



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년03월11일
(11) 등록번호 10-2373267
(24) 등록일자 2022년03월07일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02B 1/04 (2006.01) B32B 27/28 (2006.01)
B32B 38/00 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
G02B 1/04 (2013.01)
B32B 27/281 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-0069251
- (22) 출원일자 2020년06월08일
심사청구일자 2020년06월09일
- (65) 공개번호 10-2021-0152313
- (43) 공개일자 2021년12월15일
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020080045295 A*
KR1020180118646 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
코오롱인더스트리 주식회사
서울특별시 강서구 마곡동로 110(마곡동)
- (72) 발명자
권경욱
서울특별시 강서구 마곡동로 110, 코오롱 One & Only 타워
- (74) 대리인
리앤목록특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 이정호

(54) 발명의 명칭 광학필름 및 필름체

(57) 요약

본 발명은 광학필름의 와인딩불량에 의한 박막간섭을 해결하여 보관도중 발생하던 외관 품질불량이 해소된 광학 필름 및 필름체를 제공한다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

B32B 38/0012 (2021.01)

C08G 73/1039 (2013.01)

C08J 5/18 (2021.05)

B32B 2038/0028 (2013.01)

C08J 2379/08 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

투명 폴리이미드계 수지를 포함하는 광학필름으로서,

상기 광학필름을 400mm x 400mm x Dmm로 재단한 광학필름의 중앙부로부터 말단까지의 내경이 1 inch가 되도록 말아 롤 형태로 120시간 보관한 후,

상기 롤 형태를 2회 돌려서 쏜 다음 상기 광학필름의 표면에서,

상기 광학필름을 무작위로 선정된 10개 부위에서 초기정전기값(kV)을 측정하고 1분이내로 표면 중에서 무작위로 선정된 10개 부위에서 박리정전기값(kV) 측정을 수행하여 하기 식 1에 의해 계산된 대전과라미터 값이 0.0005~0.0035인 광학필름.

[식 1]

$$\frac{(S_p - S_r) \times (S_p - T) \times D}{|L \times (S_r - T)|}$$

(식 1에서, Sr와 Sp는 각각 상온 및 상대습도25%에서 측정한 초기정전기 측정값(kV)과 박리정전기 측정값(kV)의 평균값이고, D는 상기 광학필름의 두께(mm)이고, L은 상기 광학필름의 폭(mm)이고, T는 상기 광학필름의 제조도 중 형성되는 젤필름의 경화단계 수축률(%)로서 하기 식 2로서 계산된다.)

[식 2]

$$\{(측정전 길이 - 측정후 길이)/측정전 길이\} \times 100$$

(식 2에서, 상기 측정전 길이는 TMA(상온)로 측정한 젤필름의 길이(mm)이고, 상기 측정후 길이는 TMA(280도)로 측정한 젤필름의 길이(mm)이다.)

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 Sr이 4.5 이하이고, 상기 Sp가 11.5 이하이며, 상기 D가 0.01~0.1mm인 광학필름.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 식 2에 의해 계산된 수축률이 5% 이하인 광학필름.

청구항 6

제1항에 있어서,

전광선 투과율이 88 % 이상인 광학필름.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 투명 폴리이미드계 수지가 불소기를 갖는 고분자인 광학필름

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 투명 폴리이미드계 수지가 비스(트리플루오로메틸)벤지딘 유도체 유래의 반복 단위를 포함하는 광학필름.

청구항 9

제1항 및 제4항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 광학필름의 제조방법으로서,

투명 폴리이미드계 수지를 포함하는 바니쉬를 캐스트 제막하여 제1크기의 겔필름을 제공하는 제막단계; 및

상기 겔필름을 늘리는 텐터 공정을 수행하여 제2크기로 연신하는 텐터단계;

상기 텐터단계를 수행한 후 경화하는 경화단계;를 포함하는 광학필름의 제조방법으로서,

상기 텐터단계는 상기 제2크기의 겔필름을 상기 제1크기보다 크게 하여 상기 경화단계에서 상기 겔필름의 수축을 보상하는 광학필름의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 텐터단계는 상기 경화단계에서의 상기 겔필름의 수축률을 미리 계산하여 상기 제2크기를 결정하여 연신을 수행하는 광학필름의 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 경화단계 후 광학필름을 와인딩처리한 다음 필름외관을 검사하는 품질판별단계;를 더 포함하며,

상기 품질판별단계는, 상기 광학필름을 400mm x 400mm x Dmm로 재단한 광학필름의 중앙부로부터 말단까지의 내경이 1 inch가 되도록 말아 롤 형태로 120시간 보관한 후, 상기 롤 형태를 2회 돌려서 푼 다음 상기 광학필름의 표면에서, 상기 광학필름을 무작위로 선정된 10개 부위에서 초기정전기값(kV)을 측정하고 1분이내로 표면 중에서 무작위로 선정된 10개 부위에서 박리정전기값(kV) 측정을 수행하여 하기 식 1에 의해 계산된 값이 0.0005~0.0035 인지 판별하는 광학필름의 제조방법.

[식 1]

$$\frac{(S_p - S_r) \times (S_p - T) \times D}{|L \times (S_r - T)|}$$

(식 1에서, Sr와 Sp는 각각 상온 및 상대습도25%에서 측정된 초기정전기 측정값(kV)과 박리정전기 측정값(kV)의 평균값이고, D는 상기 광학필름의 두께(mm)이고, L은 상기 광학필름의 폭(mm)이고, T는 상기 광학필름의 제조도중 형성되는 겔필름의 경화단계 수축률(%)로서 하기 식 2로서 계산된다.)

[식 2]

$$\{(측정전 길이 - 측정후 길이)/측정전 길이\} \times 100$$

(식 2에서, 상기 측정전 길이는 TMA(상온)로 측정된 겔필름의 길이(mm)이고, 상기 측정후 길이는 TMA(280도)로 측정된 겔필름의 길이(mm)이다.)

청구항 12

제1항 및 제4항 내지 제8항 중 어느 한 항의 광학필름을 포함하는 필름체로서,

상기 광학필름의 일 측면 또는 양 측면에, 프라이머 필름, 경도보강 필름, 유연 필름, 되접힘 필름, 굴곡강도 보강 필름, 시인성 개선 필름, 배리어 필름, 향균 필름, 발수 필름, 지문방지 필름, 반사방지 필름 및 매끄러운

터치감 제공필름 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 필름체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 광학필름 및 필름체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근에는 차세대 디스플레이 중 하나로 휘거나 구부릴 수 있는 전자기기로서 플렉시블(Flexible) OLED를 비롯한 플렉시블 광전소자, 경량 디스플레이, 플렉시블 봉지재, Color EPD, Plastic LCD, TSP, OPV 등과 같은 플렉시블 전자기기가 주목을 받고 있다. 특히 구부리거나 말 수 있는 폴더블(foldable) 또는 롤러블(rollable) 등의 디바이스 형태로 개발이 이뤄지고 있어, 플렉시블 타입의 디스플레이 구현이 가능하며 동시에 하부 소자를 보호할 수 있는 새로운 형태의 플렉시블 기판이 필요하다.

[0003] 이러한 플렉시블 디스플레이 기판 소재로서는 여러 가지 고경도의 플라스틱 기판들이 후보로서 검토되고 있으며, 그 중에서 얇은 두께에서 고경도 구현이 가능한 폴리이미드계 수지를 포함하는 광학 필름이 커버용 기판에서는 특히 주요한 후보로서 검토되고 있다.

[0004] 이러한 광학필름은 폴리이미드계 고분자와 용매를 포함하는 바니쉬를 기재 상에 캐스팅한 다음 건조시키는 방법으로 통상 제조되며, 제조한 필름은 보관을 위해 와인딩처리를 통해 롤 형태로 말아두게 된다(이하 롤링이라고도 함).

[0005] 이때, 와인딩불량이 발생할 경우 박막간에 얇은 공기층이 부분적으로 포함될 수 있고, 이로 인해 박막간 간섭이 발생하여 외관에 사선주름 또는 압흔자국이 발생하거나 필름끼리 달라붙어 형태 불량이 발생하게 된다.

[0006] 이에 와인딩불량에 의한 박막간섭을 해결하거나 이에 의해 발생하던 외관형태 불량을 개선하는 것이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본특허 공개공보 제2019-77191호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 광학필름의 와인딩불량에 의한 박막간섭을 해결하여 보관도중 발생하던 외관 품질불량이 해소된 광학필름 및 필름체를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 측면에 따르면,

[0010] 투명 폴리이미드계 수지를 포함하는 광학 필름으로서,

[0011] 상기 광학필름을 무작위로 선정된 10개 부위에서 초기정전기값(kV)을 측정하고 1분이내로 표면 중에서 무작위로 선정된 10개 부위에서 박리정전기값(kV) 측정을 수행하여 하기 식 1에 의해 계산된 대전파라미터 값이 0.0005~0.0035인 광학필름을 제공한다.

