



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2014년08월19일  
 (11) 등록번호 10-1430974  
 (24) 등록일자 2014년08월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 C08J 5/18 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)  
 C08L 79/08 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2007-0139228  
 (22) 출원일자 2007년12월27일  
 심사청구일자 2012년08월03일  
 (65) 공개번호 10-2009-0071036  
 (43) 공개일자 2009년07월01일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1019960010779 A  
 KR1020000057392 A  
 JP2003128812 A  
 JP2002226584 A

(73) 특허권자  
 에스케이씨코오롱피아이 주식회사  
 충청북도 진천군 이월면 고등1길 27  
 (72) 발명자  
**안찬재**  
 경기도 구리시 건원대로 92, 주공아파트 1단지  
 105-1104 (인창동)  
**이길남**  
 경기 부천시 원미구 도약로 36, 2322동 603호 (상  
 동, 라일락마을아파트)  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**제일특허법인**

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 최춘식

(54) 발명의 명칭 **폴리이미드 필름 및 그 제조방법**

**(57) 요약**

본 발명은 폴리이미드 필름 및 그 제조방법에 관한 것으로, 서로 다른 2종의 디아민류와 방향족 테트라카르복실산 이무수물을 반응시켜 폴리이미드 전구체를 제조함에 있어서 프리폴리머를 수분에 안정적인 구조로 제어함으로써 열적 기계적 물성을 유지하고 올리고머의 발생량을 줄여, 접착력이 향상된 폴리이미드 필름을 제공할 수 있게 되어 가요성 동박 적층판 등 접착성을 요하는 전기전자 재료 분야에 유용한 발명을 제공한다.

(72) 발명자

**박상윤**

경기도 용인시 기흥구 마북로 186, 신창아파트 10  
4동 1501호 (마북동)

**홍기일**

경기 용인시 수지구 풍덕천로 75, 703동 701호 (풍  
덕천동, 공무원아파트)

**송상민**

경기도 용인시 기흥구 마북로 186, 신창무궁화아파  
트 104-1501 (마북동)

**강충석**

경기 용인시 수지구 손곡로 54, 205동 801호 (동천  
동, 수진마을2단지)

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

1종의 방향족 테트라카르복실산 이무수물과 서로 다른 2종의 디아민류를 등몰량 중합하여 제조되는 폴리이미드 필름에 있어서,

i) 용매의 존재 하에, 방향족 테트라카르복실산 이무수물 중의 일정 몰량과 제1 디아민류를 반응시키되, 제1 디아민류를 방향족 테트라카르복실산 무수물의 몰비율보다 과량으로 사용하여 제조되는, 말단이 아미노기인 제1 프리폴리머; 및

ii) 동일한 배치 내에서, 잔량의 방향족 테트라카르복실산 이무수물 중의 일정 몰량과 제2 디아민류를 반응시키되, 제2 디아민류를 방향족 테트라카르복실산 무수물의 몰비율보다 과량으로 사용하여 제조되는, 말단이 아미노기인 제2 프리폴리머;를

동일한 배치 내에서 잔량의 방향족 테트라카르복실산 이무수물과 공중합함으로써 얻어지는 폴리이미드 전구체로 제조되는 폴리이미드 필름.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

제1 디아민류와 제2 디아민류는 전체 디아민류에 대해 90:10 내지 10:90몰비율로 사용되는 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름.

**청구항 3**

제 2 항에 있어서,

제1 디아민류와 제2 디아민류는 전체 디아민류에 대해 85:15 내지 15:85몰비율로 사용되는 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름.

**청구항 4**

제 1 항에 있어서,

제1 디아민류와 제2 디아민류는 서로 다른 것으로, 각각 4,4-옥시디아닐린, 3,4-옥시디아닐린, 파라 페닐렌 디아민, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 4,4'-디아미노페닐설파이드, 및 3,4-디아미노페닐설파이드로 이루어진 군에서 선택된 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름.

**청구항 5**

제 4 항에 있어서,

제1 디아민류는 파라 페닐렌디아민이고, 제2 디아민류는 4,4-옥시디아닐린인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름.

**청구항 6**

제 1 항에 있어서,

방향족 테트라카르복실산 이무수물은 피로멜리트산 이무수물, 비페닐테트라카르복실산 이무수물, 옥시다이프탈릭산 이무수물, 및 벤조페논테트라카르복실산 이무수물로 이루어진 군에서 선택된 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름.

