



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2025-0016069  
(43) 공개일자 2025년02월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H10K 77/10 (2023.01) C03C 17/34 (2006.01)  
C03C 17/42 (2006.01) C09D 179/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
H10K 77/10 (2023.02)  
C03C 17/3411 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2024-7029956  
(22) 출원일자(국제) 2023년05월24일  
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2024년09월05일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/019409  
(87) 국제공개번호 WO 2023/228986  
국제공개일자 2023년11월30일

(30) 우선권주장  
JP-P-2022-086355 2022년05월26일 일본(JP)

(71) 출원인  
미쯔비시 가스 케미칼 컴파니, 인코포레이티드  
일본 도쿄 100-8324 짜요다구 마루노우찌 2-쵸메 5-2

(72) 발명자  
아비코, 요헤이  
일본국, 카나가와 2540016, 히라츠카-시, 히가시야와타 5-쵸메, 6-2, 미쯔비시 가스 케미칼 컴파니 인코포레이티드 히라츠카 연구소내  
하타케야마, 타쿠로  
일본국, 카나가와 2540016, 히라츠카-시, 히가시야와타 5-쵸메, 6-2, 미쯔비시 가스 케미칼 컴파니 인코포레이티드 히라츠카 연구소내  
무라야, 타카히로  
일본국, 카나가와 2540016, 히라츠카-시, 히가시야와타 5-쵸메, 6-2, 미쯔비시 가스 케미칼 컴파니 인코포레이티드 히라츠카 연구소내

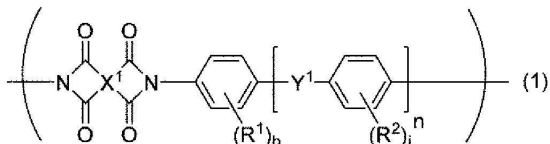
(74) 대리인  
특허법인씨엔에스(유)

전체 청구항 수 : 총 9 항

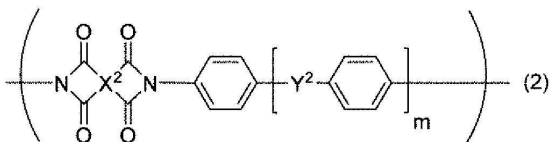
(54) 발명의 명칭 **적층체**

**(57) 요약**

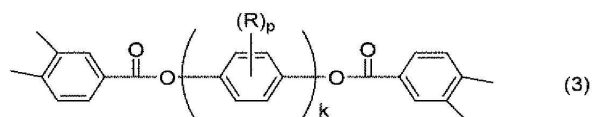
유리로 이루어지는 지지기재와, 상기 지지기재 상에 적층된 제1의 무기막과, 상기 제1의 무기막 상에 적층시킨 폴리이미드 수지와, 상기 폴리이미드 수지 상에 적층된 제2의 무기막을 포함하고, TFT 기판 제조용의 적층체이며, 상기 폴리이미드 수지가 하기 일반식(1)의 구조단위 또는 하기 일반식(2)의 구조단위를 갖고, 유리 전이온도가 400℃ 이상인, 적층체이다.



(X<sup>1</sup>은 지환식 구조 또는 방향족환을 갖는 기, Y<sup>1</sup>은 단결합 등, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>는 메틸기 등, h, i는 0~4의 정수이고, 적어도 1개는 1~4의 정수, n은 0, 1 또는 2이다.)



(X<sup>2</sup>는 하기 일반식(3)으로 표시되는 4개의 기를 포함하고, Y<sup>2</sup>는 단결합 등, m은 0, 1 또는 2이다.)



(R은 메틸기 등, p는 1~4, k는 1 또는 2이다.)

(52) CPC특허분류

*C03C 17/42* (2013.01)

*C09D 179/08* (2013.01)

---

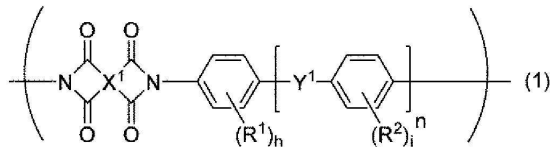
명세서

청구범위

청구항 1

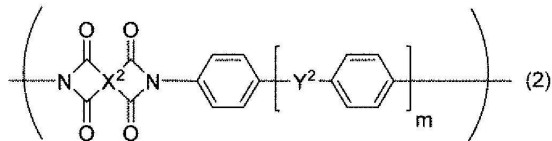
유리로 이루어지는 지지기재와, 상기 지지기재 상에 적층된 제1의 무기막과, 상기 제1의 무기막 상에 적층시킨 폴리이미드 수지와, 상기 폴리이미드 수지 상에 적층된 제2의 무기막을 포함하고, TFT 기판 제조용의 적층체이며, 상기 폴리이미드 수지가 하기 일반식(1)의 구조단위 또는 하기 일반식(2)의 구조단위를 갖고, 유리전이온도가 400℃ 이상인, 적층체.

[화학식 1]



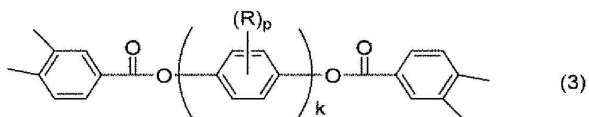
(식(1) 중, X<sup>1</sup>은 지환식 구조 또는 방향족환을 갖는 4가의 기이고, Y<sup>1</sup>은 단결합, -NHCO-, -CONH-, -COO-, -OCO- 및 플루오레닐리덴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이다. R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>는 각각 독립적으로, 메틸기, 플루오로기 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다. h, i는 0~4의 정수이고, 적어도 1개는 1~4의 정수이다. n은 0, 1 또는 2이다.)

[화학식 2]



(식(2) 중, X<sup>2</sup>는 하기 일반식(3)으로 표시되는 4가의 기를 포함하고, Y<sup>2</sup>는 단결합, -NHCO-, -CONH-, -COO-, -OCO- 및 플루오레닐리덴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이다. m은 0, 1 또는 2이다.)

[화학식 3]



(식(3) 중, R은 각각 독립적으로, 메틸기, 플루오로기 또는 트리플루오로메틸기이고, p는 1~4의 정수이고, k는 1 또는 2이다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1의 무기막의 두께가 1~1,000nm이고, 상기 제2의 무기막의 두께가 1~1,000nm인, 적층체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1의 무기막 및 상기 제2의 무기막 중, 적어도 1개가 규소를 포함하는, 적층체.

청구항 4

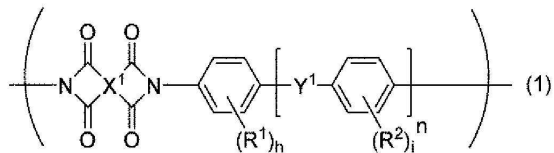
제1항에 있어서,

상기 제1의 무기막 및 상기 제2의 무기막이, 산화실리콘, 질화실리콘, 아몰퍼스 실리콘으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하는, 적층체.

**청구항 5**

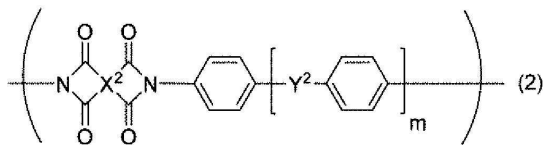
유리로 이루어지는 지지기재와, 상기 지지기재 상에 적층된 제1의 무기막에, 폴리이미드 수지와 유기용매를 포함하는 바니시를 도포하고, 400℃ 이상에서 가열하는 공정, 및 제2의 무기막을 적층하는 공정을 갖는 적층체의 제조방법으로서, 상기 폴리이미드 수지가 하기 일반식(1)의 구조단위 또는 하기 일반식(2)의 구조단위를 갖는 적층체의 제조방법.

[화학식 4]



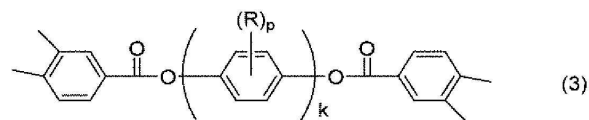
(식(1) 중, X<sup>1</sup>은 지환식 구조 또는 방향족환을 갖는 4가의 기이고, Y<sup>1</sup>은 단결합, -NHCO-, -CONH-, -COO-, -OCO- 및 플루오레닐리덴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이다. R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>는 각각 독립적으로, 메틸기, 플루오로기 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다. h, i는 0~4의 정수이고, 적어도 1개는 1~4의 정수이다. n은 0, 1 또는 2이다.)

[화학식 5]



(식(2) 중, X<sup>2</sup>는 하기 일반식(3)으로 표시되는 4가의 기를 포함하고, Y<sup>2</sup>는 단결합, -NHCO-, -CONH-, -COO-, -OCO- 및 플루오레닐리덴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이다. m은 0, 1 또는 2이다.)

[화학식 6]

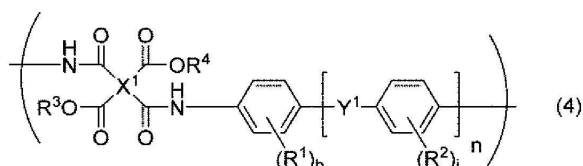


(식(3) 중, R은 각각 독립적으로, 메틸기, 플루오로기 또는 트리플루오로메틸기이고, p는 1~4의 정수이고, k는 1 또는 2이다.)

**청구항 6**

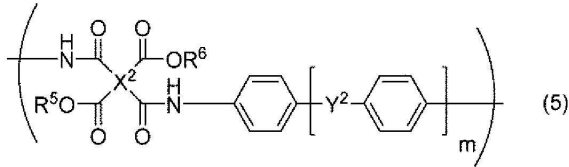
유리로 이루어지는 지지기재와, 상기 지지기재 상에 적층된 제1의 무기막에, 폴리이미드 수지 전구체와 유기용매를 포함하는 바니시를 도포하고, 400℃ 이상에서 가열하는 공정, 및 제2의 무기막을 적층하는 공정을 갖는 적층체의 제조방법으로서, 상기 폴리이미드 수지 전구체가 하기 일반식(4)의 구조단위 또는 하기 일반식(5)의 구조단위를 갖는 적층체의 제조방법.

[화학식 7]



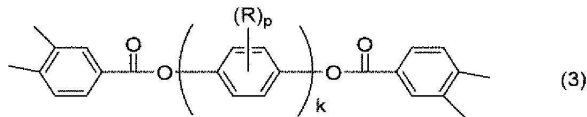
(식(4) 중,  $X^1$ 은 지환식 구조 또는 방향족환을 갖는 4가의 기이고,  $Y^1$ 은 단결합,  $-NHCO-$ ,  $-CONH-$ ,  $-COO-$ ,  $-OCO-$  및 플루오레닐리덴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이다.  $R^1$ ,  $R^2$ 는 각각 독립적으로, 메틸기, 플루오로기 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다.  $R^3$ ,  $R^4$ 는 각각 독립적으로, 수소원자, 탄소수 1-6의 알킬기 또는 탄소수 3-9의 알킬실릴기를 나타낸다.  $h$ ,  $i$ 는 0-4의 정수이고, 적어도 1개는 1-4의 정수이다.  $n$ 은 0, 1 또는 2이다.)

[화학식 8]



(식(5) 중,  $X^2$ 는 하기 일반식(3)으로 표시되는 4가의 기를 포함하고,  $Y^2$ 는 단결합,  $-NHCO-$ ,  $-CONH-$ ,  $-COO-$ ,  $-OCO-$  및 플루오레닐리덴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이다.  $R^5$ ,  $R^6$ 은 각각 독립적으로, 수소원자, 탄소수 1-6의 알킬기 또는 탄소수 3-9의 알킬실릴기를 나타낸다.  $m$ 은 0, 1 또는 2이다.)

[화학식 9]



(식(3) 중,  $R$ 은 각각 독립적으로, 메틸기, 플루오로기 또는 트리플루오로메틸기이고,  $p$ 는 1-4의 정수이고,  $k$ 는 1 또는 2이다.)

**청구항 7**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 적층체에 있어서의 상기 제2의 무기막 상에, TFT 기능층을 적층하고, 상기 제1의 무기막을, 폴리이미드 수지와 의 계면으로부터 박리하는, TFT 기관용 적층체의 제조방법.

**청구항 8**

제7항에 기재된 제조방법에 의해 얻어지는 TFT 기관용 적층체.

**청구항 9**

제8항에 기재된 TFT 기관용 적층체를 함유하는 전자디바이스.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 적층체 및 적층체의 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 폴리이미드 수지는, 우수한 기계적 특성 및 내열성을 갖는 점에서, 전기·전자부품 등의 분야에 있어서 다양한 이용이 검토되고 있다. 예를 들어, 액정 디스플레이나 OLED 디스플레이 등의 화상표시장치에 이용되는 유리기관을 폴리이미드 필름기관으로 대체하는 것이 요망되고 있으며, 광학재료로서의 성능을 만족시키는 폴리이미드 수지의 개발이 행해지고 있다.

[0003] 폴리이미드 수지는 상기와 같은 우수한 성질을 갖기 때문에, 터치센서나 OLED 등의 전자디바이스로서, 폴리이미드 필름에 절연막, 도전성 막을 적층한 적층체의 개발이 진행되고 있다.

[0004] 예를 들어, 특허문헌 1에는, 제조공정 중의 층간박리 저감을 목적으로 하여, 유리로 구성된 지지기관을 준비하

는 공정과, 실리콘을 포함하는 제1 무기막을 지지기판의 일면에 형성하는 공정과, 불소를 포함하는 폴리이미드막을 제1 무기막 상에 형성하는 공정과, 실리콘을 포함하는 제2 무기막을 폴리이미드막 상에 형성하는 공정을 포함하는 전자소자의 중간재의 제조방법이 개시되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0005] (특허문헌 0001) 일본특허공개 2016-111010호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0006] 폴리이미드 수지는 상기와 같이 우수한 성질을 갖고 있는데, 최근에는 더욱 내열성이 요구되도록 되고 있다. 예를 들어, 액정 디스플레이나 OLED 디스플레이의 고정세화(高精細化)를 목표로 하여, TFT의 디바이스타입이 LTPS(저온 폴리실리콘 TFT)인 디스플레이의 개발이 진행되고 있다. LTPS의 디스플레이에 있어서는, 400℃를 초과하는 프로세스온도가 되며, 기판이 되는 폴리이미드에는 고온에 견디는 내열성이 요구된다. 또한, 디스플레이기술의 진보에 의해 새로운 형태의 디스플레이의 개발이 진행되고 있다. 예를 들어, 투명 디스플레이나 UDC(언더 디스플레이 카메라)기술을 이용한 디스플레이 등에 있어서 기판에는 낮은 황색도가 필요시되고 있다. 이러한 상황하, 종래의 범용 폴리이미드인 치환기를 갖지 않는 방향족 폴리이미드 수지는, 고온에 견디는 내열성은 우수하나, 황색도가 높다는 문제가 있고, 또한, 방향환에 치환기를 갖는 폴리이미드는 황변하기 쉽다는 문제가 있었다. 그 때문에, 내열성과, 낮은 황색도를 갖는 폴리이미드를 함유하는 적층체가 요망되고 있었다.

[0007] 본 발명은 이러한 상황을 감안하여 이루어진 것으로, 본 발명의 과제는, 내열성이 우수하고, 황색도가 낮으며, 나아가 열처리 후의 황색도의 변화도 작은, TFT 기판 제조용의 적층체 및 제조방법을 제공하는 것에 있다.

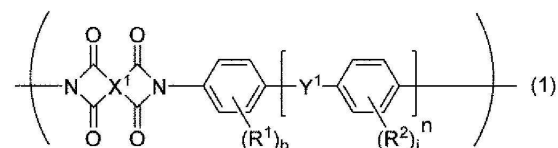
**과제의 해결 수단**

[0008] 본 발명자들은, 유리기재와, 무기막, 특정 폴리이미드 수지를 적층한 적층체에 의해, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하여, 발명을 완성시키기에 이르렀다.

[0009] 즉, 본 발명은, 하기 [1]~[9]에 관한 것이다.

[0010] [1] 유리로 이루어지는 지지기재와, 상기 지지기재 상에 적층된 제1의 무기막과, 상기 제1의 무기막 상에 적층시킨 폴리이미드 수지와, 상기 폴리이미드 수지 상에 적층된 제2의 무기막을 포함하고, TFT 기판 제조용의 적층체이며, 상기 폴리이미드 수지가 하기 일반식(1)의 구조단위 또는 하기 일반식(2)의 구조단위를 갖고, 유리전이온도가 400℃ 이상인, 적층체.

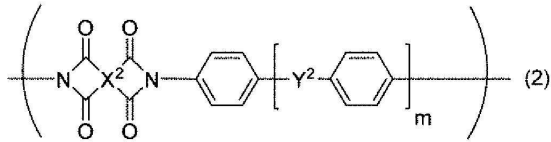
[0011] [화학식 1]



[0012]

[0013] (식(1) 중, X<sup>1</sup>은 치환식 구조 또는 방향족환을 갖는 4가의 기이고, Y<sup>1</sup>은 단결합, -NHCO-, -CONH-, -COO-, -OCO- 및 플루오레닐리덴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이다. R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>는 각각 독립적으로, 메틸기, 플루오로기 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다. h, i는 0~4의 정수이고, 적어도 1개는 1~4의 정수이다. n은 0, 1 또는 2이다.)

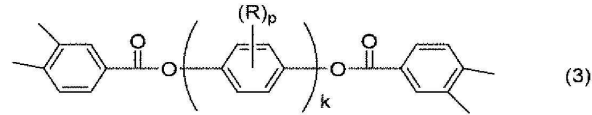
[0014] [화학식 2]



[0015]

[0016] (식(2) 중, X<sup>2</sup>는 하기 일반식(3)으로 표시되는 4가의 기를 포함하고, Y<sup>2</sup>는 단결합, -NHCO-, -CONH-, -COO-, -OCO- 및 플루오레닐리덴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이다. m은 0, 1 또는 2이다.)

[0017] [화학식 3]



[0018]

[0019] (식(3) 중, R은 각각 독립적으로, 메틸기, 플루오로기 또는 트리플루오로메틸기이고, p는 1~4의 정수이고, k는 1 또는 2이다.)

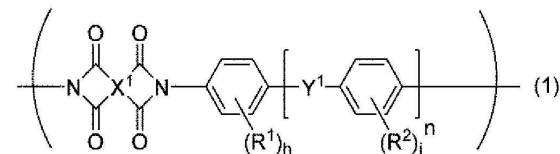
[0020] [2] 상기 제1의 무기막의 두께가 1~1,000nm이고, 상기 제2의 무기막의 두께가 1~1,000nm인, 상기 [1]에 기재된 적층체.

[0021] [3] 상기 제1의 무기막 및 상기 제2의 무기막 중, 적어도 1개가 규소를 포함하는, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 적층체.

[0022] [4] 상기 제1의 무기막 및 상기 제2의 무기막이, 산화실리콘, 질화실리콘, 아몰퍼스 실리콘으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하는, 상기 [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 적층체.

[0023] [5] 유리로 이루어지는 지지기재와, 상기 지지기재 상에 적층된 제1의 무기막에, 폴리이미드 수지와 유기용매를 포함하는 바니시를 도포하고, 400℃ 이상에서 가열하는 공정, 및 제2의 무기막을 적층하는 공정을 갖는 적층체의 제조방법으로서, 상기 폴리이미드 수지가 하기 일반식(1)의 구조단위 또는 하기 일반식(2)의 구조단위를 갖는 적층체의 제조방법.

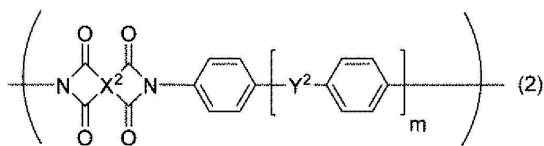
[0024] [화학식 4]



[0025]

[0026] (식(1) 중, X<sup>1</sup>은 지환식 구조 또는 방향족환을 갖는 4가의 기이고, Y<sup>1</sup>은 단결합, -NHCO-, -CONH-, -COO-, -OCO- 및 플루오레닐리덴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이다. R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>는 각각 독립적으로, 메틸기, 플루오로기 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다. h, i는 0~4의 정수이고, 적어도 1개는 1~4의 정수이다. n은 0, 1 또는 2이다.)

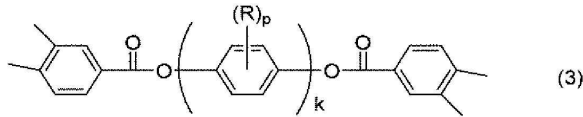
[0027] [화학식 5]



[0028]

[0029] (식(2) 중, X<sup>2</sup>는 하기 일반식(3)으로 표시되는 4가의 기를 포함하고, Y<sup>2</sup>는 단결합, -NHCO-, -CONH-, -COO-, -OCO- 및 플루오레닐리덴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이다. m은 0, 1 또는 2이다.)

[0030] [화학식 6]

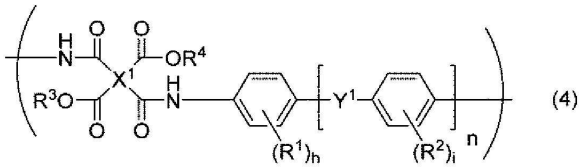


[0031]

[0032] (식(3) 중, R은 각각 독립적으로, 메틸기, 플루오로기 또는 트리플루오로메틸기이고, p는 1~4의 정수이고, k는 1 또는 2이다.)

[0033] [6] 유리로 이루어지는 지지기재와, 상기 지지기재 상에 적층된 제1의 무기막에, 폴리이미드 수지 전구체와 유기용매를 포함하는 바니시를 도포하고, 400°C 이상에서 가열하는 공정, 및 제2의 무기막을 적층하는 공정을 갖는 적층체의 제조방법으로서, 상기 폴리이미드 수지 전구체가 하기 일반식(4)의 구조단위 또는 하기 일반식(5)의 구조단위를 갖는 적층체의 제조방법.

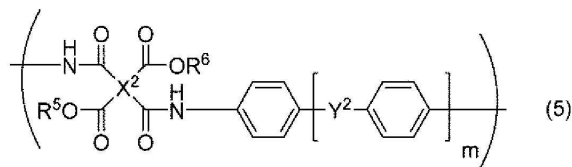
[0034] [화학식 7]



[0035]

[0036] (식(4) 중, X<sup>1</sup>은 지환식 구조 또는 방향족환을 갖는 4가의 기이고, Y<sup>1</sup>은 단결합, -NHCO-, -CONH-, -COO-, -OCO- 및 플루오레닐리덴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이다. R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>는 각각 독립적으로, 메틸기, 플루오로기 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다. R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>는 각각 독립적으로, 수소원자, 탄소수 1~6의 알킬기 또는 탄소수 3~9의 알킬실릴기를 나타낸다. h, i는 0~4의 정수이고, 적어도 1개는 1~4의 정수이다. n은 0, 1 또는 2이다.)