[0012] [식 1]

$$\frac{(S_p - S_r) \times (S_p - T) \times D}{|L \times (S_r - T)|}$$

[0013]

[0014] (식 1에서, S_r 와 S_p 는 각각 상온 및 상대습도25%에서 측정된 초기정전기 측정값(kV)과 박리정전기 측정값(kV)의 평균값이고, D 는 상기 광학필름의 두께(mm)이고, L 은 상기 광학필름의 폭(mm)이고, T 는 상기 광학필름의 제조도중 형성되는 겔필름의 경화단계 수축률(%)로서 하기 식 2로서 계산된다.)

[0015] [식 2]

$$[0016] \{(\text{측정전 길이} - \text{측정후 길이})/\text{측정전 길이}\} \times 100$$

[0017] (식 2에서, 상기 측정전 길이는 TMA(상온)로 측정된 겔필름의 길이(mm)이고, 상기 측정후 길이는 TMA(280도)로 측정된 겔필름의 길이(mm)이다.)

[0018] 또한, 상기 광학필름을 400mm x 400mm x Dmm로 재단한 광학필름의 중앙부로부터 말단까지의 내경이 1 inch가 되도록 말아 롤 형태로 120시간 보관한 후 상기 식 1에 의해 계산된 대전파라미터 값이 0.0005-0.0035일 수 있다.

[0019] 또한, 상기 박리정전기값과 초기정전기값은 상기 롤 형태를 2회 돌려서 푼 다음 표면에서 측정된 것일 수 있다.

[0020] 여기서, 상기 S_r 은 4.5 이하일 수 있다.

[0021] 또한, 상기 S_p 는 11.5 이하일 수 있다.

[0022] 또한, 상기 식 2에 의해 계산된 수축률이 5% 이하일 수 있다.

[0023] 또한, 전광선 투과율이 88 % 이상인 광학필름을 제공할 수 있다.

[0024] 여기서, 상기 투명 폴리이미드계 수지가 불소기를 갖는 고분자일 수 있다.

[0025] 또한, 상기 투명 폴리이미드계 수지가 비스(트리플루오로메틸)벤지딘 유도체 유래의 반복 단위를 포함할 수 있다.

[0027] 본 발명의 다른 측면에 따르면,

[0028] 투명 폴리이미드계 수지를 포함하는 바니쉬를 캐스트 제막하여 제1크기의 겔필름을 제공하는 제막단계; 및

[0029] 상기 겔필름을 늘리는 텐터 공정을 수행하여 제2크기로 연신하는 텐터단계;

[0030] 상기 텐터단계를 수행한 후 경화하는 경화단계를 포함하는 광학필름의 제조방법으로서,

[0031] 상기 텐터단계는 상기 제2크기의 겔필름을 상기 제1크기보다 크게 하여 상기 경화단계에서 상기 겔필름의 수축을 보상하는 광학필름의 제조방법을 제공한다.

[0032] 또한, 상기 텐터단계는 상기 경화단계에서의 상기 겔필름의 수축률을 미리 계산하여 상기 제2크기를 결정하여 연신을 수행하는 것일 수 있다.

[0033] 또한, 상기 경화단계 후 광학필름을 와인딩처리한 다음 필름외관을 검사하는 품질판별단계;를 더 포함하며,

[0034] 상기 품질판별단계는 상기 광학필름을 무작위로 선정된 10개 부위에서 초기정전기값(kV)을 측정하고 1분이내로 표면 중에서 무작위로 선정된 10개 부위에서 박리정전기값(kV) 측정을 수행하여 하기 식 1에 의해 계산된 값이 0.0005-0.0035 인지 판별하는 것일 수 있다.

[0035] [식 1]

$$[0036] \frac{(S_p - S_r) \times (S_p - T) \times D}{|L \times (S_r - T)|}$$

[0037] (식 1에서, S_r 와 S_p 는 각각 상온 및 상대습도25%에서 측정된 초기정전기 측정값(kV)과 박리정전기 측정값(kV)의 평균값이고, D 는 상기 광학필름의 두께(mm)이고, L 은 상기 광학필름의 폭(mm)이고, T 는 상기 광학필름의 제조도중 형성되는 겔필름의 경화단계 수축률(%)로서 하기 식 2로서 계산된다.)

[0038] [식 2]

$$[0039] \{(\text{측정전 길이} - \text{측정후 길이})/\text{측정전 길이}\} \times 100$$

- [0040] (식 2에서, 상기 측정전 길이는 TMA(상온)로 측정된 겔필름의 길이(mm)이고, 상기 측정후 길이는 TMA(280도)로 측정된 겔필름의 길이(mm)이다.)
- [0042] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면,
- [0043] 진술한 광학필름을 포함하는 필름체로서,
- [0044] 상기 광학필름의 일 측면 또는 양 측면에, 프라이머 필름, 경도보강 필름, 유연 필름, 되접힘 필름, 굴곡강도 보강 필름, 시인성 개선 필름, 배리어 필름, 항균 필름, 발수 필름, 지문방지 필름, 반사방지 필름 및 매끄러운 터치감 제공필름 중에서 선택된 1종 이상을 포함하는 필름체를 제공한다.

발명의 효과

- [0045] 본 발명의 실시예들에 따른 광학필름은 필름의 제조 도중 수축률을 반영하여 연신된 필름을 제조함에 따라 이후 경화공정에서 수축을 보상하고, 와인딩처리공정에서 발생할 박막간섭능을 미리 제거할 수 있다.
- [0046] 따라서 제조된 필름은 사선주름 및 압흔자국을 발생시키지 않는 박리정전기값과 대전파라미터를 갖도록 제조될 수 있어서 외관 품질불량이 해소된 광학필름을 제공할 수 있다.
- [0047] 나아가, 해당 파라미터를 사용하여 광학필름 외관의 형태 또는 상태 불량을 효과적으로 판별할 수 있다.
- [0048] 본 발명의 일 실시예에 따라 제조되어 박막간 간섭억제능이 우수한 광학필름은 필름의 두께가 상대적으로 두꺼운 경우에도 외관 품질불량 해소효과가 우수하다.

도면의 간단한 설명

- [0049] 도 1은 시판되는 필름 제품을 와인딩처리후 롤 표면을 육안 관찰한 사진이다.
- 도 2는 실시예와 비교예에 따라 각각 제조된 필름 제품을 와인딩처리한 다음 롤 표면의 결함을 육안으로 관찰한 사진으로서, 좌측 도면이 본 발명의 실시예에 따른 광학필름이고, 우측 도면이 비교예에 따른 광학필름이다.
- 도 3은 도 2의 우측 비교예 필름 롤을 120 시간 방치한 다음 2번 돌려서 푼 다음 필름외관을 삼파장 형광등을 사용하여 표면결함을 확인한 사진이다.
- 도 4는 도 2의 좌측 실시예 필름 롤을 120 시간 방치한 다음 2번 돌려서 푼 다음 필름외관을 삼파장 형광등을 사용하여 표면결함을 확인한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0050] 본 발명을 상세하게 설명하기에 앞서 본 명세서에 사용된 용어는 특정의 실시예를 기술하기 위한 것일 뿐이고, 첨부되는 청구범위에 의해서만 한정되는 본 발명의 범위를 한정하는 것이 아님을 이해하여야 한다.
- [0051] 본 명세서에 사용되는 모든 기술용어 및 과학용어는 다른 언급이 없는 한 기술적으로 통상의 기술을 가진 자에게 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다.
- [0052] 본 명세서 및 청구범위의 전반에 걸쳐서 다른 언급이 없는 한, 포함(comprise, comprises, comprising)이라는 용어는 언급된 물건 또는 단계나, 일군의 물건 또는 일군의 단계를 포함하는 것을 의미하고, 임의의 어떤 다른 물건 또는 단계, 일군의 물건 또는 일군의 단계를 배제하는 의미로 사용된 것은 아니다.
- [0053] 한편, 본 발명의 여러 가지 실시예들은 명확한 반대의 지적이 없는 한 그 외의 어떤 다른 실시예들과 결합될 수 있다. 특히, 바람직하거나 유리하다고 지시하는 어떤 특징도 바람직하거나 유리하다고 지시한 그 외의 어떤 특징들과 결합될 수 있다.
- [0054] 본 명세서에서 "필름"이란 용어는 일반적으로 얇은 판상 부재를 말하지만 액상 코팅에 의해 형성되는 막의 개념도 포함하는 것으로 한다.
- [0055] 본 명세서에서 "필름체"란 용어는 상술한 필름을 1층 이상 포함하거나 적층한 구조, 나아가 이러한 구조를 갖는 장치도 포함하는 것으로 한다.
- [0056] 본 명세서에서 "폴리이미드계"란 용어는 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리이미드계를 포함하여 통칭하는 것으로 한다.