**청구항 7**

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

제1 프리폴리머는 중량평균분자량이 30,000g/mol 이상인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름.

**청구항 8**

1종의 방향족 테트라카르복실산 이무수물과 서로 다른 2종의 디아민류를 등몰량이 되도록 중합하되, 다음의 공정에 의해 폴리이미드 전구체를 제조하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름의 제조방법:

용매의 존재 하에, 방향족 테트라카르복실산 이무수물 중의 일정 몰량과 제1 디아민류를 반응시키되, 제1 디아민류를 방향족 테트라카르복실산 무수물의 몰비율보다 과량으로 사용하여 제1 프리폴리머를 제조하는 공정;

동일한 배치 내에서, 잔량의 방향족 테트라카르복실산 이무수물 중의 일정 몰량과 제2 디아민류를 반응시키되, 제2 디아민류를 방향족 테트라카르복실산 무수물의 몰비율보다 과량으로 반응시켜 제2 프리폴리머를 제조하는 공정; 및

동일한 배치 내에서, 잔량의 방향족 테트라카르복실산 이무수물을 투입하여 제1 프리폴리머와 제2 프리폴리머를 공중합하는 공정.

**청구항 9**

제 8 항에 있어서,

전체 디아민류에 대해 제1 디아민류와 제2 디아민류를 90:10 내지 10:90몰비율로 사용하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름의 제조방법.

**청구항 10**

제 9 항에 있어서,

전체 디아민류에 대해 제1 디아민류와 제2 디아민류를 85:15 내지 15:85몰비율로 사용하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름의 제조방법.

**청구항 11**

제 8 항에 있어서,

제1 디아민류와 제2 디아민류는 서로 다른 것으로, 각각 4,4-옥시디아닐린, 3,4-옥시디아닐린, 파라 페닐렌디아민, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 4,4'-디아미노페닐설파이드, 및 3,4-디아미노페닐설파이드로 이루어진 군에서 선택된 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름의 제조방법.

**청구항 12**

제 11 항에 있어서,

제1 디아민류는 파라 페닐렌디아민이고, 제2 디아민류는 4,4-옥시디아닐린인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름의 제조방법.

**청구항 13**

제 8 항에 있어서,

방향족 테트라카르복실산 이무수물은 피로멜리트산 이무수물, 비페닐테트라카르복실산 이무수물, 옥시다이프탈릭산 이무수물, 및 벤조페논테트라카르복실산 이무수물로 이루어진 군에서 선택된 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름의 제조방법.

**청구항 14**

제 8 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

제1 프리폴리머는 중량평균분자량이 30,000g/mol 이상인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름의 제조방법.

**청구항 15**

제 8 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

폴리이미드 전구체를 포함하는 용액을 제조하는 공정;

지지체 상에 폴리이미드 전구체를 포함하는 용액을 도포하고 건조 및 박리하여 겔상의 폴리이미드 필름을 제조

하는 공정;

겔상의 폴리이미드 필름을 고온에서 가열하는 공정; 및

냉각하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름의 제조방법.

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 기술분야

[0001] 본 발명은 폴리이미드 필름 및 그 제조방법에 관한 것으로, 가요성 동박 적층판, 가요성 인쇄회로기판 등의 제조에 유용한 폴리이미드 필름 및 이를 제조하는 방법에 관한 것이다.

#### 배경기술

[0002] 폴리이미드는 우수한 내열성을 가지는 폴리머로서 잘 알려져 있다. 이 폴리머는 우수한 내약품성, 전기적 특성, 기계적 특성을 가지고 있다.

[0003] 대표적인 폴리이미드는 잘 알려진 것처럼 4,4'-옥시디아닐린과 피로멜리트산 이무수물로부터 얻어지는 폴리머로 상업적으로 대규모적으로 생산되고 있다. 이 폴리머는 가요성 인쇄회로기판(Flexible printed circuit board) 등 내열성을 필요로 하는 전기재료로 사용된다.

