



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C08L 79/04 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0017001

(43) 공개일자 2007년02월08일

(21) 출원번호 10-2006-0073093

(22) 출원일자 2006년08월02일

심사청구일자 없음

(30) 우선권주장 11/195,902 2005년08월03일 미국(US)

(71) 출원인 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니  
미합중국 델라웨어주 (우편번호 19898) 윌밍톤시 마마켓트 스트리트 1007

(72) 발명자 시몬, 크리스토퍼 데니스  
미국 43147 오하이오주 피커링턴 벤트우드 팜스 드라이브 12598  
오만, 브라이언 씨.  
미국 43147 오하이오주 피커링턴 실버 브룩 드라이브 13436  
카르시아, 피터 프란시스  
미국 19810 델라웨어주 윌밍턴 스위트브라이어 로드 3413  
웨셀, 리차드 알란  
미국 27613 노스 캐롤라이나주 래일리 부시벨드 라인 10017

(74) 대리인 장수길  
김영

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 광학 타입 분야에 유용한 저색상 폴리이미드 조성물 및 이와 관련된 방법 및 조성물

(57) 요약

3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실릭 디안히드라이드 (BDPA) 및 2,2'-비스(트리플루오로메틸) 벤지딘 (TFMB) 단량체를 접촉하여 유래된 중합체 반복 단위를 적어도 50 몰 퍼센트로 포함하는 과불소화 폴리이미드 (및 공폴리이미드) 조성물, 특히 필름에 관한 것이다. 본원 발명의 상기 과불소화 폴리이미드 (및 공폴리이미드) 필름은 (75-미크론 두께 필름 기준으로) 평면내 열팽창계수 (CTE)가 -5 내지 +20 ppm/°C 이고 평균 광투과도율이 약 65.0 내지 약 99.0이다. 본원 발명의 필름은 전형적으로 채용되는 열적 전환 과정 대신에 화학 전환 방법을 사용하여 폴리이미드를 전환하기 때문에 바람직한 특성들을 제공할 수 있다. 본원 발명의 필름은 광학 디스플레이 장치에서의 기관으로 탁월하고, 강성 유리 기관을 대체하여 사용할 수 있다. 또한, 본원 발명의 폴리이미드 필름은 가요성 디스플레이 장치 (예를 들어 핸드폰, 개인 휴대 단말기, 휴대용 비디오 게임기, 랩탑 등)을 제조하는 데에 사용할 수도 있다.

특허청구의 범위

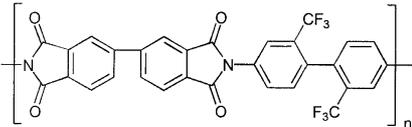
### 청구항 1.

제1 디안히드라이드 성분 및 제1 디아민 성분을 접촉시킴으로써 얻어지는 하기 화학식으로 표현된 퍼플루오로-이미드 잔기(moiety)를 포함하는 폴리이미드를 포함하는 필름으로서,

폴리이미드 필름의 평면내(in-plane) 열팽창계수 (CTE)는 -5, 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 및 20 ppm/°C에서 선택된 임의의 두 수치 사이의 열팽창계수이고(그 두 수치를 포함함),

상기 필름의 두께는 5, 10, 15, 20, 25, 50, 75, 100, 125, 150, 175 및 200 마이크로에서 선택된 임의의 두 수치 사이의 두께이고 (그 두 수치를 포함함),

필름의 평균 광투과도율은, 필름을 380 내지 770 나노미터의 파장의 광으로 노출시, 65.0, 70.0, 75.0, 80.0, 85.0, 90.0, 95.0 및 99.0에서 선택된 임의의 두 수치 사이(그 두 수치를 포함함)의 광투과도율인 필름.



여기서, n은 반복되는 퍼플루오로-이미드 잔기의 수로서, n은 10 내지 100,000의 정수이고,

퍼플루오로-이미드 잔기는, 폴리이미드 필름 내의 이미드 잔기의 총 몰 기준으로, 100, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55 및 50 몰 퍼센트 중 선택된 어느 두 수치의 사이(그 두 수치를 포함함)의 몰 퍼센트로 존재한다.

### 청구항 2.

제1항에 있어서, 폴리이미드의 유리 전이 온도 (Tg)가 250, 275, 300, 325, 350, 375, 400, 425, 450, 475 및 500 °C 중에서 선택된 임의의 두 수치 사이의 온도(그 두 수치를 포함함)인 것인 필름.

### 청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 폴리이미드가 제2 디아민 성분으로부터 유래되고, 상기 제1 디아민 성분 및 제2 디아민 성분이 총 디아민 성분을 포함하고, 여기서 제2 디아민 성분이 폴리이미드와 반응되는 총 디아민 성분의 1, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 및 50 몰 퍼센트 중에서 선택된 임의의 두 수치 사이(그 두 수치를 포함함)의 몰 퍼센트 값으로 폴리이미드와 반응되고,

제2 디아민 성분이 트랜스-1,4-디아미노시클로헥산; 디아미노시클로옥탄; 테트라메틸렌디아민; 헥사메틸렌디아민; 옥타메틸렌디아민; 도데카메틸렌-디아민; 아미노메틸시클로옥틸메탄아민; 아미노메틸시클로도데실메탄아민; 아미노메틸시클로헥실메탄아민; 3,5-디아미노벤조트리플루오리드; 2-(트리플루오로메틸)-1,4-페닐렌디아민; 5-(트리플루오로메틸)-1,3-페닐렌디아민; 1,3-디아미노-2,4,5,6-테트라플루오로벤젠; 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]-헥사플루오로프로판; 2,2-비스(3-아미노페닐) 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판; 2,2'-비스-(4-아미노페닐)-헥사플루오로프로판 (6F 디아민); 3,3'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘; 4,4'-디아미노디페닐 술폰 (4,4'-DDS); 3,3'-디아미노디페닐 술폰 (3,3'-DDS); 4,4'-디아미노디페닐 술폰; 및 4,4'-트리플루오로메틸-2,2'-디아미노비페닐로 이루어진 군에서 선택된 것인 필름.

### 청구항 4.

제1항에 있어서, 폴리아미드가 또한 제2 디안히드라이드 성분으로부터 유래되고, 상기 제1 디안히드라이드 성분 및 제2 디안히드라이드 성분이 총 디안히드라이드 성분을 포함하고, 제2 디안히드라이드 성분이 총 디안히드라이드 성분의 1, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 및 50 몰 퍼센트 중에 선택된 임의의 두 수치 사이의 몰 퍼센트(두 수치를 포함함)로 폴리아미드 내로 혼입되고,

상기 제2 디안히드라이드 성분이 4,4'-옥시디프탈릭 안히드라이드 (ODPA); 4,4'-(4,4'-이소프로필리덴디페녹시)비스(프탈릭 안히드라이드) (BPADA); 2,3,3',4'-비페닐 테트라카르복실릭 디안히드라이드; 2,2',3,3'-비페닐 테트라카르복실릭 디안히드라이드; 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴) 디프탈릭 안히드라이드 (6FDA); 디페닐술폰테트라카르복실릭 디안히드라이드 (DSDA); 4,4'-비스페놀 A 디안히드라이드; 1,2,3,4 -시클로부탄테트라카르복실릭산 디안히드라이드; (-)-[1S\*,5R\*,6S\*]-3-옥사비시클로[3.2.1]옥탄-2,4-디온-6-스피로-3-(테트라히드로푸란-2,5-디온); 비시클로[2.2.2]옥트-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복실릭디안히드라이드; 및 9,9-이치환 크산텐 디안히드라이드로 이루어진 군에서 선택된 것인 필름.

### 청구항 5.

제1항에 있어서, 디칼슘 포스페이트, 이산화실리콘, 알루미늄, 및 이산화티타늄으로 이루어진 군에서 선택되는 충전재를 추가로 포함하는 것인 중합체 필름.

### 청구항 6.

제1항에 기재된 필름 및 인듐 주석 산화물 층이 인접한, 제1항에 기재된 필름 및 인듐 주석 산화물 층을 포함하는 라미네이트.

### 청구항 7.

제6항에 있어서, 상기 라미네이트가 인듐 주석 산화물 침착 과정을 이용하여 형성되는 것인 라미네이트.

### 청구항 8.

제1항에 기재된 필름 및 패시베이션 배리어 층을 포함하는 라미네이트로서, 제1항에 기재된 필름 및 패시베이션 배리어층이 인접하고 패시베이션 배리어층이 필름의 편면 또는 양면에 존재하는 것인 라미네이트.

### 청구항 9.

제8항에 있어서, 상기 패시베이션 배리어층이 산소 패시베이션 층, 증기 패시베이션 배리어층 또는 이들 양자 모두인 것인 라미네이트.

### 청구항 10.

제8항에 있어서, 상기 패시베이션 배리어층이 화학식  $\text{SiO}_x$  또는  $\text{SiN}_x$  ( $x$ 가 2, 3 또는 4 중의 하나임)을 갖는 물질을 포함하는 것인 라미네이트.

### 청구항 11.

제8항에 있어서, 상기 패시베이션 배리어층이  $Al_2O_3$  를 임의적으로  $SiO_x$  또는  $SiN_x$  (X가 2, 3 또는 4 중의 하나임)과 함께 포함하는 것인 라미네이트.

### 청구항 12.

제8항에 있어서, 상기 패시베이션 배리어층이 원자 증착 과정을 이용하여 필름에 도포되는 것인 라미네이트.