- [0057] 또한 본 명세서상의 "상에" 위치한다는 개념은 그 위에 직접적으로 위치하는 것뿐만 아니라, 그 사이에 다른 부재가 개입되더라도 그 "상에" 위치하는 것으로 이해하여야 한다.
- [0058] 또한, 본 명세서상의 “내지” 또는 “~” 란 그 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 의미로 사용된다.
- [0060] (광학 필름)
- [0061] 본 발명의 일 구현예에 따른 광학필름은 디아민 화합물과 디안하이드라이드 화합물 및 디카르보닐 화합물의 공중합체인 투명 폴리이미드계 수지를 포함한다. 본 발명의 광학필름은, 한번도 롤상으로 권취되지 않고 얻어진 광학필름이어도 되고, 롤상 광학필름을 쏘 다음 소정의 크기로 잘라낸 광학필름이어도 된다.
- [0062] 상기 광학필름을 무작위로 선정된 10개 부위에서 초기정전기값(kV)을 측정하고 1분이내로 표면 중에서 무작위로 선정된 10개 부위에서 박리정전기값(kV) 측정을 수행하여 하기 식 1에 의해 계산된 값(이하 대전 파라미터라 함)이 0.0005~0.0035 이다.
- [0063] 구체적인 예로, 상기 광학필름을 500mm x 500mm x Dmm 크기로 제조한 후, 400mm x 400mm x Dmm로 재단한 광학필름의 중앙부로부터 말단까지의 내경이 1 inch가 되도록 말아 롤 형태로 120시간 보관한 후 하기 식 1에 의해 계산된 대전파라미터 값이 0.0005~0.0035, 바람직하게는 0.0005~0.0035, 보다 바람직하게는 0.0010 내지 0.0035이다.
- [0064] 이와 같은 대전파라미터값을 만족하기 때문에 본 발명의 광학필름은 롤 상태로 보관한 다음 폴더라도 사선주름 또는 압흔과 같은 필름외관의 형태불량이 관찰되지 않는다.
- [0066] [대전 파라미터]
- [0067] 대전 파라미터는 하기 식 1로 계산될 수 있다.
- [0068] [식 1]
- $$\frac{(S_p - S_r) \times (S_p - T) \times D}{|L \times (S_r - T)|}$$
- [0069]
- [0070] 식 1에서, Sr와 Sp는 각각 상온 및 상대습도25%에서 측정한 초기정전기 측정값(kV)과 박리정전기 측정값(kV)의 평균값이고, D는 상기 광학필름의 두께(mm)이고, L은 상기 광학필름의 폭(mm)이다.
- [0071] 전술한 바와 같이, 상기 광학필름을 400mm x 400mm x Dmm로 재단한 광학필름의 중앙부로부터 말단까지의 내경이 1 inch가 되도록 말아 롤 형태로 120시간 보관한 후 식 1에 의해 계산된 대전파라미터 값이 0.0005~0.0035 일 수 있다.
- [0072] 대전 파라미터가 0.0005~0.0035이면, 광학필름의 박막간 마찰계수가 낮아져서 광학필름의 슬립성이 개선될 뿐 아니라 필름의 박막간 간섭억제능이 높아져 롤 형태로 보관 시 발생할 수 있는 외관 불량을 막을 수 있다. 투명 폴리이미드계 수지에 있어서 생산한 제품은 롤 형태로 보관하기 때문에 이로 인해 보관시 또는 박리시 정전기가 덜 발생하는 경향을 보인다면 외관불량 개선, 보관성 용이 효과를 제공하는 것으로 생각된다.
- [0073] 대전 파라미터는 광학필름의 박막간 간섭억제능과 슬립성(마찰계수) 및 외관 불량을 더욱 개선시키는 관점에서, 바람직하게는 0.0010 내지 0.0035, 보다 바람직하게는 0.0015 내지 0.0035이다.
- [0075] 대전 파라미터를 조정하는 수단으로는, 예를 들면 투명 폴리이미드계 수지의 중합도를 조정하는 수단, 과산화물과 같은 산화제에 의한 말단 아미노기의 산화 반응의 진행을 저해하는 수단, 첨가제를 조절하는 수단 또는 필름 제조도중 경화단계에서 젤필름의 수축률 등을 들 수 있다.
- [0076] 여기서 중합도를 조정하는 수단으로는 예를 들면 중합 조건(구체적으로는, 중합 시간, 중합 온도, 촉매의 사용, 용매의 종류 및 모노머의 농도 등)을 들 수 있다.
- [0077] 또한, 산화 반응의 진행을 저해하는 수단으로는, 예를 들면 광학필름을 제조하기 위한 바니쉬 중의 과산화물의 농도를 저하시키는 수단(구체적으로는, 바니쉬 중에서 과산화물의 생성을 저해하는 수단 등)을 들 수 있다.
- [0078] 바니쉬는 투명 폴리이미드계 수지와 용매를 포함한다. 바니쉬 중의 과산화물은 주로 바니쉬 중의 용매 분자와 용존 산소간 반응(용매 분자의 산화 반응)으로 생성되는 것으로 유추된다. 이로 인해, 바니쉬 중에서 과산화물

의 생성을 억제하는 수단으로는 예를 들면 바니쉬 중의 용존 산소 농도를 저감하는 수단, 산소와 반응하여 과산화물을 생성하기 어려운 용매의 종류를 선택하는 수단을 들 수 있다.

- [0079] 바니쉬 중의 용존 산소 농도를 저감하는 수단으로는, 예를 들면 아르곤, 질소 가스 등의 불활성 분위기에서 용매를 버블링 처리하여 용매 중의 용존 산소를 불활성 가스로 치환시키는 수단, 감압 분위기로 하여 용매와 접촉하는 기상 산소 농도를 저감하는 수단 등을 들 수 있다. 이때 버블링 처리시간은 용존 산소의 치환을 충분히 제공하고 비용을 저감하는 측면에서 예를 들면 10분 이상 1시간 이하인 것이 바람직하다. 또한, 바니쉬를 조제한 다음 바니쉬에 대해 버블링 처리를 수행해도 된다.
- [0080] 또한, 첨가제를 조절하는 수단으로는, 예를 들면 첨가제의 종류별 분산도를 고려하여 함량을 제어하는 수단을 들 수 있다. 구체적인 예로 필러의 함량을 조절하는 수단을 들 수 있다.
- [0081] 또한, 필름 제조도중 경화단계에서 겔필름의 수축률에 영향을 미치는 일 수단으로서 경화 조건(구체적으로는 경화 온도 등)을 들 수 있다.
- [0082] 상기 경화온도에 따른 겔필름의 수축 팽창 거동은 TMA를 통해 측정할 수 있다. 일례로, TMA는 TA Instrument의 TMAQ400을 이용하여 상온에서 350℃까지 10℃/min 승온하면서 질소 분위기 하에 측정할 수 있다.
- [0084] [수축률]
- [0085] 전술한 식 1에서 T는 광학필름의 제조도중 형성되는 겔필름의 경화단계 수축을 보상하기 위해 계산된 수축률(%)이고, 일례로 하기 식 2로 계산될 수 있다.
- [0086] [식 2]
- [0087]
$$\{(\text{측정전 길이} - \text{측정후 길이})/\text{측정전 길이}\} \times 100$$
- [0088] 여기서, 측정전 길이는 TMA(상온)로 측정한 겔필름의 길이(mm)이고, 상기 측정후 길이는 TMA(280도)로 측정한 겔필름의 길이(mm)이다.
- [0089] 상기 식 2에 따른 수축률은 경화 최고온도 조건인 280℃에서 5% 이하, 3% 이하 또는 2% 이하일 수 있다.
- [0090] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제1 크기를 가지는 필름을 제막한 다음 전술한 식 2에 따른 수축률 결과를 반영하여 텐터 공정에서 제2 크기까지 연신시킬 경우 제품표면의 박막간섭능을 미리 줄여 외관품질 불량을 해소할 수 있다.
- [0091] 결과적으로, 본 발명의 일 구현예에 따른 광학필름은 전술한 수축률을 변수로 포함하는 식 1에 의해 계산된 대전파라미터가 0.004 이하인 경우 박막 간섭능과 필름의 슬립성(마찰계수)를 확보할 수 있다.
- [0092] 참고로, 필름의 경화시 텐터 폭 길이를 조절하지 않더라도 수축률만큼 연신되는 효과가 발생하지만 본 발명의 일 구현예에 따르면 길이조절 가능한 텐터를 사용하고 경화단계의 수축률을 고려하여 5% 이하, 또는 3% 이하의 수축률로 제2 크기까지 연신하는 경우 텐터에서의 파단 없이 저감된 박막간섭 저감능과 대전파라미터를 가지는 필름을 얻을 수 있어 바람직하다.
- [0094] [초기정전기]
- [0095] 상기 식 1에서 변수 Sr에 해당하는 초기정전기 측정값의 평균이 4.5 이하이면, 광학필름의 표면마찰계수는 낮아지고 박막간 간섭억제능은 높아진다. 투명 폴리이미드계 수지에 있어서의 필름 표면에 올라온 첨가제로 인해 고분자 체인간의 인력을 약화시켜 박막간 접촉 또는 박리시 정전기가 덜 발생하는 경향이 있기 때문이라고 생각되며, 이 때 전술한 수축률 만큼 연신된 필름을 제조하게 되면 상술한 고분자 체인간 인력을 더욱 효과적으로 약화시킬 수 있어 더욱 바람직하다.
- [0096] 초기정전기는 광학필름의 박막간 간섭억제능(또는 마찰계수)를 더욱 향상시키는 관점에서, 4.5 이하, 바람직하게는 1 내지 4.5, 보다 바람직하게는 2 내지 4.5 이하이다. 측정 방법은 실시예에서 상세히 설명한다.
- [0097] 이 때, 초기정전기값은 롤상 광학필름을 2회 돌려서 푼 다음 표면에서 측정할 수 있다.
- [0099] [박리정전기]
- [0100] 전술한 식 1에서 변수 Sp에 해당하는 박리정전기 측정값의 평균이 11.5 이하이면, 광학필름의 표면마찰계수는 낮아지고 박막간 간섭억제능은 높아진다. 투명 폴리이미드계 수지에 있어서의 필름 표면에 올라온 첨가제로 인해 고분자 체인간의 인력을 약화시켜 박막간 접촉 또는 박리시 정전기가 덜 발생하는 경향이 있기 때문이라고

생각되며, 이 때 전술한 수축률 만큼 연신된 필름을 제조시키게 되면 상술한 고분자 체인간 인력을 더욱 효과적으로 약화시킬 수 있어 바람직하다.

