, 더욱 바람직하게는 2 내지 5 몰당량의 비율로 사용할 수 있고, 이미드화 촉매는 폴리아미산에 대해 0.1 내지 2 몰당량, 바람직하게는 0.2 내지 1.8 몰당량, 더욱 바람직하게는 0.3 내지 1.5 몰당량의 비율로 사용할 수 있다.

[0083] 이와 같은 방법으로 제조되는 본 발명의 폴리이미드 기재는 디스플레이용 광학 부재로 유용하게 사용될 수 있다. 예를 들면, 상기 폴리이미드 기재는 회로 기판의 절연 기재로서 유용하게 사용될 수 있으며, 또는 디스플레이 디바이스 부품 등에 기재로서 유용하게 사용될 수도 있다.

[0084] 이하, 하기 실시예에 의하여 본 발명을 좀더 상세하게 설명하고자 한다.

[0085] 실시예 1

[0086] 1L 반응기에 질소를 통과시키면서 N,N-디메틸아세타아미드(DMAc) 704g을 채운 후, p-페닐렌 디아민(p-PDA) 29.1g 및 옥시디아닐린(ODA) 1.38g을 용해하였다. 여기에 피로멜리트산 디엔하이드라이드(PMDA) 44.5g 및 비페닐테트라카르복실릭 디엔하이드라이드(BPDA) 20.3g을 첨가하고, 6시간 동안 교반하여 반응시킨 후, 첨가제인 1,2-디메틸이미다졸(12-DMIZ) 2.65g을 첨가하였다. 그 후 용액을 2시간 교반한 후 엔드-캡핑용 첨가제인 프탈릭 엔하이드라이드(PTA) 0.82g을 첨가하여 4시간동안 반응하였다. 그 결과, 폴리아미산의 고형분 농도 12중량%, 분자량 Mw=100,000를 가지는 점도 8,900 cPs의 폴리아미산 조성물을 얻었다.

[0087] 상기 폴리아미산 조성물을 유리 기판 위에 코터 잭 90μm, 코팅 속도 40mm/min으로 캐스팅하고 85℃ 20분의 열풍으로 건조한 후, 430℃까지 3.5℃/min으로 승온한 후 430℃, 20분 가열로 열처리하여 두께 11μm의 폴리이미드막(PI 필름)을 제조하였다.

[0088] 실시예 2 ~ 7 및 비교예 1 ~ 10

[0089] 상기 실시예 1에 있어서, 폴리아미산 조성물 내의 첨가되는 원료를 하기 표 1에 나타난 바와 같이 변경한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 폴리이미드막(PI 필름)을 제조하였다.

표 1

[0090]

구분	PMDA	BPDA	p-PDA	ODA	12-DMIZ	PTA
실시예 1	0.75	0.25	0.975	0.025	5.00	1.0
실시예 2	0.75	0.25	0.975	0.025	15.00	1.0
실시예 3	0.75	0.25	0.975	0.025	30.00	1.0
실시예 4	0.75	0.25	0.975	0.025	15.00	0.5
실시예 5	0.75	0.25	0.975	0.025	15.00	1.8
실시예 6	0.85	0.15	1.00	-	20.00	1.2
실시예 7	0.70	0.30	1.00	-	20.00	0.8
비교예 1	0.75	0.25	0.975	0.025	-	-
비교예 2	0.75	0.25	0.975	0.025	-	1.0

비교예 3	0.75	0.25	0.975	0.025	-	6.0
비교예 4	0.75	0.25	0.975	0.025	10.00	-
비교예 5	0.75	0.25	0.975	0.025	25.00	-
비교예 6	0.75	0.25	0.975	0.025	20.00	4.0
비교예 7	0.75	0.25	0.975	0.025	20.00	0.1
비교예 8	-	1.00	1.00	-	20.00	1.0
비교예 9	0.40	0.60	0.975	0.025	20.00	1.0
비교예 10	1.00	-	1.00	-	20.00	1.0