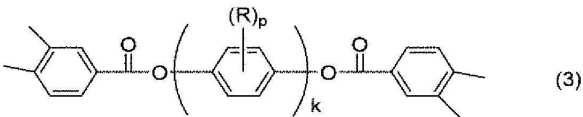
[0037] [화학식 8]



[0038]

[0039] (식(5) 중, X<sup>2</sup>는 하기 일반식(3)으로 표시되는 4가의 기를 포함하고, Y<sup>2</sup>는 단결합, -NHCO-, -CONH-, -COO-, -OCO- 및 플루오레닐리덴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이다. R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>은 각각 독립적으로, 수소원자, 탄소수 1~6의 알킬기 또는 탄소수 3~9의 알킬실릴기를 나타낸다. m은 0, 1 또는 2이다.)

[0040] [화학식 9]



[0041]

[0042] (식(3) 중, R은 각각 독립적으로, 메틸기, 플루오로기 또는 트리플루오로메틸기이고, p는 1~4의 정수이고, k는 1 또는 2이다.)

[0043] [7] 상기 [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 적층체에 있어서의 상기 제2의 무기막 상에, TFT 기능층을 적층하고, 상기 제1의 무기막을, 폴리이미드 수지와 함께 계면으로부터 박리하는, TFT 기판용 적층체의 제조방법.

[0044] [8] 상기 [7]에 기재된 제조방법에 의해 얻어지는 TFT 기판용 적층체.

[0045] [9] 상기 [8]에 기재된 TFT 기판용 적층체를 함유하는 전자디바이스.

**발명의 효과**

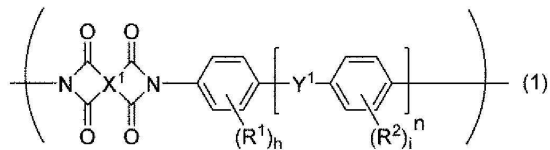
[0046] 본 발명에 따르면, 내열성이 우수하고, 황색도가 낮으며, 나아가 열처리 후의 황색도의 변화도 작은, TFT 기판 제조용의 적층체 및 제조방법을 제공할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0047] [적층체]

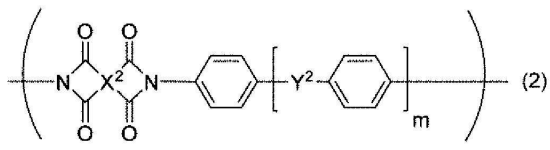
[0048] 본 발명의 적층체는, 유리로 이루어지는 지지기재와, 상기 지지기재 상에 적층된 제1의 무기막과, 상기 제1의 무기막 상에 적층시킨 폴리이미드 수지와, 상기 폴리이미드 수지 상에 적층된 제2의 무기막을 포함하고, TFT 기판 제조용의 적층체이며, 상기 폴리이미드 수지가 하기 일반식(1)의 구조단위 또는 하기 일반식(2)의 구조단위를 갖고, 유리전이온도가 400℃ 이상이다.

[0049] [화학식 10]



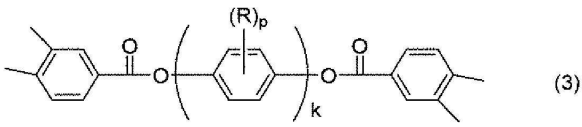
[0050] (식(1) 중, X¹은 지환식 구조 또는 방향족환을 갖는 4가의 기이고, Y¹은 단결합, -NHCO-, -CONH-, -COO-, -OCO- 및 플루오레닐리덴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이다. R¹, R²는 각각 독립적으로, 메틸기, 플루오로기 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다. h, i는 0~4의 정수이고, 적어도 1개는 1~4의 정수이다. n은 0, 1 또는 2이다.)

[0052] [화학식 11]



[0053] (식(2) 중, X²는 하기 일반식(3)으로 표시되는 4가의 기를 포함하고, Y²는 단결합, -NHCO-, -CONH-, -COO-, -OCO- 및 플루오레닐리덴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이다. m은 0, 1 또는 2이다.)

[0055] [화학식 12]



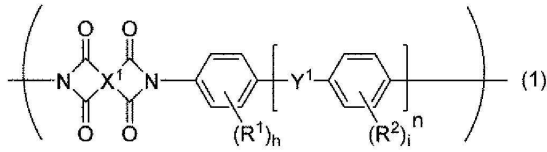
[0056] (식(3) 중, R은 각각 독립적으로, 메틸기, 플루오로기 또는 트리플루오로메틸기이고, p는 1~4의 정수이고, k는 1 또는 2이다.)

[0058] <폴리이미드 수지>

[0059] 우선, 상기 제1의 무기막 상에 적층하는 폴리이미드 수지에 대하여 설명한다.

[0060] 본 발명의 적층체에 포함되는 폴리이미드 수지는 하기 일반식(1)의 구조단위 또는 하기 일반식(2)의 구조단위를 갖고, 유리전이온도가 400℃ 이상이다.

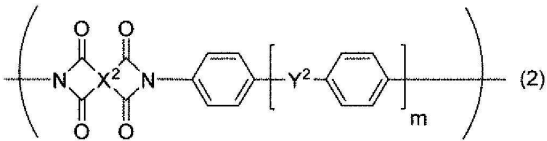
[0061] [화학식 13]



[0062]

[0063] (식(1) 중, X<sup>1</sup>은 치환식 구조 또는 방향족환을 갖는 4가의 기이고, Y<sup>1</sup>은 단결합, -NHCO-, -CONH-, -COO-, -OCO- 및 플루오레닐리덴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이다. R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>는 각각 독립적으로, 메틸기, 플루오로기 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다. h, i는 0~4의 정수이고, 적어도 1개는 1~4의 정수이다. n은 0, 1 또는 2이다.)

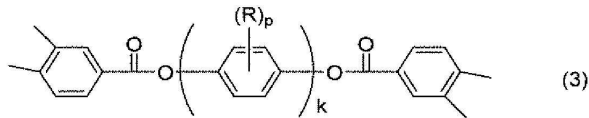
[0064] [화학식 14]



[0065]

[0066] (식(2) 중, X<sup>2</sup>는 하기 일반식(3)으로 표시되는 4가의 기를 포함하고, Y<sup>2</sup>는 단결합, -NHCO-, -CONH-, -COO-, -OCO- 및 플루오레닐리덴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이다. m은 0, 1 또는 2이다.)

[0067] [화학식 15]



[0068]

[0069] (식(3) 중, R은 각각 독립적으로, 메틸기, 플루오로기 또는 트리플루오로메틸기이고, p는 1~4의 정수이고, k는 1 또는 2이다.)

[0070] 이하, 상기 일반식(1)의 구조단위를 갖고, 유리전이온도가 400℃ 이상인 폴리이미드 수지를 폴리이미드 수지(1), 상기 일반식(2)의 구조단위를 갖고, 유리전이온도가 400℃ 이상인 폴리이미드 수지를 폴리이미드 수지(2)로 한다.

[0071] 본 발명의 적층체에 이용되는 폴리이미드 수지로는, 폴리이미드 수지(1)가 보다 바람직하다.

[0072] 본 발명의 적층체에 포함되는 폴리이미드 수지의 유리전이온도는 400℃ 이상이다. 본 발명의 적층체에 포함되는 폴리이미드 수지의 유리전이온도는, 바람직하게는 410℃ 이상이고, 보다 바람직하게는 420℃ 이상이고, 더욱 바람직하게는 430℃ 이상이고, 보다 더 바람직하게는 440℃ 이상이고, 보다 더 바람직하게는 450℃ 이상이다. 상한에 제한은 없는데, 바람직하게는 550℃ 이하이다. 폴리이미드 수지의 유리전이온도가 상기 범위임으로써 본 발명의 적층체가 내열성이 우수한 것이 되고, TFT 기판 제조용의 적층체로서 유용해진다.

[0073] 본 발명의 적층체가 TFT 기판 제조용의 적층체로서 우수하고, 얻어진 적층체는 우수한 내열성을 갖고, 황색도가 낮으며, 나아가 열처리 후의 황색도의 변화도 작다는 우수한 특성을 갖는 이유는 확실하지는 않으나, 다음과 같이 생각된다.

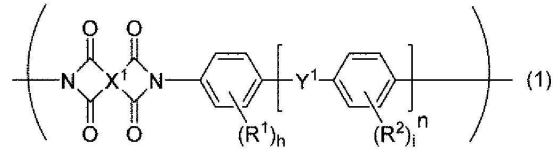
[0074] 황색도가 낮은 폴리이미드로서, 방향환 상에 플루오로기, 트리플루오로메틸기, 메틸기 등의 치환기를 갖는 산이무수물, 디아민을 이용한 폴리이미드가 알려져 있다. 플루오로기, 트리플루오로메틸기, 메틸기 등의 치환기를 갖는 폴리이미드는 400℃ 이상의 고온으로 유지했을 때에 지지기체가 되는 유리로부터 발생하는 미량의 탈가스, 혹은, 폴리이미드와 지지기체가 되는 유리가 반응함으로써 발생하는 미량의 가스에 의해 분해 열화가 발생하기 쉽고, 황색도의 악화가 발생한다. 한편, 본 발명의 적층체는, 유리전이온도가 400℃ 이상인 내열성이 우수한 폴리이미드 수지를 포함하고 있고, 나아가 제1의 무기막이, 400℃ 이상의 고온으로 유지했을 때에 지지기체가 되는 유리로부터 발생하는 미량의 탈가스나 폴리이미드와 지지기체가 되는 유리의 반응을 억제함으로써, 특히 고온에 있어서의 폴리이미드 수지의 분해 열화를 억제할 수 있고, 이에 따라 내열성과 저황색도를 양립할

수 있으며, 열처리를 행하였다고 해도 황색도의 변화를 억제할 수 있는 것으로 생각된다.

[0075] (폴리이미드 수지(1))

[0076] 폴리이미드 수지(1)는, 하기 일반식(1)의 구조단위를 갖고, 유리전이온도가 400℃ 이상이다.

[0077] [화학식 16]



[0078]

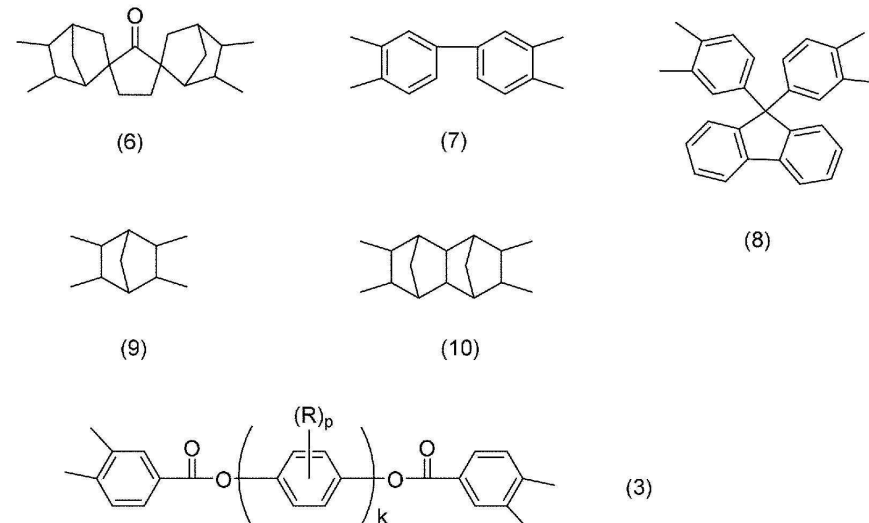
[0079] (식(1) 중, X¹은 지환식 구조 또는 방향환 구조를 갖는 4가의 기이고, Y¹은 단결합, -NHCO-, -CONH-, -COO-, -OCO- 및 플루오레닐리덴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이다. R¹, R²는 각각 독립적으로, 메틸기, 플루오로기 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다. h, i는 0~4의 정수이고, 적어도 1개는 1~4의 정수이다. n은 0, 1 또는 2이다.)

[0080] 상기 식(1)에 있어서, X¹은 지환식 구조 혹은 방향족환을 갖는 4가의 기이다. X¹은, 후술하는 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위A1의 원료가 되는 테트라카르본산 이무수물로부터 2개의 디카르본산 무수물 부분(4개의 카르복시기 부분)을 제거한 것이 바람직하다.

[0081] X¹은, 내열성의 관점에서, 방향족환을 갖는 4가의 기를 포함하는 것이 바람직하고, 방향족환을 갖는 4가의 기로 이루어지는 것이 보다 바람직하고, 방향족환을 갖는 4가의 기만으로 이루어지는 것이 더욱 바람직하다.

[0082] 상기 식(1)에 있어서의 X¹은, 보다 바람직하게는 식(3)으로 표시되는 4가의 기, 식(6)으로 표시되는 4가의 기, 식(7)로 표시되는 4가의 기, 식(8)로 표시되는 4가의 기, 식(9)로 표시되는 4가의 기, 및 식(10)으로 표시되는 4가의 기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하고, 더욱 바람직하게는 식(3)으로 표시되는 4가의 기, 식(6)으로 표시되는 4가의 기, 식(7)로 표시되는 4가의 기, 식(8)로 표시되는 4가의 기, 및 식(10)으로 표시되는 4가의 기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하고, 보다 더 바람직하게는 식(3)으로 표시되는 4가의 기, 식(6)으로 표시되는 4가의 기, 식(7)로 표시되는 4가의 기, 및 식(8)로 표시되는 4가의 기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하고, 보다 더 바람직하게는 식(7)로 표시되는 4가의 기를 포함하고, 보다 더 바람직하게는 식(7)로 표시되는 4가의 기와, 식(6)으로 표시되는 4가의 기, 식(8)로 표시되는 4가의 기 또는 식(10)으로 표시되는 4가의 기 중 어느 하나를 포함하고, 보다 더 바람직하게는 식(7)로 표시되는 4가의 기와, 식(8)로 표시되는 4가의 기 또는 식(10)으로 표시되는 4가의 기 중 어느 하나를 포함하고, 보다 더 바람직하게는 식(7)로 표시되는 4가의 기와 식(8)로 표시되는 4가의 기를 포함한다.

[0083] [화학식 17]



[0084]

[0085] (식(3) 중, R은 각각 독립적으로, 메틸기, 플루오로기 또는 트리플루오로메틸기이고, p는 1~4의 정수이고, k는 1 또는 2이다.)

[0086] X<sup>1</sup>이 식(7)로 표시되는 4가의 기를 포함함으로써, 얻어지는 적층체는 내열성이 우수하다.

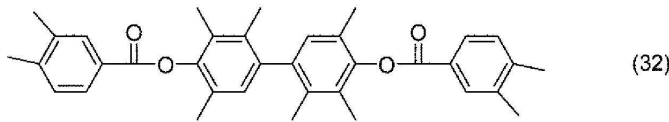
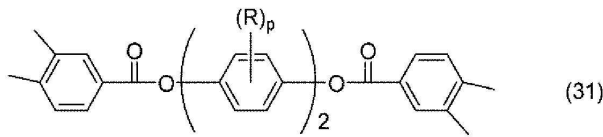
[0087] 상기 식(3)에 있어서, R은 각각 독립적으로, 메틸기, 또는 트리플루오로메틸기인데, 바람직하게는 메틸기이다.

[0088] p는 1~4의 정수인데, 바람직하게는 p는 3이다.

[0089] k는 1 또는 2인데, 바람직하게는 k는 2이다.

[0090] 상기 식(3)으로 표시되는 4가의 기는, 바람직하게는 식(31)로 표시되는 4가의 기이고, 내열성과 황색도 저감의 관점에서, 보다 바람직하게는 식(32)로 표시되는 4가의 기이다.

[0091] [화학식 18]



[0092]

[0093] (식(31) 중, R은 각각 독립적으로, 메틸기, 플루오로기 또는 트리플루오로메틸기이고, p는 1~4의 정수이다.)

[0094] Y<sup>1</sup>은 단결합, -NHCO-, -CONH-, -COO-, -OCO- 및 플루오레닐리덴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이고, 바람직하게는 단결합, -COO-, -OCO- 및 플루오레닐리덴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이고, 보다 바람직하게는 단결합이다. 복수의 Y<sup>1</sup>은 동일해도 되고, 상이해도 된다.

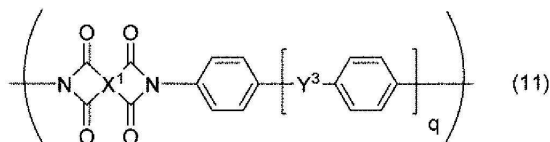
[0095] R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>는 각각 독립적으로, 메틸기, 플루오로기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, 바람직하게는 트리플루오로메틸기이다.

[0096] h, i는 0~4의 정수이고, 적어도 1개는 1~4의 정수이다. h와 i의 전부 중 적어도 1개는 1~4의 정수이다. 즉, n이 1일 때, h 및 i 중, 적어도 1개가 1~4의 정수이다. n이 2일 때, h 및 복수의 i 중, 적어도 1개가 1~4의 정수이다. h, i는 바람직하게는 0 또는 1이고, 보다 바람직하게는 1이다.

[0097] n은 0, 1 또는 2이고, 바람직하게는 1이다.

[0098] 폴리이미드 수지(1)는, 하기 일반식(11)의 구조단위를 갖고 있을 수도 있고, 내열성을 보다 높이는 관점에서, 폴리이미드 수지(1)는, 하기 일반식(11)의 구조단위를 갖고 있는 것이 바람직하다.

[0099] [화학식 19]



[0100]

[0101] (식(11) 중, X<sup>1</sup>은 지환식 구조 또는 방향환 구조를 갖는 4가의 기이고, Y<sup>3</sup>은 단결합, -NHCO-, -CONH-, -COO-, -OCO- 및 플루오레닐리덴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이다. q는 0, 1 또는 2이다.)

[0102] 상기 식(11)에 있어서, X<sup>1</sup>은 상기 식(1)과 동일하고, 지환식 구조 혹은 방향족환을 갖는 4가의 기이다. X<sup>1</sup>은, 후술하는 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위A1의 원료가 되는 테트라카르본산 이무수물로부터 2개의 디카르본산 무수물 부분(4개의 카르복시기 부분)을 제거한 것이 바람직하다.

[0103]  $Y^3$ 은 단결합, -NHCO-, -CONH-, -COO-, -OCO- 및 플루오레닐리덴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이고, 바람직하게는 단결합, -COO-, -OCO- 및 플루오레닐리덴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이고, 내열성의 관점에서, 보다 바람직하게는 -COO-, -OCO-이고, 황변 억제제의 관점에서, 보다 바람직하게는 플루오레닐리덴기이다. 복수의  $Y^3$ 은 동일해도 되고, 상이해도 된다.

[0104] q는 0, 1 또는 2이고, 바람직하게는 1이다.

[0105] 폴리이미드 수지(1)가 식(11)의 구조단위를 갖는 경우의 식(1)의 구조단위와 식(11)의 구조단위의 몰비 [(1):(11)]는, 바람직하게는 20:80~90:10이고, 보다 바람직하게는 20:80~80:20이고, 황변 억제제의 관점에서, 더욱 바람직하게는 30:70~80:20이고, 보다 더 바람직하게는 50:50~80:20이고, 보다 더 바람직하게는 50:50~70:30이다. 또한, 내열성의 관점에서, 더욱 바람직하게는 20:80~70:30이고, 보다 더 바람직하게는 20:80~50:50이고, 보다 더 바람직하게는 30:70~50:50이다.

[0106] (폴리이미드(1)의 각 구성단위)

[0107] 상기 폴리이미드(1)는, 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위A1 및 디아민에서 유래하는 구성단위B1을 갖는다.

[0108] (구성단위A1)

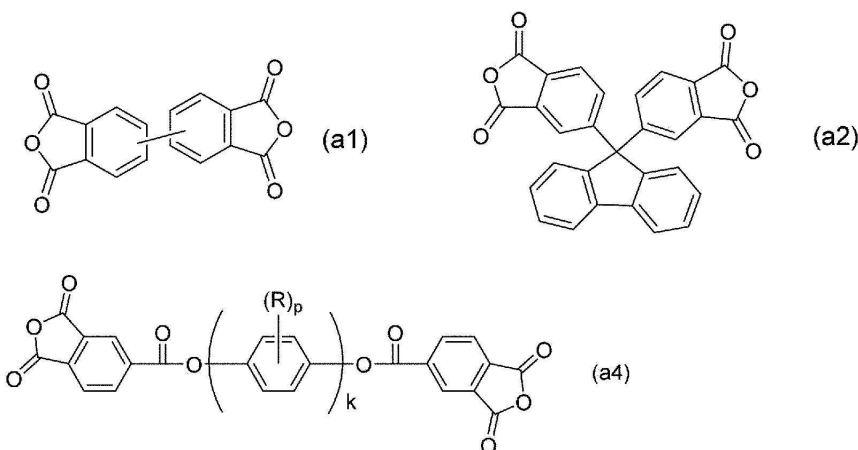
[0109] 구성단위A1은, 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위이며, 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위이면, 특별히 제한은 없는데, 바람직하게는 방향족 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위, 및 지환식 테트라카르본산 이무수물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하고, 보다 바람직하게는 방향족 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위를 포함한다.

[0110] 방향족 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위를 부여하는 방향족 테트라카르본산 이무수물로는, 비페닐테트라카르본산 이무수물(BPDA), 9,9-비스(3,4-디카르복시페닐)플루오렌이산 무수물(BPAF), 피로멜리트산 이무수물, 3,3',4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 무수물, 3,3',4,4'-디페닐설포테트라카르본산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르본산 이무수물, 2,2',3,3'-벤조페논테트라카르본산 이무수물, 4,4'-옥시디프탈산 무수물, 하기 식(a4)로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다.

[0111] 이들 중에서도, 내열성의 관점에서, 바람직하게는 하기 식(a1)로 표시되는 화합물, 하기 식(a2)로 표시되는 화합물 및 하기 식(a4)로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이고, 보다 바람직하게는 하기 식(a1)로 표시되는 화합물이다.