[0101] 박리정전기는 광학필름의 박막간 간섭억제능(또는 마찰계수)를 더욱 향상시키는 관점에서, 11.5이하, 바람직하게는 5 내지 11.5, 보다 바람직하게는 7 내지 10.5이다. 측정 방법은 실시예에서 상세히 설명한다.

[0102] 이 때, 박리정전기값은 롤상 광학필름을 2회 돌려서 푼 다음 표면에서 측정할 수 있으며, 전술한 초기정전기값을 측정할 10개 부위에서 초기정전기 측정후 1분 이내에 측정할 값인 것이 바람직하다.

[0104] [두께]

[0105] 광학필름의 두께는 상기 식 1에서 변수 D에 해당하며, 바람직하게는 10~100um(D환산치 0.01~0.1mm), 보다 바람직하게는 10~90um(D환산치 0.01~0.09mm), 더욱 바람직하게는 20~85um(D환산치 0.02~0.85mm)이다. 두께가 10um 이상이면 광학필름을 디바이스로 했을 때 내부 보호 측면에서 유리하고, 두께가 100um 이하이면 수축률을 고려한 필름의 연신, 박막간 간섭억제능, 마찰계수 및 생산성 등의 측면에서 유리하다.

[0107] [투과율]

[0108] 광학필름의 전광선 투과율은 바람직하게는 88% 이상이다.

[0110] [투명 폴리이미드계 수지]

[0111] (중합 및 이미드화에 의해 얻어지는 투명 폴리이미드계 수지)

[0112] 투명 폴리이미드계 수지로는, 예를 들면 폴리이미드아미드, 폴리이미드, 폴리아미드 및 그 유도체를 포괄적으로 포함한다. 예를 들어, 본 명세서에서 사용하는 용어 폴리이미드란 이미드기를 포함하는 반복 구조 단위를 함유하는 중합체를 칭한다.

[0113] 투명 폴리이미드계 수지는, 투명 폴리이미드계 수지 필름의 박막간 간섭 억제능(마찰계수) 및 투명성을 동시에 고려하는 관점에서, 불소기를 갖는 고분자인 것이 바람직하다.

[0114] 투명 폴리이미드계 수지는, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘 유도체 유래의 반복 단위를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 본 명세서에서 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘 유도체는 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘도 포함한다.

[0115] 구체적으로, 본 발명에서 투명 폴리이미드계 수지는 (i) 디아민과 디안하이드라이드 (ii) 디아민, 디안하이드라이드 및 방향족 디카르보닐 화합물, (iii) 디아민, 디안하이드라이드 및 디안하이드라이드 또는 (iv) 디아민, 디안하이드라이드, 디안하이드라이드 및 방향족 디카르보닐 화합물의 조합 중 어느 하나의 조합으로 공중합하고 이미드화하여 형성된 것으로, 이때, 디아민에 대하여 나머지 단량체의 합이 디아민과 1:1의 당량비를 이루는 것이다. 상기 조합 가운데, 폴리이미드 분자사슬의 말단을 capping 하고자 할 경우 디안하이드라이드를 첨가하는 것이 바람직하나, 본 발명은 반드시 이에 제한되지 않는다.

[0116] 본 발명에서 사용할 수 있는 디안하이드라이드는 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 디안하이드라이드(6FDA), 4-(2,5-디옥소테트라하이드로푸란-3-일)-1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-1,2-디카르복실릭디안하이드라이드(TDA), 피로멜리틱산 디안하이드라이드(1,2,4,5-벤젠 테트라카르복실릭 디안하이드라이드, PMDA), 벤조페논 테트라카르복실릭 디안하이드라이드 (BTDA), 비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드 (BPDA), 비스 카르복시페닐 디메틸 실란 디안하이드라이드(SiDA), 옥시디프탈릭 디안하이드라이드 (ODPA), 비스 디카르복시페녹시 디페닐 설페이드 디안하이드라이드 (BDSDA), 술폰 디프탈릭디안하이드라이드 (SO₂DPA), 사이클로부탄 테트라카르복실릭 디안하이드라이드 (CBDA), 이소프로필렌이페녹시 비스 프탈릭디안하이드라이드 (GHDBA) 등에서 선택된 단독 혹은 2종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한하는 것은 아니다.

[0117] 또, 본 발명에서 사용할 수 있는 디아민은 옥시디아닐린 (ODA), p-페닐렌디아민 (pPDA), m-페닐렌디아민 (mPDA), p-메틸렌디아닐린 (pMDA), m-메틸렌디아닐린 (mMDA), 비스 트리플루오로메틸 벤지딘 (TFDB), 사이클로헥산디아민 (13CHD, 14CHD), 비스 아미노하이드록시 페닐 헥사플루오로프로판 (DBOH), 비스 아미노페녹시 벤젠 (133APB, 134APB, 144APB), 비스 아미노페닐 헥사플루오로 프로판 (33-6F, 44-6F), 비스 아미노페닐술폰 (4DDS, 3DDS), 비스 아미노 페녹시 페닐 헥사플루오로프로판 (4BDAF), 비스 아미노 페녹시 페닐프로판 (GHMDA), 비스 아미노페녹시 디페닐 술폰 (DBSDA) 등에서 선택된 단독 혹은 2종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한하는 것은 아니다.