- [0091] 한편, 상기 표 1에서 PMDA는 피로멜리틱산 디안하이드라이드를 의미하고, BPDA는 비페닐테트라카르복실릭 디안하이드라이드를 의미하고, p-PDA는 p-페닐렌 디아민을 의미하고, ODA는 옥시디아닐린을 의미하고, 12-DMIZ는 1,2-디메틸이미다졸을 의미하며, PTA는 프탈릭 언하이드라이드를 의미한다.
- [0092] 또한, PMDA 및 BPDA의 숫자는 이들 디안하이드라이드 성분들 사이의 몰비를 의미하고, p-PDA 및 ODA의 숫자는 이들 디아민 성분들 사이의 몰비를 의미하며, 12-DMIZ의 숫자는 투입된 디아민(p-PDA, ODA)의 총 합계 대비 당량%를 의미하고, PTA의 숫자는 투입된 디아민(p-PDA, ODA)의 총 합계 대비 당량%를 의미한다.
- [0093] 실험예
- [0094] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 폴리이미드막의 물성을 비교하여 하기 표 2에 나타내었으며, 이때 물성의 측정 방법은 하기와 같다.
- [0095] (1) 1% 내열분해온도: TA사의 Discovery 열중량분석기를 사용하여 열분해온도를 측정하였다. 3mm×3mm의 크기로 폴리이미드막을 잘게 자르고 전처리 및 칭량된 Fan에 얹은 후 수분 제거를 위해 110℃에서 30분간 단열처리하고 상온으로 냉각한 뒤, 다시 600℃까지 가열하여 중량감소를 측정하였다. 이때 승온 속도는 10℃/분 이며 Chamber 내부는 질소 분위기이다. 열분해온도는 수분 제거 후 중량을 기준으로 로딩한 폴리이미드 막의 무게가 1% 감량된 때의 온도로 정하여 계산하였다.
- [0096] (2) 2% 내열분해온도: TA사의 Discovery 열중량분석기를 사용하여 열분해온도를 측정하였다. 3mm×3mm의 크기로 폴리이미드막을 잘게 자르고 전처리 및 칭량된 Fan에 얹은 후 수분 제거를 위해 110℃에서 30분간 단열처리하고 상온으로 냉각한 뒤, 다시 600℃까지 가열하여 중량감소를 측정하였다. 이때 승온 속도는 10℃/분 이며 Chamber 내부는 질소 분위기이다. 열분해온도는 수분 제거 후 중량을 기준으로 로딩한 폴리이미드 막의 무게가 2% 감량된 때의 온도로 정하여 계산하였다.
- [0097] (3) 내열무게감량율-1 (450℃ / 2시간 / 단열처리): TA사의 Discovery 열중량분석기를 사용하여 내열무게감량율을 측정하였다. 구체적으로, 3mm×3mm의 크기로 폴리이미드막을 잘게 자르고 전처리 및 칭량된 Fan에 얹은 후 수분 제거를 위해 110℃에서 30분간 단열처리하고 상온으로 냉각한 뒤, 다시 450℃까지 가열하였다. 이때 승온 속도는 10℃/분 이며 Chamber 내부는 질소 분위기이다. Fan의 온도가 450℃까지 도달된 후 2시간 동안 온도를 유지하고 이때 변화된 중량을 측정하였다. 내열무게감량율-1은 450℃ 도달 시점의 무게를 기준으로 2시간 후의 폴리이미드 막의 무게를 계산하여 정했다.
- [0098] (4) 내열무게감량율-2 (500℃ / 15분 / 단열처리): TA사의 Discovery 열중량분석기를 사용하여 내열무게감량율을 측정하였다. 구체적으로, 3mm×3mm의 크기로 폴리이미드막을 잘게 자르고 전처리 및 칭량된 Fan에 얹은 후 수분 제거를 위해 110℃에서 30분간 단열처리하고 상온으로 냉각한 뒤, 다시 500℃까지 가열하였다. 이때 승온 속도는 10℃/분 이며 Chamber 내부는 질소 분위기이다. Fan의 온도가 500℃까지 도달된 후 15분 동안 온도를 유지하고 이때 변화된 중량을 측정하였다. 내열무게감량율-2은 500℃ 도달 시점의 무게를 기준으로 15분 후의 폴리이미드 막의 무게를 계산하여 정했다.
- [0099] ※ 열팽창계수 측정법: 열팽창계수의 측정은 Hitachi사의 TMA7100 열기계분석기를 사용하여 실시하였다. 열팽창계수 측정에 앞서서 해당 샘플은 150℃ 15분간 어닐링을 실시하였으며, 측정샘플은 폭 4mm, 길이 15mm로 재단하여 준비하였다. 샘플을 지지대에 걸고 110℃/30분간 단열 처리하여 수분을 제거한 다음 50℃로 냉각한 뒤 460℃까지 가열하여 1차 측정을 마쳤다. 측정 과정에서 장력은 30mN이며, 승온/하온 속도는 10℃/분 유지하고, 다시 50℃로 냉각한 뒤 460℃까지 가열하여 2차 측정을 완료하였다.
- [0100] (5) 저온팽창계수: 상기의 열팽창계수 측정법에 의한 측정 결과에서 50-150℃ 사이의 열팽창계수만을 따로 계산하여 결정하였다.