[0112] 즉, 구성단위A1은 바람직하게는 하기 식(a1)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A11), 하기 식(a2)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A12) 및 하기 식(a4)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A14)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하고, 보다 바람직하게는 하기 식(a1)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A11)를 포함하고, 보다 바람직하게는 하기 식(a1)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A11)와 하기 식(a2)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A12)를 포함한다.

[0113] [화학식 20]

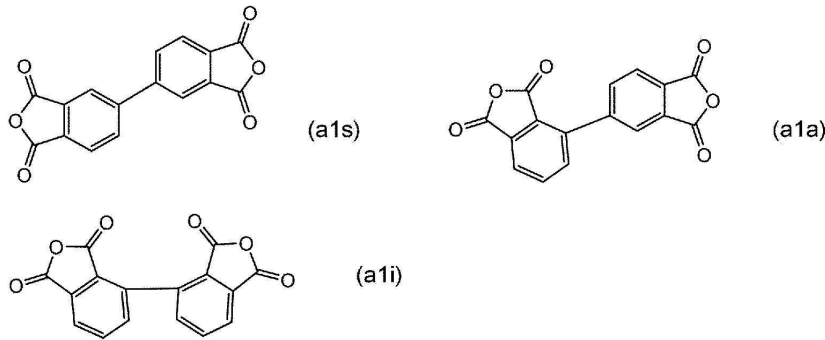


[0114]

[0115] (식(a4) 중, R은 각각 독립적으로, 메틸기, 플루오로기 또는 트리플루오로메틸기이고, p는 1~4의 정수이고, k는 1 또는 2이다.)

[0116] 식(a1)로 표시되는 화합물은, 비페닐테트라카르본산 이무수물(BPDA)이며, 그 구체예로는, 하기 식(a1s)로 표시되는 3,3', 4,4' -비페닐테트라카르본산 이무수물(s-BPDA), 하기 식(a1a)로 표시되는 2,3,3', 4' -비페닐테트라카르본산 이무수물(a-BPDA), 하기 식(a1i)로 표시되는 2,2', 3,3' -비페닐테트라카르본산 이무수물(i-BPDA)을 들 수 있다. 그 중에서도, 하기 식(a1s)로 표시되는 3,3', 4,4' -비페닐테트라카르본산 이무수물(s-BPDA)이 바람직하다.

[0117] [화학식 21]



[0118]

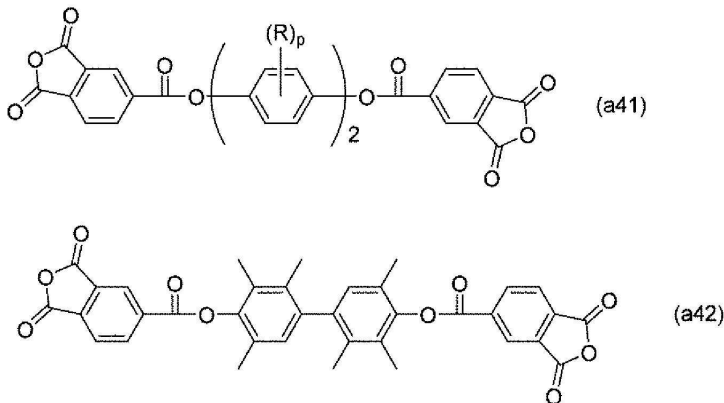
[0119] 식(a2)로 표시되는 화합물은, 9,9' -비스(3,4-디카르복시페닐)플루오렌 이무수물(BPAF)이다.

[0120] 상기 식(a4)에 있어서, R은 각각 독립적으로, 메틸기, 또는 트리플루오로메틸기인데, 바람직하게는 메틸기이다.

[0121] p는 1~4의 정수인데, 바람직하게는 p는 3이다.

[0122] 즉, 상기 식(a4)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A14)는, 내열성과 황색도 저감의 관점에서, 하기 식(a41)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A141)를 포함하는 것이 바람직하고, 하기 식(a42)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A142)를 포함하는 것이 바람직하다.

[0123] [화학식 22]



[0124]

[0125] (식(a41) 중, R은 각각 독립적으로, 메틸기, 플루오로기 또는 트리플루오로메틸기이고, p는 1~4의 정수이다.)

[0126] 식(a42)로 표시되는 화합물은, 2,2', 3,3', 5,5' -헥사메틸[1,1' -비페닐]-4,4' -디일=비스(1,3-디옥소-1,3-디하이드로-2-벤조푸란-5-카르복실레이트)(TMPBP-TME)이다.

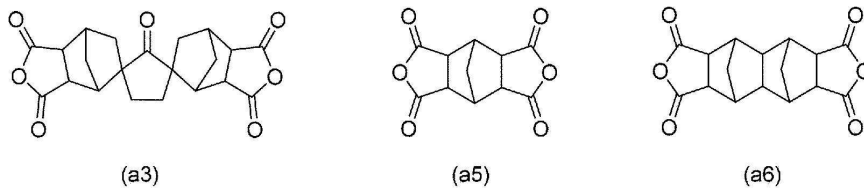
[0127] 지환식 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위를 부여하는 지환식 테트라카르본산 이무수물로는, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르본산 이무수물, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르본산 이무수물, 노보난-2-스피로- $\alpha$ -시클로펜탄온- $\alpha'$ -스피로-2'-노보난-5,5'-,6,6'-테트라카르본산 이무수물(CpODA), 비시클로[2.2.2]옥타-7-엔-2,3,5,6-테트라카르본산 이무수물(BODA), 데카하이드로-1,4:5,8-디메타노나프탈렌-2,3,6,7-테트라카르본산 이무수물(DNDA), 디시클로헥실테트라카르본산 이무수물, 5,5'-(1,4-phenylene)-bis[hexahydro-4,7-Methanoisobenzofuran-1,3-dione], 5,5'-비스-2-노보넨-5,5',6,6'-테트라카르본산-5,5',6,6'-이무수물,

또는 이들의 위치이성체 등을 들 수 있다.

[0128] 이들 중에서도, 바람직하게는 하기 식(a3)으로 표시되는 화합물, 하기 식(a5)로 표시되는 화합물 및 하기 식(a6)으로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이고, 보다 바람직하게는 하기 식(a3)으로 표시되는 화합물 및 하기 식(a6)으로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이고, 더욱 바람직하게는 하기 식(a3)으로 표시되는 화합물이다.

[0129] 즉, 구성단위A1은 바람직하게는 하기 식(a3)으로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A13), 하기 식(a5)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A15), 및 하기 식(a6)으로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A16)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하고, 보다 바람직하게는 하기 식(a3)으로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A13), 및 하기 식(a6)으로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A16)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하고, 황변 억제剂的 관점에서, 더욱 바람직하게는 하기 식(a3)으로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A13)를 포함한다. 내열성의 관점에서, 하기 식(a6)으로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A16)를 포함한다.

[0130] [화학식 23]



[0131] 구성단위A1은, 방향족 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위 및 지환식 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위 이외의 구성단위를 포함할 수도 있다. 그러한 구성단위를 부여하는 테트라카르본산 이무수물로는, 특별히 한정되지 않는데, 지방족 테트라카르본산 이무수물을 들 수 있다. 지방족 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위를 부여하는 지방족 테트라카르본산 이무수물로는, 1,2,3,4-부탄테트라카르본산 이무수물 등을 들 수 있다.

[0133] 구성단위A1에 임의로 포함되는 구성단위는, 1종이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.

[0134] 한편, 본 명세서에 있어서, 방향족 테트라카르본산 이무수물이란 방향환을 1개 이상 포함하는 테트라카르본산 이무수물을 의미하고, 지환식 테트라카르본산 이무수물이란 지환을 1개 이상 포함하고, 또한 방향환을 포함하지 않는 테트라카르본산 이무수물을 의미하고, 지방족 테트라카르본산 이무수물이란 방향환도 지환도 포함하지 않는 테트라카르본산 이무수물을 의미한다.

[0135] (구성단위B1)

[0136] 구성단위B1은, 디아민에서 유래하는 구성단위이며, 디아민에서 유래하는 구성단위이면, 특별히 제한은 없는데, 바람직하게는 방향족 디아민에서 유래하는 구성단위를 포함하고, 보다 바람직하게는 방향족 디아민에서 유래하는 구성단위이다.

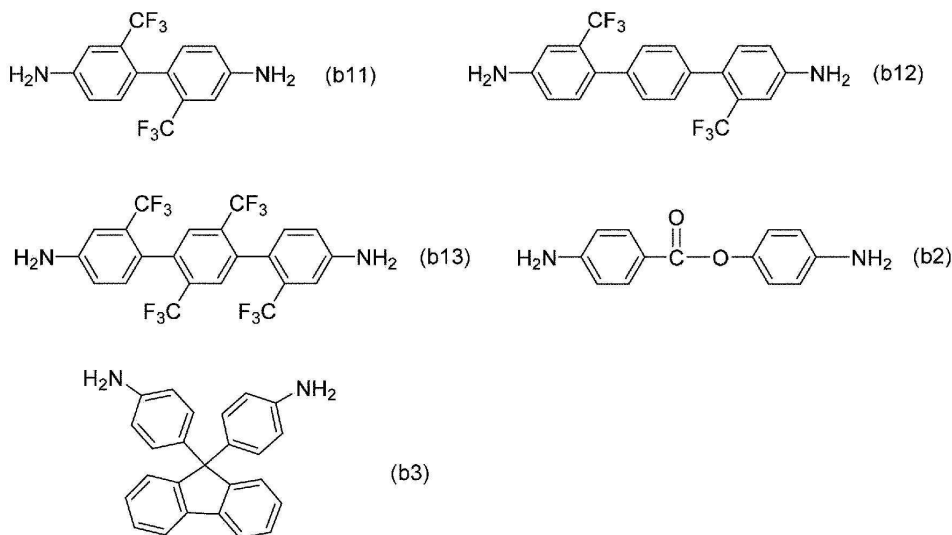
[0137] 방향족 디아민에서 유래하는 구성단위를 부여하는 방향족 디아민으로는, 2,2' -비스(트리플루오로메틸)벤지딘 (TFMB), 4-아미노페닐-4-아미노벤조에이트(4-BAAB), 1,4-비스(4-아미노벤조일옥시)벤젠(ABHQ), 비스(4-아미노페닐)테레프탈레이트(APTP), 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌(BAFL), 3,5-디아미노안식향산(3,5-DABA), 1,4-페닐렌디아민, p-자일릴렌디아민, 1,5-디아미노나프탈렌, 2,2' -디메틸비페닐-4,4' -디아민, 2,2' -디메틸비페닐-4,4' -디아민, 4,4' -디아미노디페닐메탄, 1,4-비스[2-(4-아미노페닐)-2-프로필]벤젠, 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판, 4,4' -디아미노벤즈아닐리드, 1-(4-아미노페닐)-2,3-디하이드로-1,3,3-트리메틸-1H-인덴-5-아민, α, α' -비스(4-아미노페닐)-1,4-디이소프로필벤젠, N,N' -비스(4-아미노페닐)테레프탈아미드, 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)헥사플루오로프로판, 및 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 2,2' -비스(trifluoromethyl)[1,1' :4' ,1' -terphenyl]-4,4' -diamine, 2,2' ,5' ,2' -Tetra(trifluoromethyl)-[1,1' :4' ,1' -terphenyl]-4,4' -diamine, 1,4-비스(트리플루오로메틸)-2,5-디아미노벤젠, 2,5-디플루오로벤젠-1,4-디아민, 2-(트리플루오로메틸)-1,4-페닐렌디아민, 2-플루오로벤젠-1,4-디아민, 4,4' -디아미노-2,2' -디플루오로비페닐, 4-아미노-2-플루오로페닐-4' -아미노벤조에이트, 4-아미노-3-플루오로페닐-4' -아미노벤조에이트, 4-아미노-3-메틸페닐-4' -아미노벤조에이트, 4-아미노-3,5-디플루오로페닐-4' -아미노벤조에이트, 4-아미노-3,5-디메틸페닐-4' -아미노벤조에이트, 4-아미노-3-메틸페닐-4' -아미노-3' -메틸

벤조에이트, 4-아미노-2-메틸-4'-아미노벤조에이트 등을 들 수 있다.

[0138] 이들 중에서도, 내열성의 관점 및 황색도의 관점에서, 바람직하게는 하기 식(b11)로 표시되는 화합물, 하기 식(b12)로 표시되는 화합물, 하기 식(b13)으로 표시되는 화합물, 하기 식(b2)로 표시되는 화합물 및 하기 식(b3)으로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이고, 보다 바람직하게는 하기 식(b11)로 표시되는 화합물, 하기 식(b12)로 표시되는 화합물, 하기 식(b13)으로 표시되는 화합물 및 하기 식(b2)로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이고, 더욱 바람직하게는 하기 식(b11)로 표시되는 화합물, 하기 식(b12)로 표시되는 화합물 및 하기 식(b13)으로 표시되는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이고, 보다 더 바람직하게는 하기 식(b11)로 표시되는 화합물이다. 방향족 디아민은, 2종류 이상을 병용해도 된다. 2종류 이상을 병용하는 경우, 보다 더 바람직하게는 하기 식(b11)로 표시되는 화합물과, 하기 식(b2)로 표시되는 화합물 또는 하기 식(b3)으로 표시되는 화합물이며, 보다 더 바람직하게는 하기 식(b11)로 표시되는 화합물과 하기 식(b2)로 표시되는 화합물이다.

[0139] 즉, 구성단위B1은, 내열성의 관점 및 황색도의 관점에서, 바람직하게는 하기 식(b11)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(B111), 하기 식(b12)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(B112), 하기 식(b13)으로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(B113), 하기 식(b2)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(B12) 및 하기 식(b3)으로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(B13)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하고, 보다 바람직하게는 하기 식(b11)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(B111), 하기 식(b12)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(B112), 하기 식(b13)으로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(B113) 및 하기 식(b2)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(B12)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하고, 더욱 바람직하게는 하기 식(b11)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(B111), 하기 식(b12)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(B112) 및 하기 식(b13)으로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(B113)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하고, 보다 더 바람직하게는 하기 식(b11)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(B111)를 포함한다. 구성단위B1에 포함되는 방향족 디아민에서 유래하는 구성단위는, 2종류 이상을 포함하고 있을 수도 있다. 2종류 이상을 포함하는 경우, 보다 더 바람직하게는 하기 식(b11)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(B111)와, 하기 식(b2)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(B12) 또는 하기 식(b3)으로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(B13)를 포함하고, 보다 더 바람직하게는 하기 식(b11)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(B111)와 하기 식(b2)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(B12)를 포함한다.

[0140] [화학식 24]



[0141] 식(b11)로 표시되는 화합물은, 2,2' -비스(트리플루오로메틸)벤지딘(TFMB)이다.

[0142] 식(b12)로 표시되는 화합물은, 2,2' -Bis(trifluoromethyl)[1,1' :4',1' ' -terphenyl]-4,4' ' -diamine이다.

[0143] 식(b13)으로 표시되는 화합물은, 2,2' ,5' ,2' ' -Tetra(trifluoromethyl)-[1,1' :4',1' ' -terphenyl]-4,4' ' -diamine이다.

[0145] 식(b2)로 표시되는 화합물은, 4-아미노페닐-4-아미노벤조에이트(4-BAAB)이다.

[0146] 식(b3)으로 표시되는 화합물은, 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌(BAFL)이다.

[0147] 구성단위B1은, 방향족 디아민에서 유래하는 구성단위 이외의 구성단위를 포함할 수도 있다. 그러한 구성단위로 는, 특별히 한정되지 않는데, 지환식 디아민에서 유래하는 구성단위, 및 지방족 디아민에서 유래하는 구성단위 를 들 수 있다.

[0148] 지환식 디아민에서 유래하는 구성단위를 부여하는 지환식 디아민으로는, 1,3-비스(아미노메틸)시클로hex산, 및 1,4-비스(아미노메틸)시클로hex산 등을 들 수 있다.

[0149] 지방족 디아민에서 유래하는 구성단위를 부여하는 지방족 디아민으로는, 에틸렌디아민 및 헥사메틸렌디아민 등 을 들 수 있다.

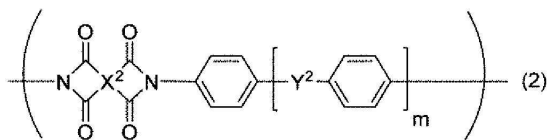
[0150] 구성단위B1에 임의로 포함되는 구성단위는, 1종이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.

[0151] 한편, 본 명세서에 있어서, 방향족 디아민이란 방향환을 1개 이상 포함하는 디아민을 의미하고, 지환식 디아민 이란 지환을 1개 이상 포함하고, 또한 방향환을 포함하지 않는 디아민을 의미하고, 지방족 디아민이란 방향환도 지환도 포함하지 않는 디아민을 의미한다.

[0152] (폴리이미드 수지(2))

[0153] 폴리이미드 수지(2)는, 하기 일반식(2)의 구조단위를 갖고, 유리전이온도가 400℃ 이상이다.

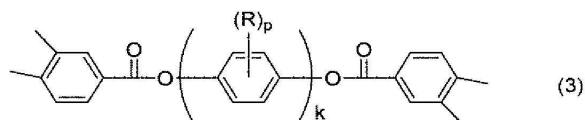
[0154] [화학식 25]



[0155]

[0156] (식(2) 중, X<sup>2</sup>는 하기 일반식(3)으로 표시되는 4가의 기를 포함하고, Y<sup>2</sup>는 단결합, -NHCO-, -CONH-, -COO-, -OCO- 및 플루오레닐리덴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이다. m은 0, 1 또는 2이다.)

[0157] [화학식 26]



[0158]

[0159] (식(3) 중, R은 각각 독립적으로, 메틸기, 플루오로기 또는 트리플루오로메틸기이고, p는 1~4의 정수이고, k는 1 또는 2이다.)

[0160] 상기 식(2)에 있어서, X<sup>2</sup>는 상기 일반식(3)으로 표시되는 4가의 기를 포함한다. X<sup>2</sup>는, 후술하는 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위A2의 원료가 되는 테트라카르본산 이무수물로부터 2개의 디카르본산 무수물 부 분(4개의 카르복시기 부분)을 제거한 것이 바람직하다.

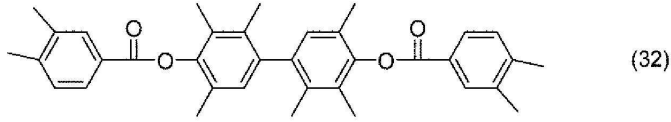
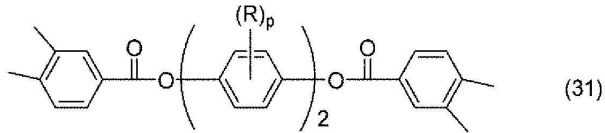
[0161] 상기 식(3)에 있어서, R은 각각 독립적으로, 메틸기, 또는 트리플루오로메틸기인데, 바람직하게는 메틸기이다.

[0162] p는 1~4의 정수인데, 바람직하게는 p는 3이다.

[0163] k는 1 또는 2인데, 바람직하게는 k는 2이다.

[0164] 상기 식(3)으로 표시되는 4가의 기는, 바람직하게는 식(31)로 표시되는 4가의 기이고, 내열성과 황색도 저감의 관점에서, 보다 바람직하게는 식(32)로 표시되는 4가의 기이다.

[0165] [화학식 27]



[0166]

[0167] (식(31) 중, R은 각각 독립적으로, 메틸기, 플루오로기 또는 트리플루오로메틸기이고, p는 1~4의 정수이다.)

[0168] Y<sup>2</sup>는 단결합, -NHCO-, -CONH-, -COO-, -OCO- 및 플루오레닐리덴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이고, 바람직하게는 -COO- 및 -OCO-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이다. 복수의 Y<sup>2</sup>는 동일해도 되고, 상이해도 된다.

[0169] m은 0, 1 또는 2이고, 바람직하게는 1이다.

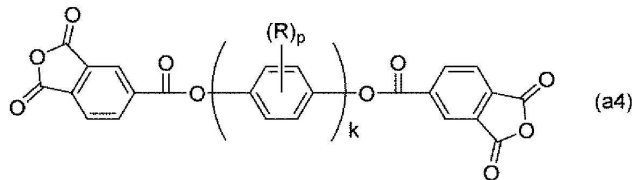
[0170] (폴리이미드(2)의 각 구성단위)

[0171] 상기 폴리이미드(2)는, 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위A2 및 디아민에서 유래하는 구성단위B2를 갖는다.

[0172] (구성단위A2)

[0173] 구성단위A2는, 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위이며, 하기 식(a4)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A21)를 포함한다.

[0174] [화학식 28]



[0175]

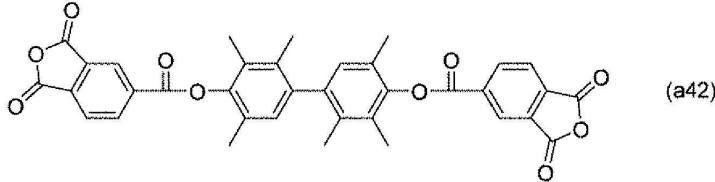
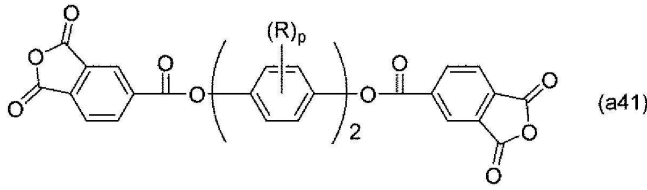
[0176] (식(a4) 중, R은 각각 독립적으로, 메틸기, 플루오로기 또는 트리플루오로메틸기이고, p는 1~4의 정수이고, k는 1 또는 2이다.)

[0177] 상기 식(a4)에 있어서, R은 각각 독립적으로, 메틸기, 또는 트리플루오로메틸기인데, 바람직하게는 메틸기이다.

[0178] p는 1~4의 정수인데, 바람직하게는 p는 3이다.

[0179] 즉, 상기 식(a4)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A21)는, 내열성과 황색도 저감의 관점에서, 하기 식(a41)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A211)를 포함하는 것이 바람직하고, 하기 식(a42)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A212)를 포함하는 것이 바람직하다.

[0180] [화학식 29]



[0181]

[0182] (식(a41) 중, R은 각각 독립적으로, 메틸기, 플루오로기 또는 트리플루오로메틸기이고, p는 1~4의 정수이다.)