- [0118] 또한, 본 발명에서 사용할 수 있는 디안하이드라이드는 비사이클로 헵텐 디카르복실릭 디안하이드라이드 (Nadic anhydride), 안트라세닐에틸닐 프탈릭 디안하이드라이드(4-(9-anthracenyl ethynyl)phthalic anhydride), 아다만탄카보닐 클로라이드(1-Adamantanecarbonyl chloride), 아다만탄디카보닐 디클로라이드(1,3-Adamantanedicarbonyl dichloride), 노보넨 카보닐 클로라이드 (5-Norbonene-2-carbonyl chloride), 노보넨 디카보닐 클로라이드 (5-Norbonene-2, 3 -dicarbonyl chloride) 및 사이클로 펜탄 카보닐 클로라이드 (cyclopentane chloride) 등에서 선택된 단독 혹은 2종 이상을 포함할 수 있으나 이에 제한하는 것은 아니다.
- [0119] 또한, 본 발명의 폴리이미드가 아마이드 구조를 포함하는 폴리아마이드-이미드일 경우, 단량체로는 방향족 디카르보닐 화합물이 추가될 수 있으며 이때, 사용할 수 있는 방향족 디카르보닐 화합물로는 테레프탈로일 디클로라이드(p-Terephthaloyl chloride), 테레프탈릭 엑시드 (Terephthalic acid), 이소프탈로일 디클로라이드 (Iso-phthaloyl dichloride), 4,4'-바이페닐디카보닐클로라이드(4,4'-biphenyldicarbonyl chloride) 등에서 선택된 단독 혹은 2종 이상이 있을 수 있으나 이에 제한하는 것은 아니다.
- [0120] 이상의 단량체들을 사용하여 롤투를 방식으로 폴리이미드계 필름을 제조하는 공정은 특별히 한정되는 것은 아니나, 본 발명에서 제조하는 방법의 일예를 설명하면 아래와 같다.
- [0121] 상술한 단량체 가운데 선택된 단량체를 제1 용매 중에 용해한 후, 중합 반응시켜 우선 폴리아믹산 용액(폴리이미드 혹은 폴리이미드-아미드의 전구체)을 제조한다. 이 때, 반응 조건은 특별히 한정되지 않지만 반응 온도는 -20~80℃가 바람직하고, 반응시간은 2~48시간이 바람직하다. 또한 반응시 아르곤이나 질소 등의 불활성 분위기 인 것이 보다 바람직하다.
- [0122] 단량체 중 디안하이드라이드를 첨가하는 경우, 반응시 디안하이드라이드의 첨가량에 따라 분자량의 영향을 미치는데, 해당 폴리이미드의 고유의 물성을 저하시키지 않도록 디안하이드라이드와 디안하이드라이드 총 몰에 10mol% 이하, 바람직하기로는 5mol% 이하로 첨가하는 것일 수 있다. 10mol%를 초과하여 많은 양을 사용할 경우 분자량은 낮아짐으로 황색도가 증가하고 투과도가 저하되는 것과 같이 광학 특성이 감소되고, 대신 디안하이드라이드 함량 증가에 따라 가교가 발생되므로 열적 특성의 향상을 기대할 수 있으나, 많은 양의 가교는 고분자 사슬의 배열을 흐트러뜨려 표면 경도가 감소되는 특성도 일어날 수 있다.
- [0123] 또한, 폴리아마이드-이미드 구조의 폴리이미드계 필름을 얻고자 한다면, 단량체 가운데 방향족 디카르보닐 화합물 성분의 첨가량에 따라 분자량이 달라질 수 있는데, 폴리이미드의 고유의 물성을 저하시키지 않도록 디안하이드라이드와 방향족 디카르보닐 화합물 성분의 총 몰에 10mol% 이상, 80mol% 이하, 바람직하기로는 30mol% 이상, 70mol% 이하로 첨가하는 것이 좋다. 80mol%를 초과하여 많은 양을 사용할 경우 황색도가 증가하고 투과도가 저하되는 것과 같이 광학특성이 감소되며, 폴리아믹산 용액에 겔이 발생되어 제막시 필름을 얻기가 힘들다. 또한, 10mol% 이하로 사용할 경우 광학특성은 증가하나, 열팽창계수가 저하되는 등 열적 특성의 감소도 일어날 수 있다.
- [0124] 단량체들의 중합반응을 위한 용매로는 폴리아믹산을 용해하는 용매이면 특별히 한정되지 않는다. 공지된 반응용매로서 m-크레졸, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸설폭사이드(DMSO), 아세톤, 에틸아세테이트 중에서 선택된 하나 이상의 극성용매를 사용한다. 이외에도 테트라하이드로퓨란(THF), 클로로포름과 같은 저비점 용액 또는 γ -부티로락톤과 같은 저흡수성 용매를 사용할 수 있다.
- [0125] 상기 용매의 함량에 대하여 특별히 한정되지는 않으나, 적절한 폴리아믹산 용액의 분자량과 점도를 얻기 위하여 제1용매의 함량은 전체 폴리아믹산 용액 중 50~95중량%가 바람직하고, 더욱 좋게는 70~90중량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0126] 이와 같이 폴리아믹산 용액을 중합하고 고온에서 이미드화 및 열처리하여 제막하여 폴리이미드계 필름을 제조할 수 있다. 이때, 제조된 폴리이미드계 수지는 열안정성을 고려하여 유리전이온도가 200~400℃인 것이 바람직하다.
- [0127] 폴리아믹산 용액으로부터 폴리이미드계 필름 제조하는 방법으로는 열이미드화법, 화학이미드화법, 또는 열이미드화법과 화학이미드화법을 병용하는 방법이 있다.
- [0128] 화학이미드화법은 폴리아믹산 용액에 아세트산무수물 등의 산무수물로 대표되는 탈수제와 이소퀴놀린, β -피콜린, 피리딘 등의 3급 아민류 등으로 대표되는 이미드화 촉매를 투입하는 방법이다. 열이미드화법 또는 열이미드화법과 화학이미드화법을 병용하는 경우 폴리아믹산 용액의 가열 조건은 폴리아믹산 용액의 종류, 제조되는 폴리이미드계 필름의 두께 등에 의하여 변동될 수 있다.

- [0129] 열이미드화법과 화학이미드화법을 병용하는 경우의 폴리이미드계 필름의 제조예를 보다 구체적으로 설명하면, 폴리아믹산 용액에 탈수제 및 이미드화 촉매를 투입하여 지지체상에 캐스팅한 후 80~200℃, 바람직하게는 100~180℃에서 가열하여 탈수제 및 이미드화 촉매를 활성화함으로써 부분적으로 경화 및 건조한 후 겔 상태의 폴리아믹산 필름을 지지체로부터 박리하여 얻고, 상기 겔필름을 지지대에 고정시켜 열처리함으로써 폴리이미드계 필름을 얻을 수 있다. 겔필름은 핀타입의 프레임을 사용하거나 클립형을 사용하여 고정할 수 있다. 상기 지지체로는 유리판, 알루미늄박, 순환 스테인레스 벨트, 스테인레스 드럼 등을 사용할 수 있다.
- [0130] 한편, 본 발명에서는 상기 수득된 폴리아믹산 용액으로부터 다음과 같이 폴리이미드계 필름을 제조할 수도 있다. 즉, 수득된 폴리아믹산 용액을 이미드화한 후, 이미드화한 용액을 제2용매에 투입하고 침전, 여과 및 건조하여 폴리이미드계 수지의 고형분을 수득한 다음, 수득한 폴리이미드계 수지 고형분을 다시 제1용매에 용해시키고 지지체상에 캐스팅하여 상술한 바와 같이 40~400℃의 온도범위에서 서서히 승온시키면서 1분~8시간 가열하여 겔 상태의 폴리이미드계 필름을 얻는 것이다.
- [0131] 상기 제1용매는 폴리아믹산 용액 중합시 사용한 용매와 동일한 용매를 사용할 수 있으며, 상기 제2용매는 폴리이미드계 수지의 고형분을 수득하기 위하여 제1용매보다 극성이 낮은 것을 사용하며, 구체적으로는 물, 알코올류, 에테르류 및 케톤류 중 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.
- [0132] 이 때 상기 제2용매의 함량은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 폴리아믹산 용액의 중량 대비 5~20중량 배인 것이 바람직하다.
- [0133] 수득된 폴리이미드계 수지 고형분을 여과한 후 건조하는 조건은 제2용매의 끓는점을 고려하여 온도는 50~150℃, 시간은 2 내지 30분인 것이 바람직하다.
- [0134] 아울러 폴리이미드계 필름으로 제조시, 필름의 내열성, 접동성, 열전도성, 도전성과 같은 여러 가지 특성을 개선시킬 목적으로 폴리아믹산 용액 제조시 충전제를 첨가할 수 있다.
- [0135] 상기 충전제로는 특별히 한정되지는 않지만, 바람직한 구현예로는 실리카, 산화티탄, 층상 실리카, 카본나노튜브, 알루미늄나, 질화규소, 질화붕소, 인산수소칼슘, 인산칼슘, 운모 등을 들 수 있다.
- [0136] 상기 충전제의 입경은 개질하여야 할 필름의 특성과 첨가하는 충전제의 종류에 따라서 변동될 수 있는 것으로, 특별히 한정되지 않으나, 일반적으로는 평균 입경이 0.001~50 μm 인 것이 바람직하고, 0.005~25 μm 인 것이 보다 바람직하며, 더욱 바람직하게는 0.01~10 μm 인 것이 좋다. 이 경우 폴리이미드계 필름의 개질효과가 나타나기 쉽고, 폴리이미드계 필름에 있어서 양호한 표면성, 도전성 및 기계적 특성을 얻을 수 있다.
- [0137] 또한, 상기 충전제의 첨가량에 대해서도 개질해야 할 필름의 특성과 첨가하는 충전제의 종류에 따라서 변동될 수 있는 것으로, 특별히 한정되는 것은 아니다. 일반적으로 충전제의 함량은 고분자 수지의 결합구조를 방해하지 않으면서 개질하고자 하는 특성을 나타내기 위하여, 폴리아믹산 용액 100중량부에 대하여 0.001~20중량부인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.01~10중량부인 것이 좋다.
- [0139] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 광학필름의 제조방법은 바니쉬준비단계, 제막단계, 텐터단계 및 경화단계를 포함할 수 있다.
- [0140] 여기서, 바니쉬준비단계는 전술한 디아민 화합물과 디안하이드라이드 화합물 및 디카르보닐 화합물을 이용하여 액상의 수지 조성물을 제조한다.
- [0141] 이어서 제막단계에서 상기 바니쉬를 캐스트 제막하여 제1크기의 겔필름을 제공한다. 상기 바니쉬준비단계는, 화합물 성분들을 제1 용매의 존재 하에서 반응시켜 중합체 용액을 제조하는 중합단계, 상기 중합체 용액에 제2 용매를 투입하고 여과 및 건조하여 중합체 고형분을 형성하는 분말단계 및 상기 중합체 고형분을 제3 용매에 용해하는 용해단계를 포함할 수 있다.
- [0142] 상기 바니쉬는 8만 내지 20만 cPs, 또는 10만 내지 16만 cPs의 점도를 갖는 것이다.
- [0143] 상기 제1 용매와 제2 용매는 비점이 높은 용매를 사용하므로 이를 제거할 목적으로 캐스트 제막후 열처리에 의한 건조를 실시할 수 있다.
- [0144] 일반적으로 온도가 상승하면 건조 효율이 증가한다. 반면, 건조시의 온도가 증가하여 건조 온도가 용매의 비점에 가까워지는 경우, 용매의 갑작스런 휘발에 의해 광학필름의 표면에 기포가 발생될 수 있고 굴곡이 발생될 수도 있어, 광학필름의 표면 균일성이 저하된다.

