(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0138701
(43) 공개일자 2021년11월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 3/013 (2018.01) *B32B 27/28* (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
C08L 79/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08K 3/013 (2018.01)
B32B 27/281 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7033315
(22) 출원일자(국제) 2020년03월19일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2021년10월15일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/012329
(87) 국제공개번호 WO 2020/189759
국제공개일자 2020년09월24일
(30) 우선권주장
JP-P-2019-052180 2019년03월20일 일본(JP)

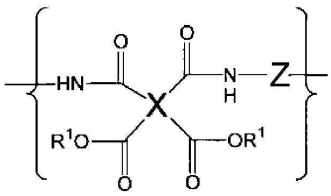
(71) 출원인
가부시키가이샤 가네카
일본국 오사카후 오사카시 기타쿠 나카노시마 2쵸메 3반 18고
(72) 발명자
나카야마, 히로후미
일본 5200104 시가켄 오츠시 히에이츠지 2-1-1 가부시키가이샤 가네카 내
우노, 마리
일본 5200104 시가켄 오츠시 히에이츠지 2-1-1 가부시키가이샤 가네카 내
(74) 대리인
장수길, 오현식, 박보현

전체 청구항 수 : 총 18 항

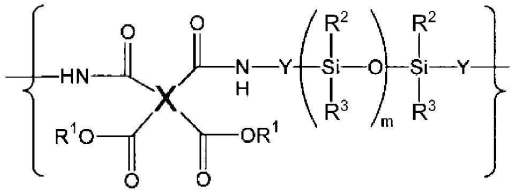
(54) 발명의 명칭 **폴리아미드산 조성물 및 그의 제조 방법, 폴리아미드산 용액, 폴리이미드, 폴리이미드막, 적층체 및 그의 제조 방법, 그리고 플렉시블 디바이스 및 그의 제조 방법**

(57) 요 약

폴리아미드산 조성물은, 하기 일반식 (1)로 표시되는 구조 단위 및 하기 일반식 (2)로 표시되는 구성 단위를 포함하는 폴리아미드산과, 평균 1차 입자경이 200㎚ 이하인 무기 미립자를 포함한다. 복수의 R^1은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기 또는 아릴기이다. 복수의 R^2 및 R^3은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 3의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 10의 아릴기이다. X는 4가의 유기기이고, Z는 실리콘 원자를 포함하지 않는 2가의 유기기이다. 복수의 Y는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기 또는 아릴렌기이다.



(1)



(2)

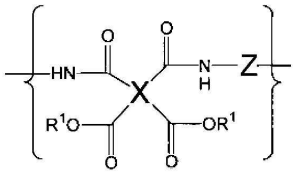
(52) CPC특허분류
C08G 73/1039 (2013.01)
C08G 73/1042 (2013.01)
C08G 73/106 (2013.01)
C08J 5/18 (2021.05)
C08L 79/08 (2013.01)
C08J 2379/08 (2013.01)
C08K 2201/005 (2013.01)

명 세 서

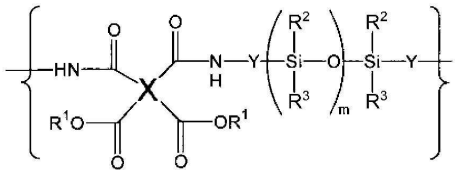
청구범위

청구항 1

하기 일반식 (1)로 표시되는 구조 단위 및 하기 일반식 (2)로 표시되는 구성 단위를 포함하는 폴리아미드산과; 평균 1차 입자경이 200㎚ 이하인 무기 미립자를 포함하는, 폴리아미드산 조성물:



(1)



(2)

복수의 R^1은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기 또는 아릴기이고,

복수의 R^2 및 R^3은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 3의 알킬기 또는 아릴기이고,

X는 4가의 유기기이고,

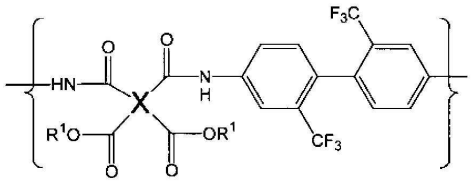
Z는 실리콘 원자를 포함하지 않는 2가의 유기기이고,

복수의 Y는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기 또는 아릴렌기이고,

m은 1 이상의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 일반식 (1)로 표시되는 구조 단위로서, 하기 일반식 (3)으로 표시되는 구조 단위를 포함하는, 폴리아미드산 조성물:

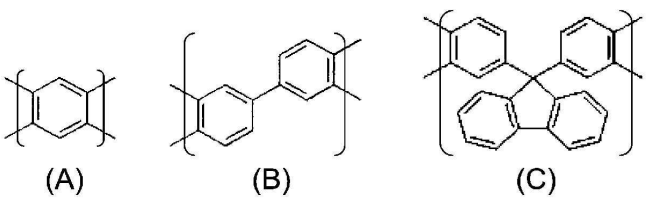


(3)

.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 일반식 (1) 및 상기 일반식 (2)에 있어서, X가 하기의 식 (A), (B) 및 (C)로 표시되는 4가의 유기기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는, 폴리아미드산 조성물.



(A) (B) (C)

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 무기 미립자가 실리카 입자인, 폴리아미드산 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리아미드산 100중량부에 대하여 상기 무기 미립자를 1 내지 30중량부 함유하는, 폴리아미드산 조성물.

청구항 6

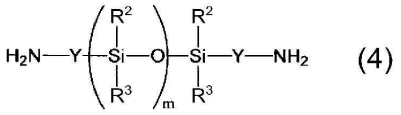
제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 폴리아미드산 조성물의 제조 방법으로서,

상기 무기 미립자가 분산되어 있는 유기 용매 중에서, 테트라카르복실산 이무수물과 디아민을 반응시키는, 폴리아미드산의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 유기 용매 중에서 테트라카르복실산 이무수물과 제1 디아민을 반응시켜서 폴리아미드산 세그먼트를 형성한 후, 제2 디아민을 첨가하고,

상기 제1 디아민은 실리콘 원자를 포함하지 않는 디아민을 함유하고, 상기 제2 디아민이 하기 일반식 (4)로 표시되는 실리콘디아민인, 폴리아미드산 조성물의 제조 방법:



(4)

단, 일반식 (4)에 있어서의 R^2, R^3, Y 및 m은 상기 일반식 (2)에 있어서의 R^2, R^3, Y 및 m과 동일하다.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 제1 디아민이 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘을 포함하는, 폴리아미드산 조성물의 제조 방법.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, 상기 테트라카르복실산 이무수물의 총 몰수가, 상기 제1 디아민의 총 몰수의 1.001배 이상 1.100배 미만인, 폴리아미드산 조성물의 제조 방법.

청구항 10

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 폴리아미드산 조성물과 유기 용매를 함유하는, 폴리아미드산 용액.

청구항 11

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 폴리아미드산 조성물에 있어서의 상기 폴리아미드산이 탈수 환화된, 무기 미립자 함유 폴리이미드.

청구항 12

제11항에 기재된 무기 미립자 함유 폴리이미드를 포함하는 폴리이미드막.

청구항 13

제12항에 있어서, 1% 중량 감소 온도가 450℃ 이상인, 폴리이미드막.

청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서, 유리 전이 온도가 300℃ 이상인, 폴리이미드막.

청구항 15

지지체 상에 제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 기재된 폴리이미드막이 마련된 적층체.

청구항 16

제10항에 기재된 폴리아미드산 용액을 지지체에 도포하여, 지지체 상에 막상의 폴리아미드산을 형성하고, 가열에 의해 폴리아미드산을 이미드화하여, 상기 지지체 상에 폴리이미드막을 형성하는, 적층체의 제조 방법.

청구항 17

제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 기재된 폴리이미드막과, 상기 폴리이미드막 상에 형성된 전자 소자를 갖는, 플렉시블 디바이스.

청구항 18

제16항에 기재된 방법에 의해 적층체를 형성하고, 상기 적층체의 상기 폴리이미드막 상에 전자 소자를 형성한 후, 상기 지지체로부터 상기 폴리이미드막을 박리하는, 플렉시블 디바이스의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 폴리아미드산 조성물, 폴리아미드산 용액, 폴리이미드 및 폴리이미드막, 그리고 폴리이미드막을 사용한 플렉시블 디바이스에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 액정, 유기 EL, 전자 페이퍼 등의 디스플레이나, 태양 전지, 터치 패널, 조명 장치 등의 디바이스에 있어서, 박형화, 경량화 및 플렉시블화가 요구되고 있고, 유리 기판 대신에 플라스틱 필름 기판의 이용이 검토되고 있다. 전자 디바이스의 제조 프로세스에서는, 기판 상에 박막 트랜지스터나 투명 전극 등의 전자 소자가 마련된다. 전자 소자의 형성은 고온 프로세스를 요구하고, 플라스틱 필름 기판에는 고온 프로세스에 적응 가능한 내열성이 요구되기 때문에, 플라스틱 필름 기판의 재료로서 폴리이미드의 사용이 검토되고 있다.