### 청구항 13.

제1항에 기재된 필름 및 전도체층을 포함하는 라미네이트로서, 상기 전도체층이 전기적으로 도전성인 입자가 속에 분산된 중합체를 포함하고, 상기 전기 도전성 입자가 탄소 나노튜브, 탄소 분말, 인듐 주석 산화물 및 아연-기판 산화물을 포함하는 군에서 선택되는 것인 라미네이트.

### 명세서

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본원 발명은 일반적으로 양호한 광투과도 및 낮은 평면내(in-plane) CTE (열팽창계수)를 갖는 상대적으로 투명한 (저색상) 폴리이미드-기재 필름에 관한 것이다. 더 구체적으로, 본원 발명의 조성물은 유리타입의 분야, 특히 전자 디스플레이의 분야에서 유용한 과불소화된(perfluorinated) 폴리이미드에 관한 것이다.

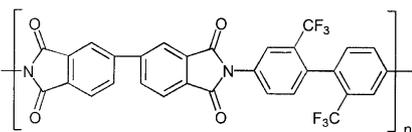
#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

미국특허 5,071,997호는 저색상 필름 분야에 유용한 폴리이미드의 부류에 대하여 개시하였다. 그러나, 이들 폴리이미드는 상대적으로 높은 열팽창계수 (CTE), 및 상대적으로 낮은 유리 전이 온도(Tg)를 가져, 일반적으로 유리에 대한 높은 성능을 가는 대체물로서는 부족하여 좋은 선택은 아니었다. 미국 특허 5,071,997; 5,344,916 및 5,480,964 (및 WO/91-01340)에서는 크레졸 용매에서 가용성인 BPDA 및 TFMB 단량체로부터 유도된 폴리이미드 부류에 대하여 개시하였다.

### 발명의 구성

#### <발명의 요약>

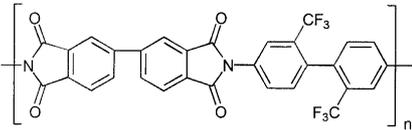
본원 발명은 투명이며 저색상 분야에 유용한 퍼플루오로폴리이미드 조성물에 관한 것이다. 본원 발명의 조성물은 제1 디안하이드라이드 성분을 제1 디아민 성분과 접촉시켜 하기식으로 표현되는 폴리이미드 생성물을 제공함으로써 적어도 부분적으로 생성할 수 있다.



한 태양으로, 상기 폴리이미드 생성물은 필리아미드 필름의 대부분 성분 (몰기준으로)이며, 여기서 폴리이미드 필름의 평면내 열팽창계수 (CTE)가 다음의 수 중 임의의 두 수치 사이의 범위에 있고 그 수치를 포함한다: -5, -2, 0, 2, 5, 7, 10, 12, 15, 18 및 20 ppm/°C, 이 때, 상기 필름의 두께는 약 5 내지 200 마이크로미터이고, 평균 광 투과도율이 필름이 약 380 내지 770 나노미터의 광에 노출될 때 다음의 65.0, 70.0, 75.0, 80.0, 85.0, 90.0, 95.0 및 99.0 중의 임의의 두 수치 사이에 있고 그 수치를 포함한다.

<발명의 바람직한 양태의 상세한 설명>

한 태양으로, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실릭 디안히드라이드 (BDPA) 및 2,2'-비스(트리플루오로메틸) 벤지딘 (TFMB) 단량체로부터 유래된 "중합체 반복 단위"가 (총 폴리이미드 중) 적어도 50 몰 퍼센트로 유래된 새로운 부류의 폴리이미드 (및 코폴리이미드) 필름이 제공된다. 이러한 필름은 평면내 열팽창계수 (CTE)의 계수가 -5 내지 +20 ppm/°C이고, 또한 평균 광투과도율이 65.0 내지 약 99.0 (약 380 내지 770 나노미터의 파장 범위의 광에 노출시)이다. 상기 중합체 반복 단위는 하기 화학식으로 표현될 수 있다.



본원 발명의 폴리이미드 필름은 전형적으로 디아민과 디안히드라이드 성분의 반응과 관계된 다축합 반응 (polycondensation reaction)에 의하여 합성된다. 일반적으로, 폴리이미드는 상기 단량체를 용매와 배합하여 폴리아믹산 용액 (폴리아미드 용액 또는 폴리이미드 전구체 물질로도 불림)을 형성함으로써 제조될 수 있다. 디안히드라이드 및 디아민 성분은 전형적으로 방향족 디안히드라이드 성분 대 방향족 디아민 성분의 몰비가 약 0.90 내지 1.10, 또는 약 0.98 내지 1.02로 배합한다. 디안히드라이드 및 디아민의 몰비를 조절함으로써 분자량을 조절할 수 있다. 이와 같이 하여, 'n'은 10 내지 100,000 사이의 임의의 수 또는 약 100 내지 1000 이내의 수일 수 있다.

본원 발명의 한 태양으로, 폴리아믹산 용액 (및(또는) 폴리아믹산 성형 용액)을 유기 용매 내에 제조할 수 있다. 폴리아믹산 농도는 5, 10, 12, 15, 20, 25, 27, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 또는 90 중량 퍼센트에서 선택된 임의의 두 수치 사이의 범위(두 수치를 포함함)일 수 있다.

본원 발명의 폴리이미드의 합성을 위한 유용한 유기 용매는 폴리이미드 전구체 물질 (예를 들어, 단량체)를 용해할 수 있는 것이 바람직하다. 이러한 용매는 또한, 상대적으로 낮은 비등점, 예컨대 225°C 미만이어서, 폴리이미드가 알맞은 온도에서 (즉, 더 편리하게 덜 비싸게) 건조될 수 있다. 전형적으로, 210, 205, 200, 195, 190, 또는 180°C 미만의 비등점이 일반적으로 바람직하다. 일반적으로, 본원 발명의 폴리이미드는 크레졸 용매 또는 이하 언급될 통상의 유기 용매에 불용성이다. 본원발명의 저 CTE(열팽창계수) 필름은 판매 부분으로 이용되기 전에 화학적으로 폴리아믹산 상태에서 폴리이미드로 화학적으로 전환된다.

본원 발명의 폴리이미드를 제조하는 데에 유용한 용매 (즉, 이들의 폴리아믹산 전구체를 용해하는 데에 유용한 용매)는 단독으로 또는 기타 용매와 함께 (즉, 공용매와 함께) 사용할 수 있다. 유용한 유기 용매로 : N-메틸피롤리돈 (NMP), 디메틸아세트아미드 (DMAc), N,N'-디메틸-포름아미드 (DMF), 디메틸 술폰사이드 (DMSO), 테트라메틸 우레아 (TMU), N,N'-디메틸-N,N'-프로필렌 우레아 (DMPU), 및 감마-부티로락톤을 포함한다. 한 실시형태로, 바람직한 용매는 N-메틸피롤리돈 (NMP) 및 디메틸아세트아미드 (DMAc)를 포함한다.

또한, 공용매는 총 용매의 약 5 내지 50 중량 퍼센트로 사용될 수 있다. 유용한 공용매는 크실렌, 톨루엔, 벤젠, 디에틸렌글리콜 디에틸 에테르, 1,2-디메톡시에탄 (모노글라임), 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 (디글라임), 1,2-비스-(2-메톡시에톡시)에탄 (트리글라임), 비스 [2-(2-메톡시에톡시) 에틸] 에테르 (테트라글라임), 비스-(2-메톡시에틸) 에테르, 테트라히드로푸란, 부틸 셀로솔브, 부틸 셀로솔브 아세테이트, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 및 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트를 포함한다.

본원 발명에서 유용한 것으로 생각되는 디안히드라이드 성분은 총 디안히드라이드 성분의 적어도 50 몰 퍼센트의 3,3',4,4'-비페닐 테트라카르복실릭 디안히드라이드 (BPDA)를 포함한다. BPDA 단량체는 단독으로 사용할 수 있고 (다시 말해, 총 디안히드라이드 성분의 100%의 몰비로 사용할 수 있고) 또는 본원에서 개시된 군에서 선택된 다른 디안히드라이드 중의 하나 또는 그 이상과 함께 사용될 수 있다. 이들 부가적인 디안히드라이드는 단독으로 사용되거나 함께 사용하여도, 총 디안히드라이드 성분의 50 몰 퍼센트를 넘을 수 없다. 부가적인 디안히드라이드는 4,4'-옥시디프탈릭 안히드라이드 (ODPA); 4,4'-(4,4'-이소프로필렌디페녹시) 비스(프탈릭 안히드라이드) (BPADA); 2,3,3',4'-비페닐 테트라카르복실릭 디안히드라이드; 2,2',3,3'-비페닐 테트라카르복실릭 디안히드라이드; 4,4'-(헥사플루오로이소프로필렌) 디프탈릭 안히드라이드 (6FDA); 디페닐술포테트라카르복실릭 디안히드라이드 (DSDA); 4,4'-비스페놀 A 디안히드라이드; 1,2,3,4

-시클로부탄테트라카르복실릭산 디안히드라이드; (-)-[1S\*,5R\*,6S\*]-3-옥사비시클로[3.2.1]옥탄-2,4-디온-6-스피로-3-(테트라히드로푸란-2,5-디온) [즉, JSR Corp에서 제조된 (-)-DAN,] 및 비시클로[2.2.2]옥트-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복실릭산 디안히드라이드 및 시클로지방족 디안히드라이드로 이루어진 군에서 선택될 수 있다