[0183] 식(a42)로 표시되는 화합물은, 2,2',3,3',5,5'-헥사메틸[1,1'-비페닐]-4,4'-디일=비스(1,3-디옥소-1,3-디하이드로-2-벤조푸란-5-카르복실레이트)(TMPBP-TME)이다.

[0184] 구성단위A2는, 방향족 테트라카르본산 이무수물 이외의 구성단위를 포함할 수도 있다. 그러한 구성단위를 부여하는 테트라카르본산 이무수물로는, 특별히 한정되지 않는데, 상기 식(a4)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A21) 이외의 방향족 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위, 지환식 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위 및 지방족 테트라카르본산 이무수물을 들 수 있다. 상기 식(a4)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A21) 이외의 방향족 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위, 지환식 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위 및 지방족 테트라카르본산 이무수물은, 상기 폴리이미드 수지(1)에 있어서의 (구성단위A1)에서 설명한 것과 동일하다.

[0185] 구성단위A2에 임의로 포함되는 구성단위는, 1종이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.

[0186] (구성단위B2)

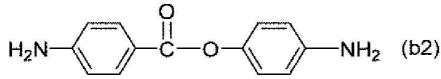
[0187] 구성단위B2는, 디아민에서 유래하는 구성단위이며, 디아민에서 유래하는 구성단위이면, 특별히 제한은 없는데, 바람직하게는 방향족 디아민에서 유래하는 구성단위를 포함하고, 보다 바람직하게는 방향족 디아민에서 유래하는 구성단위이다.

[0188] 방향족 디아민에서 유래하는 구성단위를 부여하는 방향족 디아민으로는, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(TFMB), 4-아미노페닐-4-아미노벤조에이트(4-BAAB), 1,4-비스(4-아미노벤조일옥시)벤젠(ABHQ), 비스(4-아미노페닐)테레프탈레이트(APTP), 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌(BAFL), 3,5-디아미노안식향산(3,5-DABA), 1,4-페닐렌디아민, p-자일렌렌디아민, 1,5-디아미노나프탈렌, 2,2'-디메틸비페닐-4,4'-디아민, 2,2'-디메틸비페닐-4,4'-디아민, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 1,4-비스[2-(4-아미노페닐)-2-프로필]벤젠, 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판, 4,4'-디아미노벤즈아닐리드, 1-(4-아미노페닐)-2,3-디하이드로-1,3,3-트리메틸-1H-인덴-5-아민, α, α'-비스(4-아미노페닐)-1,4-디이소프로필벤젠, N,N'-비스(4-아미노페닐)테레프탈아미드, 2,2-비스(3-아미노-4-하이드록시페닐)헥사플루오로프로판, 및 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 2,2',5',2'-Bis(trifluoromethyl)[1,1':4',1''-terphenyl]-4,4''-diamine, 2,2',5',2'-Tetra(trifluoromethyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-4,4''-diamine, 1,4-비스(트리플루오로메틸)-2,5-디아미노벤젠, 2,5-디플루오로벤젠-1,4-디아민, 2-(트리플루오로메틸)-1,4-페닐렌디아민, 2-플루오로벤젠-1,4-디아민, 4,4'-디아미노-2,2'-디플루오로비페닐, 4-아미노-2-플루오로페닐-4'-아미노벤조에이트, 4-아미노-3-플루오로페닐-4'-아미노벤조에이트, 4-아미노-3-메틸페닐-4'-아미노벤조에이트, 4-아미노-3,5-디플루오로페닐-4'-아미노벤조에이트, 4-아미노-3,5-디메틸페닐-4'-아미노벤조에이트, 4-아미노-3-메틸페닐-4'-아미노-3'-메틸벤조에이트, 4-아미노-2-메틸-4'-아미노벤조에이트 등을 들 수 있다.

[0189] 이들 중에서도, 내열성의 관점에서, 바람직하게는 하기 식(b2)로 표시되는 화합물이다.

[0190] 즉, 구성단위B2는 바람직하게는 하기 식(b2)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(B21)를 포함한다.

[0191] [화학식 30]



[0192]

[0193] 식(b2)로 표시되는 화합물은, 4-아미노페닐-4-아미노벤조에이트(4-BAAB)이다.

[0194] 구성단위B2는, 방향족 디아민에서 유래하는 구성단위 이외의 구성단위를 포함할 수도 있다. 그러한 구성단위를 부여하는 디아민으로는, 특별히 한정되지 않는데, 지환식 디아민, 및 지방족 디아민을 들 수 있다.

[0195] 지환식 디아민에서 유래하는 구성단위를 부여하는 지환식 디아민으로는, 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산, 및 1,4-비스(아미노메틸)시클로헥산 등을 들 수 있다.

[0196] 지방족 디아민에서 유래하는 구성단위를 부여하는 지방족 디아민으로는, 에틸렌디아민 및 헥사메틸렌디아민 등을 들 수 있다.

[0197] 구성단위B2에 임의로 포함되는 구성단위는, 1종이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.

[0198] (폴리이미드 수지 및 폴리이미드 수지 전구체의 제조방법)

[0199] 상기 폴리이미드 수지는, 어떠한 방법에 의해 제조해도 되는데, 다음에 나타내는 방법에 의해 제조하는 것이 바람직하다.

[0200] 상기 폴리이미드 수지는, 디아민(이하, 디아민 성분이라고도 한다)과 테트라카르본산 이무수물(이하, 테트라카르본산 성분이라고도 한다)을 중합시켜 폴리이미드를 직접 얻어도 되고, 디아민과 테트라카르본산 이무수물을 중합시켜, 폴리이미드 수지의 전구체인, 폴리이미드산, 또는 이미드-아미드산 공중합체를 얻고, 적층체를 제조할 때에 이미드화하여 폴리이미드 수지를 얻어도 된다.

[0201] 여기서는, 폴리이미드 수지 전구체인 이미드-아미드산 공중합체, 폴리이미드산의 제조방법, 및 폴리이미드 수지를 직접 얻는 폴리이미드 수지의 제조방법에 대하여 설명한다.

[0202] (폴리이미드 수지 전구체인 이미드-아미드산 공중합체의 제조방법)

[0203] 이미드 단위와 아미드산 단위의 양방을 포함하는 중합체(이하 이미드-아미드산 공중합체라고도 한다)인 경우의 바람직한 제조방법은, 하기 공정1 및 하기 공정2로 이루어진다.

[0204] 공정1: 테트라카르본산 이무수물과 디아민을, 용매 존재하에서 반응시켜, 이미드 올리고머를 얻는 공정

[0205] 공정2: 공정1에서 얻어진 이미드 올리고머, 그리고 테트라카르본산 이무수물 및 디아민 중 적어도 일방을 혼합하여, 중합시키는 공정

[0206] [공정1]

[0207] 공정1은, 이미드 부분을 구성하는 테트라카르본산 이무수물과 디아민을, 용매 존재하에서 반응시켜, 이미드 올리고머를 얻는 공정이다.

[0208] 공정1에 있어서, 테트라카르본산 이무수물에 대한 디아민은, 1.01~2몰인 것이 바람직하고, 1.05~1.9몰인 것이 보다 바람직하고, 1.1~1.7몰인 것이 더욱 바람직하다.

[0209] 공정1에서 이미드 올리고머를 얻기 위한, 테트라카르본산 이무수물과 디아민을 반응시키는 방법에는 특별히 제한은 없고, 공지의 방법을 이용할 수 있다.

[0210] 구체적인 반응방법으로는, (1)테트라카르본산 이무수물, 디아민, 및 용매를 반응기에 투입하고, 10~110℃에서 0.5~30시간 교반하고, 그 후에 승온하여 이미드화 반응을 행하는 방법, (2)디아민 및 용매를 반응기에 투입하여 용해시킨 후, 테트라카르본산 이무수물을 투입하고, 필요에 따라 10~110℃에서 0.5~30시간 교반하고, 그 후에 승온하여 이미드화 반응을 행하는 방법, (3)테트라카르본산 이무수물, 디아민, 및 용매를 반응기에 투입하고, 즉시 승온하여 이미드화 반응을 행하는 방법 등을 들 수 있다.

[0211] 이미드화 반응에서는, 딤 스타크 장치 등을 이용하여, 제조시에 생성되는 물을 제거하면서 반응을 행하는 것이 바람직하다. 이러한 조작을 행함으로써, 중합도 및 이미드화율을 보다 상승시킬 수 있다.

[0212] 상기 이미드화 반응에 있어서는, 공지의 이미드화 촉매를 이용할 수 있다. 이미드화 촉매로는, 염기촉매 또는

산촉매를 들 수 있다.

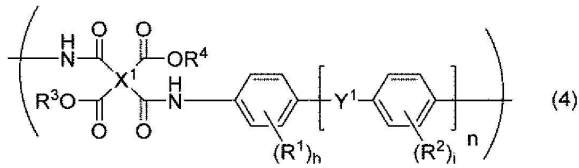
- [0213] 염기촉매로는, 피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, α-피콜린, β-피콜린, 2,4-루티딘, 2,6-루티딘, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, 트리에틸렌디아민, 이미다졸, N,N-디메틸아닐린, N,N-디에틸아닐린 등의 유기 염기촉매, 수산화칼륨이나 수산화나트륨, 탄산칼륨, 탄산나트륨, 탄산수소칼륨, 탄산수소나트륨 등의 무기 염기촉매를 들 수 있다.
- [0214] 또한, 산촉매로는, 크로톤산, 아크릴산, 트랜스-3-헥센산, 계피산, 안식향산, 메틸안식향산, 옥시안식향산, 테레프탈산, 벤젠설폰산, 파라톨루엔설폰산, 나프탈렌설폰산 등을 들 수 있다. 상기 이미드화 촉매는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수도 있다.
- [0215] 상기 중, 취급성의 관점에서, 염기촉매가 바람직하고, 유기 염기촉매가 보다 바람직하고, 트리에틸아민 및 트리에틸렌디아민으로부터 선택되는 1종 이상이 더욱 바람직하고, 트리에틸아민이 보다 더 바람직하다.
- [0216] 이미드화 반응의 온도는, 반응물 및 겔화 등의 역제의 관점에서, 바람직하게는 120~250℃, 보다 바람직하게는 160~200℃이다. 또한, 반응시간은, 생성수의 유출(溜出) 개시 후, 바람직하게는 0.5~10시간이다.
- [0217] 상기 방법에 의해, 용매에 용해된 이미드 올리고머를 포함하는 용액이 얻어진다. 공정1에서 얻어진 이미드 올리고머를 포함하는 용액에는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 공정1에 있어서 테트라카르본산 이무수물이나 디아민으로서 사용한 성분 중 적어도 일부가 미반응 모노머로서 함유되어 있을 수도 있다.
- [0218] [공정2]
- [0219] 공정2는, 공정1에서 얻어진 이미드 올리고머, 그리고 테트라카르본산 이무수물 및 디아민 중 적어도 일방을 혼합하여, 중합시키는 공정이다.
- [0220] 공정1 및 공정2 전체에 있어서의 테트라카르본산 성분에 대한 디아민 성분을, 0.9~1.1몰로 하는 것이 바람직하다.
- [0221] 공정2에 있어서, 공정1에서 얻어진 이미드 올리고머, 테트라카르본산 이무수물, 디아민을 중합시키는 방법에는 특별히 제한은 없고, 공지의 방법을 이용할 수 있다.
- [0222] 구체적인 반응방법으로는, (1)이미드 올리고머, 그리고 테트라카르본산 이무수물 및 디아민 중 적어도 일방을 반응기에 투입하고, 0~120℃, 바람직하게는 5~80℃의 범위에서 1~72시간 교반하는 방법, (2)이미드 올리고머 및 용매를 반응기에 투입하여 용해시킨 후, 테트라카르본산 이무수물 및 디아민 중 적어도 일방을 투입하고, 0~120℃, 바람직하게는 5~80℃의 범위에서 1~72시간 교반하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0223] 80℃ 이하에서 반응시키는 경우에는, 공정2에서 얻어지는 공중합체의 분자량이 중합시의 온도이력에 의존하여 변동하는 일 없이, 또한 열이미드화의 진행도 억제할 수 있기 때문에, 해당 공중합체를 안정적으로 제조할 수 있다.
- [0224] 얻어지는 용액 중의 공중합체의 농도는, 통상 1~50질량%이고, 바람직하게는 3~35질량%, 보다 바람직하게는 5~30질량%의 범위이다.
- [0225] (폴리이미드 수지 전구체인 폴리아미드산의 제조방법)
- [0226] 폴리이미드 수지 전구체가 폴리아미드산인 경우의 바람직한 폴리이미드 수지 전구체의 제조방법은, 테트라카르본산 이무수물과 디아민을, 용매 존재하에서 반응시켜, 폴리아미드산을 얻는 방법이다.
- [0227] 테트라카르본산 이무수물과 디아민을 중합시키는 방법에는 특별히 제한은 없고, 공지의 방법을 이용할 수 있다.
- [0228] 구체적인 반응방법으로는, 디아민과 용매를 포함하는 용액과, 테트라카르본산 이무수물을 반응기에 투입하고, 0~120℃, 바람직하게는 5~80℃의 범위에서 1~72시간 교반하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0229] 테트라카르본산 성분에 대한 디아민 성분을, 0.9~1.1몰로 하는 것이 바람직하다.
- [0230] 80℃ 이하에서 반응시키는 경우에는, 폴리아미드산의 분자량이 중합시의 온도이력에 의존하여 변동하는 일 없이, 또한 열이미드화의 진행도 억제할 수 있기 때문에, 해당 폴리아미드산을 안정적으로 제조할 수 있다.
- [0231] 얻어지는 용액 중의 폴리아미드산의 농도는, 통상 1~50질량%이고, 바람직하게는 3~35질량%, 보다 바람직하게는 5~30질량%의 범위이다.

- [0232] (폴리이미드 수지의 제조방법)
- [0233] 폴리이미드 수지를 직접 얻는 경우의 바람직한 제조방법은, 테트라카르본산 이무수물과 디아민을, 용매 존재하에서 반응시켜, 폴리이미드 수지를 얻는 방법이다.
- [0234] 테트라카르본산 이무수물과 디아민을 중합시키는 방법에는 특별히 제한은 없고, 공지된 방법을 이용할 수 있다.
- [0235] 구체적인 반응방법으로는, (1)디아민과 용매를 포함하는 용액과, 테트라카르본산 이무수물을 반응기에 투입하고, 필요에 따라 10~110℃에서 0.5~30시간 교반하고, 그 후에 승온하여 이미드화 반응을 행하는 방법, (2)디아민과 용매를 포함하는 용액과, 테트라카르본산 이무수물을 반응기에 투입하고, 즉시 승온하여 이미드화 반응을 행하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0236] 이미드화 반응에서는, 딥 스타크 장치 등을 이용하여, 제조시에 생성되는 물을 제거하면서 반응을 행하는 것이 바람직하다. 이러한 조작을 행함으로써, 중합도 및 이미드화율을 보다 상승시킬 수 있다.
- [0237] 상기 이미드화 반응에 있어서는, 공지된 이미드화 촉매를 이용할 수 있다. 이미드화 촉매로는, 염기촉매 또는 산촉매를 들 수 있다.
- [0238] 염기촉매로는, 피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, α-피콜린, β-피콜린, 2,4-루티딘, 2,6-루티딘, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, 트리에틸렌디아민, 이미다졸, N,N-디메틸아닐린, N,N-디에틸아닐린 등의 유기 염기촉매, 수산화칼륨이나 수산화나트륨, 탄산칼륨, 탄산나트륨, 탄산수소칼륨, 탄산수소나트륨 등의 무기 염기촉매를 들 수 있다.
- [0239] 또한, 산촉매로는, 크로톤산, 아크릴산, 트랜스-3-헥센산, 계피산, 안식향산, 메틸안식향산, 옥시안식향산, 테레프탈산, 벤젠설포산, 파라톨루엔설포산, 나프탈렌설포산 등을 들 수 있다. 상기 이미드화 촉매는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수도 있다.
- [0240] 상기 중, 취급성의 관점에서, 염기촉매가 바람직하고, 유기 염기촉매가 보다 바람직하고, 트리에틸아민 및 트리에틸렌디아민으로부터 선택되는 1종 이상이 더욱 바람직하고, 트리에틸아민이 보다 더 바람직하다.
- [0241] 이미드화 반응의 온도는, 반응물 및 겔화 등의 역제의 관점에서, 바람직하게는 120~250℃, 보다 바람직하게는 160~200℃이다. 또한, 반응시간은, 생성수의 유출 개시 후, 바람직하게는 0.5~10시간이다.
- [0242] 얻어지는 용액 중의 폴리이미드의 농도는, 통상 1~50질량%이고, 바람직하게는 3~35질량%, 보다 바람직하게는 5~30질량%의 범위이다.
- [0243] 다음으로 상기 이미드-아미드산 공중합체, 폴리아미드산, 폴리이미드 수지의 제조방법에서 이용되는 원료 등에 대하여 설명한다.
- [0244] [테트라카르본산 이무수물]
- [0245] 상기 제조방법에 있어서의 원료로서 이용되는 테트라카르본산 이무수물은, 상기 폴리이미드 수지(1)의 구성단위 A1에서 설명한 테트라카르본산 이무수물, 및 상기 폴리이미드 수지(2)의 구성단위A2에서 설명한 테트라카르본산 이무수물인 것이 바람직하다.
- [0246] 테트라카르본산 이무수물로서, 산 이무수물을 들 수 있는데, 그것으로 한정되지 않고, 상기 구성단위A1 또는 구성단위A2를 부여하는 범위이면 그의 유도체일 수도 있다. 해당 유도체로는, 테트라카르본산(유리산) 및 해당 테트라카르본산의 알킬에스테르를 들 수 있다. 이들 중에서도 산 이무수물이 바람직하다.
- [0247] [디아민]
- [0248] 상기 제조방법에 있어서의 원료로서 이용되는 디아민은, 상기 폴리이미드 수지(1)의 구성단위B1에서 설명한 디아민, 및 상기 폴리이미드 수지(2)의 구성단위B2에서 설명한 디아민인 것이 바람직하다.
- [0249] 디아민으로서, 디아민을 들 수 있는데, 그것으로 한정되지 않고, 상기 중합체에 있어서의 구성단위B를 부여하는 범위이면 그의 유도체일 수도 있다. 해당 유도체로는, 디아민에 대응하는 디이소시아네이트를 들 수 있다. 이들 중에서도 디아민이 바람직하다.
- [0250] [말단봉지제]
- [0251] 또한, 중합체의 제조에는, 전술한 테트라카르본산 성분, 디아민 성분 외에, 말단봉지제를 이용할 수도 있다.

말단봉지제는, 상기 이미드-아미드산 공중합체의 제조에 있어서는, 공정2일 때에 이용하는 것이 바람직하다.

- [0252] 말단봉지제로는 모노아민류 혹은 디카르본산류가 바람직하다. 도입되는 말단봉지제의 투입량으로는, 테트라카르본산 성분 1몰에 대하여 0.0001~0.1몰이 바람직하고, 특히 0.001~0.06몰이 바람직하다. 모노아민류 말단봉지제로는, 예를 들어, 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 벤질아민, 4-메틸벤질아민, 4-에틸벤질아민, 4-도데실벤질아민, 3-메틸벤질아민, 3-에틸벤질아민, 아닐린, 3-메틸아닐린, 4-메틸아닐린 등이 주장된다. 이들 중, 벤질아민, 아닐린을 호적하게 사용할 수 있다. 디카르본산류 말단봉지제로는, 디카르본산류가 바람직하고, 그 일부를 폐환하고 있을 수도 있다. 예를 들어, 프탈산, 무수프탈산, 4-클로로프탈산, 테트라플루오로프탈산, 2,3-벤조페논디카르본산, 3,4-벤조페논디카르본산, 시클로헥탄-1,2-디카르본산, 4-시클로헥센-1,2-디카르본산 등이 주장된다. 이들 중, 프탈산, 무수프탈산을 호적하게 사용할 수 있다.
- [0253] [용매]
- [0254] 중합체의 제조방법에 이용되는 용매는, 생성되는 중합체를 용해할 수 있는 것이면 된다. 예를 들어, 비프로톤성 용매, 페놀계 용매, 에테르계 용매, 카보네이트계 용매 등을 들 수 있다.
- [0255] 비프로톤성 용매의 구체예로는, 환상 아미드나 쇠상 아미드인 아미드계 용매, 함인계 아미드계 용매, 함황계 용매, 케톤계 용매, 환상 에스테르를 포함하는 에스테르계 용매 등을 들 수 있다.
- [0256] 이들 중에서도, 용매는, 바람직하게는 환상 아미드, 쇠상 아미드 및 환상 에스테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고, 보다 바람직하게는 환상 아미드를 포함한다.
- [0257] 환상 아미드로는, N-메틸피롤리돈, N-메틸카프로락탐, 1,3-디메틸이미다졸리딘 등을 들 수 있고, N-메틸피롤리돈이 바람직하다.
- [0258] 쇠상 아미드로는, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 테트라메틸요소 등을 들 수 있다.
- [0259] 환상 에스테르로는,  $\gamma$ -부티로락톤,  $\gamma$ -발레로락톤 등을 들 수 있다.
- [0260] 그 밖의 에스테르계 용매로는, 아세트산(2-메톡시-1-메틸에틸) 등을 들 수 있다.
- [0261] 함인계 아미드계 용매로는, 헥사메틸포스포릭아미드, 헥사메틸포스포트리아미드 등을 들 수 있다.
- [0262] 함황계 용매로는, 디메틸설포, 디메틸설포사이드, 설포란 등을 들 수 있다.
- [0263] 케톤계 용매로는, 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 메틸시클로헥사논 등을 들 수 있다.
- [0264] 페놀계 용매의 구체예로는, 페놀, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 2,3-자일레놀, 2,4-자일레놀, 2,5-자일레놀, 2,6-자일레놀, 3,4-자일레놀, 3,5-자일레놀 등을 들 수 있다.
- [0265] 에테르계 용매의 구체예로는, 1,2-디메톡시에탄, 비스(2-메톡시에틸)에테르, 1,2-비스(2-메톡시에톡시)에탄, 비스[2-(2-메톡시에톡시)에틸] 에테르, 테트라하이드로푸란, 1,4-디옥산 등을 들 수 있다.
- [0266] 카보네이트계 용매의 구체적인 예로는, 디에틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트 등을 들 수 있다.
- [0267] 상기 용매 중에서도, 바람직하게는 환상 아미드, 쇠상 아미드 및 환상 에스테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고, 보다 바람직하게는 환상 아미드를 포함하고, 더욱 바람직하게는 N-메틸피롤리돈을 포함한다. 상기 용매는 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 이용할 수도 있다.
- [0268] (폴리이미드 수지 전구체)
- [0269] 상기 폴리이미드 수지의 원료로서 이용되는 폴리이미드 수지의 전구체는, 다음에 나타내는 것이 바람직하다. 즉, 상기 폴리이미드 수지 전구체는 하기 일반식(4)의 구조단위 또는 하기 일반식(5)의 구조단위를 갖는 것이 바람직하다.