[0003] 전자 디바이스의 제조 프로세스는 배치 타입과 롤·투·롤 타입으로 나뉜다. 배치 프로세스에서는, 유리 지지체 상에 수지 용액을 도포, 건조시켜서 유리 지지체와 필름 기판의 적층체를 형성하고, 그 위에 소자를 형성한 후, 유리 지지체로부터 필름 기판을 박리하면 되고, 현행의 유리 기판용 프로세스 설비를 이용할 수 있다. 필름 기판이 폴리이미드인 경우에는, 지지체 상에 폴리이미드 전구체로서의 폴리아미드산 용액을 도포하고, 지지체와 함께 폴리아미드산을 가열해서 이미드화를 행함으로써, 지지체와 폴리이미드막의 적층체가 얻어진다.

[0004] 디스플레이 등의 광학 디바이스에서는 소자로부터 발해지는 광이 필름 기판을 통해서 출사되기 때문에, 기판 재료에 투명성이 요구된다. 강직한 구조의 모노머나 불소계 모노머를 사용한 폴리이미드는 투명성이 높고, 또한 저열팽창성을 나타내는 것이 알려져 있다(특허문헌 1, 2). 폴리이미드의 재료로서 실리콘을 사용함으로써, 유리 지지체와 폴리이미드막의 계면의 응력이 저하되는 것이 알려져 있다(특허문헌 3, 4).

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본특허공개 제2002-161136호 공보

(특허문헌 0002) 일본특허공개 제2012-41530호 공보

(특허문헌 0003) 일본특허공개 제2017-226847호 공보

(특허문헌 0004) 일본특허 제5948545호 명세서

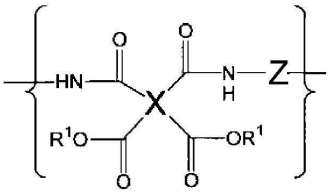
발명의 내용

해결하려는 과제

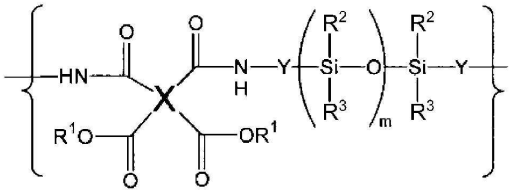
[0006] 지지체와 폴리이미드막의 계면에 있어서의 응력을 저하시키기 위해서 실리콘 골격(폴리오르가노실록산 구조)을 도입한 폴리이미드는 열분해 온도가 낮고, 전자 소자 형성 시에, 폴리이미드막으로부터의 아웃 가스 등에서 기인하는 생산성의 저하나 제조 장치의 오염 등의 우려가 있다. 본 발명은 기판과의 계면에서의 응력을 저감 가능하고, 또한 내열성이 우수하여 열분해 온도가 높은 폴리이미드막 및 그의 전구체로서의 폴리아미드산 조성물의 제공을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 실시 형태는, 하기 일반식 (1)로 표시되는 구조 단위 및 하기 일반식 (2)로 표시되는 구성 단위를 포함하는 폴리아미드산과, 무기 미립자를 포함하는 폴리아미드산 조성물이다.



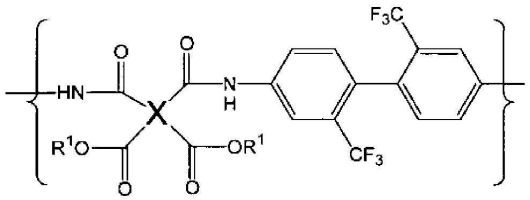
(1)



(2)

[0008]

[0009] 폴리아미드산은 상기 일반식 (1)로 표시되는 구조 단위로서, 하기 일반식 (3)으로 표시되는 구조 단위를 포함하고 있는 것이 바람직하다.



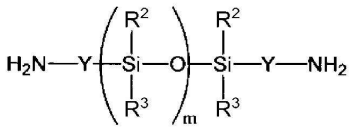
(3)

[0010]

[0011] 무기 미립자의 평균 1차 입자경은 200㎚ 이하이다. 무기 미립자는 실리카 미립자여도 된다. 무기 미립자는 표면 처리되어 있어도 된다.