다른 유용한 디안히드라이드는 9,9-이치환 크산텐을 포함한다. 이들 디안히드라이드의 비제한적으로 들자면, 9,9-비스-(트리플루오로메틸)크산텐테트라카르복실릭 디안히드라이드 (6FCDA); 9-페닐-9-(트리플루오로메틸)크산텐테트라카르복실릭 디안히드라이드 (3FCDA); 9,9-디페닐-2,3,6,7-크산텐테트라카르복실릭 디안히드라이드 (PPXDA); 9,9-디페닐-2,3,6,7-테트라메틸크산텐 (TMPPX); 9,9-디페닐-2,3,6,7-크산텐테트라카르복실릭 비스(p-아니시딜이미드); 9,9-디페닐-2,3,6,7-크산텐테트라카르복실릭 비스(부틸이미드); 9,9-디페닐-2,3,6,7-크산텐테트라카르복실릭 비스(p-톨릴이미드); 9-페닐-9-메틸-2,3,6,7-크산텐테트라카르복실릭 디안히드라이드 (MPXDA); 9-페닐-9-메틸-2,3,6,7-크산텐테트라카르복실릭 비스(프로필이미드); 9-페닐-9-메틸-2,3,6,7-크산텐테트라카르복실릭 비스(p-톨릴이미드); 9,9-디메틸-2,3,6,7-크산텐테트라카르복실릭 디안히드라이드 (MMXDA); 9,9-디메틸-2,3,6,7-크산텐테트라카르복실릭 비스(프로필이미드); 9,9-디메틸-2,3,6,7-크산텐테트라카르복실릭 비스(톨릴이미드); 9-에틸-9-메틸-2,3,6,7-크산텐테트라카르복실릭 디안히드라이드 (EMXDA); 9,9-디에틸-2,3,6,7-크산텐테트라카르복실릭 디안히드라이드 (EEXDA); 등 (예를 들어, 본원에 참고로 혼입된 문헌 [Polyimides Based on 9,9-Disubstituted Xanthene Dianhydrides, Trofimenko and Auman, Macromolecules, 1994, vol. 27, p. 1136-1146]에 기재되어 있는 것들)을 포함한다. (설령 전부가 아니라도) 상기 언급된 디안히드라이드의 다수는 '테트라산(tetraacid) 형태'로서(또는 테트라산의 모노, 디, 트리, 또는 테트라 에스테르로서), 또는 이들의 디에스테르 산 할라이드(클로라이드)의 형태로 사용될 수 있다. 그러나, 본원 발명의 일부 실시태양으로, 산 또는 에스테르보다 일반적으로 더 반응성이기 때문에 디안히드라이드 형태가 바람직하다.

본원 발명에서 유용한 것으로 생각되는 디아민 성분은 적어도 50 몰 퍼센트의 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘 (TFMB)을 포함한다. 게다가, TFMB 디아민 단량체는 단독으로 (즉, 총 디아민 성분의 몰비의 100 몰%) 또는 본원에서 나열된 군에서의 하나 이상의 디아민과 함께 사용할 수 있다. 이들 추가적인 디아민은, 단독으로 사용되거나 또는 함께 사용되어도, 총 디아민 성분의 50 몰 퍼센트를 초과해서는 안된다. 이들 디아민은 트랜스-1,4-디아미노시클로헥산 (CHDA); 디아미노시클로옥탄; 테트라메틸렌디아민; 헥사메틸렌디아민; 옥타메틸렌디아민; 도데카메틸렌-디아민; 아미노메틸시클로옥틸메탄아민; 아미노메틸시클로도데실메탄아민; 아미노메틸시클로헥실메탄아민; 3,5-디아미노벤조트리플루오리드; 2-(트리플루오로메틸)-1,4-페닐렌디아민; 5-(트리플루오로메틸)-1,3-페닐렌디아민; 1,3-디아미노-2,4,5,6-테트라플루오로벤젠; 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]-헥사플루오로프로판 (BDAF); 2,2-비스(3-아미노페닐)1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판; 2,2'-비스-(4-아미노페닐)-헥사플루오로프로판 (6F 디아민); 3,4'-옥시디아닐린 (3,4'-ODA), m-페닐렌 디아민 (MPD), 4,4'-비스(트리플루오로메톡시)벤지딘, 3,3'-디아미노-5,5'-트리플루오로메틸 비페닐, 3,3'-디아미노-6,6'-트리플루오로메틸 비페닐, 3,3'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘; 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판 (4-BDAF), 4,4'-디아미노디페닐 술폰 (4,4'-DDS); 3,3'-디아미노디페닐 술폰 (3,3'-DDS); 4,4'-디아미노디페닐 술폰; 및 4,4'-트리플루오로메틸-2,2'-디아미노비페닐로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

본원 발명의 실시형태에서, 폴리이미드 필름은 일반적으로 폴리이미드의 골격에 50 mole % BPDA-TFMB (즉, 3,3',4,4'-비페닐 테트라카르복실릭 디안히드라이드 (BPDA))//2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘) 초과로 함유하고, 폴리이미드 필름이 특성상 완전한 열적 전환과정(즉, 완전히 열적 전환 방법은 폴리이미드 산 전구체 상태에서부터 폴리이미드를 경화하기 위하여 열로만 사용하는 것이다)이 아닌 방법을 사용하여 제조하는 것이 바람직하다. 한 실시형태에서, 전부는 아니라도, CTE를 적당히 하기 용이한 화학적 전환 방법에 의하여, 폴리이미드 필름을 일차적으로 생성함으로써, 열 전환에서와 같은 부당하게 높은 CTE를 막을 수 있다.

한 실시형태로, 본원 발명의 필름은 폴리이미드 화학적 전환 방법에 의하여 폴리이미드로의 전환이 행해지고, 폴리이미드 골격 내에 50 mole % 초과 BPDA-TFMB (3,3',4,4'-비페닐 테트라카르복실릭 디안히드라이드 (BPDA))//2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘) 반응 생성물을 포함한다. 얻어진 필름은 일반적으로 낮은 CTE (즉, 약 20 ppm/°C 미만) 및 양호한 광투과도 (즉, 3-mil (75-micron) 필름을 기준으로 하여 약 65% 초과)를 가질 것이다.

본원 발명의 한 실시형태로서, 본원에서의 폴리이미드를 형성하기 위하여 사용되는 디안히드라이드 (또는 디아민)는 임의로 반응성 말단기(들)을 포함할 수 있다. 이들 반응성 말단기의 일부는 나딕(nadic), 아세틸렌, n-프로파길, 시클로헥센, 말레익, n-스티레닐, 페닐에티닐일 수 있다. 이들 반응성 말단기는 폴리이미드의 최종 CTE를 감소하기 위하여 더 저분자량 중합체를 형성하거나 중합체의 가교를 도와주기 위하여 사용하여 중합체의 말단을 캡핑할 수 있다. 중합체의 추가 가교를 하면 최종 폴리이미드의 Tg 및 기계적 모듈러스를 증가시킬 수 있다. 일부 사례에서, 저분자량 중합체(즉 올리고머)가 형성될 경우 상기 중합체는 상대적으로 높은 정도로 가교하여 용매의 공격에 예외적인 저항도를 갖는 폴리이미드를 형성할 수 있다.

화학 전환 방법을 사용하여 폴리이미드 필름을 형성하기 위한 유용한 방법은 (즉, 본원 발명에 따른 방법)은 본 명세서에 참고로 혼입되어 있고 그 문헌 속 모두가 교시되어 있는 효과를 갖는 미국 특허 5,166,308 및 5,298,331호에서 찾을 수 있다.

본원 발명의 폴리이미드는 어떻게 성분들 (즉, 단량체 및 용매)이 서로 도입되어 있는가에 관한 다양한 상이한 방법들을 사용하여 제조할 수 있다. 폴리아믹산 용액을 제조하는 다양한 방법은 하기를 포함한다:

- (a) 디아민 성분 및 디안히드라이드 성분을 예비적으로 서로 혼합하고 그 다음 그 혼합물을 교반하면서 용매에 부분으로 첨가하는 방법.
- (b) (상기 (a)의 방법과 달리) 용매를 디아민 및 디안히드라이드 성분의 교반하고 있는 혼합물에 첨가하는 방법.
- (c) 디아민이 용매에 배제적으로 용해되고 다음에 디안히드라이드 성분을 반응 속도를 조절할 수 있는 비율로써 첨가하는 방법.
- (d) 디안히드라이드 성분을 용매에 배제적으로 용해되고, 다음에 아민 성분을 반응 속도를 조절할 수 있는 비율로써 첨가하는 방법.
- (e) 디아민 성분 및 디안히드라이드 성분을 용매에 별개로 용해시키고, 다음에 이들 용액을 반응기 내에 혼합하는 방법.
- (f) 과량의 아민 성분을 갖는 폴리아믹산과 과량의 디안히드라이드 성분을 갖는 다른 폴리아믹산을 예비적으로 형성하고 다음에, 특히 랜덤이 아닌 또는 블록 공중합체를 생성하는 방식으로, 반응기 내에 서로 반응시키는 방법.
- (g) 아민 성분 및 디안히드라이드 성분의 특정 부분을 먼저 반응시키고, 다음에 나머지 디아민 성분을 반응시키는 방법, 또는 그 반대 순서인 방법.
- (h) 성분을 부분으로 또는 한꺼번에 용매의 일부 또는 전부에 임의의 순서로 첨가하고, 또한 임의의 성분의 부분 또는 일부를 용매의 부분 또는 전부에 용액으로서 첨가할 수 있는 방법.
- (i) 처음에 디안히드라이드 성분의 한가지를 디아민 성분의 한가지와 반응시켜 제1 폴리아믹산을 얻고, 다음에 다른 디안히드라이드 성분을 다른 아민 성분과 반응시켜 제2 폴리아믹산을 얻고, 다음에, 필름 형성 이전에 다양한 방법 중 어느 하나를 채택하여 상기 폴리아믹산을 결합하는 방법.