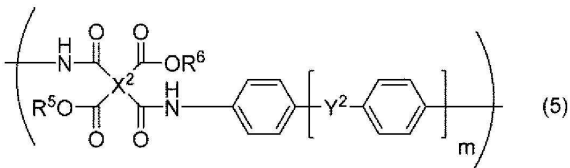
[0270] [화학식 31]



[0271]

[0272] (식(4) 중, X<sup>1</sup>은 지환식 구조 또는 방향족환을 갖는 4가의 기이고, Y<sup>1</sup>은 단결합, -NHCO-, -CONH-, -COO-, -OCO- 및 플루오레닐리덴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이다. R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>는 각각 독립적으로, 메틸기, 플루오로기 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다. R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>는 각각 독립적으로, 수소원자, 탄소수 1~6의 알킬기 또는 탄소수 3~9의 알킬실릴기를 나타낸다. h, i는 0~4의 정수이고, 적어도 1개는 1~4의 정수이다. n은 0, 1 또는 2이다.)

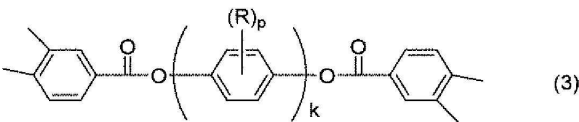
[0273] [화학식 32]



[0274]

[0275] (식(5) 중, X<sup>2</sup>는 하기 일반식(3)으로 표시되는 4가의 기를 포함하고, Y<sup>2</sup>는 단결합, -NHCO-, -CONH-, -COO-, -OCO- 및 플루오레닐리덴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이다. R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>은 각각 독립적으로, 수소원자, 탄소수 1~6의 알킬기 또는 탄소수 3~9의 알킬실릴기를 나타낸다. m은 0, 1 또는 2이다.)

[0276] [화학식 33]



[0277]

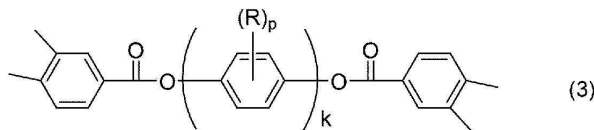
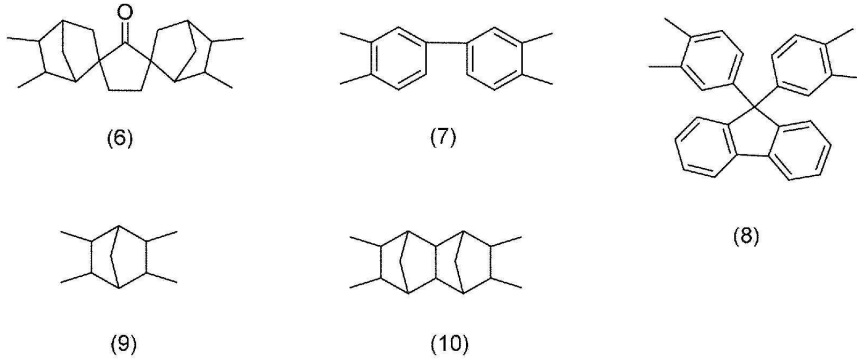
[0278] (식(3) 중, R은 각각 독립적으로, 메틸기, 플루오로기 또는 트리플루오로메틸기이고, p는 1~4의 정수이고, k는 1 또는 2이다.)

[0279] 상기 식(4)에 있어서, X<sup>1</sup>은 지환식 구조 혹은 방향족환을 갖는 4가의 기이다. X<sup>1</sup>은, 후술하는 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위A1의 원료가 되는 테트라카르본산 이무수물로부터 2개의 디카르본산 무수물 부분(4개의 카복시기 부분)을 제거한 것이 바람직하다.

[0280] X<sup>1</sup>은, 내열성의 관점에서, 방향족환을 갖는 4가의 기를 포함하는 것이 바람직하고, 방향족환을 갖는 4가의 기로 이루어지는 것이 보다 바람직하고, 방향족환을 갖는 4가의 기만으로 이루어지는 것이 더욱 바람직하다.

[0281] 상기 식(4)에 있어서의 X<sup>1</sup>은, 보다 바람직하게는 식(3)으로 표시되는 4가의 기, 식(6)으로 표시되는 4가의 기, 식(7)로 표시되는 4가의 기, 식(8)로 표시되는 4가의 기, 식(9)로 표시되는 4가의 기, 및 식(10)으로 표시되는 4가의 기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하고, 더욱 바람직하게는 식(3)으로 표시되는 4가의 기, 식(6)으로 표시되는 4가의 기, 식(7)로 표시되는 4가의 기, 식(8)로 표시되는 4가의 기, 및 식(10)으로 표시되는 4가의 기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하고, 보다 더 바람직하게는 식(3)으로 표시되는 4가의 기, 식(6)으로 표시되는 4가의 기, 식(7)로 표시되는 4가의 기, 및 식(8)로 표시되는 4가의 기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하고, 보다 더 바람직하게는 식(7)로 표시되는 4가의 기를 포함하고, 보다 더 바람직하게는 식(7)로 표시되는 4가의 기와, 식(6)으로 표시되는 4가의 기, 식(8)로 표시되는 4가의 기 또는 식(10)으로 표시되는 4가의 기 중 어느 하나를 포함하고, 보다 더 바람직하게는 식(7)로 표시되는 4가의 기와, 식(8)로 표시되는 4가의 기 또는 식(10)으로 표시되는 4가의 기 중 어느 하나를 포함하고, 보다 더 바람직하게는 식(7)로 표시되는 4가의 기와 식(8)로 표시되는 4가의 기를 포함한다.

[0282] [화학식 34]



[0283]

[0284] (식(3) 중, R은 각각 독립적으로, 메틸기, 플루오로기 또는 트리플루오로메틸기이고, p는 1-4의 정수이고, k는 1 또는 2이다.)

[0285] X<sup>1</sup>이 식(7)로 표시되는 4가의 기를 포함함으로써, 얻어지는 적층체는 내열성이 우수하다.

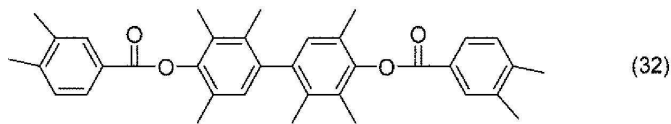
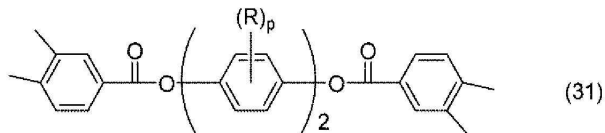
[0286] 상기 식(3)에 있어서, R은 각각 독립적으로, 메틸기, 또는 트리플루오로메틸기인데, 바람직하게는 메틸기이다.

[0287] p는 1-4의 정수인데, 바람직하게는 p는 3이다.

[0288] k는 1 또는 2인데, 바람직하게는 k는 2이다.

[0289] 상기 식(3)으로 표시되는 4가의 기는, 바람직하게는 식(31)로 표시되는 4가의 기이고, 내열성과 황색도 저감의 관점에서, 보다 바람직하게는 식(32)로 표시되는 4가의 기이다.

[0290] [화학식 35]



[0291]

[0292] (식(31) 중, R은 각각 독립적으로, 메틸기, 플루오로기 또는 트리플루오로메틸기이고, p는 1-4의 정수이다.)

[0293] Y<sup>1</sup>은 단결합, -NHCO-, -CONH-, -COO-, -OCO- 및 플루오레닐리덴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이고, 바람직하게는 단결합, -COO-, -OCO- 및 플루오레닐리덴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이고, 보다 바람직하게는 단결합이다. 복수의 Y<sup>1</sup>은 동일해도 되고, 상이해도 된다.

[0294] R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>는 각각 독립적으로, 메틸기, 플루오로기 또는 트리플루오로메틸기를 나타내고, 바람직하게는 트리플루오로메틸기이다.

[0295] R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>는 각각 독립적으로, 수소원자, 탄소수 1-6의 알킬기 또는 탄소수 3-9의 알킬실릴기를 나타낸다.

[0296] h, i는 0-4의 정수이고, 적어도 1개는 1-4의 정수이다. h와 i의 전부 중 적어도 1개는 1-4의 정수이다. 즉, n

이 1일 때, h 및 i 중, 적어도 1개가 1~4의 정수이다. n이 2일 때, h 및 복수의 i 중, 적어도 1개가 1~4의 정수이다. h, i는 바람직하게는 0 또는 1이고, 보다 바람직하게는 1이다.

[0297] n은 0, 1 또는 2이고, 바람직하게는 1이다.

[0298] 상기 식(5)에 있어서,  $X^2$ 는 상기 일반식(3)으로 표시되는 4가의 기를 포함한다.  $X^2$ 는, 상기 서술한 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위A2의 원료가 되는 테트라카르본산 이무수물로부터 2개의 디카르본산 무수물 부분(4개의 카르복시기 부분)을 제거한 것이 바람직하다.

[0299]  $R^5$ ,  $R^6$ 은 각각 독립적으로, 수소원자, 탄소수 1~6의 알킬기 또는 탄소수 3~9의 알킬실릴기를 나타낸다.

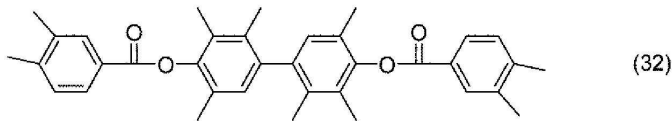
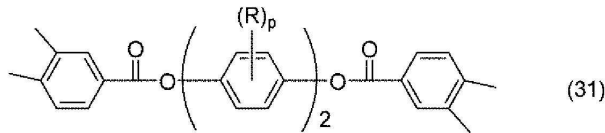
[0300] 상기 식(3)에 있어서, R은 각각 독립적으로, 메틸기, 또는 트리플루오로메틸기인데, 바람직하게는 메틸기이다.

[0301] p는 1~4의 정수인데, 바람직하게는 p는 3이다.

[0302] k는 1 또는 2인데, 바람직하게는 k는 2이다.

[0303] 상기 식(3)으로 표시되는 4가의 기는, 바람직하게는 식(31)로 표시되는 4가의 기이고, 내열성과 황색도 저감의 관점에서, 보다 바람직하게는 식(32)로 표시되는 4가의 기이다.

[0304] [화학식 36]



[0305]

[0306] (식(31) 중, R은 각각 독립적으로, 메틸기, 플루오로기 또는 트리플루오로메틸기이고, p는 1~4의 정수이다.)

[0307]  $Y^2$ 는 단결합, -NHCO-, -CONH-, -COO-, -OCO- 및 플루오레닐리덴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이고, 바람직하게는 -COO- 및 -OCO-로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이다. 복수의  $Y^2$ 는 동일해도 되고, 상이해도 된다.

[0308] m은 0, 1 또는 2이고, 바람직하게는 1이다.

[0309] 식(4)의 구조단위를 갖는 폴리이미드 수지 전구체는, 상기 서술한 폴리이미드(1)의 각 구성단위인, 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위A1 및 디아민에서 유래하는 구성단위B1을 갖는 것이 바람직하고, 보다 바람직한 구성단위도 상기 서술한 바와 같다.

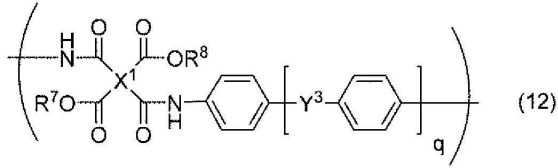
[0310] 식(5)의 구조단위를 갖는 폴리이미드 수지 전구체는, 상기 서술한 폴리이미드(2)의 각 구성단위인, 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위A2 및 디아민에서 유래하는 구성단위B2를 갖는 것이 바람직하고, 보다 바람직한 구성단위도 상기 서술한 바와 같다.

[0311] 폴리이미드 수지 전구체는, 상기 서술한 바와 같이, 이미드-아미드산 공중합체여도 되고, 이미드-아미드산 공중합체인 경우, 폴리이미드 부분은, 상기 폴리이미드 수지(1) 또는 상기 폴리이미드 수지(2)와 동일한 구조단위를 갖는 것이 바람직하고, 상기 폴리이미드 수지(1)와 동일한 구조단위를 갖는 것이 바람직하다.

[0312] 폴리이미드 수지 전구체로서, 바람직한 이미드-아미드산 공중합체는 폴리이미드 수지(1)와 동일한 상기 일반식(1)의 구조단위를 갖는다.

[0313] 폴리이미드산 부분은, 하기 일반식(12)의 구조단위를 갖고 있을 수도 있고, 내열성을 보다 높이는 관점에서, 이미드-아미드산 공중합체는, 하기 일반식(12)의 구조단위를 갖고 있는 것이 바람직하다.

[0314] [화학식 37]



[0315]

[0316] (식(12) 중, X<sup>1</sup>은 지환식 구조 또는 방향환 구조를 갖는 4가의 기이고, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>은 각각 독립적으로, 수소원자, 탄소수 1~6의 알킬기 또는 탄소수 3~9의 알킬실릴기를 나타낸다. Y<sup>3</sup>은 단결합, -NHCO-, -CONH-, -COO-, -OCO- 및 플루오레닐리덴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이다. q는 0, 1 또는 2이다.)

[0317] 상기 식(12)에 있어서, X<sup>1</sup>은 상기 식(1)과 동일하고, 지환식 구조 혹은 방향족환을 갖는 4가의 기이다. X<sup>1</sup>은, 상기 서술한 테트라카르본산 이무수물에서 유래하는 구성단위A1의 원료가 되는 테트라카르본산 이무수물로부터 2개의 디카르본산 무수물 부분(4개의 카르복시기 부분)을 제거한 것이 바람직하다.

[0318] R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>은 각각 독립적으로, 수소원자, 탄소수 1~6의 알킬기 또는 탄소수 3~9의 알킬실릴기를 나타낸다.

[0319] Y<sup>3</sup>은 각각 독립적으로, 단결합, -NHCO-, -CONH-, -COO-, -OCO- 및 플루오레닐리덴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이고, 바람직하게는 단결합, -COO-, -OCO- 및 플루오레닐리덴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이고, 내열성의 관점에서, 보다 바람직하게는 -COO-, -OCO-이고, 황변 억제제의 관점에서, 보다 바람직하게는 플루오레닐리덴기이다. 복수의 Y<sup>3</sup>은 동일해도 되고, 상이해도 된다.

[0320] q는 0, 1 또는 2이고, 바람직하게는 1이다.

[0321] 이מיד-아미드산 공중합체가 식(1) 및 식(12)의 구조단위를 갖는 경우의 식(1)의 구조단위와 식(12)의 구조단위의 몰비[(1):(12)]는, 바람직하게는 20:80~90:10이고, 보다 바람직하게는 20:80~80:20이고, 황변 억제제의 관점에서, 더욱 바람직하게는 30:70~80:20이고, 보다 더 바람직하게는 50:50~80:20이고, 보다 더 바람직하게는 50:50~70:30이다. 또한, 내열성의 관점에서, 더욱 바람직하게는 20:80~70:30이고, 보다 더 바람직하게는 20:80~50:50이고, 보다 더 바람직하게는 30:70~50:50이다.

[0322] <바니시>

[0323] 본 발명의 적층체는, 유리로 이루어지는 지지기재와, 상기 지지기재 상에 적층된 제1의 무기막에, 폴리이מיד 수지 전구체와 유기용매를 포함하는 바니시를 도포하고, 400℃ 이상에서 가열하는 공정을 갖는 제조방법에 의해 얻는 것이 바람직하다. 다음으로 적층체의 제조에 이용되는 바니시에 대하여 설명한다.

[0324] 바니시는, 상기 폴리이מיד 수지와 유기용매를 포함하거나, 또는 폴리이מיד 수지 전구체와 유기용매를 포함한다.

[0325] 용매는 폴리이מיד 수지 또는 폴리이מיד 수지 전구체가 용해되는 것이면 되고, 특별히 한정되지 않는데, 폴리이מיד 수지 또는 폴리이מיד 수지 전구체의 제조에 이용되는 용매로서 상기 서술한 화합물을, 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 이용하는 것이 바람직하다. 상기 용매 중에서도, 바람직하게는 환상 아미드, 쇠상 아미드 및 환상 에스테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고, 보다 바람직하게는 환상 아미드를 포함하고, 더욱 바람직하게는 N-메틸피롤리돈을 포함한다.

[0326] 바니시는, 상기 서술한 폴리이מיד 수지 또는 폴리이מיד 수지 전구체의 제조방법으로 얻어진 폴리이מיד 수지 용액 또는 폴리이מיד 수지 전구체 용액 그 자체여도 되고, 나아가 용매를 추가한 것이어도 되고, 농축 등에 의해 용매를 저장한 것이어도 된다.

[0327] 폴리이מיד 수지 전구체를 포함하는 바니시인 경우, 아미드산 부분의 이מיד화를 효율 좋게 진행시키는 관점에서, 바니시에는, 추가로 이מיד화 촉매 및 탈수촉매를 함유시킬 수 있다. 이מיד화 촉매로는, 비점이 40℃ 이상 180℃ 이하인 이מיד화 촉매이면 되고, 비점이 180℃ 이하인 아민 화합물을 바람직한 것으로서 들 수 있다. 비점이 180℃ 이하인 이מיד화 촉매이면, 적층체 형성 후, 고온에서의 건조시에 얻어지는 폴리이מיד막이 착색되어, 외관이 손상될 우려가 없다. 또한, 비점이 40℃ 이상인 이מיד화 촉매이면, 충분히 이מיד화가 진행되기 전에 휘발될 가능성을 회피할 수 있다.

- [0328] 이미드화 촉매로서 호적하게 이용되는 아민 화합물로는, 피리딘 또는 피콜린을 들 수 있다. 상기 이미드화 촉매는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수도 있다.
- [0329] 탈수촉매로는, 무수아세트산, 프로피온산 무수물, n-부티르산 무수물, 안식향산 무수물, 트리플루오로아세트산 무수물 등의 산 무수물; 디시클로헥실카르보다이미드 등의 카르보다이미드 화합물; 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수도 있다.
- [0330] 바니시에 포함되는 폴리이미드 수지 또는 폴리이미드 수지 전구체는 용매용해성을 갖고 있기 때문에, 고농도의 바니시로 할 수 있다. 바니시는, 폴리이미드 수지 또는 폴리이미드 수지 전구체를 3~40질량% 포함하는 것이 바람직하고, 5~40질량% 포함하는 것이 보다 바람직하고, 10~30질량% 포함하는 것이 더욱 바람직하다. 바니시의 점도는 1~200Pa·s가 바람직하고, 2~20Pa·s가 보다 바람직하다. 바니시의 점도는, E형 점도계를 이용하여 25℃에서 측정된 값이다.
- [0331] 또한, 바니시는, 폴리이미드 필름의 요구특성을 손상시키지 않는 범위에서, 무기필러, 접착촉진제, 박리제, 난연제, 자외선안정제, 계면활성제, 레벨링제, 소포제, 형광증백제, 가교제, 중합개시제, 감광제 등의 각종 첨가제를 포함할 수도 있다.
- [0332] <지지기재>
- [0333] 본 발명의 적층체에 이용되는 지지기재는, 유리로 이루어진다.
- [0334] 유리의 종류에 대해서는 특별히 한정되지 않고, 무알칼리유리(붕규산유리), 알칼리유리, 소다유리, 무형광유리, 인산계 유리, 붕산계 유리, 석영 등을 이용할 수 있다.
- [0335] 무기막과의 밀착성을 좋게 하기 위해, 유리기관의 상면의 평탄성은 높은 것이 바람직하다. 구체적으로는, 표면 거칠기Rmax가 10μm 이하인 것이 바람직하고, Rmax가 1μm 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0336] <제1의 무기막 및 제2의 무기막>
- [0337] 본 발명의 적층체는, 유리로 이루어지는 지지기재 상에 제1의 무기막이 적층되고, 이 제1의 무기막 상에 폴리이미드 수지가 적층되고, 이 폴리이미드 수지 상에 제2의 무기막이 적층된다. 또한, 이와 같이 하여 얻어진 적층체에 있어서의 상기 제2의 무기막 상에, TFT 기능층을 적층하고, 상기 제1의 무기막을, 폴리이미드 수지와 함께 계면으로부터 박리하여, 폴리이미드 수지와 제2의 무기막, TFT 기능층이 적층된 TFT 기관용 적층체(제2의 적층체)도 제조된다. TFT 기관용 적층체는, TFT 기관으로서 사용되고, 전자디바이스에 함유된다. 즉, 본 발명의 적층체(상기 제1의 적층체)는, TFT 기관의 원료의 적층체로서 이용된다.
- [0338] 상기 제1의 무기막 및 상기 제2의 무기막 중, 적어도 1개는 규소를 포함하는 것이 바람직하고, 상기 제1의 무기막 및 상기 제2의 무기막 중, 적어도 1개는 산화실리콘, 질화실리콘, 아몰퍼스 실리콘으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하는 것이 보다 바람직하고, 상기 제1의 무기막 및 상기 제2의 무기막 중, 적어도 1개는 산화실리콘, 질화실리콘, 아몰퍼스 실리콘으로부터 선택되는 적어도 1개로 이루어지는 것이 더욱 바람직하고, 상기 제1의 무기막 및 상기 제2의 무기막 중, 적어도 1개는 산화실리콘, 아몰퍼스 실리콘으로부터 선택되는 적어도 1개로 이루어지는 것이 보다 더 바람직하다.
- [0339] 그 중에서도, 상기 제1의 무기막 및 상기 제2의 무기막의 양방이 규소를 포함하는 것이 바람직하고, 상기 제1의 무기막 및 상기 제2의 무기막이, 산화실리콘, 질화실리콘, 아몰퍼스 실리콘으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하는 것이 보다 바람직하고, 상기 제1의 무기막 및 상기 제2의 무기막이, 산화실리콘, 질화실리콘, 아몰퍼스 실리콘으로부터 선택되는 적어도 1개로 이루어지는 것이 더욱 바람직하고, 상기 제1의 무기막 및 상기 제2의 무기막이, 산화실리콘, 아몰퍼스 실리콘으로부터 선택되는 적어도 1개로 이루어지는 것이 보다 더 바람직하다.
- [0340] 상기 제1의 무기막 및 상기 제2의 무기막은, 절연막이다. 즉, 상기 제2의 무기막은, 후술하는 TFT 기관용 적층체에 있어서의 폴리이미드 필름과, TFT 기능층 사이의 절연막, 또한 배리어막으로서 기능하는 것이며, 버퍼막으로서도 기능한다.
- [0341] 제1의 무기막의 두께는, 바람직하게는 1~1,000nm이고, 보다 바람직하게는 1~400nm, 더욱 바람직하게는 10~300nm, 보다 더 바람직하게는 20~200nm이다.
- [0342] 제2의 무기막의 두께는, 바람직하게는 1~1,000nm이고, 보다 바람직하게는 1~400nm, 더욱 바람직하게는 10~300nm, 보다 더 바람직하게는 20~200nm이다.