- [0101] (6) 고온팽창계수: 상기의 열팽창계수 측정법에 의한 측정 결과에서 350~450℃ 사이의 열팽창계수만을 따로 계산하여 결정하였다.
- [0102] (7) 전팽창계수: 상기의 열팽창계수 측정법에 의한 측정 결과에서 50~450℃ 사이의 열팽창계수만을 따로 계산하여 결정하였다.
- [0103] (8) 유리전이온도: 유리전이온도는 Mettler Toledo사의 동역학분석장비(DMA/SDTA861^o)로 측정하였다. 구체적으로, 9mmx2mm의 크기로 폴리이미드 샘플을 제조한 후, Tension Mode용 Cell에 장착하여 측정하였다. 분당 10℃의 속도로 상온에서 500℃까지 승온 하였으며, 이때 가한 Tension은 0.03N이다. 유리전이온도는 온도에 따른 tan δ 그래프의 peak 분석을 통해 측정하였다.

표 2

구분	1% 내열분해 온도 (℃)	2% 내열분해 온도 (℃)	내열무게 감량율-1 (%)	내열무게 감량율-2 (%)	저온팽창 계수 (ppm/℃)	고온팽창 계수 (ppm/℃)	전 팽창계수 (ppm/℃)	유리전이온도 (℃)
실시예 1	552	577	0.55	0.79	2.2	4.9	3.2	452
실시예 2	553	580	0.53	0.83	5.9	11.8	9.2	454
실시예 3	551	580	0.64	0.77	6.6	11.0	9.1	454
실시예 4	552	575	0.58	0.85	4.9	7.9	6.1	455
실시예 5	552	578	0.59	0.83	6.6	10.9	8.7	461
실시예 6	551	577	0.69	0.88	6.9	11.5	9.5	431
실시예 7	561	582	0.33	0.59	6.8	11.3	9.1	438
비교예 1	518	559	0.92	1.12	0.1	-4.3	-1.2	455
비교예 2	525	562	0.97	1.2	0.1	2.1	1.1	440
비교예 3	-	-	-	-	-	-	-	-
비교예 4	543	564	0.55	0.82	-2.5	-3.7	-3.1	451
비교예 5	538	570	0.58	0.83	-2.0	-3.9	-2.8	459
비교예 6	549	564	0.58	0.84	-	-	-	-
비교예 7	540	568	0.51	0.83	-0.08	-0.19	-0.12	448
비교예 8	565	585	0.43	0.66	1.1	28.5	19.2	365
비교예 9	558	588	0.46	0.69	1.9	22.4	23.6	355
비교예 10	-	-	-	-	-	-	-	-

- [0105] 비교예 3 및 10 에서는 필름이 형성되지 않았으며, 비교예 6 에서는 필름이 브리틀 하여 일부 물성의 측정이 불가하였다.
- [0106] 한편, 상기 표 2에서 PMDA는 피로멜리틱산 디안하이드라이드를 의미하고, BPDA는 비페닐테트라카르복실릭 디안하이드라이드를 의미하고, p-PDA는 p-페닐렌 디아민을 의미하고, ODA는 옥시디아닐린을 의미하며, 12-DMIZ는 1,2-디메틸이미다졸을 의미한다.
- [0107] 상기 표 2에서 볼 수 있듯이, 본 발명 실시예에 따른 폴리이미드막은 비교예에 따른 폴리이미드막과 달리 1% 내열분해온도 및 2% 내열분해온도가 모두 550℃ 이상이며, 1% 내열분해온도와 2% 내열분해온도의 차이가 10℃ 이상이고, 450℃(2시간, 단열처리) 조건에서 측정한 내열무게감량율이 1% 미만이며, 500℃(15분, 단열처리) 조건에서 측정한 내열무게감량율이 1% 미만이고, 전팽창계수가 10ppm/℃ 이하이며, 저온팽창계수와 고온팽창계수의 산술평균이 전팽창계수 ± 10ppm/℃ 범위내이다.
- [0108] 이와 같이, 본 발명에 따르면 폴리이미드 기재의 내열 온도를 향상시킬 수 있으며, 동시에 회로 및 디바이스를 구성하는 금속 혹은 무기 재료와 비슷한 수준의 열적 수축/팽창 특성을 가질 수 있음을 알 수 있다.
- [0109] 이상에서 본 발명의 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고, 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능하다는 것은 당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게는 자명할 것이다.