일반적으로 설명하면, 폴리아믹산 성형용액을 상기 개시된 폴리아믹산 용액 제조 방법의 임의의 것으로부터 도출해낼 수 있다.

본원 발명의 폴리아믹산 성형용액은 일정량의 전환 화합물과 결합할 수 있다. 본원 발명에서 유용하다고 생각되는 전환 화합물의 비제한적인 예를 들자면, (i) 하나 이상의 탈수제, 예컨대 지방족 산 안히드라이드 (아세트 안히드라이드, 등) 및 방향족 산 안히드라이드; 및 (ii) 하나 이상의 촉매, 예컨대, 지방족 사차 아민 (트리에틸아민, 등), 방향족 사차 아민 (디메틸아닐린, 등) 및 헥테로시클릭 사차 아민 (피리딘, 피콜린, 이소퀴놀린, 등)을 포함한다. 안히드라이드 탈수 물질은 전형적으로 폴리아믹산 용액에 존재하는 아미드 산 기의 양보다 약간 과량의 몰로 사용된다. 사용되는 아세트 안히드라이드의 양은 전형적으로 폴리아믹산의 당량 당 약 2.0-3.0 몰이다. 일반적으로, 사차 아민 촉매의 상당량이 사용된다. 놀랍게도, 본원에서는 화학 전환 방법이 사용되면, (즉, 더 통상적인 열적 방법 대신에), 동일한 조성을 갖는 열적 방법을 사용하여 전환된 필름보다 더 바람직한 (i) 평면내 CTE, (ii) 유리 전이 온도, 및 (iii) 광투과도 계수를 갖는 필름이 형성된다. 본원에 개시된 실시예, 비교예 및 데이터 표는 이 현상을 세부적으로 설명해준다.

본원에서 사용되는, "열적 전환 방법"이란 폴리아믹산 성형 용액을 폴리이미드로 전환하기 위한 전환 화합물(즉, 화학적 촉매)이 사용되지 않은 (즉, 이로써 필름을 가열하기 위하여 단지 열에너지를 사용하여 용매 필름을 건조하고 이미드화 반응을 수행하는) 방법을 의미하고자 함이다.

본원 발명의 폴리아믹산 용액 (및(또는) 성형용액)은 임의로 다수의 첨가제 중 임의의 하나 이상을 추가로 포함할 수 있다. 이러한 첨가제는 가공보조제(예를 들어 올리고머), 향산화제, 광안정제, 광 소멸계수 조절제, 난연 첨가제, 대전방지제, 열안정제, 자외선 흡수제, 무기 충전재 또는 다양한 강화제를 포함한다.

본원 발명에 따르면, 추가 단량체를 사용하여 폴리이미드 필름을 형성할 수 있고, 이들을 특이적으로 선택하여 필름에 중요한 물리적 속성을 부여할 수 있다. 통상 요구되는 유리한 특성을 비제한적으로 들자면, 높은 또는 낮은 모듈러스, 양호한 기계적 신도, 낮은 평면 내 열 팽창 계수(CTE), 낮은 습식 팽창 계수(CHE), 및 특수한 유리 전이 온도 (Tg)를 포함한다.

일반적으로, 용매화된 혼합물 (즉, 상기 언급된 전환 화합물을 포함하는 폴리이미산 성형용액)을 지지체 (예컨대 무한 벨트 또는 회전 드럼) 상에 성형 또는 적용하여 필름을 얻는다. 다음으로, 용매를 포함하는 필름(겔 필름)을 적당한 온도에서 경화(즉, 화학적 경화)함으로써 자체-지지성 폴리이미드 필름으로 전환되어 건조 필름을 생성할 수 있다. 다음에 완전한 건조 이전에 상기 필름을 지지체로부터 분리하고, 텐터링 오븐을 경유시켜 추가 경화로써 분자적으로 배향시킬 수 있다. 본원 발명의 목적상, 경화된 폴리이미드 필름은 아믹-산 잔기의 적어도 90, 92, 94, 96, 98, 99 또는 99.9퍼센트가 아미드 잔기로 전환된 폴리이미드를 의미한다. 본원에서 사용되는 건조 필름은 폴리이미드 필름 복합체 내에 남아있는 휘발물질 (예를 들어 용매)의 양이 2, 1.5, 1.0, 0.5, 0.1, 0.05, 및 0.01 중량 퍼센트 미만으로 있는 필름을 정의한다.

본원 발명의 하나의 실시형태에서, 두께가 5, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 100, 125, 150, 175 및 200 마이크로미터 중에 선택된 임의의 두 수치 사이인(두 수치를 포함함) 폴리이미드 필름이 만들어진다.

본원 발명의 하나의 실시형태로, 특정 범위에 있는 유리 전이 온도(Tg)를 갖는 폴리이미드 필름이 만들어진다. 본원 발명의 폴리이미드 필름의 유리 전이 온도값은 TA 인스트루먼트즈 2980 다이내믹 메카니칼 애널리저(TA Instruments 2980 dynamic mechanical analyzer)를 사용하여 측정된다. Tg 측정법은 채집 주파수를 약 1.0 Hz (파장 약 10.0  $\mu\text{m}$ ) 및 사전 부하 중량을 약 0.01N을 사용하였다. 약 5°C min<sup>-1</sup>의 온도 상승 속도를 사용하였다. Tg를 tan  $\delta$  응답의 피크로 측정하였다. 본원 발명의 필름의 유리 전이 온도가 250, 275, 300, 325, 350, 375, 400, 425, 450, 475 및 500°C 중에 선택되는 임의의 두 수치 사이 (두 수치를 포함함)에 있는 것을 발견하였다.

본원 발명의 하나의 실시형태로, 평면내 열팽창계수 (CTE) 수의 특정 범위를 갖는 폴리이미드 필름을 만들 수 있다. 본원 발명의 폴리이미드 필름의 평면내 CTE를 TA 인스트루먼트즈 TMA 2940 썬더 메카니칼 애널리저(thermal mechanical analyzer)를 사용하여 측정하였다. 필름의 팽창도는 약 50°C 내지 약 250°C에서 두번째 통과시에 측정하였다. 다음에 팽창도를 온도 차이 (및 샘플 길이)로 나누어 ppm °C<sup>-1</sup> 단위의 CTE를 얻었다. 첫번째 통과를 사용하여 동일한 온도 범위에 걸쳐 샘플로부터의 수축을 제거하고 샘플을 (흡수된 물로부터) 건조시킨다. 이렇게 하여, 다음에 두번째 통과시에 필름의 고유한 특성인 CTE 값 (물의 흡수도 및 물이 필름의 CTE에 줄 수 있는 영향을 제거한 것)을 제공한다. 이 방법은 0.05 N 부하력을 채용하고, 상기 언급된 온도 범위 내에서 약 10°C min<sup>-1</sup>라는 상승 온도로 작동된다. 본원 발명에 유용한 폴리이미드 필름의 평면내 CTE 값은 -5, 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 및 20 ppm/°C 중에 선택된 어느 두 수치 사이(두 수치를 포함함)인 것을 발견하였다.

하나의 실시형태로서, 폴리이미드가 적당한 광투과 성질을 갖는다는 조건하에서 본원 발명의 폴리이미드 필름은 전자 디스플레이 장치에서 유리의 대체물로서 적합할 수 있다. (휴렛 팩커드 (Hewlett Packard) 8452A 스펙트로포토미터 (Spectrophotometer)를 사용하여 약 2 나노미터의 간격으로) 약 380 나노미터 내지 약 770 나노미터 사이의 범위(두 수치를 포함함)에 걸쳐 본원 발명의 폴리이미드 필름의 광투과도를 측정하였다. 본원 발명의 폴리이미드에서 사용되는 평균 광투과도는 필름을 380 내지 770 나노미터의 파장의 광으로 노출시, 65.0, 70.0, 75.0, 80.0, 85.0, 90.0, 95.0 및 99.0에서 선택된 임의의 두 수치 사이의 광투과도인 것을 발견하였다.

본원 발명의 하나의 실시형태로, 본원에서 개시된 폴리이미드 필름은 액정 디스플레이(LCD)에서 일성분으로 사용될 수 있다. 일반적으로, 액정 디스플레이 (LCD) 장치는 매우 낮은 전력 소비를 요구한다. 또한 이들 장치들은 화면 표면에 대하여 평면(플랫) 구조의 경량을 요구할 수 있다. 이들 속성은 LCD가 손목시계, 휴대용 계산기 및 개인용 컴퓨터, PDA, 비행기 계기판 디스플레이 및 다른 많은 분야와 같은 디스플레이 장치에 사용되게 한다.