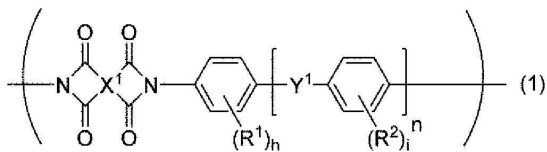
[0343] [적층체의 제조방법, TFT 기관용 적층체, 및 전자디바이스]

[0344] 본 발명의 적층체는, 상기 구성을 갖고 있으면, 어떠한 제조방법에 의해 얻어지는데, 이하의 방법에 의해 제조하는 것이 바람직하다.

[0345] 구체적으로는, 상기 폴리이미드 수지를 포함하는 바니시를 이용하여 제조하는 방법과, 상기 폴리이미드 수지 전구체를 이용하여 제조하는 방법을 들 수 있다.

[0346] 폴리이미드 수지를 포함하는 바니시를 이용하는 적층체의 제조방법은, 유리로 이루어지는 지지기재와, 상기 지지기재 상에 적층된 제1의 무기막에, 폴리이미드 수지와 유기용매를 포함하는 바니시를 도포하고, 400℃ 이상에서 가열하는 공정, 및 제2의 무기막을 적층하는 공정을 갖는 적층체의 제조방법으로서, 상기 폴리이미드 수지가 하기 일반식(1)의 구조단위 또는 하기 일반식(2)의 구조단위를 갖는다.

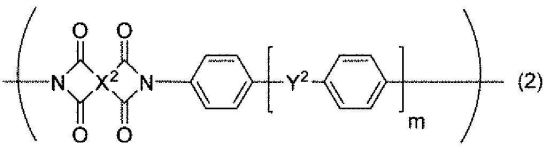
[0347] [화학식 38]



[0348]

[0349] (식(1) 중, X<sup>1</sup>은 지환식 구조 또는 방향족환을 갖는 4가의 기이고, Y<sup>1</sup>은 단결합, -NHCO-, -CONH-, -COO-, -OCO- 및 플루오레닐리덴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이다. R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>는 각각 독립적으로, 메틸기, 플루오로기 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다. h, i는 0~4의 정수이고, 적어도 1개는 1~4의 정수이다. n은 0, 1 또는 2이다.)

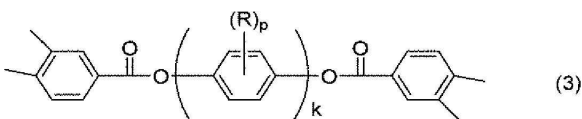
[0350] [화학식 39]



[0351]

[0352] (식(2) 중, X<sup>2</sup>는 하기 일반식(3)으로 표시되는 4가의 기를 포함하고, Y<sup>2</sup>는 단결합, -NHCO-, -CONH-, -COO-, -OCO- 및 플루오레닐리덴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이다. m은 0, 1 또는 2이다.)

[0353] [화학식 40]

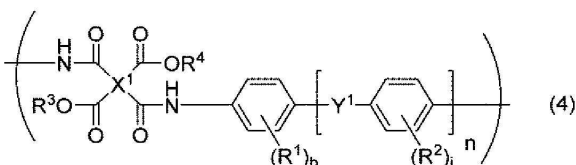


[0354]

[0355] (식(3) 중, R은 각각 독립적으로, 메틸기, 플루오로기 또는 트리플루오로메틸기이고, p는 1~4의 정수이고, k는 1 또는 2이다.)

[0356] 또한, 폴리이미드 수지 전구체를 포함하는 바니시를 이용하는 적층체의 제조방법은, 유리로 이루어지는 지지기재와, 상기 지지기재 상에 적층된 제1의 무기막에, 폴리이미드 수지 전구체와 유기용매를 포함하는 바니시를 도포하고, 400℃ 이상에서 가열하는 공정, 및 제2의 무기막을 적층하는 공정을 갖는 적층체의 제조방법으로서, 상기 폴리이미드 수지 전구체가 하기 일반식(4)의 구조단위 또는 하기 일반식(5)의 구조단위를 갖는다.

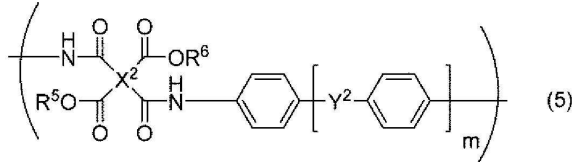
[0357] [화학식 41]



[0358]

[0359] (식(4) 중,  $X^1$ 은 지환식 구조 또는 방향족환을 갖는 4가의 기이고,  $Y^1$ 은 단결합,  $-NHCO-$ ,  $-CONH-$ ,  $-COO-$ ,  $-OCO-$  및 플루오레닐리덴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이다.  $R^1$ ,  $R^2$ 는 각각 독립적으로, 메틸기, 플루오로기 또는 트리플루오로메틸기를 나타낸다.  $R^3$ ,  $R^4$ 는 각각 독립적으로, 수소원자, 탄소수 1~6의 알킬기 또는 탄소수 3~9의 알킬실릴기를 나타낸다.  $h$ ,  $i$ 는 0~4의 정수이고, 적어도 1개는 1~4의 정수이다.  $n$ 은 0, 1 또는 2이다.)

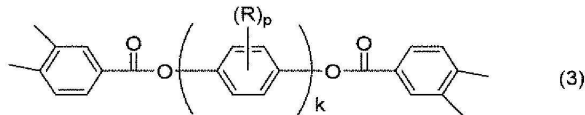
[0360] [화학식 42]



[0361]

[0362] (식(5) 중,  $X^2$ 는 하기 일반식(3)으로 표시되는 4가의 기를 포함하고,  $Y^2$ 는 단결합,  $-NHCO-$ ,  $-CONH-$ ,  $-COO-$ ,  $-OCO-$  및 플루오레닐리덴기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이다.  $R^5$ ,  $R^6$ 은 각각 독립적으로, 수소원자, 탄소수 1~6의 알킬기 또는 탄소수 3~9의 알킬실릴기를 나타낸다.  $m$ 은 0, 1 또는 2이다.)

[0363] [화학식 43]



[0364]

[0365] (식(3) 중,  $R$ 은 각각 독립적으로, 메틸기, 플루오로기 또는 트리플루오로메틸기이고,  $p$ 는 1~4의 정수이고,  $k$ 는 1 또는 2이다.)

[0366] 상기 제조방법 모두, 유리로 이루어지는 지지기재와, 상기 지지기재 상에 적층된 제1의 무기막에, 바니시를 도포하고, 400℃ 이상에서 가열하는 공정을 갖는다.

[0367] 상기 공정에서 이용하는 바니시는 상기 서술한 [바니시]의 항에서 설명한 것이며, 바람직한 바니시도 마찬가지이다.

[0368] 또한, 폴리이미드 수지 및 폴리이미드 수지 전구체도 상기 서술한 [폴리이미드 수지] 및 [폴리이미드 수지 전구체]의 항에서 설명한 것이며, 바람직한 폴리이미드 수지 및 폴리이미드 수지 전구체도 마찬가지이다.

[0369] 상기와 같이, 유리로 이루어지는 지지기재와, 상기 지지기재 상에 적층된 제1의 무기막에, 폴리이미드 수지 또는 폴리이미드 수지 전구체와 유기용매를 포함하는 바니시를 도포하고, 400℃ 이상에서 가열하는 공정을 갖는다.

[0370] 본 공정에 의해, 유리로 이루어지는 지지기재와, 상기 지지기재 상에 적층된 제1의 무기막과, 상기 제1의 무기막 상에 적층시킨 폴리이미드 수지로 이루어지는 예비적층체(본 발명의 적층체의 원료가 되는 적층체)가 얻어진다. 이 예비적층체의 폴리이미드 수지 상에 제2의 무기막을 적층함으로써, 본 발명의 적층체가 얻어진다.

[0371] 가열온도는, 바람직하게는 400℃ 이상이고, 보다 바람직하게는 400~500℃이다. 또한, 가열시간은, 통상 1분간~6시간이고, 바람직하게는 5분간~2시간, 보다 바람직하게는 15분간~1시간이다.

[0372] 가열 분위기는, 공기가스, 질소가스, 산소가스, 수소가스, 질소/수소 혼합가스 등을 들 수 있는데, 얻어지는 폴리이미드 수지의 착색을 억제하기 위해서는, 산소농도가 100ppm 이하인 질소가스, 수소농도가 0.5% 이하 포함하는 질소/수소 혼합가스가 바람직하다.

[0373] 다음으로 상기 폴리이미드 수지 상에 제2의 무기막을 적층하는 공정을 갖는다. 제2의 무기막은 어떠한 방법에 의해 적층해도 되는데, 스퍼터링, CVD성막, 또는 진공증착에 의해 적층하는 것이 바람직하다.

[0374] 제2의 적층체로서, 전자디바이스에 함유되는 TFT 기판용 적층체(폴리이미드 수지/제2의 무기막/TFT 기능층)도 본 발명에 포함된다. TFT 기판용 적층체는 TFT 기판으로서, 전자디바이스에 함유된다.

- [0375] 본 발명의 TFT 기관용 적층체는, 상기 적층체(제1의 적층체)에 있어서의 상기 제2의 무기막 상에, TFT 기능층을 적층하고, 상기 제1의 무기막을, 폴리이미드 수지와의 계면으로부터 박리하는 방법에 의해 제조할 수 있다.
- [0376] TFT 기관용 적층체는, 상기 서술한 적층체(제1의 적층체), 즉, 지지기재, 제1의 무기막, 폴리이미드 수지, 제2의 무기막을 포함하는 적층체이며, 적층체에 있어서의 상기 제2의 무기막 상에, TFT 기능층을 적층하고, 상기 제1의 무기막을, 상기 폴리이미드 수지와의 계면으로부터 박리하는 방법에 의해 제조할 수 있다. 적층체에 포함되는 상기 폴리이미드 수지가 하기 일반식(1)의 구조단위 또는 하기 일반식(2)의 구조단위를 갖고, 유리전이온도가 400℃ 이상이다.
- [0377] 상기 제1의 적층체의 제조방법은, 앞서 설명한 바와 같다.
- [0378] 제1의 적층체(지지기재, 제1의 무기막, 폴리이미드 수지, 제2의 무기막으로 이루어지는 적층체)에 있어서의 상기 제2의 무기막 상에, TFT 기능층을 적층한다. 여기서, 상기 제2의 무기막은, TFT 기관용 적층체에 있어서의 폴리이미드 필름과, TFT 기능층 사이의 절연막, 또한 배리어막으로서 기능하는 것이며, TFT 기능층을 형성할 때의 버퍼막으로서 기능한다.
- [0379] TFT 기능층은, TFT 기관용 적층체를 함유하는 전자디바이스의 기능을 발현할 수 있는 기능층이면, 특별히 한정되지 않는데, 아몰퍼스 실리콘, 인듐·갈륨·아연 산화물(IGZO) 및 저온 폴리실리콘(LTPS)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 반도체로서 이용하는 층인 것이 바람직하다.
- [0380] TFT 기능층의 제조방법도 특별히 한정되지 않는데, 다음에 일례를 나타낸다. 스퍼터링, 증착, CVD, 인쇄 등에 의해, 금속 등을 성막하고, 레지스트, 포토마스크를 도공 후, 노광하고, 나아가 에칭을 행하여, 전극 및 금속배선을 형성한다. 이 위에, 절연막, 반도체막, 추가적인 전극, 금속배선을 1개 이상 적층하고, 마지막으로 보호층을 형성함으로써 TFT 기능층을 얻을 수 있다.
- [0381] 전극 및 금속배선에 이용되는 금속의 바람직한 구체예로는, 몰리브덴, 알루미늄 등을 들 수 있다. 또한, 투명전극으로서 산화인듐주석(ITO)을 이용할 수도 있다.
- [0382] 본 발명의 전자디바이스는, 상기 TFT 기관용 적층체를 함유한다. 즉, 제1의 적층체(지지기재, 제1의 무기막, 폴리이미드 수지, 제2의 무기막을 포함하는 적층체)에 있어서의 상기 제2의 무기막 상에, TFT 기능층을 적층하고, 상기 제1의 무기막을, 폴리이미드 수지와의 계면으로부터 박리하는 제조방법에 의해 얻어지는 TFT 기관용 적층체를 함유한다.
- [0383] 폴리이미드 수지 및 절연막으로 이루어지는 필름 상에 TFT 기능층을 적층함으로써 얻어진 TFT 기관용 적층체는, 다양한 용도로 사용할 수 있으며, 액정 디스플레이 패널, OLED, 양자도트 LED 패널, 미니 LED 디스플레이 패널, 마이크로 LED 디스플레이 패널 등의 표시장치용 전자디바이스용의 기관으로서 이용된다.
- [0384] 실시예
- [0385] 이하에, 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명한다. 단, 본 발명은 이들 실시예에 의해 전혀 제한되는 것은 아니다.
- [0386] 실시예 및 비교예에서 얻은 폴리이미드 필름 및 적층체의 평가는 이하에 나타내는 방법에 의해 행하였다.
- [0387] (1)포스트베이크 후 폴리이미드 필름의 필름두께
- [0388] 포스트베이크 후 폴리이미드 필름의 필름두께는, 주식회사시티즌과인디바이스제의 디지털게이지 SA-S110/03N을 이용하여 측정하였다.
- [0389] (2)포스트베이크 후 폴리이미드 필름의 전광선투과율 및 옐로우인덱스(YI)
- [0390] 실시예 및 비교예의 포스트베이크 후 폴리이미드 필름의 전광선투과율 및 YI는, 전광선투과율은 JIS K7361-1에 준거하고, YI는 ASTM E313-05(D광원, 65°)에 준거하고, 모두 일본전색공업주식회사제의 색채·탁도 동시측정기「COH7700」을 이용하여 측정하였다.
- [0391] (3)포스트베이크 후 폴리이미드 필름의 유리전이온도(Tg)
- [0392] 주식회사히타찌하이테크사이언스제의 열기계적 분석장치「TMA 7100C」를 이용하고, 시료사이즈 4mm×20mm, 인장모드에서, 하중 50mN, 승온속도 10℃/분의 조건으로, 40℃로부터 500℃까지 승온하여 TMA 측정을 행하고, 신장의 변곡점이 보인 지점을 외삽에 의해 유리전이온도(Tg)로 하였다.

- [0393] (4)적층체의 내열성(크랙, 옐로우인덱스(YI))
- [0394] 실시예 및 비교예에서 얻어진 적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리이미드 수지/제2의 무기막)를 1시간 가열하였다(어닐링). 어닐링(가열)온도는, 실시예 1~2, 10 및 비교예 1, 7, 10은 420℃, 실시예 4~6 및 비교예 3~4는 410℃, 실시예 3, 7~9, 11~12 및 비교예 2, 5~6, 8~9는 430℃에서 행하였다. 한편, 어닐링(가열)온도가 높을 수록, 시험조건이 가혹하다. 따라서, 하기 크랙 및 옐로우인덱스(YI)의 평가에 있어서, 동등한 결과이면, 어닐링(가열)온도가 높은 쪽이 내열성이 우수하다.
- [0395] (4-1)크랙
- [0396] 어닐링처리 후의 적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리이미드 수지/제2의 무기막)의 제2의 무기막의 크랙의 유무를 육안으로 평가하였다. 크랙이 없는 것은 내열성이 높고, 열처리시의 문제가 없어, 양호하다. 표 1에 결과를 이하의 기준으로 나타낸다.
- [0397] 무: 어닐링처리 후의 적층체의 제2의 무기막에 크랙이 보이지 않는다.
- [0398] 유: 어닐링처리 후의 적층체의 제2의 무기막에 크랙이 보인다.
- [0399] (4-2)옐로우인덱스(YI)
- [0400] 어닐링처리 후의 적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리이미드 수지/제2의 무기막)의 제1의 무기막과 폴리이미드 수지의 계면으로부터 박리하여, 2층의 적층체(폴리이미드 수지/제2의 무기막)를 얻었다.
- [0401] 상기 2층의 적층체(폴리이미드 수지/제2의 무기막)의 YI를, ASTM E313-05(D광원, 65°)에 준거하고, 일본전색공업주식회사제의 색채·탁도 동시측정기 「COH7700」을 이용하여 측정하였다. YI의 값이 작은 것일수록, 가열에 의한 황변이 적고, 적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리이미드 수지/제2의 무기막)의 내열성이 높아, 양호하다. 한편, 상기와 같이 YI의 값이 동일하면, 어닐링(가열)온도가 높은 쪽이 내열성이 높다. 따라서, YI의 값이 동일하면, 어닐링(가열)온도가 높은 쪽이 가열에 의한 황변이 적고, 적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리이미드 수지/제2의 무기막)의 내열성이 높아, 양호하다.
- [0402] 실시예 및 비교예에서 사용한 테트라카르본산 성분 및 디아민 성분, 그리고 그의 약호 등은 하기와 같다.
- [0403] <테트라카르본산 성분>
- [0404] CpODA: 노보난-2-스피로- $\alpha$ -시클로펜탄온- $\alpha'$ -스피로-2''-노보난-5,5' ',6,6' '-테트라카르본산 이무수물(식(a3)으로 표시되는 화합물)
- [0405] s-BPDA: 3,3',4,4' -비페닐테트라카르본산 이무수물(미쯔비시케미컬주식회사제, 식(a1s)로 표시되는 화합물)
- [0406] BPAF: 9,9-비스(3,4-디카르복시페닐)플루오렌산 무수물(JFE케미컬주식회사제; 식(a2)로 표시되는 화합물)
- [0407] TMPBP-TME: 2,2',3,3',5,5' -헥사메틸[1,1' -비페닐]-4,4' -디일=비스(1,3-디옥소-1,3-디하이드로-2-벤조푸란-5-카르복실레이트)(식(a42)로 표시되는 화합물)
- [0408] DNDA: (4arH,8acH)-데카하이드로-1t,4t:5c,8c-디메타노나프탈렌-2t,3t,6c,7c-테트라카르본산 이무수물(DAXIN사제; 식(a6)으로 표시되는 화합물)
- [0409] <디아민 성분>
- [0410] TFMB: 2,2' -비스(트리플루오로메틸)벤지딘(식(b11)로 표시되는 화합물)
- [0411] BAFL: 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌(JFE케미컬주식회사제; 식(b3)으로 표시되는 화합물)
- [0412] 4-BAAB: 4-아미노페닐-4-아미노벤조에이트(일본순량약품주식회사제; 식(b2)로 표시되는 화합물)
- [0413] 디아민(b12): 2,2' '-Bis(trifluoromethyl)[1,1':4',1' '-terphenyl]-4,4' '-diamine(Luminescence technology corporation제; 식(b12)로 표시되는 화합물)
- [0414] 디아민(b13): 2,2',5',2' '-Tetra(trifluoromethyl)-[1,1':4',1' '-terphenyl]-4,4' '-diamine(일본특허공표 2022-530104호 공보의 합성실시예 1에 기재된 방법에 따라 합성하였다.; 식(b13)으로 표시되는 화합물)
- [0415] 실시예 및 비교예에 있어서 사용한, 용매 및 촉매의 약호 등은 하기와 같다.
- [0416] NMP: N-메틸-2-피롤리돈(도쿄순약공업주식회사제)

- [0417] GBL:  $\gamma$ -부티로락톤(미쯔비시케미컬주식회사제)
- [0418] TEA: 트리에틸아민(칸토화학주식회사제)
- [0419] 실시예 1
- [0420] (폴리이미드 바니시의 제조)
- [0421] 스테인리스제 반달형 교반날개, 질소도입관, 냉각관을 장착한 딥 스타크, 온도계, 유리제 엔드캡을 구비한 1L의 5구 둥근바닥 플라스크에, BAFL 13.938g(0.040몰), TFMB 19.214g(0.060몰), GBL 126.903g을 투입하고, 계 내 온도 70℃, 질소분위기하, 회전수 200rpm으로 교반하여 용액을 얻었다.
- [0422] 이 용액에, CpODA 23.063g(0.060몰), s-BPDA 11.769g(0.040몰), 및 GBL 26.967g을 일괄로 첨가한 후, 이미드화 촉매로서 TEA 0.506g 및 GBL 4.759g을 투입하고, 맨틀히터로 가열하여, 약 20분에 걸쳐 반응계 내 온도를 190℃ 까지 올렸다. 유거(留去)되는 성분을 포집하고, 회전수를 점도상승에 맞추어 조정하면서, 반응계 내 온도를 190℃로 유지하고 5시간 환류하였다.
- [0423] 그 후, GBL 420.791g을 첨가하고, 반응계 내 온도를 100℃까지 냉각한 후, 추가로 약 1시간 교반하여 균일화해서, 고형분농도 10질량%의 폴리이미드 바니시를 얻었다.
- [0424] (적층체의 제조)
- [0425] 유리기판(AN-100, AGC주식회사제, 0.7mm 두께)인 지지기재 상에, 제1의 무기막으로서, 스퍼터에 의해 두께 300Å의 SiO<sub>2</sub>막을 성막하였다.
- [0426] 제1의 무기막으로서 SiO<sub>2</sub>막이 적층된 유리로 이루어지는 지지기재의 제1의 무기막이 적층된 면에, 상기 폴리이미드 바니시를 도포하고, 핫플레이트 상, 80℃에서 20분간 유지하고, 그 후, 질소분위기하, 열풍건조기 중 400℃에서 30분 가열하여 용매를 증발시켜서, 지지기재, 제1의 무기막, 폴리이미드 수지로 이루어지는 3층의 예비적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리이미드 수지)를 얻었다.
- [0427] 다음으로 화상표시장치용 디스플레이의 제조공정을 모방하여, 적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리이미드 수지/제2의 무기막)를 제조하였다. 구체적으로는, 상기 방법으로 얻어진 3층의 예비적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리이미드 수지)의 폴리이미드 수지층의 면에, 제2의 무기막으로서 스퍼터에 의해 두께 300Å의 SiO<sub>2</sub>막을 성막하여, 지지기재, 제1의 무기막, 폴리이미드 수지, 제2의 무기막으로 이루어지는 적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리이미드 수지/제2의 무기막)를 얻었다.
- [0428] (폴리이미드 필름(포스트베이크 후 폴리이미드 필름)의 제조)
- [0429] 상기 서술한 방법으로, 3층의 예비적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리이미드 수지)를 얻었다.
- [0430] 다음으로, 제1의 무기막과 폴리이미드 수지의 계면으로부터 박리하여, 폴리이미드 필름(포스트베이크 후 폴리이미드 필름)을 얻었다.
- [0431] 폴리이미드 필름(포스트베이크 후 폴리이미드 필름)의 물성, 평가결과 및 적층체의 평가결과를 표 1에 나타낸다.
- [0432] 실시예 2
- [0433] 실시예 1에 있어서, 제1의 무기막을 표 1에 기재한 종류로 변경한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여, 적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리이미드 수지/제2의 무기막) 및 폴리이미드 필름(포스트베이크 후 폴리이미드 필름)을 얻었다.
- [0434] 폴리이미드 필름(포스트베이크 후 폴리이미드 필름)의 물성, 평가결과 및 적층체의 평가결과를 표 1에 나타낸다.
- [0435] 한편, 유리기판(AN-100, AGC주식회사제, 0.7mm 두께)인 지지기재 상에, 제1의 무기막으로서, CVD에 의해 두께 200Å의 아몰퍼스 실리콘(a-Si)막을 성막하였다.
- [0436] 비교예 1
- [0437] 실시예 1에 있어서, 제1의 무기막을 적층하지 않은 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여, 적층체(지지기재/폴

리이미드 수지/제2의 무기막) 및 폴리이미드 필름(포스트베이킹 후 폴리이미드 필름)을 얻었다.