[0004] 이 외에도 다양한 디아민류와 방향족 테트라카르복실산 이무수물로부터 폴리이미드를 제조하고 있으며, 그 일례로 4,4'-옥시디아닐린, 파라 페닐렌 디아민과 피로멜리트산 이무수물을 포함하는 폴리이미드를 들 수 있다. 이와 같은 단량체들로부터 얻어진 폴리이미드는 열적 치수안정성과 기계적 성질을 가져 필름형의 가요성 인쇄회로기판, 일반 자기 기록용이나 수직 자기 기록용의 자기테이프, 자기 디스크 등 자기기록 재료용 베이스, IC, LSI, 태양전지 등 반도체 소자의 패시베이션 막 등으로 유용한 것으로 알려져 있다.

[0005] 종래 이와 같은 서로 다른 2종의 디아민류와 1종의 방향족 테트라카르복실산 이무수물로부터 폴리이미드를 제조하는 데 있어서는, 우선 제1의 디아민류와 방향족 테트라카르복실산 이무수물을 반응시키되 과량으로 방향족 테트라카르복실산 이무수물을 사용하여 카르복실산 말단의 프리폴리머를 제조한 후, 여기에 제2의 디아민류를 반응시킨 다음 마지막으로 잔량의 방향족 테트라카르복실산 이무수물을 반응시켜 폴리이미드 전구체 용액을 제조하였으며, 이를 이미드화하여 폴리이미드를 제조하였다(특허번호 JP 3026957).

[0006] 그런데, 이와 같은 방법으로 제조하는 경우, 중합의 재현성이 부족하며 이에 따라 얻어지는 산물의 물성을 일관되게 얻기 어렵고, 얻어진 폴리이미드는 접착력이 떨어지는 문제가 있었다. 이에 이로부터 얻어지는 폴리이미드 필름은 가요성 동박 적층판(Flexible Copper Clad Laminates)을 제조하는 데 있어서 종종 문제를 일으켰다.

### 발명의 내용

#### 해결하고자 하는 과제

[0007] 본 발명은 열적 치수안정성과 기계적 성질이 우수하면서 접착력이 향상된 폴리이미드 필름을 제공한다.

[0008] 본 발명은 공중합의 구조를 제어하여 중합 재현성이 높고 우수한 물성을 유지하면서도 올리고머 발생을 억제하여 안정적으로 폴리이미드 전구체를 제조하는 방법을 제공한다.

#### 과제 해결수단

[0009] 본 발명의 한 구현예에서는 1종의 방향족 테트라카르복실산 이무수물과 서로 다른 2종의 디아민류를 실질적으로 등몰량 중합하여 제조되는 폴리이미드 필름에 있어서, i) 용매의 존재 하에, 방향족 테트라카르복실산 이무수물

중의 일정 몰량과 제1 디아민류를 반응시키되, 제1 디아민류를 방향족 테트라카르복실산 무수물의 몰비율보다 과량으로 사용하여 제조되는, 말단이 아미노기인 제1 프리폴리머; 및 ii) 동일한 배치 내에서, 잔량의 방향족 테트라카르복실산 이무수물 중의 일정 몰량과 제2 디아민류를 반응시키되, 제2 디아민류를 방향족 테트라카르복실산 무수물의 몰비율보다 과량으로 사용하여 제조되는, 말단이 아미노기인 제2 프리폴리머; 를 동일한 배치 내에서 잔량의 방향족 테트라카르복실산 이무수물과 공중합함으로써 얻어지는 폴리이미드 전구체로 제조되는 폴리이미드 필름을 제공한다.