가장 단순한 형태로, 액정 디스플레이 장치는 전형적으로 두개의 대향면을 갖는 액정층, 상기 액정층의 면 중의 하나에 있는 전극 세트 및 전극 및 액정층의 각 세트 사이에 있는 정렬층으로 이루어진다. 정렬층을 포함하는 전극은 전형적으로 유리 또는 플라스틱으로 구성된 기판에 의하여 지지된다. 액정 분자의 정렬은 내부의 두개의 기판(예를 들어, 유리판, 유리 시트, 수정판 또는 전극을 지지하는 다른 정렬층)의 면에 대하여 특정 각도로 생긴다 (표면 틸트 각 또는 간단히 '틸트 각'으로 지칭됨). 정렬층 (즉, 이들 기판)은 전형적으로 인듐-틴 옥사이드 (ITO)로 만들어진 피복(투명 전극 또는 전기 전도체의 세트들)을 가질 수 있다. 이들 전극 세트들을 패터닝하여 (예를 들어 에칭으로써) LCD에 의하여 표시되는 정보와 일치할 수 있다. TN 또는 STN 효과를 사용한 디스플레이는 전형적으로 디스플레이 모드를 바꾸면서 액정을 스위칭하는 데에 요

구될 수 있는 주로 수직 전기장을 얻기 위하여 액정층의 대향면에 있는 전극을 사용한다. 이 TN 효과는 소위 "능동 매트릭스 TN 디스플레이", 즉 각 픽셀 내에 전자 능동 스위칭 요소(예를 들어 TFT 또는 다이오드)를 특징으로 하는 디스플레이에서 광범위하게 활용될 수 있다. TN-디스플레이는 이미 예를 들어 탁상형 컴퓨터에 대한 모니터에서 광범위하게 사용되고 있다.

LCD에서의 다른 디스플레이 모드는 평면내-스위칭 (IPS) 모드일 수 있다. 여기서, 하나의 픽셀의 전극은 액정층의 동일면에 있고, 스위칭이 본질적으로 수평 전기장 (즉, 액정층과 본질적으로 평행할 수 있는 전기장)에 의하여 얻어진다. IPS 디스플레이는 능동 요소(전형적으로 TFT)의 매트릭스에 관하여 종종 언급된다.

본원 발명의 하나의 실시형태로, 개시된 폴리이미드를 디스플레이 장치의 정렬층으로 사용할 수 있다. 용액-성형 단계 (예를 들어 스핀 코팅, 롤러 코팅, 침지, 스프레이, 프린팅 및(또는) 닥터 블레이딩)을 통하여 중합체를 기판(예를 들어 유리 또는 실리콘) 상에 도포함으로써, 유기물 기초 (예를 들어, 폴리이미드) 정렬층을 성립하는 과정을 손쉽게 수행할 수 있다. 용매의 제거 및(또는) 중합체를 경화한 후에, 상기 중합체 기판을 천으로 한 방향으로 비비거나 문질러줌으로써 한 방향의 광학 방향으로 성립할 수 있다. 일부 태양으로, 기판의 대향면에 배리어 패시베이션 층을 가질 수 있다. 기판을 비빔 후에, 다른 중합체 기판에 대하여 0 내지 360도로 회전시킬 수 있다. 다른 경우로, 유기 부착체를 사용하여 이들 층을 다른 층과 부착할 수 있다. 종종, 스페이서를 사용하여, 기판 사이의 일정한 두께 간격을 유지한다. 다른 경우로, 이들 기판을 액정 물질의 다양한 혼합물로 충전할 수 있다. 또한, 편향화 필름 및(또는) 보상 필름을 라미네이션 방법에 의하여 기판의 외부 표면에 부착할 수 있다. 끝으로, 전기 및 디스플레이 설계와 맞는 방식으로 전기 연결부를 양 기판에 만들 수 있다. 현재, 문지른 중합체 필름 (즉, 정렬 방향 및 틸트 각 조절 필름)은 모든 부류의 액정 디스플레이의 생산에 사용되는 공지된 공정 기술에 지배적으로 사용된다. 이러하므로, 폴리이미드 기재 필름을 가요성, 저가, 신뢰성 좋은 정렬 필름으로서 사용할 수 있다.

본원 발명의 또다른 실시형태로, 본원에서 개시된 폴리이미드 필름은 유기 발광 다이오드(OLED)를 갖는 유기 전자 장치에서의 일성분으로서 사용될 수 있다. 유기 전자 장치는 산업에서 중요한 역할을 한다. 예를 들어, 유기 발광 다이오드(OLED)는 높은 전력 변환 효율 및 상대적으로 낮은 가공비 때문에 유망하다. 이러한 디스플레이는 휴대폰, 개인 휴대 단말기(PDA), 휴대용 컴퓨터, 및 DVD 플레이어를 비롯한 전지 충전, 휴대용 전자 장치에 대하여 특히 유망하다. 이들 분야는 낮은 전력 소비와 더불어 높은 정보 내용, 풀 컬러, 고속, 비디오 응답 시간을 갖는 디스플레이를 요구한다.

본원에서 용어 "유기 전자 장치" 또는 가끔 "전자 장치"는 하나 이상의 반도체층 또는 물질을 포함하는 장치를 의미한다. 유기 전자 장치의 비제한적인 예를 들자면, (1) 전기 에너지를 복사로 전환하는 장치 (예를 들어, 발광 다이오드, 발광 다이오드 디스플레이, 다이오드 레이저 또는 발광 패널), (2) 전자공학적인 과정을 이용한 신호를 검출하는 장치 (예를 들어, 광검출기, 광전도 셀, 포토레지스터, 광스위치, 광트랜지스터, 광튜브, 적외선(IR) 검출기, 또는 바이오센서), (3) 복사를 전기 에너지로 전환하는 장치 (예를 들어, 광기전력 장치(photovoltaic device) 또는 태양전지), (4) 하나 이상의 유기 반도체층을 포함하는 하나 이상의 전자 부품을 포함하는 부품 장치(예를 들어 트랜지스터 또는 다이오드) 또는 항목 (1) 내지 (4)의 장치의 임의의 조합을 포함한다.

OLED는 애노드와 캐소드 사이에 유기 전장 발광(EL) 물질층을 전형적으로 포함한다. 다른 유기 전자 장치와 마찬가지로, OLED는 완충층 및 전하 수송층과 같은 활성 물질을 포함할 수 있다. EL 물질은 형광 염료 및 유기금속 복합체와 같이 작은 분자 물질일 수 있거나, 공액화된 중합체 및 올리고머와 같은 더 큰 분자 물질일 수 있다. 각각의 EL 또는 능동 물질층은 디스플레이의 전체의 성능에 기여한다.

OLED 소자를 구성하는 층은 일반적으로 기판 상에서 형성된다. 용어 "기판"은 강성 또는 가요성일 수 있고, 하나 이상의 물질로 만들어진 하나 이상의 층을 포함할 수 있는 기재 물질을 의미한다. 이들 물질의 비제한적인 예를 들자면, 유리, 중합체, 금속 또는 세라믹 물질 또는 이들의 조합을 포함한다. 기판은 전자 부품, 회로 또는 전도성 부재를 포함할 수도 포함하지 않을 수도 있다.

이러한 용도에 사용되는 중합체 필름은 전형적으로, 무색을 유지하면서 높은 열 안정성을 보일 것이 요구된다. 가끔, 디스플레이 장치는 투과되거나 또는 반사되는 스펙트럼에서 폴 컬러를 지지하도록 설계될 수 있다. 그러므로, 이들 중합체 필름의 저색상 특성은 필수적이다. 게다가, 신규의 가요성 디스플레이 분야는 가요성의 박막 트랜지스터 (TFT) 후면(backplane)이 요구된다. 따라서, 통상적인 유리 기판 (TFT 후면에 사용됨)은 가요성, 투명 유기 필름으로 대체되어야 한다. 이들 분야에서 중합체 필름을 사용할 때 일반적으로 생기는 문제는 무정형 실리콘 박막 트랜지스터 (디스플레이 분야에서 유리상에서)는 전형적으로 300°C 내지 350°C에서 가공된다는 것이다. 이러한 가공 온도는 일반적으로 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 및 폴리(에틸렌 나프탈레이트) (전형적으로 Tg가 각각 70°C-100°C와 약 120°C인 플라스틱)를 비롯한 많은 플라스틱에는 너무 높다. 게다가, 누설 (디스플레이 시간 경과시 픽셀 커패시터 상에 데이터를 저장하는 것을 불가능하게 만들 수 있는 전류의 손실)을 억제하고, TFT의 유동도를 증가시키기 위하여 더 높은 가공 온도 (약 250°C 내지

275°C의 범위)가 요구될 수 있다. 낮은 유동도는 전형적으로 OLED의 휘도를 제한할 수 있다. 이리하므로, 무색 폴리이미드 필름은 이상적인 기판 (즉,  $T_g \geq 280^\circ\text{C}$ 인 물질)일 수 있다. 능동 TFT 유형을 가공하기 위한 온도가 약 250°C 내지 275°C의 범위일 수 있다는 점에서 LCD 디스플레이를 제조하는 데에도 상기와 유사하게 적용될 수 있다.