- [0145] 따라서, 열처리단계에서 건조 효율 확보를 위해 온도가 50℃ 이상의 온도에서 건조가 진행되며, 용매의 갑작스런 휘발을 방지하기 위해 150℃ 이하의 온도에서 건조가 진행된다. 건조 효율 향상을 위해, 70 내지 150℃의 온도 범위에서 건조가 진행될 수도 있다.
 - [0146] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 건조 후, 미경화 폴리이미드 필름의 잔존 용매 함량비는 50 중량% 이하로 조정될 수 있다. 보다 구체적으로, 건조 후, 미경화 폴리이미드 필름의 잔존 용매 함량비는 25중량% 이하로 조정될 수 있다.
 - [0148] 그런 다음 상기 젤필름을 늘리는 텐터 공정을 수행하여 제2 크기로 연신하는 텐터단계를 수행한다. 상기 텐터단계는 후술하는 경화단계에서 젤필름의 수축률을 미리 계산하여 상기 제2크기를 결정하여 연신을 수행하는 것이다.
 - [0149] 구체적인 예로, 상기 텐터단계는 상기 제2크기의 젤필름을 상기 제1크기보다 크게 하여 상기 경화단계에서 상기 젤필름의 수축을 보상하게 된다.
 - [0150] 진술한 바와 같이, 식 2에 의해 산정된 수축률을 반영하여 젤필름을 늘려 텐터 공정을 수행하게 되며, 구체적으로는 텐터 경화에서의 텐터 폭 길이는 5% 이하, 3% 이하, 2% 이하, 또는 0% 초과 2% 이하 범위로 조정하여 텐터 공정을 수행하고 후술하는 경화공정에서 발생하는 필름의 수축을 보상하여 제조된 광학필름의 박막간섭능을 사전에 제거할 수 있다.
 - [0152] 상기 텐터단계를 수행한 후 경화하는 경화단계를 수행하고 광학필름을 수득하게 된다. 이때, 경화는 일례로 120 내지 320℃의 온도에서 1.0 내지 3.0 m/s의 풍속으로 1분 내지 2시간 동안 수행할 수 있다.
 - [0153] 경화의 풍속이 1.0 m/s 미만이거나, 온도가 120℃ 미만인 경우, 경화의 속도가 지나치게 저하될 수 있다. 경화의 속도가 지나치게 저하되는 경우, 공정의 효율이 저하되며, 경화시간의 증가로 인해 폴리이미드계 필름의 물성이 변할 수 있다.
 - [0154] 경화 단계에서 풍속은, 예를 들어, 1.5 내지 3.0 m/s의 범위로 10분 내지 2시간 동안 수행될 수 있고, 바람직하게는 풍속이 1.5 내지 2.0 m/s의 범위로 조정될 수도 있다.
 - [0155] 상기 경화 단계는 지지체에서 이루어질 수도 있고, 별도의 열처리 지지대에서 이루어질 수도 있다. 예를 들어 젤필름의 지지를 위하여 핀타입의 프레임 또는 클립형의 프레임이 사용될 수 있다.
 - [0156] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 경화 후 폴리이미드계 필름에 잔존하는 휘발 성분의 함량은 50 ppm가 되도록 조정될 수 있다.
 - [0158] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 경화단계 후 광학필름을 와인딩처리한 다음 필름외관을 검사하는 품질관별 단계를 포함할 수 있다.
 - [0159] 이때, 상기 필름을 무작위로 선정된 10개 부위에서 초기정전기값(kV)을 측정하고 1분이내로 표면 중에서 무작위로 선정된 10개 부위에서 박리정전기값(kV) 측정을 수행하여 하기 식 1에 의해 계산된 값이 0.0005~0.0035이면 통과로 판별할 수 있다.
 - [0160] 일례로, 상기 광학필름을 내경이 1 inch가 되도록 말아 롤 형태로 만든 다음 25도에서 상대습도 25% 조건에서 120시간 보관 후 2회 돌려서 쏜 다음 초기정전기값(kV)과 박리정전기값(kV)를 측정할 수 있다.
 - [0161] [식 1]
- $$\frac{(S_p - S_r) \times (S_p - T) \times D}{|L \times (S_r - T)|}$$
- [0162]
 - [0163] (식 1에서, Sr와 Sp는 각각 상온 및 상대습도25%에서 측정된 초기정전기 측정값(kV)과 박리정전기 측정값(kV)의 평균값이고, D는 상기 광학필름의 두께(mm)이고, L은 상기 광학필름의 폭(mm)이고, T는 상기 광학필름의 제조도중 형성되는 젤필름의 경화단계 수축률(%)로서 하기 식 2로서 계산된다.)
 - [0164] [식 2]
 - [0165] {(측정전 길이 - 측정후 길이)/측정전 길이} x 100
 - [0166] (식 2에서, 상기 측정전 길이는 TMA(상온)로 측정된 젤필름의 길이(mm)이고, 상기 측정후 길이는 TMA(280도)로

측정한 겔필름의 길이(mm)이다.)

- [0167] 필요에 따라서는 육안 관찰에 의한 외관 검사와 할로겐 램프를 이용한 추가 검사를 병행할 수 있다.
- [0169] 본 발명의 실시예에 따른 필름체는 상기 광학필름의 일 측면 또는 양 측면에, 프라이머 필름, 경도보강 필름, 유연 필름, 되접힘 필름, 굴곡강도 보강 필름, 시인성 개선 필름, 배리어 필름, 향균 필름, 발수 필름, 지문방지 필름, 반사방지 필름 및 매끄러운 터치감 제공필름 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0170] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 윈도우 부재는, 글래스 커버; 및 상기 글래스 커버의 적어도 한 면에 구비되는 광학필름;을 포함하는 윈도우 부재로서, 상기 광학필름은 전술한 투명 폴리이미드계 수지를 포함하는 필름인 것이다.
- [0171] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 윈도우 부재는, 글래스 커버; 및 상기 글래스 커버의 적어도 한 면에 구비되는 필름체;를 포함하는 윈도우 부재로서, 상기 필름체는 전술한 투명 폴리이미드계 수지를 포함하는 필름체인 윈도우 부재인 것이다.
- [0172]
- [0173] **실시예**
- [0174] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 이에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다. 일례로 제시된 디카르보닐 화합물인 TPC의 사용량은 점도 값에 따라 오차 범위 내에서 변경될 수 있다.
- [0175] 이하의 설명에 있어서, 양을 나타내는 「%」 및 「부」는, 달리 언급되지 않는 한 중량 기준이다. 또한, 이하에 설명하는 조작용, 달리 언급되지 않는 한, 상온 및 상압의 조건에 있어서 실시되었다. 「시편」이란, 이하에 서술한 실시예, 비교예에 관련된 필름을 소정의 사이즈로 잘라낸 것을 말한다.
- [0176] <제조예 1. 분말 제조>
- [0177] 반응기로써 교반기, 질소주입장치, 적하깔때기, 온도조절기 및 냉각기를 부착한 1L 반응기에 질소를 통과시키면서 N,N-디메틸아세타미드(DMAc) 832g을 채운 후, 반응기의 온도를 25℃로 맞춘 후 비스 트리플루오로메틸 벤지딘(TFDB)64.046g을 용해하여 이 용액을 25℃로 유지하였다. 여기에 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 디안하이드라이드(6FDA) 31.09g과 비페닐 테트라카르복실릭 디안하이드라이드(BPDA) 8.83g을 투입 후 일정 시간 동안 교반하여 용해 및 반응시켰다. 이 때 용액의 온도는 25℃로 유지하였다. 그리고 테레프탈로일 클로라이드(TPC) 20.302g을 첨가하여 고형분의 농도는 13중량%인 폴리아믹산 용액을 얻었다.
- [0178] 상기 폴리아믹산 용액에 피리딘 25.6g, 아세트 안하이드라이드 33.1g을 투입하여 30분 교반 후 다시 70℃에서 1시간 교반하여 상온으로 식히고, 이를 메탄올 20L로 침전시키고, 침전된 고형분을 여과하여 분쇄한 후 100℃에서 진공으로 6시간 건조하여 111g의 고형분 분말의 폴리이미드-아마이드를 얻었다.
- [0179] <실시예 1. 폴리이미드계 필름 제조>
- [0180] 상기 제조예 1을 통해 수득된 고형분 분말의 폴리 아미이드-이미드 100g을 취하여 670g의 N,N-디메틸아세타미드(DMAc)에 녹여서 13wt%의 용액을 얻었다. 이렇게 수득된 용액을 유리판에 도포한 후 385μm로 캐스팅하고 120℃의 열풍으로 20분 건조한 후 DMAc 함량이 14%인 Gel 필름을 얻었다.
- [0181] 제품 수축률을 평가하도록, 상기 겔필름의 경화온도에 따른 수축 팽창거동을 TA Instrument의 TMAQ400을 이용하여 상온에서 350℃까지 10℃/min으로 질소하에서 TMA를 측정하였다. 이때 겔필름의 수축률을 하기 식 2에 따라 구하였으며, 상온에서 280℃(경화 최고온도)에서의 수축률은 2%로 계산되었다.
- [0182] [식 2]
- [0183]
$$\{(측정전 길이 - 측정후 길이)/측정전 길이\} \times 100$$
- [0184] 상기 겔필름을 유리판에서 박리하여 길이조절가능한 텐터에 고정하였다. 이 때 텐터의 길이는 500x500mm(겔필름의 제1크기에 해당)였고 전술한 수축률로 길이를 늘려 510x510mm(겔필름의 제2크기에 해당)로 연신하였다.
- [0185] 그 후 120℃에서 280℃까지 2.7℃/min의 속도로 60분 동안 경화하여 두께가 50μm인 필름을 얻을 수 있었다. 이 필름을 400mm x 400mm 사이즈로 재단하여 물성을 측정하였다.
- [0186] <실시예 2>