- [0010] 본 발명에 따른 폴리이미드 필름에 있어서, 제1 디아민류와 제2 디아민류는 전체 디아민류에 대해 90:10 내지 10:90몰비율로 사용될 수 있다.
- [0011] 본 발명에 따른 폴리이미드 필름에 있어서, 제1 디아민류와 제2 디아민류는 전체 디아민류에 대해 85:15 내지 15:85몰비율로 사용될 수 있다.
- [0012] 본 발명에 따른 폴리이미드 필름에 있어서, 제1 디아민류와 제2 디아민류는 서로 다른 것으로, 4,4-옥시디아닐린, 3,4-옥시디아닐린, 파라 페닐렌 디아민, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 4,4'-디아미노페닐설파이드, 및 3,4-디아미노페닐설파이드로 이루어진 군에서 선택된 것일 수 있다.
- [0013] 본 발명에 따른 폴리이미드 필름에 있어서, 제1 디아민류는 파라 페닐렌디아민이고, 제2 디아민류는 4,4-옥시디아닐린일 수 있다.
- [0014] 본 발명에 따른 폴리이미드 필름에 있어서, 방향족 테트라카르복실산 무수물이 피로멜리트산 이무수물, 비페닐 테트라카르복실산 이무수물, 옥시다이프탈릭산 이무수물, 및 벤조페논테트라카르복실산 이무수물로 이루어진 군에서 선택된 것일 수 있다.
- [0015] 본 발명에 따른 폴리이미드 필름에 있어서, 제1 프리폴리머는 중량평균분자량이 30,000g/mol 이상일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 다른 한 구현예에서는, 1종의 방향족 테트라카르복실산 이무수물과 서로 다른 2종의 디아민류를 실질적으로 등몰량이 되도록 중합하되, 다음의 공정에 의해 폴리이미드 전구체를 제조하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름의 제조방법을 제공한다:
- [0017] 용매의 존재 하에, 방향족 테트라카르복실산 이무수물 중의 일정 몰량과 제1 디아민류를 반응시키되, 제1 디아민류를 방향족 테트라카르복실산 무수물의 몰비율보다 과량으로 사용하여 제1 프리폴리머를 제조하는 공정;
- [0018] 동일한 배치 내에서, 잔량의 방향족 테트라카르복실산 이무수물 중의 일정 몰량과 제2 디아민류를 반응시키되, 제2 디아민류를 방향족 테트라카르복실산 무수물의 몰비율보다 과량으로 반응시켜 제2 프리폴리머를 제조하는 공정;
- [0019] 동일한 배치 내에서, 잔량의 방향족 테트라카르복실산 이무수물을 투입하여 제1 프리폴리머와 제2 프리폴리머를 공중합하는 공정.
- [0020] 본 발명에 따른 폴리이미드 필름의 제조방법에 있어서, 제1 디아민류와 제2 디아민류는 전체 디아민류에 대해 90:10 내지 10:90몰비율로 사용할 수 있다.
- [0021] 본 발명에 따른 폴리이미드 필름의 제조방법에 있어서, 제1 디아민류와 제2 디아민류를 전체 디아민류에 대해 85:15 내지 15:85몰비율로 사용할 수 있다.
- [0022] 본 발명에 따른 폴리이미드 필름의 제조방법에 있어서, 제1 디아민류와 제2 디아민류는 서로 다른 것으로, 4,4-옥시디아닐린, 3,4-옥시디아닐린, 파라 페닐렌 디아민, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 4,4'-디아미노페닐설파이드, 및 3,4-디아미노페닐설파이드로 이루어진 군에서 선택된 것일 수 있다.
- [0023] 본 발명에 따른 폴리이미드 필름의 제조방법에 있어서, 제1 디아민류는 파라 페닐렌디아민 이고, 제2 디아민류는 4,4-옥시디아닐린일 수 있다.
- [0024] 본 발명에 따른 폴리이미드 필름의 제조방법에 있어서, 방향족 테트라카르복실산 무수물은 피로멜리트산 이무수물, 비페닐테트라카르복실산 이무수물, 옥시다이프탈릭산 이무수물, 및 벤조페논테트라카르복실산 이무수물로 이루어진 군에서 선택된 것일 수 있다.
- [0025] 본 발명에 따른 폴리이미드 필름의 제조방법에 있어서, 제 1 프리폴리머는 중량평균분자량이 30,000g/mol 이상일 수 있다.
- [0026] 본 발명에 따른 폴리이미드 필름의 제조방법에 있어서, 폴리이미드 전구체를 포함하는 용액을 제조하는 공정;

폴리이미드 전구체와 경화 촉매를 혼합하는 공정; 지지체 상에 폴리이미드 전구체를 포함하는 용액을 도포하고 건조 및 박리하여 겔상의 폴리이미드 필름을 제조하는 공정; 겔상의 폴리이미드 필름을 고온에서 가열하는 공정; 및 냉각하는 공정을 포함할 수 있다.