- [0438] 폴리이미드 필름(포스트베이킹 후 폴리이미드 필름)의 물성, 평가결과 및 적층체의 평가결과를 표 1에 나타낸다.
- [0439] 한편, 지지기재는, 유리기판(AN-100, AGC주식회사제, 0.7mm 두께)이다.
- [0440] 실시예 3
- [0441] (폴리이미드 바니시의 제조)
- [0442] 스테인리스제 반달형 교반날개, 질소도입관, 냉각관을 장착한 딥 스타크, 온도계, 유리제 엔드캡을 구비한 1L의 5구 둥근바닥 플라스크에, BAFL 13.938g(0.040몰), TFMB 19.214g(0.060몰), GBL 93.686g을 투입하고, 계 내 온도 70℃, 질소분위기하, 회전수 200rpm으로 교반하여 용액을 얻었다.
- [0443] 이 용액에, DNDA 18.137g(0.060몰), s-BPDA 11.769g(0.040몰), 및 GBL 19.908g을 일괄로 첨가한 후, 이미드화 촉매로서 TEA 5.060g, 트리에틸렌디아민(TEDA) 0.056g 및 GBL 3.513g을 투입하고, 맨틀히터로 가열하여, 약 20분에 걸쳐 반응계 내 온도를 190℃까지 올렸다. 유거되는 성분을 포집하고, 회전수를 점도상승에 맞추어 조정하면서, 반응계 내 온도를 190℃로 유지하고 5시간 환류하였다.
- [0444] 그 후, GBL 417.978g을 첨가하고, 반응계 내 온도를 120℃까지 냉각한 후, 추가로 약 3시간 교반하여 균일화해서, 고형분농도 10질량%의 폴리이미드 바니시를 얻었다.
- [0445] (적층체의 제조)
- [0446] 유리기판(AN-100, AGC주식회사제, 0.7mm 두께)인 지지기재 상에, 제1의 무기막으로서, 스퍼터에 의해 두께 300Å의 SiO<sub>2</sub>막을 성막하였다.
- [0447] 제1의 무기막으로서 SiO<sub>2</sub>막이 적층된 유리로 이루어지는 지지기재의 제1의 무기막이 적층된 면에, 상기 폴리이미드 바니시를 도포하고, 핫플레이트 상, 80℃에서 20분간 유지하고, 그 후, 질소분위기하, 열풍건조기 중 430℃에서 30분 가열하여 용매를 증발시켜서, 지지기재, 제1의 무기막, 폴리이미드 수지로 이루어지는 3층의 예비적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리이미드 수지)를 얻었다.
- [0448] 다음으로 화상표시장치용 디스플레이의 제조공정을 모방하여, 적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리이미드 수지/제2의 무기막)를 제조하였다. 구체적으로는, 상기 방법으로 얻어진 3층의 예비적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리이미드 수지)의 폴리이미드 수지층의 면에, 제2의 무기막으로서 스퍼터에 의해 두께 300Å의 SiO<sub>2</sub>막을 성막하여, 지지기재, 제1의 무기막, 폴리이미드 수지, 제2의 무기막으로 이루어지는 적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리이미드 수지/제2의 무기막)를 얻었다.
- [0449] (폴리이미드 필름(포스트베이킹 후 폴리이미드 필름)의 제조)
- [0450] 상기 서술한 방법으로, 3층의 예비적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리이미드 수지)를 얻었다. 다음으로, 제1의 무기막과 폴리이미드 수지의 계면으로부터 박리하여, 폴리이미드 필름(포스트베이킹 후 폴리이미드 필름)을 얻었다.
- [0451] 폴리이미드 필름(포스트베이킹 후 폴리이미드 필름)의 물성, 평가결과 및 적층체의 평가결과를 표 1에 나타낸다.
- [0452] 비교예 2
- [0453] 실시예 3에 있어서, 제1의 무기막을 적층하지 않은 것 이외는, 실시예 3과 동일하게 하여, 적층체(지지기재/폴리이미드 수지/제2의 무기막) 및 폴리이미드 필름(포스트베이킹 후 폴리이미드 필름)을 얻었다.
- [0454] 폴리이미드 필름(포스트베이킹 후 폴리이미드 필름)의 물성, 평가결과 및 적층체의 평가결과를 표 1에 나타낸다.
- [0455] 한편, 지지기재는, 유리기판(AN-100, AGC주식회사제, 0.7mm 두께)이다.
- [0456] 실시예 4
- [0457] (폴리아미드산 바니시의 제조)

- [0458] 스테인리스제 반달형 교반날개, 질소도입관, 냉각관을 장착한 딥 스타크, 온도계, 유리제 엔드캡을 구비한 1L의 5구 둥근바닥 플라스크에, 4-BAAB 22.825g(0.100몰), NMP를 383.95.975g 투입하고, 계 내 온도 70℃, 질소분위기하, 회전수 200rpm으로 교반하여 용액을 얻었다.
- [0459] 이 용액에, TMPBP-TME를 61.859g(0.100몰)과, NMP를 95.975g을 일괄로 투입하고, 맨틀히터로 70℃로 유지한 채 5시간 교반하였다.
- [0460] 그 후, NMP를 282.280g 첨가하고, 추가로 약 1시간 교반하여 균일화해서, 고형분농도 10질량%의 폴리아미드산 바니시를 얻었다.
- [0461] (적층체의 제조)
- [0462] 유리기판(AN-100, AGC주식회사제, 0.7mm 두께)인 지지기재 상에, 제1의 무기막으로서, 스퍼터에 의해 두께 300 Å의 SiO<sub>2</sub>막을 성막하였다.
- [0463] 제1의 무기막으로서 SiO<sub>2</sub>막이 적층된 유리로 이루어지는 지지기재의 제1의 무기막이 적층된 면에, 상기 폴리아미드 바니시를 도포하고, 핫플레이트 상, 80℃에서 20분간 유지하고, 그 후, 질소분위기하, 승온속도 5℃/분으로 400℃까지 승온하고, 열풍건조기 중 400℃에서 30분 가열하여 용매를 증발시켜서, 지지기재, 제1의 무기막, 폴리아미드 수지로 이루어지는 3층의 예비적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리아미드 수지)를 얻었다.
- [0464] 다음으로 화상표시장치용 디스플레이의 제조공정을 모방하여, 적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리아미드 수지/제2의 무기막)를 제조하였다. 구체적으로는, 상기 방법으로 얻어진 3층의 예비적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리아미드 수지)의 폴리아미드 수지층의 면에, 제2의 무기막으로서 스퍼터에 의해 두께 300Å의 SiO<sub>2</sub>막을 성막하여, 지지기재, 제1의 무기막, 폴리아미드 수지, 제2의 무기막으로 이루어지는 적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리아미드 수지/제2의 무기막)를 얻었다.
- [0465] (폴리아미드 필름(포스트베이크 후 폴리아미드 필름)의 제조)
- [0466] 상기 서술한 방법으로, 3층의 예비적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리아미드 수지)를 얻었다.
- [0467] 다음으로, 제1의 무기막과 폴리아미드 수지의 계면으로부터 박리하여, 폴리아미드 필름(포스트베이크 후 폴리아미드 필름)을 얻었다.
- [0468] 폴리아미드 필름(포스트베이크 후 폴리아미드 필름)의 물성, 평가결과 및 적층체의 평가결과를 표 2에 나타낸다.
- [0469] 실시예 5
- [0470] 실시예 4에 있어서, 제1의 무기막을 표 2에 기재한 종류로 변경한 것 이외는, 실시예 4와 동일하게 하여, 적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리아미드 수지/제2의 무기막) 및 폴리아미드 필름(포스트베이크 후 폴리아미드 필름)을 얻었다.
- [0471] 폴리아미드 필름(포스트베이크 후 폴리아미드 필름)의 물성, 평가결과 및 적층체의 평가결과를 표 2에 나타낸다.
- [0472] 한편, 유리기판(AN-100, AGC주식회사제, 0.7mm 두께)인 지지기재 상에, 제1의 무기막으로서, CVD에 의해 두께 200Å의 아몰퍼스 실리콘(a-Si)막을 성막하였다.
- [0473] 비교예 3
- [0474] 실시예 4에 있어서, 제1의 무기막을 적층하지 않은 것 이외는, 실시예 4와 동일하게 하여, 적층체(지지기재/폴리아미드 수지/제2의 무기막) 및 폴리아미드 필름(포스트베이크 후 폴리아미드 필름)을 얻었다.
- [0475] 폴리아미드 필름(포스트베이크 후 폴리아미드 필름)의 물성, 평가결과 및 적층체의 평가결과를 표 2에 나타낸다.
- [0476] 한편, 지지기재는, 유리기판(AN-100, AGC주식회사제, 0.7mm 두께)이다.
- [0477] 실시예 6
- [0478] (폴리아미드산 바니시의 제조)

- [0479] 스테인리스제 반달형 교반날개, 질소도입관, 냉각관을 장착한 딥 스타크, 온도계, 유리제 엔드캡을 구비한 1L의 5구 둥근바닥 플라스크에, 디아민(b12) 18.260g(0.080몰), TFMB 6.416g(0.020몰), NMP를 392.291g 투입하고, 계 내 온도 70℃, 질소분위기하, 회전수 200rpm으로 교반하여 용액을 얻었다.
- [0480] 이 용액에, TMPBP-TME를 61.859g(0.100몰)과, NMP를 98.073g을 일괄로 투입하고, 맨틀히터로 70℃로 유지한 채 5시간 교반하였다.
- [0481] 그 후, NMP를 288.449g 첨가하고, 추가로 약 1시간 교반하여 균일화해서, 고형분농도 10질량%의 폴리아미드산 바니시를 얻었다.
- [0482] (적층체의 제조)
- [0483] 유리기관(AN-100, AGC주식회사제, 0.7mm 두께)인 지지기재 상에, 제1의 무기막으로서, 스퍼터에 의해 두께 300Å의 SiO<sub>2</sub>막을 성막하였다.
- [0484] 제1의 무기막으로서 SiO<sub>2</sub>막이 적층된 유리로 이루어지는 지지기재의 제1의 무기막이 적층된 면에, 상기 폴리아미드 바니시를 도포하고, 핫플레이트 상, 80℃에서 20분간 유지하고, 그 후, 질소분위기하, 승온속도 5℃/분으로 400℃까지 승온하고, 열풍건조기 중 400℃에서 30분 가열하여 용매를 증발시켜서, 지지기재, 제1의 무기막, 폴리아미드 수지로 이루어지는 3층의 예비적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리아미드 수지)를 얻었다.
- [0485] 다음으로 화상표시장치용 디스플레이의 제조공정을 모방하여, 적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리아미드 수지/제2의 무기막)를 제조하였다. 구체적으로는, 상기 방법으로 얻어진 3층의 예비적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리아미드 수지)의 폴리아미드 수지층의 면에, 제2의 무기막으로서 스퍼터에 의해 두께 300Å의 SiO<sub>2</sub>막을 성막하여, 지지기재, 제1의 무기막, 폴리아미드 수지, 제2의 무기막으로 이루어지는 적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리아미드 수지/제2의 무기막)를 얻었다.
- [0486] (폴리아미드 필름(포스트베이킹 후 폴리아미드 필름)의 제조)
- [0487] 상기 서술한 방법으로, 3층의 예비적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리아미드 수지)를 얻었다.
- [0488] 다음으로, 제1의 무기막과 폴리아미드 수지의 계면으로부터 박리하여, 폴리아미드 필름(포스트베이킹 후 폴리아미드 필름)을 얻었다.
- [0489] 폴리아미드 필름(포스트베이킹 후 폴리아미드 필름)의 물성, 평가결과 및 적층체의 평가결과를 표 2에 나타낸다.
- [0490] 비교예 4
- [0491] 실시예 6에 있어서, 제1의 무기막을 적층하지 않은 것 이외는, 실시예 6과 동일하게 하여, 적층체(지지기재/폴리아미드 수지/제2의 무기막) 및 폴리아미드 필름(포스트베이킹 후 폴리아미드 필름)을 얻었다.
- [0492] 폴리아미드 필름(포스트베이킹 후 폴리아미드 필름)의 물성, 평가결과 및 적층체의 평가결과를 표 2에 나타낸다.
- [0493] 한편, 지지기재는, 유리기관(AN-100, AGC주식회사제, 0.7mm 두께)이다.
- [0494] 실시예 7
- [0495] (이미드-아미드산 공중합체 바니시의 제조)
- [0496] 스테인리스제 반달형 교반날개, 질소도입관, 냉각관을 장착한 딥 스타크, 온도계, 유리제 엔드캡을 구비한 1L의 5구 둥근바닥 플라스크에, TFMB 9.607g(0.030몰), 및 NMP를 46.380g 투입하고, 계 내 온도 70℃, 질소분위기하, 회전수 200rpm으로 교반하여 용액을 얻었다.
- [0497] 이 용액에, BPAF 9.169g(0.020몰), 및 NMP 11.595g을 일괄로 첨가한 후, 이미드화 촉매로서 TEA를 0.152g 투입하고, 맨틀히터로 가열하여, 약 20분간에 걸쳐 반응계 내 온도를 190℃까지 올렸다. 유거되는 성분을 포집하고, 회전수를 점도상승에 맞추어 조정하면서, 반응계 내 온도를 190℃로 유지하고 1시간 환류하였다. 그 후, NMP를 95.849g 첨가하고, 반응계 내 온도를 50℃까지 냉각하여, 이미드 구조단위를 갖는 올리고머를 포함하는 용액을 얻었다.
- [0498] 얻어진 용액에, s-BPDA 23.538g(0.080몰), 4-BAAB를 15.978g(0.070몰) 및 NMP 16.858g을 일괄로 첨가하고, 50

℃에서 5시간 교반하였다. 그 후, 고형분농도가 10질량%가 되도록 NMP를 첨가하고 균일화시킴으로써, 이미드-아미드산 공중합체 바니시를 얻었다.

- [0499] (적층체의 제조)
- [0500] 유리기판(AN-100, AGC주식회사제, 0.7mm 두께)인 지지기재 상에, 제1의 무기막으로서, 스퍼터에 의해 두께 300 Å의 SiO<sub>2</sub>막을 성막하였다.
- [0501] 제1의 무기막으로서 SiO<sub>2</sub>막이 적층된 유리로 이루어지는 지지기재의 제1의 무기막이 적층된 면에, 상기 폴리이미드 바니시를 도포하고, 핫플레이트 상, 80℃에서 20분간 유지하고, 그 후, 질소분위기하, 승온속도 5℃/분으로 430℃까지 승온하고, 열풍건조기 중 430℃에서 60분 가열하여 용매를 증발시키고, 열이미드화시켜, 지지기재, 제1의 무기막, 폴리이미드 수지로 이루어지는 3층의 예비적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리이미드 수지)를 얻었다.
- [0502] 다음으로 화상표시장치용 디스플레이의 제조공정을 모방하여, 적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리이미드 수지/제2의 무기막)를 제조하였다. 구체적으로는, 상기 방법으로 얻어진 3층의 예비적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리이미드 수지)의 폴리이미드 수지층의 면에, 제2의 무기막으로서 스퍼터에 의해 두께 300 Å의 SiO<sub>2</sub>막을 성막하여, 지지기재, 제1의 무기막, 폴리이미드 수지, 제2의 무기막으로 이루어지는 적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리이미드 수지/제2의 무기막)를 얻었다.
- [0503] (폴리이미드 필름(포스트베이킹 후 폴리이미드 필름)의 제조)
- [0504] 상기 서술한 방법으로, 3층의 예비적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리이미드 수지)를 얻었다.
- [0505] 다음으로, 제1의 무기막과 폴리이미드 수지의 계면으로부터 박리하여, 폴리이미드 필름(포스트베이킹 후 폴리이미드 필름)을 얻었다.
- [0506] 폴리이미드 필름(포스트베이킹 후 폴리이미드 필름)의 물성, 평가결과 및 적층체의 평가결과를 표 3에 나타낸다.
- [0507] 실시예 8
- [0508] 실시예 7에 있어서, 제1의 무기막을 표 3에 기재한 종류로 변경한 것 이외는, 실시예 7과 동일하게 하여, 적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리이미드 수지/제2의 무기막) 및 폴리이미드 필름(포스트베이킹 후 폴리이미드 필름)을 얻었다.
- [0509] 폴리이미드 필름(포스트베이킹 후 폴리이미드 필름)의 물성, 평가결과 및 적층체의 평가결과를 표 3에 나타낸다.
- [0510] 한편, 유리기판(AN-100, AGC주식회사제, 0.7mm 두께)인 지지기재 상에, 제1의 무기막으로서, CVD에 의해 두께 200 Å의 아몰퍼스 실리콘(a-Si)막을 성막하였다.
- [0511] 비교예 5
- [0512] 실시예 7에 있어서, 제1의 무기막을 적층하지 않은 것 이외는, 실시예 7과 동일하게 하여, 적층체(지지기재/폴리이미드 수지/제2의 무기막) 및 폴리이미드 필름(포스트베이킹 후 폴리이미드 필름)을 얻었다.
- [0513] 폴리이미드 필름(포스트베이킹 후 폴리이미드 필름)의 물성, 평가결과 및 적층체의 평가결과를 표 3에 나타낸다.
- [0514] 한편, 지지기재는, 유리기판(AN-100, AGC주식회사제, 0.7mm 두께)이다.
- [0515] 실시예 9
- [0516] (이미드-아미드산 공중합체 바니시의 제조)
- [0517] 스테인리스제 반달형 교반날개, 질소도입관, 냉각관을 장착한 딥 스타크, 온도계, 유리제 엔드캡을 구비한 1L의 5구 둥근바닥 플라스크에, TFMB 12.829g(0.040몰), 및 NMP를 85.061g 투입하고, 계 내 온도 70℃, 질소분위기하, 회전수 200rpm으로 교반하여 용액을 얻었다.
- [0518] 이 용액에, BPAF 13.753g(0.030몰), 및 NMP 21.265g을 일괄로 첨가한 후, 이미드화 촉매로서 TEA를 0.152g 투입하고, 맨틀히터로 가열하여, 약 20분간에 걸쳐 반응계 내 온도를 190℃까지 올렸다. 유거되는 성분을 포집하

고, 회전수를 점도상승에 맞추어 조정하면서, 반응계 내 온도를 190℃로 유지하고 1시간 환류하였다. 그 후, NMP를 55.279g 첨가하고, 반응계 내 온도를 50℃까지 냉각하여, 이미드 구조단위를 갖는 올리고머를 포함하는 용액을 얻었다.