- [0187] 상기 제조예 1을 통해 수득된 고휘분 분말의 폴리 아미드-이미드 100g을 취하여 670g의 N,N-디메틸아세타아미드(DMAc)에 녹여서 13wt%의 용액을 얻었다. 이렇게 수득된 용액을 유리판에 도포한 후 615 μ m로 캐스팅하고 120 $^{\circ}$ C의 열풍으로 20분 건조한 후 DMAc 함량이 14%인 Gel 필름을 얻었다.
- [0188] 수득한 겔필름을 유리판에서 박리하여 길이조절가능한 텐터에 고정하였다. 이 때 텐터의 길이는 500x500mm(겔필름의 제1크기에 해당)였고 전술한 2%만큼 길이를 늘려 510x510mm(겔필름의 제2크기에 해당)로 연신하였다.
- [0189] 그 후 120 $^{\circ}$ C에서 280 $^{\circ}$ C까지 2.7 $^{\circ}$ C/min의 속도로 60분 동안 경화하여 두께가 80 μ m인 필름을 얻을 수 있었다. 이 필름을 400mm x 400mm 사이즈로 재단하여 물성을 측정하였다.
- [0190] <실시에 3>
- [0191] 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리이미드 필름을 제조하되, 표면에 methyl기가 결합된 30% 실리카 분산액 0.05g을 N,N-디메틸아세타아미드(DMAc) 50g에 투입하고, 상기 N,N-디메틸아세타아미드(DMAc)가 투명해질 때까지 초음파 처리하여 비결정질 실리카 입자 분산액(분산농도: 0.1중량%)을 수득하였다.
- [0192] 이후, 상기 수득된 비결정질 실리카 입자 분산액과 제조예 1의 폴리이미드 고휘분 100g을 N,N-디메틸아세타아미드(DMAc) 620g가 채워진 교반기, 질소주입장치, 적하칼때기, 온도조절기 및 냉각기가 부착된 1L 반응기에 질소를 통과시키면서 투입 교반하고, 상기 혼합물(고형분 농도 13wt%)을 용해시켜 실시예 1과 같은 방법으로 폴리이미드 필름을 제조하였다(두께 50 μ m). 이 필름을 400mm x 400mm 사이즈로 재단하여 물성을 측정하였다.
- [0193] <비교예 1>
- [0194] 실시예 1과 동일한 방법으로 Gel Film을 제작하여 DMAc 함량이 14%인 Gel 필름을 얻었다.
- [0195] 수득한 겔필름을 유리판에서 박리하여 길이조절가능한 텐터에 고정하였다. 이 때 텐터의 길이는 500x500mm(겔필름의 제1크기에 해당)였고 전술한 텐터 추가 연신은 미반영하였다. 그 후 120 $^{\circ}$ C에서 280 $^{\circ}$ C까지 2.7 $^{\circ}$ C/min의 속도로 60분 동안 경화하여 두께가 50 μ m인 필름을 얻을 수 있었다. 이 필름을 400mm x 400mm 사이즈로 재단하여 물성을 측정하였다.
- [0196] <비교예 2>
- [0197] 실시예 2과 동일한 방법으로 Gel Film을 제작하여 DMAc 함량이 14%인 Gel 필름을 얻을 수 있었다.
- [0198] 수득한 겔필름을 유리판에서 박리하여 길이조절가능한 텐터에 고정하였다. 이 때 텐터의 길이는 500x500mm(겔필름의 제1크기에 해당)였고 전술한 텐터 추가 연신은 미반영하였다. 그 후 120 $^{\circ}$ C에서 280 $^{\circ}$ C까지 2.7 $^{\circ}$ C/min의 속도로 60분 동안 경화하여 두께가 80 μ m인 필름을 얻을 수 있었다. 이 필름을 400mm x 400mm 사이즈로 재단하여 물성을 측정하였다.
- [0199] <비교예 3>
- [0200] 실시예 2와 동일한 방법으로 Gel Film을 제작하여 DMAc 함량이 14%인 Gel 필름을 얻을 수 있었다.
- [0201] 수득한 겔필름을 유리판에서 박리하여 길이조절가능한 텐터에 고정하였다. 이 때 텐터의 길이는 500x500mm(겔필름의 제1크기에 해당)였고 전술한 텐터 추가 연신을 초과하는 수축률 7%를 반영하여 535x535mm(겔필름의 제2크기에 해당)로 하였다. 그 후 120 $^{\circ}$ C에서 280 $^{\circ}$ C까지 2.7 $^{\circ}$ C/min의 속도로 60분 동안 경화하여 필름을 수득한 결과 두께 편차가 크게 나타나고 불균일한 필름을 얻었다. 이 필름을 400mm x 400mm 사이즈로 재단하여 물성을 측정하였다.
- [0202] **실험예 1**
- [0203] 실시예와 비교예에서 제조한 폴리이미드계 필름에 대해 하기 표 1의 물성을 측정하고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0204] (1) 필름의 두께 측정
- [0205] Mitsutoyo Micrometer를 이용하여, 폴리이미드계 필름의 두께를 측정하였다.
- [0206] (2) 광학 투과도
- [0207] 실시예 및 비교예에서 제조된 폴리이미드계 필름에 대하여, UV분광계(코티카 미놀타 CM-3700d)를 이용하여 380내지 780nm 파장의 범위에서 평균 광학 투과도를 측정하였다. 폴리이미드계 필름의 두께는 표 1과 같다.

[0208] (3) 황색도 (Yellow Index, Y.I.)

[0209] UV분광계 (코타카 미놀타 CM-3700d)를 이용하여 ASTM E313규격에 따라, 폴리이미드계 필름의 황색도를 측정하였다.

[0210] (4) 헤이즈

[0211] Hazemeter(Murakami Color Research Laboratory, HM-150)를 이용하여 3번 측정하여 평균값을 측정하였다.

표 1

구분	께(μm)	과도	색도	이즈
실시예 1	50.0±2.0	89.0	2.8	0.3
실시예 2	80.0±2.0	88.7	4.4	0.3
실시예 3	50.0±2.0	89.1	2.7	0.2
비교예 1	50.0±2.0	89.0	2.8	0.3
비교예 2	80.0±2.0	88.7	4.4	0.4
비교예 3	50.0±4.0	88.6	3.2	0.3

[0213] 상기 표 1을 참조하면, 실시예 및 비교예에서 측정된 필름의 투과도, 황색도 및 헤이즈가 동등 유사한 수준인 결과를 확인하였다.

실험예 2

[0215] 실시예와 비교예에서 제조한 광학필름에 대해 필름 표면에서 초기정전기 값과 박리정전기값을 측정하고, 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0216] (1) 초기정전기 측정

[0217] 실시예와 비교예에서 제조된 필름을 롤 형태로 말아 120시간 보관한 후 상기 롤 형태를 2회 돌려서 푼 다음 필름 표면 중에서 무작위로 선정된 10곳에서 25cm 떨어진 위치에서 정전기측정기기를 사용하여 25도에서 상대습도 25% 조건하에 정전기값을 측정하여 초기정전기 측정값(kV)으로서 표 2에 나타내었다.

[0218] (2) 박리정전기 측정

[0219] 실시예와 비교예에서 제조된 필름을 롤 형태를 말아 120시간 보관한 후 2회 돌려서 푼 다음 1분 경과후 상기 (2)항목의 초기정전기를 측정한 10곳에서 25cm 떨어진 위치에서 정전기측정기기를 사용하여 25도에서 상대습도 25% 조건하에 정전기값을 측정하여 박리정전기 측정값(kV)으로서 하기 표 2에 함께 나타내었다.