[0027]

**효 과**

[0028]

본 발명은 서로 다른 2종의 디아민류와 방향족 테트라카르복실산 이무수물을 반응시켜 폴리이미드 전구체를 제조함에 있어서 프리폴리머를 수분에 안정적인 구조로 제어함으로써 우수한 물성을 유지하면서도 올리고머의 발생량을 줄여, 접착력이 향상된 폴리이미드 필름을 제공할 수 있게 되어 가요성 동박 적층판 등 접착성을 요하는 전기전자 재료 분야에 유용한 발명이다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

[0029]

이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0030]

본 발명의 폴리이미드 필름은 방향족 테트라카르복실산 이무수물과 서로 다른 2종의 디아민류로부터 얻어지는 폴리이미드 전구체로부터 제조되는 것으로, 폴리이미드 전구체는 용매의 존재 하에, 방향족 테트라카르복실산 이무수물 중의 일정 몰량과 제1 디아민류를 반응시키되, 제1 디아민류를 방향족 테트라카르복실산 무수물의 몰비율보다 과량으로 사용하여 제1 프리폴리머를 제조하는 공정; 동일한 배치 내에서, 잔량의 방향족 테트라카르복실산 이무수물 중의 일정 몰량과 제2 디아민류를 반응시키되, 제2 디아민류를 방향족 테트라카르복실산 무수물의 몰비율 보다 과량으로 반응시켜 제2 프리폴리머를 제조하는 공정; 동일한 배치 내에서, 잔량의 방향족 테트라카르복실산 이무수물을 투입하여 제1 프리폴리머와 제2 프리폴리머를 공중합하는 공정을 포함하여 얻어진 것이다.

[0031]

본 발명의 제조방법에 따르면, 제1 프리폴리머나 제2 프리폴리머 모두 그 말단이 아미노기를 갖는 프리폴리머인 바, 아미노기를 말단에 갖는 프리폴리머의 경우는 그 말단이 카르복실산인 프리폴리머에 비하여 수분에 대하여 안정하다. 간단히 설명하면, 중합을 위해 첨가되는 용매 등에는 수분이 존재하는데, 카르복실산 말단의 프리폴리머의 카르복실기는 수분과 만나면 반응을 일으키며 이로 인해 올리고머들이 다량 생성되고, 이는 결과적으로 프리폴리머의 분자량을 증가시키는데 있어서 문제를 일으킬 수 있다. 프리폴리머의 분자량을 적절히 증가시키지 못하면 중합체의 탄성을 및 선팅창계수(CTE)가 적어지므로 최종 산물의 기계적 물성이 저하된다. 또한 폴리이미드 전구체 용액에 내열성이 약한 올리고머가 남아 있으면 제막 공정에서 올리고머가 산화되어 필름 표면을 오염시키며 이것이 접착력 하락의 원인이 될 수 있다. 뿐만 아니라 말단이 카르복실산인 프리폴리머는 수분에 의한 반응성 손실이 심해 중합 재현성이 좋지 못한 경우가 발생하므로, 프리폴리머의 중합 후 점도의 편차가 심하다. 그러나 본 발명에 따른 말단이 아미노기인 프리폴리머를 이용하면 프리폴리머의 분자량을 적절히 증가시키면서 올리고머의 발생을 억제할 수 있으므로, 중합체의 탄성을 및 선팅창계수(CTE), 접착력이 우수할 뿐만 아니라 중합 재현성이 우수하다.

[0032]

이러한 점에서 본 발명에 따라 얻어지는 폴리이미드 전구체는 프리폴리머들이 수분에 대해 안정하여 공중합의 구조를 제어하면서도 올리고머 발생을 줄일 수 있어, 이로 인해 얻어지는 폴리이미드 또한 제반 물성이 우수하고 접착력이 향상된 폴리이미드 필름을 제조할 수 있도록 한다.

[0033]

본 발명에 따르면, 폴리이미드 전구체는 제1 디아민류와 제2 디아민류를 전체 디아민류에 대해 90:10 내지 10:90몰비율, 좋기로는 85/15 내지 15/85, 더욱 좋기로는 75/25 내지 25/75로 사용하여 제조할 수 있는데, 제1 디아민류를 이용하여 제1 프리폴리머를 제조함에 있어서 전체 디아민류 몰량을 기준으로 10 내지 90몰%로 사용할 수 있고, 이와 같은 제1 디아민류의 사용량을 기준으로 하여 당량에 비하여 적은 양으로 방향족 테트라카르복실산 이무수물을 사용하여 반응시켜 제1 프리폴리머를 얻을 수 있다.