[0012] 폴리아미드산은 예를 들어 유기 용매 중에서 테트라카르복실산 이무수물과 디아민을 반응시킴으로써 얻어진다. 무기 미립자가 분산되어 있는 유기 용매 중에서, 테트라카르복실산 이무수물과 디아민을 반응시켜도 된다. 무기 미립자의 분산액에서 중합 반응을 행함으로써, 폴리아미드산과 무기 미립자가 복합화(컴포지트화)된 폴리아미드산 조성물이 얻어진다.

[0013] 디아민으로서 하기 일반식 (4)로 표시되는 실리콘디아민을 사용함으로써, 일반식 (2)로 표시되는 구조 단위를 갖는 폴리아미드산이 얻어진다.



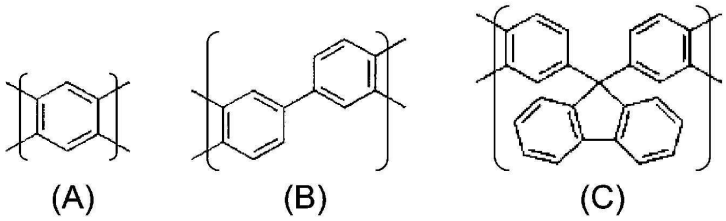
(4)

[0014]

[0015] 일반식 (2) 및 일반식 (4)에 있어서, 복수의 R^2 및 R^3은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 3의 알킬기 또는 아릴기

이다. 복수의 Y는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기 또는 아릴렌기이다. m은 1 이상의 정수이고, 30 이상 300 미만이 바람직하다.

[0016] 일반식 (1) 내지 (3)에 있어서, 복수의 R^1은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기 또는 아릴기이고, 수소 원자인 것이 바람직하다. 4가의 유기기 X는 테트라카르복실산 이무수물의 잔기이다. 폴리아미드산은 유기기 X로서, 예를 들어 하기의 (A), (B) 또는 (C)의 구조를 포함하고 있어도 된다.



[0017]

[0018] 유기 용매 중에서 테트라카르복실산 이무수물과 제1 디아민을 반응시켜서 폴리아미드산 세그먼트를 형성한 후, 제2 디아민을 첨가함으로써 블록 공중합체가 얻어진다. 제1 디아민이 실리콘 원자를 포함하지 않는 디아민이며, 제2 디아민이 실리콘디아민이면, 실리콘 원자를 포함하지 않는 제1 세그먼트의 양 말단에, 폴리오르가노실록산 구조를 갖는 제2 세그먼트가 결합한 ABA형 트리블록 공중합체가 얻어진다. 테트라카르복실산 이무수물과 제1 디아민의 반응에 의해 폴리아미드산 세그먼트(제1 세그먼트)를 형성할 때의 테트라카르복실산 이무수물의 투입량(몰수)은, 제1 디아민의 투입량(몰수)의 1.001배 이상 1.100배 미만이 바람직하다.

[0019] 폴리아미드산 용액은 상기 폴리아미드산 조성물과 유기 용매를 함유한다. 폴리아미드산의 탈수 환화에 의해 폴리이미드가 얻어진다. 일 실시 형태에서는, 폴리아미드산 용액을 지지체에 도포하여, 지지체 상에 막상의 폴리아미드산이 마련된 적층체를 형성하고, 적층체를 가열해서 폴리아미드산을 이미드화함으로써 폴리이미드막이 얻어진다.

[0020] 폴리이미드막의 1% 중량 감소 온도는 450℃ 이상이 바람직하다. 폴리이미드막의 유리 전이 온도는 300℃ 이상이 바람직하다. 지지체와 폴리이미드막의 적층체는 실온에 있어서의 내부 응력이 25㎫ 이하인 것이 바람직하다.

[0021] 폴리이미드막 상에 전자 소자를 형성함으로써 플렉시블 디바이스가 얻어진다. 지지체 상에 폴리이미드막이 마련된 적층체의 폴리이미드막 상에 전자 소자를 형성하고, 전자 소자를 형성 후에 지지체로부터 폴리이미드막을 박리해도 된다.

발명의 효과

[0022] 상기 폴리이미드막은 무기 지지체와의 적층체의 내부 응력이 작고, 또한 내열성이 우수하고, 전자 디바이스용의 기판 재료로서 적합하다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 실시예 2 및 비교예 2의 폴리이미드막의 가열 중량 변화를 나타내는 그래프이다.