많은 광학전자 장치에서 투명 전도체는 필수적 성분이다. 이들 장치의 비제한적인 예를 들자면, 디스플레이, 터치 스크린 및 광기전력 장치 (예를 들어, 태양 전지)를 포함한다. 이들 유형 장치에서 인듐 주석 산화물 (ITO)을 전도체로서 사용할 수 있다. 전도성 중합체, 임의로 카본 나노튜브를 전기 전도 매개로 포함하는 필름 복합물을 금속 산화물의 대체물로서 사용할 수 있다. 이와 같이, 이들 유형의 필름 복합물은 가요성 디스플레이의 사용에 적합할 수 있다. 산화아연 및 도핑된 산화아연 필름을 ITO 필름의 대체물로서 사용할 수 있는데, 이는 산화아연이 일반적으로 비독성이고, 염가이기 때문이다. 끝으로, 본원 발명의 필름을 카메라의 투명 보호 필터로서 사용할 수 있다.

### [실시예]

본원 발명의 이점을 다음의 비제한적인 실시예에서 설명한다. 폴리이미드 필름의 제조 및 시험에 사용된 가공 및 시험 과정을 이하 설명한다. 각 실시예 및 비교예에서 두께 약 75 미크론 (~3.0 mils)의 것을 제조하였다. 만일 두께 25-미크론의 샘플을 제조하면, 본원 발명에 따르면, 광투과도는 90.0을 초과할 수 있다. 폴리아믹산 전구체 물질 (폴리이미드 필름을 제조하기 위한 전구체)을 최종 점도를 얻도록 평형화시킨다.

본원 발명의 필름의 다른 필름 성질 및 상응하는 전구체 물질의 성질을 다음과 같이 측정하였다. 본원 발명의 폴리아믹산의 용액 점도를 약 20rpm의 속도로 작동하는 #5 스피들을 장착한 브룩필드 HADV-II+ 비스코미터(Viscometer)로 측정하였다. 영 모듈러스, 인장 강도, 및 필름 신도를 인스트론 모델 1122 시리즈 IX 오토메티드 머티리얼즈 테스트 시스템 (Automated Materials Testing System) 버전 8.10.00을 사용하여 측정하였다. 100.0 lbf 부하 셀을 사용하여 크로스헤드 속력을 약 1.0 inch/min으로 설정하였다. 폴리이미드 필름의 치수는 각 테스트 스트립에 대하여 두께 약 3.0 mil (약 150 미크론) 폭 0.5" (약 12.7 mm) 였다. 상기 장치는 1.0" 조 개구를 사용하였다. 시험 조건은 약 73°C 및 약 50% 상대 습도에서 수행하였다.

### 실시예 1

질소 유입, 기계식 교반기 및 온도계를 장착한 건조된 500 밀리리터 삼구 둥근 바닥 플라스크 내로, 38.43 g (0.12 moles)의 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘 (TFMB) 및 334 밀리리터의 N,N-디메틸아세트아미드 (DMAc)를 넣었다.

이 혼합물을 가열하고 45°C에서 수분간 교반하여 상기 디아민이 완전히 용해하여 담황색 용액을 얻었다. 다음으로, 26.47 g (0.09 moles)의 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실릭 디안히드라이드 (BPDA) 및 13.326 (0.03 moles)의 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈릭 안히드라이드 (6FDA)를 디아민 용액 (반응 용기 내)에 첨가하였다. 모든 고체가 용해될 때까지 교반을 계속하여 폴리아믹산 용액을 형성하였다. 이 용액을 따라붓고, 0°C에서 저장하여 필름 성형시에 사용하였다.

상기 폴리아믹산 (BPDA/6FDA//TFMB)으로부터 유래된 폴리이미드 필름을 촉매 용액의 사용함으로써 화학적으로 이미드화하였다. 상기 중합체를 듀폰트 마이라(DuPont MYLAR)® 필름을 성형함으로써 상기 화학적으로 이미드화한 필름을 제조하였다. 상기 중합체 (및 지지체 시트)를 아세트 안히드라이드 대 β-피롤린을 1:1 비로 포함하는 촉매 용액으로 침지하였다. 수분 이내에 (부분적 이미드화시), 겔 필름이 형성되었다. 이 겔 필름을 지지체 시트로부터 박리하고, 재신장 프레임(restraining frame (핀 프레임))으로 옮겼다.

다음에, 강제식 공기 오븐을 사용하여 필름을 가열하여 추가로 중합체를 이미드화하고 용매를 제거하였다. 필름을 약 1/2 시간 동안 100°C, 150°C, 200°C 및 300°C로 노출시켰다. 필름을 핀 프레임으로부터 제거하고 분석하였다. 데이터를 표 1에 나타냈다.

### 실시예 2

폴리아믹산을 실시예 1에 따라 제조하였다. 그러나, 일부로서 6FDA 안히드라이드를 사용하는 대신, 중합체는 단지 두개의 단량체, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘 (TFMB) 및 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실릭 디안히드라이드 (BPDA)로부터 유래된 것이다.

질소 유입, 기계식 교반기, 및 온도계를 갖춘 건조된 500 밀리리터 둥근바닥 플라스크에, 16.181 g (0.055 moles)의 BPDA 및 17.163 g (0.055 moles)의 TFMB를 넣었다. 이 두 단량체를 131.68 밀리리터의 DMAc에 녹였다. 화학 반응을 일어나게 하여 폴리아믹산 용액을 형성하였다. 용액을 따라붓고, 0°C에서 저장하다가 필름 성형때 사용하였다.

상기 제조된 폴리아믹산 (BPDA//TFMB)으로부터 유래된 폴리이미드 필름을 촉매 용액을 사용함으로써 화학적으로 이미드화하였다. 상기 중합체를 듀폰 마이라 필름을 성형함으로써 상기 화학적으로 이미드화한 필름을 제조하였다. 상기 중합체 (및 지지체 시트)를 아세틱 안히드라이드 대  $\beta$ -피콜린을 1:1 비로 포함하는 촉매 용액으로 침지하였다. 수분 이내에 (부분적 이미드화시), 겔 필름이 형성되었다. 이 겔 필름을 지지체 시트로부터 박리하고, 재신장 프레임(핀 프레임)으로 옮겼다.

다음에, 강제식 공기 오븐을 사용하여 필름을 가열하여 추가로 중합체를 이미드화하고 용매를 제거하였다. 필름을 약 1/2 시간 동안 100°C, 150°C, 200°C 및 300°C로 노출시켰다. 필름을 핀 프레임으로부터 제거하고 분석하였다. 데이터를 표1에 나타냈다.

### 실시예 3

폴리아믹산을 실시예 1에 따라 제조하였다. 그러나, 일부로서 6FDA 안히드라이드를 사용하는 것 대신, 중합체는 세가지의 단량체, 2,2'-비스(트리플루오로메틸) 벤지딘 (TFMB), 3,5-디아미노벤조트리플루오리드 (DABTF) 및 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실릭 디안히드라이드 (BPDA)로부터 유래된 것이다.

질소 유입, 기계식 교반기, 및 온도계를 갖춘 건조된 500 밀리리터 둥근바닥 플라스크에, 24.658 g (0.077 mole)의 TFMB 및 5.911 g (0.033 mole)의 3,5-디아미노벤조트리플루오리드 (DABTF)를 넣었다. 두 단량체를 252.6 밀리리터의 DMAc에 녹였다. 다음으로, 32.362g(0.11 mole)의 BPDA를 넣고 녹였다. 화학 반응을 일어나게 하여 폴리아믹산 용액을 형성하였다. 용액을 따라붓고, 0°C에서 저장하다가 필름 성형때 사용하였다.

상기 제조된 폴리아믹산 (BPDA//TFMB/DABTF)으로부터 유래된 폴리이미드 필름을 촉매 용액을 사용함으로써 화학적으로 이미드화하였다. 상기 중합체를 듀폰 마이라 필름을 성형함으로써 상기 화학적으로 이미드화한 필름을 제조하였다. 상기 중합체 (및 지지체 시트)를 아세틱 안히드라이드 대  $\beta$ -피콜린을 1:1 비로 포함하는 촉매 용액으로 침지하였다. 수분 이내에 (부분적 이미드화시), 겔 필름이 형성되었다. 이 겔 필름을 지지체 시트로부터 박리하고, 재신장 프레임(핀 프레임)으로 옮겼다.

다음에, 강제식 공기 오븐을 사용하여 필름을 가열하여 추가로 중합체를 이미드화하고 용매를 제거하였다. 필름을 약 1/2 시간 동안 100°C, 150°C, 200°C 및 300°C로 노출시켰다. 필름을 핀 프레임으로부터 제거하고 분석하였다. 데이터를 표1에 나타냈다.

### 실시예 4

폴리아믹산을 실시예 1에 따라 제조하였다. 그러나, 중합체는 세가지의 단량체, 세가지 단량체, 2,2'-비스(트리플루오로메틸) 벤지딘 (TFMB), 트랜스-1,4-디아미노시클로헥산 (CHDA), 및 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실릭 디안히드라이드 (BPDA)로부터 유래된 것이다.

질소 유입, 기계식 교반기, 및 온도계를 갖춘 건조된 500 밀리리터 둥근바닥 플라스크에, 12.52 g (0.04 mole)의 TFMB 및 0.79 g (0.007 mole)의 트랜스-1,4-디아미노시클로헥산 (CHDA)를 넣었다. 두 단량체를 DMAc 114밀리리터에 녹였다. 다음으로, 13.5 g (0.046 mole) BPDA를 넣고 녹였다. 화학 반응을 일어나게 하여 폴리아믹산 용액을 형성하였다. 용액을 따라붓고, 0°C에서 저장하다가 필름 성형때 사용하였다.