[0034]

그 다음, 동일한 배치 내에서 전체 디아민류의 사용량을 기준으로 하여 10 내지 90몰%의 제2 디아민류와 이에 비하여 적은 당량의 방향족 테트라카르복실산 이무수물을 사용하여 반응시켜 제2 프리폴리머를 제조할 수 있다.

[0035]

마지막으로, 여기에 잔량의 방향족 테트라카르복실산 이무수물을 첨가하여 제1 프리폴리머와 제2 프리폴리머를 공중합시킴으로써 폴리이미드 전구체를 함유하는 용액을 제조할 수 있다.

[0036]

이때 제1 프리폴리머와 제2 프리폴리머를 제조함에 있어서 방향족 테트라카르복실산 이무수물과 각각의 디아민

류, 즉 제1 디아민류와 제2 디아민류에 대한 당량비는 방향족 테트라카르복실산 이무수물이 각각의 디아민류에 대하여 적은 당량비이면 각별히 한정하는 것은 아니나, 우수한 기계적 물성을 유지하기 위해서는 제1 프리폴리머 제조시 방향족 테트라카르복실산 무수물 / 제1디아민의 당량비는 0.80 내지 0.99인 것이 좋다.

- [0037] 전체적으로는 방향족 테트라카르복실산 이무수물과 디아민류는 실질적으로 등몰로 사용된다.
- [0038] 만일 제1 프리폴리머의 중량평균분자량이 30,000g/mol 미만인 경우에는 탄성율이 낮아지며 열팽창계수가 상승하여 가요성 동박적층판으로 사용하기에 다소 불리할 수 있다.
- [0039] 본 발명에서 사용할 수 있는 디아민류로는 4,4-옥시디아닐린, 3,4-옥시디아닐린, 파라 페닐렌 디아민, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠(TPE-R), 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 4,4'-디아미노페닐설파이드, 및 3,4-디아미노페닐설파이드로 이루어진 군에서 선택된 것을 사용할 수 있으며, 종기로는 열적 치수안정성과 기계적 특성을 고려하여 제1 디아민류가 파라 페닐렌디아민이고, 제2 디아민류가 4,4-옥시디아닐린인 것일 수 있다.
- [0040] 그 외에도 다양한 디아민류를 사용할 수 있으며, 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0041] 본 발명에서 사용할 수 있는 방향족 테트라카르복실산 이무수물은 피로멜리트산 이무수물, 비페닐테트라카르복실산 이무수물, 옥시다이프탈릭산 이무수물, 및 벤조페논테트라카르복실산 이무수물로 이루어진 군에서 선택된 것일 수 있다.
- [0042] 반응에 이용되는 유기 용매로는, 예를 들면 디메틸설폭사이드, 디에틸 설폭사이드 등의 설폭사이드계 용매, N,N-디메틸 포름아마이드, N,N-디에틸 포름아마이드 등의 포름아마이드계 용매, N,N-디메틸 아세트아마이드, N,N-디에틸 아세트아마이드 등의 아세트아마이드계 용매, N-메틸-2-피롤리돈, N-비닐-2-피롤리돈 등의 피롤리돈계 용매, 페놀, o-, m- 또는 p- 크레졸, 크실렌, 할로겐화 페놀, 카테콜 등의 페놀계 용매 또는 헥사메틸포스포아마이드, 감마-부티로락톤 등의 유기 극성 용매를 들 수 있고, 이것 중에서 단독 또는 혼합물로 이용할 수 있다. 그 외에 크실렌, 톨루엔과 같은 방향족 탄화수소의 혼합도 가능할 수 있다.
- [0043] 반응온도는 0 내지 80℃, 종기로는 20 내지 60℃의 온도 범위이다.
- [0044] 이렇게 얻어진 폴리이미드 전구체로부터 폴리이미드를 얻을 수 있으며, 이 제조방법으로는 열적으로 탈수 폐환하는 방법 또는 화학적으로 탈수 폐환하는 방법을 들 수 있다.
- [0045] 그 일례로, 폴리이미드 전구체를 함유하는 용액을 지지판, 가열 드럼 또는 엔드리스 벨트 등 지지체상에 유연도포한 뒤, 건조하여 자기 지지성 막을 얻는다. 이후로 가온하여 건조 이미드화하면 폴리이미드 필름을 얻을 수 있다.
- [0046] 자기 지지성 막, 즉 겔 필름을 얻은 다음, 지지체 상에서 박리하여 텐터 내에서 단부를 고정된 후 가온을 수행하는 것이 선행창계수가 작은 폴리이미드 필름을 얻을 수 있는 측면에서 유리할 수 있다.
- [0047] 가온시 온도는 400 내지 900℃인 것이 좋고, 더 좋기로는 500 내지 800℃ 온도 범위이다.
- [0048] 폴리이미드 전구체를 함유하는 용액 중에는 무수 초산 등의 탈수제 및 피리딘, 피롤린, 퀴놀린류 등의 삼급 아민류 등을 혼합할 수 있다.
- [0049] 이와 같이 얻어진 폴리이미드 필름은 열적 치수안정성이 우수하고 기계적 특성이 우수하면서도 접착력이 향상되어 가요성 동박 적층판 등 전자 재료 제조에 유용하다.