도 2는 실시예 3 및 비교예 3의 폴리이미드막의 가열 중량 변화를 나타내는 그래프이다.

도 3은 비교예 1B 및 비교예 1C의 폴리이미드막의 가열 중량 변화를 나타내는 그래프이다.

도 4는 무기 미립자를 포함하지 않는 폴리이미드막(비교예 2)의 단면 TEM상이다.

도 5는 실리카 입자를 포함하는 폴리이미드막(실시예 2)의 단면 TEM상이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하, 본 발명의 실시 형태에 대해서 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

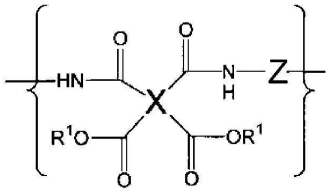
[0025] [폴리아미드산 조성물]

[0026] 본 발명의 일 실시 형태는, 폴리아미드산과 무기 미립자를 포함하는 폴리아미드산 조성물이다. 폴리아미드산

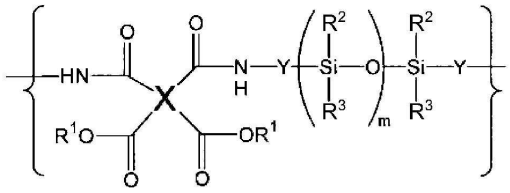
조성물에 있어서, 폴리아미드산과 무기 미립자는 복합화되어 있어도 된다. 폴리아미드산은 폴리이미드의 전구체이며, 폴리아미드산의 탈수 폐환 반응에 의해 폴리이미드가 얻어진다.

[0027] <폴리아미드산>

[0028] 본 실시 형태의 폴리아미드산 조성물에 포함되는 폴리아미드산은 하기 일반식 (1)로 표시되는 구조 단위(이하, 「구조 단위 1」이라고 기재하는 경우가 있다)와, 하기 일반식 (2)로 표시되는 구조 단위(이하, 「구조 단위 2」라고 기재하는 경우가 있다)를 포함한다.



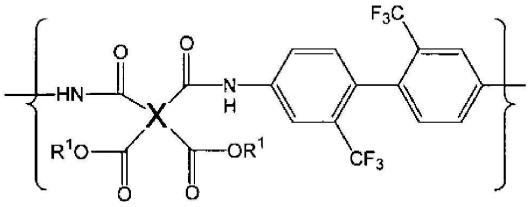
(1)



(2)

[0029]

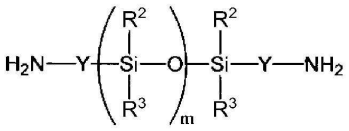
[0030] 구조 단위 1은, 실리콘 원자를 포함하지 않는 2가의 유기기 Z를 갖는 디아민과, 4가의 유기기 X를 갖는 테트라카르복실산 이무수물의 반응에 의해 형성된다. 일반식 (1)에 있어서 Z는 2가의 유기기이고, 디아민의 잔기이다. 예를 들어 디아민이 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(TFMB)인 경우, 구조 단위 1은 하기의 일반식 (3)으로 표시된다.



(3)

[0031]

[0032] 구조 단위 2는, 하기 일반식 (4)로 표시되는 실리콘디아민과 4가의 유기기 X를 갖는 테트라카르복실산 이무수물의 반응에 의해 형성된다.



(4)

[0033]

[0034] 일반식 (1) 및 일반식 (2)에 있어서, X는 4가의 유기기이고, 테트라카르복실산 이무수물의 잔기이다. 복수의 R^1은 각각 독립적으로 수소 원자, 알킬기 또는 아릴기이다. 테트라카르복실산 이무수물과 디아민의 반응에 의해 얻어지는 폴리아미드산에서, R^1은 수소 원자이다. 폴리아미드산의 카르복시기를 에스테르화하는 것에 의해 R^1이 알킬기 또는 아릴기인 폴리아미드산(폴리아미드산에스테르)이 얻어진다. 폴리아미드산에스테르는 가수 분해가 발생하기 어려워, 용액의 안정성이 우수하다.

[0035] 일반식 (2) 및 일반식 (4)에 있어서, 복수의 R^2 및 R^3은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 3의 알킬기 또는 아릴기이다. 복수의 Y는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기 또는 아릴렌기이다. m은 1 이상의 정수이다.