상기 제조된 폴리아믹산 (BPDA//TFMB/CHDA)으로부터 유래된 폴리이미드 필름을 촉매 용액을 사용함으로써 화학적으로 이미드화하였다. 상기 중합체를 듀폰 마이라 필름을 성형함으로써 상기 화학적으로 이미드화한 필름을 제조하였다. 상기 중합체 (및 지지체 시트)를 아세틱 안히드라이드 대  $\beta$ -피콜린을 1:1 비로 포함하는 촉매 용액으로 침지하였다. 수분 이내에 (부분적 이미드화시), 겔 필름이 형성되었다. 이 겔 필름을 지지체 시트로부터 박리하고, 재신장 프레임(핀 프레임)으로 옮겼다.

다음에, 강제식 공기 오븐을 사용하여 필름을 가열하여 추가로 중합체를 이미드화하고 용매를 제거하였다. 필름을 약 1/2 시간 동안 100°C, 150°C, 200°C 및 300°C로 노출시켰다. 필름을 핀 프레임으로부터 제거하고 분석하였다. 데이터를 표 1에 나타냈다.

#### 비교예 1

실시에 1에 따라 2,000-포아즈 점도의 폴리아믹산을 제조하였다. 상기 중합체를 열적 방법(즉, 촉매 화합물을 사용하지 않고)을 사용하여 성형하여 폴리이미드 필름으로 전환하였다.

폴리아믹산 용액을 316 스테인레스 스틸 판에 성형함으로써 폴리이미드 필름을 제조하였다. 간극을 갖는 알루미늄 블레이드를 이용하여 폴리아믹산 용액을 펼쳤다. 최종 두께가 약 ~3.0 mil가 되도록 간극을 설정하였다.

다음에 습식 필름과 함께 스테인레스 스틸 판을 핫 플레이트 위에 두고 필름이 끈적함이 없을 때까지 또는 약 80°C까지 가열하였다. 다음에 건조된 필름을 재신장 프레임(핀 프레임)으로 옮겼다. 핀 프레임위에 둔 동안, 100°C, 150°C, 200°C 및 300°C 각각에 약 1/2 시간 동안 강제식 고온 공기를 사용하여 필름을 폴리이미드로 열적으로 전환하였다. 필름을 핀 프레임으로부터 제거하고 분석하였다. 결과를 표 1에 나타냈다.

#### 비교예 2

실시에 2 (BPDA//TFMB)에 따라 3,100-포아즈 점도의 폴리아믹산을 제조하였다. 상기 중합체를 열적 방법(즉, 촉매 화합물을 사용하지 않고)을 사용하여 성형하여 폴리이미드 필름으로 전환하였다.

폴리아믹산 용액을 316 스테인레스 스틸 판에 성형함으로써 폴리이미드 필름을 제조하였다. 간극을 갖는 알루미늄 블레이드를 이용하여 폴리아믹산 용액을 펼쳤다. 최종 두께가 약 ~3.0 mil가 되도록 간극을 설정하였다.

다음에 습식 필름과 함께 스테인레스 스틸 판을 핫 플레이트 위에 두고 필름이 끈적함이 없을 때까지 또는 약 80°C까지 가열하였다. 다음에 건조된 필름을 재신장 프레임(핀 프레임)으로 옮겼다. 핀 프레임위에 둔 동안, 100°C, 150°C, 200°C 및 300°C 각각에 약 1/2 시간 동안 강제식 고온 공기를 사용하여 필름을 폴리이미드로 열적으로 전환하였다. 필름을 핀 프레임으로부터 제거하고 분석하였다. 결과를 표 1에 나타냈다.

#### 비교예 3

실시에 2 (BPDA//TFMB/DABTF)에 따라 2,300-포아즈 점도의 폴리아믹산을 제조하였다. 상기 중합체를 열적 방법(즉, 촉매 화합물을 사용하지 않고)을 사용하여 성형하여 폴리이미드 필름으로 전환하였다.

폴리아믹산 용액을 316 스테인레스 스틸 판에 성형함으로써 폴리이미드 필름을 제조하였다. 간극을 갖는 알루미늄 블레이드를 이용하여 폴리아믹산 용액을 펼쳤다. 최종 두께가 약 ~3.0 mil가 되도록 간극을 설정하였다.

다음에 습식 필름과 함께 스테인레스 스틸 판을 핫 플레이트 위에 두고 필름이 끈적함이 없을 때까지 또는 약 80°C까지 가열하였다. 다음에 건조된 필름을 재신장 프레임(핀 프레임)으로 옮겼다. 핀 프레임위에 둔 동안, 100°C, 150°C, 200°C 및 300°C 각각에 약 1/2 시간 동안 강제식 고온 공기를 사용하여 필름을 폴리이미드로 열적으로 전환하였다. 필름을 핀 프레임으로부터 제거하고 분석하였다. 결과를 표 1에 나타냈다.

#### 비교예 4

폴리아믹산을 실시에 1에 따라 제조하였다. 그러나, 일부로 BPDA 안하이드라이드를 사용하는 대신, 단지 6FDA를 사용하였다. 채용된 디아민은 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘 (TFMB)였다.

질소 유입, 기계식 교반기, 및 온도계를 갖춘 건조된 500 밀리리터 둥근바닥 플라스크에, 16.012 g (0.05 moles)의 TFMB (이를 녹색 함) 및 22.21 g (0.05 mole)의 6FDA를 넣었다. 사용된 DMAc의 양은 148.93 밀리리터였다. 화학 반응을 일어나게 하여 폴리아믹산 용액을 형성하였다. 용액을 따라보고, 0°C에서 저장하다가 필름 성형때 사용하였다. 화학 전환 화합물은 전혀 첨가하지 않았다.

폴리아믹산 용액을 316 스테인레스 스틸 판에 성형함으로써 폴리이미드 필름을 제조하였다. 간극을 갖는 알루미늄 블레이드를 이용하여 폴리아믹산 용액을 펼쳤다. 최종 두께가 약 ~3.0 mil가 되도록 간극을 설정하였다.

다음에 습식 필름과 함께 스테인레스 스틸 판을 핫 플레이트 위에 두고 필름이 끈적함이 없을 때까지 또는 약 80°C까지 가열하였다. 다음에 건조된 필름을 재신장 프레임(핀 프레임)으로 옮겼다. 핀 프레임위에 둔 동안, 100°C, 150°C, 200°C 및 300°C 각각에 약 1/2 시간 동안 강제식 고온 공기를 사용하여 필름을 폴리이미드로 열적으로 전환하였다. 필름을 핀 프레임으로부터 제거하고 분석하였다. 결과를 표 1에 나타냈다.

#### 비교예 5

본원 발명의 비교예 4에서 기술된 동일한 방법과 조건으로, 22.065 g (0.075 mole) BPDA를 148.93 밀리리터 DMAc에 이미 녹인 3,3'-디아미노디페닐 술폰 18.622 g (0.075 mole)에 첨가하였다. 화학 반응을 일어나게 하여 폴리아믹산 용액을 형성하였다. 용액을 따라붓고, 0°C에서 저장하다가 필름 성형때 사용하였다. 화학 전환 화합물은 전혀 첨가하지 않았다.

폴리아믹산 용액을 316 스테인레스 스틸 판에 성형함으로써 폴리이미드 필름을 제조하였다. 간극을 갖는 알루미늄 블레이드를 이용하여 폴리아믹산 용액을 펼쳤다. 최종 두께가 약 ~3.0 mil가 되도록 간극을 설정하였다.

다음에 습식 필름과 함께 스테인레스 스틸 판을 핫 플레이트 위에 두고 필름이 끈적함이 없을 때까지 또는 약 80°C까지 가열하였다. 다음에 건조된 필름을 재신장 프레임(핀 프레임)으로 옮겼다. 핀 프레임위에 둔 동안, 100°C, 150°C, 200°C 및 300°C 각각에 약 1/2 시간 동안 강제식 고온 공기를 사용하여 필름을 폴리이미드로 열적으로 전환하였다. 필름을 핀 프레임으로부터 제거하고 분석하였다. 결과를 표 1에 나타냈다.

#### 비교예 6

본원 발명의 비교예 4에서 기술된 동일한 방법과 조건으로, 22.065 g (0.075 mole) BPDA를 148.93 밀리리터 DMAc에 이미 녹인 3,3'-디아미노디페닐 술폰 18.622 g (0.075 mole)에 첨가하였다. 화학 반응을 일어나게 하여 폴리아믹산 용액을 형성하였다. 용액을 따라붓고, 0°C에서 저장하다가 필름 성형때 사용하였다. 화학 전환 화합물은 전혀 첨가하지 않았다.

폴리아믹산 용액을 316 스테인레스 스틸 판에 성형함으로써 폴리이미드 필름을 제조하였다. 간극을 갖는 알루미늄 블레이드를 이용하여 폴리아믹산 용액을 펼쳤다. 최종 두께가 약 ~3.0 mil가 되도록 간극을 설정하였다.