[0050] 이하 본 발명을 실시예에 의거 상세히 설명하면 다음과 같은바, 본 발명이 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0051] **실시예 1**

[0052] 1L 리액션플라스크(Reaction flask)에 디메틸 포름아마이드(DMF) 800g 을 부은 뒤에 온도를 30℃로 설정한 뒤에 pPDA를 12.42g 투입한다. pPDA가 용해되고 나면 PMDA를 24.3g 투입한다. pPDA와 PMDA를 20분간 반응시킨 후에 용액을 샘플링하여 분자량을 측정하였다. 이 후 ODA를 68.98g 투입하여 용해시킨 뒤에 PMDA를 36.44g씩 2번 투입한다. 반응이 끝나면 반응기의 온도를 40℃로 승온한 뒤에 PMDA를 3.01g을 투입하여 [디아민]/[산무수물]의 몰비율을 1:1로 맞추어 반응을 종료한다. 원료 투입을 완료 하면 40℃에서 2시간 동안 충분히 반응 시킨다. 위와 같이 5번을 실시해 각 배치별 점도를 측정하였다.



[0053] 얻어진 폴리아믹산 중합 용액을 100g을 이용해 촉매 용액 40g (Isoquinoline :143g, Acetic anhydride : 452g, DMF :404.7g )과 섞어 스테인레스 판에 도포한 후 150℃ 오븐에서 열풍으로 건조한 후 필름을 스테인레스판으로부터 떼어내어 프레임 핀으로 고정하였다. 필름이 고정된 프레임을 400℃에 10분간 열처리 한 후에 필름을 떼어내 두께가 10~70 $\mu$ m의 폴리이미드 필름을 얻었다.

[0054] 얻어진 필름을 이용해 접착력을 측정하였다.

[0055] 실시예 2 내지 8

[0056] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 폴리이미드 필름을 제조하되, 다만 각 단계별 단량체의 조성, 몰비율 및 당량비를 다음 표 1에 나타낸 것과 같이 달리하였다.

표 1

실시예	단량체			제 1 단계 (제1 프리폴리머 제조공정)	제 2 단계 (제2 프리폴리머 제조공정)	전체 디아민류 구성 (몰%)	
	제1디아민	제2디아민	산이무수물	[몰비 : 산무수물/ 제1디아민]	[몰비 : 산무수물/ 제2디아민]	제1디아민	제2디아민
1	PDA	ODA	PMDA	0.97	0.97	25	75
2				0.80	0.97	25	75
3	PDA	TPE-R	PMDA	0.97	0.97	10	90
4				0.80	0.97	10	90
5	PDA	ODA	BPDA	0.97	0.97	15	85
6				0.80	0.97	15	85
7	ODA	TPE-R	BPDA	0.97	0.97	10	90
8				0.80	0.97	10	90

[0058] 비교예 1

[0059] 1L 리액션플라스크(Reaction flask)에 Dimethylformamide(DMF)를 800g 을 부은 뒤에 온도를 30℃로 설정한 뒤에 ODA를 68.98g 투입한다. ODA가 용해되고 나면 PMDA를 33.4g 씩 3회에 걸쳐 투입한다. ODA와 PMDA를 30분간 반응시킨 후에 용액을 샘플링하여 분자량을 측정하였다. 이 후 pPDA를 12.41g씩 투입한다. 반응이 끝나면 반응기의 온도를 40℃로 승온한 뒤에 반응을 완료 투입을 종료한다. 원료 투입을 완료 하면 40℃에서 2시간 동안 충분히 반응 시킨다. 위와 같이 5번을 실시해 점도를 측정하였다.