[0036] 구조 단위 2를 포함함으로써, 폴리아미드산의 이미드화에 의해 얻어지는 폴리이미드막의 내부 응력이 저감되는 경향이 있다. 폴리아미드산에 있어서의 일반식 (2)로 표시되는 구조 단위의 함유량은 0.3 내지 7mol%가 바람직

하고, 0.5 내지 5mol%가 보다 바람직하고, 0.7 내지 4mol%가 더욱 바람직하다.

[0037] 폴리아미드산의 중량 평균 분자량은 예를 들어 10,000 내지 1,000,000이고, 30,000 내지 500,000이 바람직하고, 40,000 내지 100,000이 보다 바람직하다. 중량 평균 분자량이 10,000 이상이면, 폴리이미드막의 기계 강도를 확보할 수 있다. 중량 평균 분자량이 1,000,000 이하이면 폴리아미드산이 용매에 대하여 충분한 용해성을 나타내고, 표면이 평활해서 막 두께가 균일한 도막 또는 필름이 얻어진다. 분자량은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의한 폴리에틸렌옥시드 환산의 값이다.

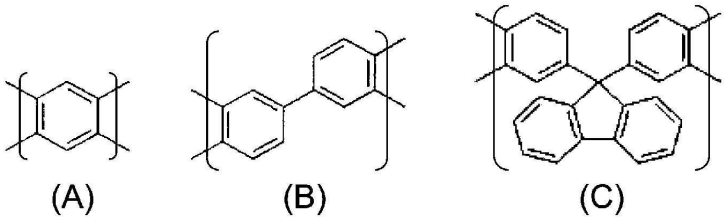
[0038] <테트라카르복실산 이무수물>

[0039] 일반식 (1) 내지 (3)에 있어서 유기기 X는 테트라카르복실산 이무수물의 잔기이고, 폴리아미드산의 중합에 사용되는 테트라카르복실산 이무수물에서 유래하는 4가의 유기기이다.

[0040] 테트라카르복실산 이무수물의 구체예로서는, 피로멜리트산 이무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산, 1,4-페닐렌비스(트리멜리테이트산 이무수물), 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 1,2,5,6-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 2,2',3,3'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 4,4'-옥시디프탈산 이무수물, 9,9-비스(3,4-디카르복시페닐)플루오렌산 이무수물, 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 무수물, 디시클로헥실-3,3',4,4'-테트라카르복실산 이무수물, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복실산 이무수물, 시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 2'-옥소디스피로[2.2.1]헵탄-2,1"-시클로헵탄-3,2"-비시클로[2.2.1]헵탄-5,5'-6,6'-테트라카르복실산 이무수물 등을 들 수 있다. 복수의 테트라카르복실산 이무수물을 사용한 경우, 복수종의 유기기 X를 갖는 폴리아미드산이 얻어진다.

[0041] 예시의 테트라카르복실산 이무수물 중에서도, 피로멜리트산 이무수물(PMDA) 및 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물(BPDA)이 폴리이미드막의 내열성 및 기계 강도 향상의 관점에서 바람직하다. 폴리이미드막의 투명성 향상(황색도 저감)의 관점에서, 테트라카르복실산 이무수물로서 9,9-비스(3,4-디카르복시페닐)플루오렌산 이무수물(BPAF), 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 무수물(6FDA), 4,4'-옥시프탈산 이무수물(OPDA) 등의 굴곡 구조를 갖는 테트라카르복실산 이무수물을 사용하는 것이 바람직하다. 이들 중에서도, 폴리이미드막의 복굴절을 저감시킬 수 있는 점에서 BPAF가 바람직하다.

[0042] 내열성이 우수하고, 또한 저복굴절의 폴리이미드막을 얻는 관점에서는, 테트라카르복실산 이무수물로서 PMDA 및/또는 BPDA, 그리고 BPAF를 사용하는 것이 바람직하다. PMDA의 잔기는 식 (A)로 표시되는 4가의 유기기이고, BPDA의 잔기는 식 (B)로 표시되는 4가의 유기기이고, BPAF의 잔기는 식 (C)로 표시되는 4가의 유기기이다.

[0043] 

[0044] 즉, 폴리아미드산은 테트라카르복실산 이무수물 유래 구조(일반식 (1) 내지 (3)에 있어서의 유기기 X)로서, 식 (A)로 표시되는 4가의 유기기 및 식 (B)로 표시되는 4가의 유기기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상, 그리고 식 (C)로 표시되는 4가의 유기기를 포함하는 것이 바람직하다. 테트라카르복실산 이무수물의 바람직한 조합은 PMDA와 BPAF의 조합, BPDA와 BPAF의 조합 및 PMDA와 BPDA와 BPAF의 조합이다.