- [0519] 얻어진 용액에, s-BPDA 20.618g(0.070몰), 4-BAAB를 13.709g(0.060몰) 및 NMP 17.710g을 일괄로 첨가하고, 50℃에서 5시간 교반하였다. 그 후, 고형분농도가 10질량%가 되도록 NMP를 첨가하고 균일화시킴으로써, 이미드-아미드산 공중합체 바니시를 얻었다.
- [0520] (적층체의 제조)
- [0521] 유리기관(AN-100, AGC주식회사제, 0.7mm 두께)인 지지기재 상에, 제1의 무기막으로서, 스퍼터에 의해 두께 300Å의 SiO<sub>2</sub>막을 성막하였다.
- [0522] 제1의 무기막으로서 SiO<sub>2</sub>막이 적층된 유리로 이루어지는 지지기재의 제1의 무기막이 적층된 면에, 상기 폴리이미드 바니시를 도포하고, 핫플레이트 상, 80℃에서 20분간 유지하고, 그 후, 질소분위기하, 승온속도 5℃/분으로 430℃까지 승온하고, 열풍건조기 중 430℃에서 60분 가열하여 용매를 증발시키고, 열이미드화시켜, 지지기재, 제1의 무기막, 폴리이미드 수지로 이루어지는 3층의 예비적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리이미드 수지)를 얻었다.
- [0523] 다음으로 화상표시장치용 디스플레이의 제조공정을 모방하여, 적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리이미드 수지/제2의 무기막)를 제조하였다. 구체적으로는, 상기 방법으로 얻어진 3층의 예비적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리이미드 수지)의 폴리이미드 수지층의 면에, 제2의 무기막으로서 스퍼터에 의해 두께 300Å의 SiO<sub>2</sub>막을 성막하여, 지지기재, 제1의 무기막, 폴리이미드 수지, 제2의 무기막으로 이루어지는 적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리이미드 수지/제2의 무기막)를 얻었다.
- [0524] (폴리이미드 필름(포스트베이킹 후 폴리이미드 필름)의 제조)
- [0525] 상기 서술한 방법으로, 3층의 예비적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리이미드 수지)를 얻었다.
- [0526] 다음으로, 제1의 무기막과 폴리이미드 수지의 계면으로부터 박리하여, 폴리이미드 필름(포스트베이킹 후 폴리이미드 필름)을 얻었다.
- [0527] 폴리이미드 필름(포스트베이킹 후 폴리이미드 필름)의 물성, 평가결과 및 적층체의 평가결과를 표 3에 나타낸다.
- [0528] 비교예 6
- [0529] 실시예 9에 있어서, 제1의 무기막을 적층하지 않은 것 이외는, 실시예 9와 동일하게 하여, 적층체(지지기재/폴리이미드 수지/제2의 무기막) 및 폴리이미드 필름(포스트베이킹 후 폴리이미드 필름)을 얻었다.
- [0530] 폴리이미드 필름(포스트베이킹 후 폴리이미드 필름)의 물성, 평가결과 및 적층체의 평가결과를 표 3에 나타낸다.
- [0531] 한편, 지지기재는, 유리기관(AN-100, AGC주식회사제, 0.7mm 두께)이다.
- [0532] 실시예 10
- [0533] (이미드-아미드산 공중합체 바니시의 제조)
- [0534] 스테인리스제 반달형 교반날개, 질소도입관, 냉각관을 장착한 던 스타크, 온도계, 유리제 엔드캡을 구비한 1L의 5구 등근바닥 플라스크에, TFMB 12.829g(0.040몰), 및 NMP를 78.938g 투입하고, 계 내 온도 70℃, 질소분위기하, 회전수 200rpm으로 교반하여 용액을 얻었다.
- [0535] 이 용액에, CpODA 11.839g(0.030몰), 및 NMP 19.734g을 일괄로 첨가한 후, 이미드화 촉매로서 TEA를 0.152g 투입하고, 맨틀히터로 가열하여, 약 20분간에 걸쳐 반응계 내 온도를 190℃까지 올렸다. 유거되는 성분을 포집하고, 회전수를 점도상승에 맞추어 조정하면서, 반응계 내 온도를 190℃로 유지하고 1시간 환류하였다. 그 후, NMP를 56.926g 첨가하고, 반응계 내 온도를 50℃까지 냉각하여, 이미드 구조단위를 갖는 올리고머를 포함하는 용액을 얻었다.
- [0536] 얻어진 용액에, s-BPDA 20.618g(0.070몰), 4-BAAB를 13.709g(0.060몰) 및 NMP 17.052g을 일괄로 첨가하고, 50

℃에서 5시간 교반하였다. 그 후, 고형분농도가 10질량%가 되도록 NMP를 첨가하고 균일화시킴으로써, 이미드-아미드산 공중합체 바니시를 얻었다.

- [0537] (적층체의 제조)
- [0538] 유리기관(AN-100, AGC주식회사제, 0.7mm 두께)인 지지기재 상에, 제1의 무기막으로서, 스퍼터에 의해 두께 300 Å의 SiO<sub>2</sub>막을 성막하였다.
- [0539] 제1의 무기막으로서 SiO<sub>2</sub>막이 적층된 유리로 이루어지는 지지기재의 제1의 무기막이 적층된 면에, 상기 폴리이미드 바니시를 도포하고, 핫플레이트 상, 80℃에서 20분간 유지하고, 그 후, 질소분위기하, 승온속도 5℃/분으로 400℃까지 승온하고, 열풍건조기 중 400℃에서 60분 가열하여 용매를 증발시키고, 열이미드화시켜, 지지기재, 제1의 무기막, 폴리이미드 수지로 이루어지는 3층의 예비적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리이미드 수지)를 얻었다.
- [0540] 다음으로 화상표시장치용 디스플레이의 제조공정을 모방하여, 적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리이미드 수지/제2의 무기막)를 제조하였다. 구체적으로는, 상기 방법으로 얻어진 3층의 예비적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리이미드 수지)의 폴리이미드 수지층의 면에, 제2의 무기막으로서 스퍼터에 의해 두께 300 Å의 SiO<sub>2</sub>막을 성막하여, 지지기재, 제1의 무기막, 폴리이미드 수지, 제2의 무기막으로 이루어지는 적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리이미드 수지/제2의 무기막)를 얻었다.
- [0541] (폴리이미드 필름(포스트베이킹 후 폴리이미드 필름)의 제조)
- [0542] 상기 서술한 방법으로, 3층의 예비적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리이미드 수지)를 얻었다.
- [0543] 다음으로, 제1의 무기막과 폴리이미드 수지의 계면으로부터 박리하여, 폴리이미드 필름(포스트베이킹 후 폴리이미드 필름)을 얻었다.
- [0544] 폴리이미드 필름(포스트베이킹 후 폴리이미드 필름)의 물성, 평가결과 및 적층체의 평가결과를 표 3에 나타낸다.
- [0545] 비교예 7
- [0546] 실시예 10에 있어서, 제1의 무기막을 적층하지 않은 것 이외는, 실시예 10과 동일하게 하여, 적층체(지지기재/폴리이미드 수지/제2의 무기막) 및 폴리이미드 필름(포스트베이킹 후 폴리이미드 필름)을 얻었다.
- [0547] 폴리이미드 필름(포스트베이킹 후 폴리이미드 필름)의 물성, 평가결과 및 적층체의 평가결과를 표 3에 나타낸다.
- [0548] 한편, 지지기재는, 유리기관(AN-100, AGC주식회사제, 0.7mm 두께)이다.
- [0549] 실시예 11
- [0550] (폴리아미드산 바니시의 제조)
- [0551] 스테인리스제 반달형 교반날개, 질소도입관, 냉각관을 장착한 딥 스타크, 온도계, 유리제 엔드캡을 구비한 1L의 5구 둥근바닥 플라스크에, 디아민(b12) 39.434g(0.100몰), NMP를 312.147g 투입하고, 계 내 온도 70℃, 질소분위기하, 회전수 200rpm으로 교반하여 용액을 얻었다.
- [0552] 이 용액에, s-BPDA를 29.422g(0.100몰)과, NMP를 78.037g을 일괄로 투입하고, 맨틀히터로 70℃로 유지한 채 5시간 교반하였다.
- [0553] 그 후, NMP를 229.520g 첨가하고, 추가로 약 1시간 교반하여 균일화해서, 고형분농도 10질량%의 폴리아미드산 바니시를 얻었다.
- [0554] (적층체의 제조)
- [0555] 유리기관(AN-100, AGC주식회사제, 0.7mm 두께)인 지지기재 상에, 제1의 무기막으로서, 스퍼터에 의해 두께 300 Å의 SiO<sub>2</sub>막을 성막하였다.
- [0556] 제1의 무기막으로서 SiO<sub>2</sub>막이 적층된 유리로 이루어지는 지지기재의 제1의 무기막이 적층된 면에, 상기 폴리이미드 바니시를 도포하고, 핫플레이트 상, 80℃에서 20분간 유지하고, 그 후, 질소분위기하, 승온속도 5℃/분으로

430℃까지 승온하고, 열풍건조기 중 430℃에서 60분 가열하여 용매를 증발시켜서, 지지기재, 제1의 무기막, 폴리이미드 수지로 이루어지는 3층의 예비적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리이미드 수지)를 얻었다.

- [0557] 다음으로 화상표시장치용 디스플레이의 제조공정을 모방하여, 적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리이미드 수지/제2의 무기막)를 제조하였다. 구체적으로는, 상기 방법으로 얻어진 3층의 예비적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리이미드 수지)의 폴리이미드 수지층의 면에, 제2의 무기막으로서 스퍼터에 의해 두께 300Å의 SiO<sub>2</sub>막을 성막하여, 지지기재, 제1의 무기막, 폴리이미드 수지, 제2의 무기막으로 이루어지는 적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리이미드 수지/제2의 무기막)를 얻었다.
- [0558] (폴리이미드 필름(포스트베이크 후 폴리이미드 필름)의 제조)
- [0559] 상기 서술한 방법으로, 3층의 예비적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리이미드 수지)를 얻었다.
- [0560] 다음으로, 제1의 무기막과 폴리이미드 수지의 계면으로부터 박리하여, 폴리이미드 필름(포스트베이크 후 폴리이미드 필름)을 얻었다.
- [0561] 폴리이미드 필름(포스트베이크 후 폴리이미드 필름)의 물성, 평가결과 및 적층체의 평가결과를 표 4에 나타낸다.
- [0562] 비교예 8
- [0563] 실시예 11에 있어서, 제1의 무기막을 적층하지 않은 것 이외는, 실시예 11과 동일하게 하여, 적층체(지지기재/폴리이미드 수지/제2의 무기막) 및 폴리이미드 필름(포스트베이크 후 폴리이미드 필름)을 얻었다.
- [0564] 폴리이미드 필름(포스트베이크 후 폴리이미드 필름)의 물성, 평가결과 및 적층체의 평가결과를 표 4에 나타낸다.
- [0565] 한편, 지지기재는, 유리기판(AN-100, AGC주식회사제, 0.7mm 두께)이다.
- [0566] 실시예 12
- [0567] (폴리아미드산 바니시의 제조)
- [0568] 스테인리스제 반달형 교반날개, 질소도입관, 냉각관을 장착한 딥 스타크, 온도계, 유리제 엔드캡을 구비한 1L의 5구 둥근바닥 플라스크에, 디아민(b13) 46.333g(0.100몰), NMP를 85.856g 투입하고, 계 내 온도 70℃, 질소분위기하, 회전수 200rpm으로 교반하여 용액을 얻었다.
- [0569] 이 용액에, s-BPDA를 29.422g(0.100몰)과, NMP를 85.856g을 일괄로 투입하고, 맨틀히터로 70℃로 유지한 채 5시간 교반하였다.
- [0570] 그 후, NMP를 152.517g 첨가하고, 추가로 약 1시간 교반하여 균일화해서, 고형분농도 10질량%의 폴리아미드산 바니시를 얻었다.
- [0571] (적층체의 제조)
- [0572] 유리기판(AN-100, AGC주식회사제, 0.7mm 두께)인 지지기재 상에, 제1의 무기막으로서, 스퍼터에 의해 두께 300Å의 SiO<sub>2</sub>막을 성막하였다.
- [0573] 제1의 무기막으로서 SiO<sub>2</sub>막이 적층된 유리로 이루어지는 지지기재의 제1의 무기막이 적층된 면에, 상기 폴리이미드 바니시를 도포하고, 핫플레이트 상, 80℃에서 20분간 유지하고, 그 후, 질소분위기하, 승온속도 5℃/분으로 430℃까지 승온하고, 열풍건조기 중 430℃에서 60분 가열하여 용매를 증발시켜서, 지지기재, 제1의 무기막, 폴리이미드 수지로 이루어지는 3층의 예비적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리이미드 수지)를 얻었다.
- [0574] 다음으로 화상표시장치용 디스플레이의 제조공정을 모방하여, 적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리이미드 수지/제2의 무기막)를 제조하였다. 구체적으로는, 상기 방법으로 얻어진 3층의 예비적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리이미드 수지)의 폴리이미드 수지층의 면에, 제2의 무기막으로서 스퍼터에 의해 두께 300Å의 SiO<sub>2</sub>막을 성막하여, 지지기재, 제1의 무기막, 폴리이미드 수지, 제2의 무기막으로 이루어지는 적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리이미드 수지/제2의 무기막)를 얻었다.
- [0575] (폴리이미드 필름(포스트베이크 후 폴리이미드 필름)의 제조)

- [0576] 상기 서술한 방법으로, 3층의 예비적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리이미드 수지)를 얻었다.
- [0577] 다음으로, 제1의 무기막과 폴리이미드 수지의 계면으로부터 박리하여, 폴리이미드 필름(포스트베이크 후 폴리이미드 필름)을 얻었다.
- [0578] 폴리이미드 필름(포스트베이크 후 폴리이미드 필름)의 물성, 평가결과 및 적층체의 평가결과를 표 4에 나타낸다.
- [0579] 비교예 9
- [0580] 실시예 12에 있어서, 제1의 무기막을 적층하지 않은 것 이외는, 실시예 12와 동일하게 하여, 적층체(지지기재/폴리이미드 수지/제2의 무기막) 및 폴리이미드 필름(포스트베이크 후 폴리이미드 필름)을 얻었다.
- [0581] 폴리이미드 필름(포스트베이크 후 폴리이미드 필름)의 물성, 평가결과 및 적층체의 평가결과를 표 4에 나타낸다.
- [0582] 한편, 지지기재는, 유리기판(AN-100, AGC주식회사제, 0.7mm 두께)이다.
- [0583] 비교예 10
- [0584] (폴리아미드산 바니시의 제조)
- [0585] 스테인리스제 반달형 교반날개, 질소도입관, 냉각관을 장착한 딥 스타크, 온도계, 유리제 엔드캡을 구비한 1L의 5구 둥근바닥 플라스크에, TFMB를 32.024g(0.100몰)과 NMP를 196.627g 투입하고, 계 내 온도 50℃, 질소분위기 하, 회전수 200rpm으로 교반하여 용액을 얻었다.
- [0586] 이 용액에, s-BPDA를 29.422g(0.100몰)과, NMP를 49.157g을 일괄로 투입하고, 맨틀히터로 50℃로 유지한 채 5시간 교반하였다.
- [0587] 그 후, NMP를 307.230g 첨가하고, 추가로 약 1시간 교반하여 균일화해서, 고형분농도 10질량%의 폴리아미드산 바니시를 얻었다.
- [0588] (적층체의 제조)
- [0589] 유리기판(AN-100, AGC주식회사제, 0.7mm 두께)인 지지기재 상에, 제1의 무기막으로서, 스퍼터에 의해 두께 300Å의 SiO<sub>2</sub>막을 성막하였다.
- [0590] 제1의 무기막으로서 SiO<sub>2</sub>막이 적층된 유리로 이루어지는 지지기재의 제1의 무기막이 적층된 면에, 상기 폴리이미드 바니시를 도포하고, 핫플레이트 상, 80℃에서 20분간 유지하고, 그 후, 질소분위기하, 승온속도 5℃/분으로 400℃까지 승온하고, 열풍건조기 중 400℃에서 60분 가열하여 용매를 증발시키고, 열이미드화시켜, 지지기재, 제1의 무기막, 폴리이미드 수지로 이루어지는 3층의 예비적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리이미드 수지)를 얻었다.
- [0591] 다음으로 화상표시장치용 디스플레이의 제조공정을 모방하여, 적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리이미드 수지/제2의 무기막)를 제조하였다. 구체적으로는, 상기 방법으로 얻어진 3층의 예비적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리이미드 수지)의 폴리이미드 수지층의 면에, 제2의 무기막으로서 스퍼터에 의해 두께 300Å의 SiO<sub>2</sub>막을 성막하여, 지지기재, 제1의 무기막, 폴리이미드 수지, 제2의 무기막으로 이루어지는 적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리이미드 수지/제2의 무기막)를 얻었다.
- [0592] (폴리이미드 필름(포스트베이크 후 폴리이미드 필름)의 제조)
- [0593] 상기 서술한 방법으로, 3층의 예비적층체(지지기재/제1의 무기막/폴리이미드 수지)를 얻었다.
- [0594] 다음으로, 제1의 무기막과 폴리이미드 수지의 계면으로부터 박리하여, 폴리이미드 필름(포스트베이크 후 폴리이미드 필름)을 얻었다.
- [0595] 폴리이미드 필름(포스트베이크 후 폴리이미드 필름)의 물성, 평가결과 및 적층체의 평가결과를 표 4에 나타낸다.

[0596] [표 1]

표 1

		실시예 1	실시예2	비교예1	실시예3	비교예2	
폴리이미드 수지(*1)	테트라카르본산 성분	CpODA (a3)	60	60	60	-	-
		s-BPDA (a1s)	40	40	40	40	40
		BPAF (a2)	-	-	-	-	-
		TMPBP-TME (a42)	-	-	-	-	-
		DNDA (a6)	-	-	-	60	60
	디아민 성분	TFMB (b11)	60	60	60	60	60
		BAFL (b3)	40	40	40	40	40
		4-BAAB (b2)	-	-	-	-	-
		디아민 (b12)	-	-	-	-	-
		디아민 (b13)	-	-	-	-	-
중합체(전구체 등) 구조		폴리이미드			폴리이미드		
제1의 무기막		SiO <sub>2</sub>	a-Si	무	SiO <sub>2</sub>	무	
포스트베이크 후 필름 평가	필름두께 [ $\mu\text{m}$ ]	9.8	9.7	9.5	9.1	9.2	
	전광선투과율 [%]	88.9	88.9	89.0	88.7	88.6	
	YI	4.1	4.1	4.0	4.5	4.4	
	Tg [ $^{\circ}\text{C}$ ]	417	416	415	440	438	
적층체 평가 (어닐시험)	제2의 무기막 변화(크랙)	무	무	유	무	유	
	YI	6	7	43	5	45	

(\*1)폴리이미드 수지란의 숫자는, 각 성분 중의 몰비를 나타낸다.

[0597]

[0598] [표 2]

표 2

		실시예4	실시예5	비교예3	실시예6	비교예4
폴리이미드 수지(*1)	테트라카르본산 성분	CpODA (a3)	-	-	-	-
		s-BPDA (a1s)	-	-	-	-
		BPAF (a2)	-	-	-	-
		TMPBP-TME (a42)	100	100	100	100
		DNDA (a6)	-	-	-	-
	디아민 성분	TFMB (b11)	-	-	-	20
		BAFL (b3)	-	-	-	-
		4-BAAB (b2)	100	100	100	-
		디아민 (b12)	-	-	-	80
		디아민 (b13)	-	-	-	-
중합체(전구체 등) 구조		폴리이미드산			폴리이미드산	
제1의 무기막		SiO <sub>2</sub>	a-Si	무	SiO <sub>2</sub>	무
포스트베이크 후 필름 평가	필름두께 [ $\mu\text{m}$ ]	9.1	9.7	8.6	10.3	10.0
	전광선투과율 [%]	86.2	86.2	86.3	86.7	86.3
	YI	8.1	8.0	8.0	6.0	6.5
	Tg [ $^{\circ}\text{C}$ ]	434	434	429	415	408
적층체 평가 (어닐시험)	제2의 무기막 변화(크랙)	무	무	무	무	유
	YI	15	15	26	13	50

(\*1)폴리이미드 수지란의 숫자는, 각 성분 중의 몰비를 나타낸다.

[0599]

[0600] [표 3]

표 3

		실시예7	실시예8	비교예5	실시예9	비교예6	실시예10	비교예7	
폴리이미드 수지(*1)	테트라카르본산 성분	CpODA (a3)	-	-	-	-	30	30	
		s-BPDA (a1s)	80	80	80	70	70	70	
		BPAF (a2)	20	20	20	30	30	-	-
		TMPBP-TME (a42)	-	-	-	-	-	-	-
		DNDA (a6)	-	-	-	-	-	-	-
	디아민 성분	TFMB (b11)	30	30	30	40	40	40	40
		BAFL (b3)	-	-	-	-	-	-	-
		4-BAAB (b2)	70	70	70	60	60	60	60
		디아민 (b12)	-	-	-	-	-	-	-
		디아민 (b13)	-	-	-	-	-	-	-
중합체(전구체 등) 구조		이미드-아미드산 공중합체		이미드-아미드산 공중합체		이미드-아미드산 공중합체		이미드-아미드산 공중합체	
제1의 무기막		SiO <sub>2</sub>	a-Si	무	SiO <sub>2</sub>	무	SiO <sub>2</sub>	무	
포스트베이크 후 필름 평가	필름두께 [ $\mu$ m]	8.6	8.8	9.5	8.5	8.6	8.7	8.6	
	전광선투과율 [%]	83.8	83.9	76.2	84.2	76.5	84.5	76.0	
	YI	13.9	13.1	31.5	12.5	30.2	12.8	32.0	
	Tg [°C]	457	452	450	425	420	418	413	
적층체 평가 (어닐시험)	제2의 무기막 변화(크랙)	무	무	유	무	유	무	유	
	YI	14	13	65	13	61	14	69	

(\*1)폴리이미드 수지란의 숫자는, 각 성분 중의 몰비를 나타낸다.

[0601]

[0602] [표 4]

표 4

		실시예11	비교예8	실시예12	비교예9	비교예10	
폴리이미드 수지(*1)	테트라카르본산 성분	CpODA (a3)	-	-	-	-	
		s-BPDA (a1s)	100	100	100	100	
		BPAF (a2)	-	-	-	-	
		TMPBP-TME (a42)	-	-	-	-	
		DNDA (a6)	-	-	-	-	
	디아민 성분	TFMB (b11)	-	-	-	-	100
		BAFL (b3)	-	-	-	-	-
		4-BAAB (b2)	-	-	-	-	-
		디아민 (b12)	100	100	-	-	-
		디아민 (b13)	-	-	100	100	-
중합체(전구체 등) 구조		폴리이미드산		폴리이미드산		폴리이미드산	
제1의 무기막		SiO <sub>2</sub>	무	SiO <sub>2</sub>	무	SiO <sub>2</sub>	
포스트베이크 후 필름 평가	필름두께 [ $\mu$ m]	9.4	9.5	10.0	9.5	9.7	
	전광선투과율 [%]	82.3	78.7	82.8	78.1	86.5	
	YI	17.0	31.0	16.0	33.1	12.0	
	Tg [°C]	457	456	440	438	350	
적층체 평가 (어닐시험)	제2의 무기막 변화(크랙)	무	유	무	유	유	
	YI	20	57	18	60	40	

(\*1)폴리이미드 수지란의 숫자는, 각 성분 중의 몰비를 나타낸다.

[0603]

[0604]

표 1~4에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 적층체는, 내열성이 우수하고, 황색도가 낮으며, 나아가 열처리 후의 황색도의 변화도 작은 것을 알 수 있다. 본 발명의 적층체는, 상기와 같은 우수한 성질을 갖는 점에서, TFT 기판 제조용의 적층체로서 유용하다.