[0060] 비교예 2

[0061] 상기 비교예2 와 동일한 방법으로 폴리이미드 필름을 제조하되, 다만 각 단계별 단량체의 조성, 몰비율 및 당량비를 다음 표 2에 나타낸 것과 같이 달리하였다.

표 2

비교예	단량체			제 1 단계 (제1 프리폴리머 제조공정)	전체 디아민류 구성 (몰%)	
	제1디아민	제2디아민	산이무수물	[몰비 : [제2 디아민/산무수물]	제1디아민	제2디아민
1	PDA	ODA	PMDA	0.75 [무수산 말단]	25	75
2	PDA	ODA	BPDA	0.80 [무수산 말단]	20	80

[0063] 상기 실시예 1 내지 8 및 비교예 1 내지 2에 따라 얻어진 폴리이미드 필름에 대하여 선팅창계수, 수평균분자량, 탄성율, 및 점도 재현성을 평가하고, 접착력을 평가하여 그 결과를 다음 표 3에 나타내었다. 한편, 폴리이미드 전구체 제조 중 제1 프리폴리머의 수평균분자량을 측정하여 그 결과를 다음 표 3에 나타내었다.

[0064] 구체 평가방법은 다음과 같다.

[0065] (1) 접착 강도

[0066] 접착 강도는 Innoflex(1mil, Epoxy type, Innox제품)를 PI 필름에 접착하여 측정하였다. PI 필름위에 Innoflex를 놓고 양면에 PVC 필름과 보호용 PI 필름을 놓고 160℃로 승온한 뒤에 30분간 10Kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 열압착하였다. 필름을 13mm폭으로 잘라 재단한 후에 180° Peel test를 실시하였다.

[0067] (2) 선팅창계수

[0068] 제막이 끝난 샘플의 일부를 폭 4mm × 너비 20mm로 잘라 열기계 분석장치(Thermal mechanical apparatus)를 이용해 열팽창계수값(Coefficient of thermal expansion)을 측정하였다. 샘플을 수정 후크(quartz hook)에 걸고 0.05 N의 힘을 가한 뒤에 질소분위기에서 35℃에서 350℃까지 10℃/min으로 가열하여 천천히 냉각한 후 같은 조건으로 40℃에서 250℃까지 가열하였다. 열팽창계수값은 40℃ 내지 250℃ 범위 내에서 구하였다.

[0069] (3) 탄성율

[0070] 탄성율은 인스트론 장비(Standard Instron testing apparatus)를 이용해 ASTM D 882 규정에 맞추어 3번을 테스트해 평균값을 취했다.

[0071] (4) 점도 재현성

[0072] 정해진 시간, 온도 조건에서 계산된 당량비를 투입하여 5배치를 중합한 후에 최종 점도가 23℃에서 4000 Ps 이상인 배치의 수가 5개이면 ○, 5개가 안되면 × 로 판단하였다. 점도측정은 브룩필드점도계(Brookfield DV II+)를 이용하여 23℃에서 측정하였다.

[0073] (5) 제1 프리폴리머의 중량평균분자량 측정

[0074] 프리폴리머의 분자량 측정은 GPC(Gel Permeant Chromatography; Varian GPC)를 이용하여 실시하였다. 정지상은 Styragel 4E와 Stragel HR2를 이용하였으며 이동상은 30mM LiBr, 30mM H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>를 DMF:THF 용액에 섞어서 사용하였으며, RI Detector를 이용하였다. 분자량은 Polystyrene을 기준으로 측정한 값이다.

**표 3**

		접착강도	CTE	탄성율	점도재현성	제1프리폴리머의 분자량
실시예	단위	[Kgf/cm]	[ppm/℃]	[GPa]	[○,X]	g/mol
실시예	1	1.1	10	5.0	○	43,865
	2	1.2	12	4.6	○	30,842
	3	1.0	6	6.0	○	39,565
	4	1.0	8	5.6	○	30,569
	5	1.0	12	6.0	○	48,934
	6	1.1	14	5.8	○	35,201
	7	1.2	15	5.8	○	40,491
	8	1.0	17	5.6	○	33,211
비교예	1	0.6	12	4.6	X	3,654
	2	0.8	16	4.0	X	6,542