[0045] 폴리이미드막의 투명성 및 내열성의 향상, 그리고 복굴절 및 내부 응력 저감의 관점에서, PMDA, BPDA 및 BPAF의 합계는, 폴리아미드산의 테트라카르복실산 이무수물 성분의 전량 100mol%에 대하여 60mol% 이상이 바람직하고, 70mol%가 보다 바람직하고, 80mol% 이상이 더욱 바람직하다. PMDA, BPDA 및 BPAF의 합계는 90mol% 이상이어도 되고, 100mol%여도 된다.

[0046] 저복굴절의 폴리이미드막을 얻는 관점에서, 폴리아미드산의 테트라카르복실산 이무수물 성분의 전량 100mol%에 대한 BPAF의 양은 30mol% 이상이 바람직하고, 35mol% 이상이 보다 바람직하고, 40mol% 이상이 더욱 바람직하다. 내열성이 우수한 폴리이미드막을 얻는 관점에서, 폴리아미드산의 테트라카르복실산 이무수물 성분의 전량 100mol%에 대한 PMDA 및 BPDA의 합계는 10mol% 이상이 바람직하고, 20mol% 이상이 보다 바람직하고, 30mol% 이상이 더욱 바람직하다.

[0047] 테트라카르복실산 이무수물이 PMDA와 BPAF의 조합인 경우, 고투명이며 저복굴절의 폴리이미드막을 얻는 관점에서, PMDA와 BPAF의 합계에 대한 BPAF의 양은 30 내지 90mol%가 바람직하고, 35 내지 70mol%가 보다 바람직하고, 40 내지 60mol%가 더욱 바람직하다. 내알칼리성이 우수한 폴리이미드막을 얻는 관점에서는, 테트라카르복실산 이무수물은 BPDA와 BPAF의 조합이 바람직하고, BPDA와 BPAF의 합계에 대한 BPAF의 양은 30 내지 90mol%가 바람직하고, 35 내지 70mol%가 보다 바람직하고, 40 내지 60mol%가 더욱 바람직하다.

[0048] <디아민>

[0049] 디아민으로서는, 실리콘 원자를 포함하지 않는 디아민 및 실리콘디아민이 사용된다. 실리콘 원자를 포함하지 않는 디아민을 사용함으로써, 2가의 잔기 Z를 갖는 구조 단위 1이 형성된다.

[0050] 디아민으로서 일반식 (4)로 표시되는 실리콘디아민을 사용함으로써, 폴리오르가노실록산 구조를 갖는 구조 단위 2가 형성된다. 일반식 (4)로 표시되는 실리콘디아민은 실리콘 화합물 유래의 디아민(양 말단 아미노 변성 실리콘)이다. 일반식 (2) 및 일반식 (4)에 있어서의 Y의 구체예로서는, 에틸렌기, 프로필렌기 및 페닐렌기를 들 수 있고, 그 중에서 프로필렌기가 바람직하다. R^2 및 R^3으로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기 및 페닐기 등을 들 수 있다. 폴리이미드의 내열성 저하를 억제하는 관점에서, R^2 및 R^3의 적어도 한쪽은 알킬기인 것이 바람직하고, 그 중에서도 메틸기가 바람직하다.

[0051] 실록산 구조의 반복 단위수 m은 30 이상이 바람직하고, 40 이상이 보다 바람직하고, 51 이상이 더욱 바람직하다. 구조 단위 2가 반복 단위수 m이 30 이상인 폴리오르가노실록산 구조를 포함함으로써, 마이크로도메인이 형성되기 쉽고, 응력 완화 효과에 의해 폴리이미드막의 내부 응력이 저감되는 경향이 있다. 한편, 반복 단위수 m이 과도하게 큰 경우에는, 구조 단위 1과 구조 단위 2의 상용성이 과도하게 저하되고, 폴리이미드막의 헤이즈가 커지는 경우가 있다. 그 때문에, 반복 단위수 m은 300 미만이 바람직하고, 250 미만이 보다 바람직하고, 200 미만이 더욱 바람직하다. m은 160 미만, 100 미만 또는 80 미만이어도 된다.