표 2

구분 (10회 측정치)	초기 정전기 측정값 (kV)	박리 정전기 측정값 (kV)
실시예 1	4.5 / 4.5 / 3.8 / 2.5 / 3.4 / 3.7 / 4.9 / 4.9 / 4.7 / 4.4	9.4 / 9.1 / 7.5 / 8.8 / 9.8 / 8.3 / 9.1 / 10.1 / 8.8 / 9.3
실시예 2	4.8 / 4.1 / 4.6 / 3.5 / 4.1 / 3.6 / 3.9 / 4.2 / 4.4 / 4.9	10.2 / 8.3 / 10.1 / 9.5 / 9.6 / 8.4 / 8.7 / 8.9 / 9.1 / 9.0
실시예 3	5.0 / 3.7 / 2.8 / 3.5 / 4.4 / 3.6 / 5.5 / 4.7 / 5.6 / 4.7	9.9 / 7.5 / 7.8 / 8.6 / 8.8 / 9.3 / 9.2 / 9.1 / 9.8 / 8.3
비교예 1	7.3 / 3.3 / 3.9 / 5.2 / 5.7 / 6.0 / 3.0 / 4.2 / 5.4 / 5.4	13.7 / 13.6 / 13.6 / 17.1 / 16.8 / 17.6 / 14.3 / 12.5 / 14.4 / 14.9
비교예 2	5.6 / 6.4 / 5.2 / 5.1 / 5.5 / 3.4 / 4.9 / 4.6 / 5.2 / 5.4	14.2 / 18.3 / 13.5 / 16.9 / 16.6 / 14.2 / 15.6 / 17.4 / 15.9 / 17.2
비교예 3	5.5 / 3.0 / 2.9 / 2.7 / 4.2 / 4.9 / 5.7 / 6.0 / 5.5 / 4.4	10.1 / 8.9 / 7.8 / 8.4 / 9.3 / 7.5 / 7.9 / 9.4 / 9.2 / 9.3

[0221] 상기 표 2를 참조하면, 경화공정의 수축률을 텐터공정에 반영하여 경화공정의 사이즈 변화를 보상하고 박막의 간섭제어능을 미리 제어한 실시예 1 내지 3의 필름 표면에서 측정한 초기정전기값과 박리정전기값은 경화공정의 수축률을 텐터공정에 미반영하여 박막의 간섭제어능을 미리 제어하지 않은 비교예 1 내지 2의 필름 표면, 또는

과도한 수축률로 보상한 비교예 3의 필름 표면에서 측정된 초기정전기값과 박리정전기값 대비 유의한 차이를 보이는 것을 확인하였다.

[0222] **실험예 3**

[0223] 전술한 표 2에서 각 측정값을 평균내어 하기 식 1에 따라 대전 파라미터를 산출하고 해당 수치를 하기 표 3에 나타내었다.

[0224] (3) 대전파라미터 계산

[0225] [식 1]

$$\frac{(S_p - S_r) \times (S_p - T) \times D}{|L \times (S_r - T)|}$$

[0226] 식 1에서, Sr와 Sp는 각각 상온 및 상대습도25%에서 측정된 초기정전기 측정값(kV)과 박리정전기 측정값(kV)의 평균값이고, D는 상기 광학필름의 두께(mm)이고, L은 상기 광학필름의 폭(mm)이다.

[0228] 또한, T는 광학필름을 제조하는 도중 측정된 겔필름의 경화단계 수축률로서 상기 실시예 및 비교예에서 반영된 값을 적용하였다.

[0229] 참고로, 식 1에 대입한 D은 0.05mm 또는 0.08mm를, 그리고 L로는 400mm를 적용하였다.

표 3

구분	Sr	Sp	대전 파라미터(식 1 계산값)
실시예 1	4.13	9.02	0.0020
실시예 2	4.21	9.18	0.0032
실시예 3	4.35	8.83	0.0016
비교예 1	4.94	14.85	0.0037
비교예 2	5.13	15.98	0.0067
비교예 3	4.48	8.78	0.00038

[0231] 상기 표 3을 참조하면, 경화공정의 수축률을 텐터공정에 반영하여 경화공정의 사이즈 변화를 보상하고 박막의 간섭제어능을 미리 제어한 실시예 1 내지 3의 필름 표면에서 측정된 초기정전기값과 박리정전기값, 두께, 필름 길이를 변수로 하는 식 1로부터 계산된 대전파라미터값은 경화공정의 수축률을 텐터공정에 미반영하여 박막의 간섭제어능을 미리 제어하지 않은 비교예 1 내지 2의 필름 표면에서 계산된 대전파라미터값 대비 유의한 차이를 보이는 것을 확인하였다.

[0232] 다만, 경화공정의 사이즈 변화 보상정도를 초과하여 텐터 공정을 수행한 비교예 3의 경우에도 대전파라미터 값 자체는 비교예1,2에 비해 개선되는 결과를 보였으나 실시예 1 내지 3 대비 극히 낮은 수치를 보여 박막간섭을 제어하기에 역시 부적절한 것을 확인하였다.

[0233] **실험예 4**

[0234] 실시예와 비교예에서 제조한 광학 필름에 대해 표면의 외관품질을 측정하고, 그 결과를 표 4에 나타내었다.

[0235] (4) 외관품질 평가

[0236] 필름을 롤 형태로 말기 전 육안 관찰을 수행한 결과와, 내경 3inch가 되도록 롤 형태로 말아 72 시간 방치 후 이를 풀 다음 그 표면을 각각 육안과 삼파장형광등을 이용하여 관찰한 결과를 하기 표 4, 도 1 내지 4에 함께 정리하였다. 눌린 자국은 1, 찍힌 자국은 2, 사선주름은 3으로 나타내었고, 결함이 없는 경우 0으로 표기하였다.

표 4

구분	필름표면 외관결함(육안)	롤 표면 외관결함(삼파장형광등)
실시예1	0	0
실시예2	0	0
실시예3	0	0

비교예1	3/2/1	2/1
비교예2	2/1	3/1
비교예3	3	0

- [0238] 상기 표 4를 참조하면, 경화공정의 수축률을 텐터공정에 반영하여 경화공정의 사이즈 변화를 보상하고 박막의 간섭제어능을 미리 제어한 실시예 1 내지 3의 필름 표면에서 측정된 필름외관 품질은 경화공정의 수축률을 텐터공정에 미반영하여 박막의 간섭제어능을 미리 제어하지 않은 비교예 1 내지 2의 필름 표면에서 측정된 필름외관 대비 현저한 차이를 보이는 것을 확인하였다.
- [0239] 이로부터, 전술한 경화공정의 사이즈 변화 보상이 박막의 간섭제어능을 미리 제어하여 결과적으로 필름표면과 롤 표면의 외관 결함에 영향을 미치는 것을 알 수 있다.
- [0240] 또한, 경화공정의 사이즈 변화 보상정도를 초과하여 텐터 공정을 수행한 경우에는 비교예 3에서 보듯이, 두께 편차가 크고 제막 시 힘의 불균형에 의해 필름표면에 주름이 생겨 외관 불량에 부적절한 결과를 확인하였다.
- [0242] 나아가, 도 1은 시판되는 필름 제품을 와인딩처리한 표면을 육안 관찰한 사진으로서, 다양한 외관품질 결함을 확인할 수 있다.
- [0243] 또한, 도 2는 실시예와 비교예에 따라 각각 제조된 필름 제품을 와인딩처리한 롤 표면의 결함을 육안 관찰한 사진을 나타낸다. 참고로, 도 2의 좌측도면은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 광학필름이고, 도 2의 우측도면은 비교예 1에 따라 제조된 광학필름이다. 도 2의 좌측도면 대비 우측도면에서 다양한 부위에서 결함을 확인하였다.
- [0244] 또한, 도 2의 우측 광학필름을 롤 형태로 120 시간 방치한 다음 2회 돌려서 푼 다음 외관을 삼파장 형광등을 사용하여 결함을 확인한 사진을 도 3에 나타내었다. 도 3에 따르면, 도 2와 마찬가지로 다양한 부위에서 여러 형태의 불량을 확인할 수 있다.
- [0245] 또한, 실시예 1의 필름 롤을 120 시간 방치한 다음 박리하여 외관을 삼파장 형광등을 사용하여 결함을 확인한 사진을 도 4에 나타내었다. 도 4에서는 도 2와 마찬가지로 압흔자국, 찍힌자국, 사선주름 등의 외관불량이 확인되지 않았다.
- [0247] 이러한 결과로부터, 와인딩불량에 의한 박막간섭을 경화단계에서의 필름 수축률과 상관관계를 갖는 대전파라미터로서 수치화할 수 있으며, 필름 제조도중 경화단계에서의 필름 수축률을 텐터공정에서 미리 반영하여 필름을 연신시킴에 따라 추후 와인딩처리에서 발생할 박막간섭능을 미리 제거하는 방식으로 표면에서 사선주름 또는 압흔 자국 등의 외관 품질불량이 해소된 광학필름을 제공할 수 있다는 것을 확인할 수 있다.
- [0249] 전술한 각 실시예에서 예시된 특징, 구조 및 효과 등은 실시예들이 속하는 분야의 통상의 지식을 가지는 자에 의하여 다른 실시예들에 대해서도 조합 또는 변형되어 실시 가능하다. 따라서 이러한 조합과 변형에 관계된 내용들은 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3



도면4