다음에 습식 필름과 함께 스테인레스 스틸 판을 핫 플레이트 위에 두고 필름이 끈적함이 없을 때까지 또는 약 80°C까지 가열하였다. 다음에 건조된 필름을 재신장 프레임(핀 프레임)으로 옮겼다. 핀 프레임위에 둔 동안, 100°C, 150°C, 200°C 및 300°C 각각에 약 1/2 시간 동안 강제식 고온 공기를 사용하여 필름을 폴리이미드로 열적으로 전환하였다. 필름을 핀 프레임으로부터 제거하고 분석하였다. 결과를 표 1에 나타냈다.

#### 비교예 7

실시에 1에 따라 (즉, 화학 전환 방법을 사용하여 필름을 이미드화함), 폴리이미드 필름을 제조하였다. 그러나 대신, 상기 중합체는 4가지 단량체, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘 (TFMB), 3,4-옥시디아닐린 (3,4-ODA), 피로멜리틱 디안히드라이드 (PMDA) 및 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실릭 디안히드라이드 (BPDA)로부터 유래된 것이다.

질소 유입, 기계식 교반기, 및 온도계를 갖춘 건조된 500 밀리리터 둥근바닥 플라스크에, 12.8 g (0.04 mole)의 TFMB 및 8.0 g (0.04 mole)의 3,4-옥시디아닐린 (3,4-ODA)를 넣었다. 이 두 단량체를 169 밀리리터의 DMAc에 녹였다. 다음으로, 14.0 g (0.046 mole)의 PMDA와 4.7 g (0.16mole)의 BPDA를 첨가하고 녹였다.

화학 반응을 일어나게 하여 폴리아믹산 용액을 형성하였다. 용액의 점도가 약 2,400 포아즈에 도달할 때까지, DMAc 중의 피로멜리틱 디안히드라이드 용액의 6.0 중량%의 소량을 폴리아믹산 용액에 첨가하였다. 용액을 따라붓고 필름 성형을 위하여 사용할 때까지 0°C에서 보관하였다.

상기 제조된 폴리아믹산 (PMDA/BPDA/TFMB/3,4-ODA)으로부터 유래된 폴리이미드 필름을 촉매 용액을 사용함으로써 화학적으로 이미드화하였다. 상기 중합체를 듀폰 마이라 필름을 성형함으로써 상기 화학적으로 이미드화한 필름을 제조하였다. 상기 중합체 (및 지지체 시트)를 아세틱 안히드라이드 대  $\beta$ -피콜린을 1:1 비로 포함하는 촉매 용액으로 침지하였다. 수분 이내에 (부분적 이미드화시), 겔 필름이 형성되었다. 이 겔 필름을 지지체 시트로부터 박리하고, 재신장 프레임(핀 프레임)으로 옮겼다.

다음에, 강제식 공기 오븐을 사용하여 필름을 가열하여 추가로 중합체를 이미드화하고 용매를 제거하였다. 필름을 약 1/2 시간 동안 100°C, 150°C, 200°C 및 300°C로 노출시켰다. 필름을 핀 프레임으로부터 제거하고 분석하였다. 데이터를 표 1에 나타냈다.

#### 비교예 8

실시에 1에 따라 (즉, 화학 전환 방법을 사용하여 필름을 이미드화함), 폴리이미드 필름을 제조하였다. 그러나 대신, 상기 중합체는 4가지 단량체, 4,4-옥시디아닐린 (4,4-ODA), p-페닐렌 디아민 (PPD), 피로멜리틱 디안히드라이드 (PMDA) 및 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실릭 디안히드라이드 (BPDA)로부터 유래된 것이다.

질소 유입, 기계식 교반기, 및 온도계를 갖춘 건조된 500 밀리리터 둥근바닥 플라스크에, 38.4 g (0.192 mole)의 4,4-옥시디아닐린 (4,4-ODA) 및 31.1 g (0.288 mole)의 p-페닐렌 디아민 (PPD)를 넣었다. 이 두 단량체를 168 밀리리터의 DMAc에 녹였다. 다음으로, 60.0 g (0.275 mole) PMDA 및 56.5g (0.192 mole) BPDA 를 첨가하고 녹였다.

화학 반응을 일어나게 하여 폴리아믹 산 용액을 형성하였다. 용액의 점도가 약 2,200 포아즈에 도달할 때까지, DMAc 중의 피로멜리틱 디안히드라이드 용액의 6.0 중량%의 소량을 폴리아믹산 용액에 첨가하였다. 용액을 따라붓고 필름 성형을 위하여 사용할 때까지 0°C에서 보관하였다.

상기 제조된 폴리아믹산 (PMDA/BPDA//4,4-ODA/PPD)으로부터 유래된 폴리이미드 필름을 촉매 용액을 사용함으로써 화학적으로 이미드화하였다. 상기 중합체를 듀폰 마이라 필름을 성형함으로써 상기 화학적으로 이미드화한 필름을 제조하였다. 상기 중합체 (및 지지체 시트)를 아세틱 안히드라이드 대  $\beta$ -피콜린을 1:1 비로 포함하는 촉매 용액으로 침지하였다. 수분 이내에 (부분적 이미드화시), 겔 필름이 형성되었다. 이 겔 필름을 지지체 시트로부터 박리하고, 재신장 프레임(핀 프레임)으로 옮겼다.

다음에, 강제식 공기 오븐을 사용하여 필름을 가열하여 추가로 중합체를 이미드화하고 용매를 제거하였다. 필름을 약 1/2 시간 동안 100°C, 150°C, 200°C 및 300°C로 노출시켰다. 필름을 핀 프레임으로부터 제거하고 분석하였다. 데이터를 표 1에 나타냈다.

#### 비교예 9

본원 발명의 비교예 4에서 기술된 동일한 방법과 조건으로(열적 전환), 22.8 (0.90 mole)의 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘 (TFMB)를 267 밀리리터 DMAc에 녹였다. 30.0g (0.675 mole) 6FDA 및 6.6g (0.0225mole) BPDA를 첨가하고, 화학 반응을 일어나게 하여 폴리아믹산 용액을 형성하였다. 용액을 따라붓고, 0°C에서 저장하다가 필름 성형때 사용하였다.

폴리아믹산 용액을 316 스테인레스 스틸 판에 성형함으로써 폴리이미드 필름을 제조하였다. 간극을 갖는 알루미늄 블레이드를 이용하여 폴리아믹산 용액을 펼쳤다. 최종 두께가 약 ~3.0 mil가 되도록 간극을 설정하였다.

다음에 습식 필름과 함께 스테인레스 스틸 판을 핫 플레이트 위에 두고 필름이 끈적함이 없을 때까지 또는 약 80°C까지 가열하였다. 다음에 건조된 필름을 재신장 프레임(핀 프레임)으로 옮겼다. 핀 프레임위에 둔 동안, 100°C, 150°C, 200°C 및 300°C 각각에 약 1/2 시간 동안 강제식 고온 공기를 사용하여 필름을 폴리이미드로 열적으로 전환하였다. 필름을 핀 프레임으로부터 제거하고 분석하였다. 결과를 표 1에 나타냈다.

[표 1]

(두께 약 75미크론의 이하의 필름을 제조하였다)									
실시에	폴리이미드 유형	전환 방법	중합체 점도 (포이즈)	Tg (°C)	CTE (ppm/°C)	영 모듈러스 (kpsi)	인장 강도 (kpsi)	인장 신도 (%)	% 투과도 (380-770nm)
실시에 1	BPDA/6FDA/TFMB	화학적	3200	330	9	569.9	28.2	35.9	76.07
비교예 1	BPDA/6FDA/TFMB 75/25//100 (mol%)	열적	3200	335	50	423	19.9	12.2	76.83
실시에 2	BPDA/TFMB	화학적	3100	252	-3	929	35.9	37.6	76.01
비교예 2	BPDA/TFMB	열적	3100	260	38	498	22.1	15.1	78.32
실시에 3	BPDA/TFMB/DABTF	화학적	2300	312	4	617	36.2	64	75.39
비교예 3	BPDA/TFMB/DABTF 100//70/30 (mol%)	열적	2300	318	46	443	20.5	11.7	78.38
실시에 4	BPDA/TFMB/CHDA 100//85/15 (mol%)	화학적	950	274	1.6	834	30.3	29.3	74.3
비교예 4	6FDA/TFMB	열적	2500	333	66	361	12.4	8.6	86.36
비교예 5	BPDA/3,3'-DDS	열적	50	267	50	393	17.8	6.8	74.51
비교예 6	BPDA/4,4'-DDS	열적	40	368	55	420	19.5	5.2	74.91
비교예 7	PMDA/BPDA/34ODA/TFMB 80/20//50/50 (mol%)	화학적	2400	330	1	846	35.1	74	61.4
비교예 8	PMDA/BPDA/44ODA/PPD 58/40//40/60 (mol%)	화학적	2200	360	15	513	25.5	53.1	55.8
비교예 9	6FDA/BPDA/TFMB 75/25//100 (mol%)	열적	2000	310	59	383	18.9	9.2	81.4

**발명의 효과**

본원에서와 같은 화학 전환 방법을 사용하면, (즉, 더 통상적인 열적 방법 대신에), 동일한 조성을 갖는 열적 방법을 사용하여 전환된 필름보다 더 바람직한 (i) 평면내 CTE, (ii) 유리 전이 온도, 및 (iii) 광투과도 계수를 갖는 필름이 형성된다. 중합체 필름은 전형적으로, 무색을 유지하면서 높은 열 안정성을 보이기 때문에 가요성 디스플레이 등의 사용에 적합하다.