[0052] 실리콘디아민의 구체예로서는, 양 말단 아미노 변성 메틸페닐실리콘(예를 들어, 신에쓰 가가꾸제 「X22-1660B-3」(수 평균 분자량 4,400), 「X22-9409」(수 평균 분자량 1,300)), 양 말단 아미노 변성 디메틸실리콘(예를 들어, 신에쓰 가가꾸제 「X22-161A」(수 평균 분자량 1,600), 「X22-161B」(수 평균 분자량 3,000), 「KF-8010」(수 평균 분자량 860), 「KF-8012」(수 평균 분자량 4,400) 및 「KF-8008」(수 평균 분자량 11,400); 다우제 「BY16-835U」(수 평균 분자량 900); 그리고 칫소제 「실라플레인 FM-3321」(수 평균 분자량 5,000)) 등을 들 수 있다. 폴리이미드막과 무기 지지체의 적층체에 있어서의 내부 응력 저감의 관점에서, 양 말단 아미노 변성 디메틸실리콘이 바람직하다.

[0053] 폴리아미드산의 디아민 성분의 전량 100mol%에 대한 일반식 (4)로 표시되는 실리콘디아민의 양은 0.3 내지 7mol%가 바람직하고, 0.5 내지 5mol%가 보다 바람직하고, 0.7 내지 4mol%가 더욱 바람직하다. 실리콘디아민의 공중합 비율은, 폴리아미드산의 질량(테트라카르복실산 이무수물 및 디아민의 합계 투입량)에 대하여 2 내지 30질량%의 범위가 바람직하고, 5 내지 25질량%가 보다 바람직하고, 10 내지 20질량%가 더욱 바람직하다. 실리콘디아민의 양이 상기 범위이면, 폴리아미드산의 이미드화에 의해 얻어지는 폴리이미드막과 유리 등의 무기 기판의 적층체의 내부 응력이 작아지는 경향이 있다.

[0054] 구조 단위 1을 포함함으로써, 폴리아미드산의 이미드화에 의해 얻어지는 폴리이미드막의 투명성, 내열성, 기계강도 등의 특성을 제어할 수 있다. 착색이 적고 투명성이 높은 폴리이미드를 얻는 관점에서, 구조 단위 1에 있어서의 2가의 유기기 Z는 불소 함유 방향족기가 바람직하다. 불소 함유 방향족기를 갖는 디아민으로서는, 플루오로알킬 치환 벤지딘을 들 수 있다.

[0055] 플루오로알킬 치환 벤지딘은 벤지딘(4,4'디아미노비페닐)의 한쪽 또는 양쪽의 벤젠환 상에 플루오로알킬기를 갖는다. 플루오로알킬기로서는 트리플루오로메틸기가 바람직하다. 플루오로알킬 치환 벤지딘 중에서도, 2개의 벤젠환의 각각에 하나 이상의 트리플루오로메틸기를 갖는 트리플루오로메틸 치환 벤지딘이 바람직하고, 그 중에서도 투명성이 높은 폴리이미드가 얻어지는 점에서, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(TFMB)이 특히 바람직하다. 전술한 바와 같이, 디아민으로서 TFMB를 사용한 폴리아미드산은 구조 단위 1로서 일반식 (3)으로 표시되는 구조를 갖는다.

[0056] 폴리아미드산의 디아민 성분의 전량 100mol%에 대한 TFMB의 양은 60 내지 99.7mol%가 바람직하고, 70 내지 99.5mol%가 보다 바람직하고, 80 내지 99.3mol%가 더욱 바람직하다. 또한, 폴리아미드산에 있어서의 일반식 (3)으로 표시되는 구조 단위의 함유량은 60 내지 99.7mol%가 바람직하고, 70 내지 99.5mol%가 보다 바람직하고,

80 내지 99.3mol%가 더욱 바람직하다.

[0057] 폴리아미드산은 구조 단위 1로서, 일반식 (3) 이외의 구조를 포함하고 있어도 된다. 즉, 폴리아미드산의 디아민 성분으로서, TFMB 이외의 실리콘 원자를 포함하지 않는 디아민을 사용해도 된다. 실리콘 원자를 포함하지 않는 디아민으로서는, 1,4-디아미노시클로헥산, 1,4-페닐렌디아민, 1,3-페닐렌디아민, 4,4'-옥시디아닐린, 3,4'-옥시디아닐린, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노벤즈아닐리드, 4'-아미노페닐-4-아미노벤젠, N,N'-비스(4-아미노페닐)테레프탈아미드, 4,4'-디아미노디페닐술폰, m-톨리딘, o-톨리딘, 4,4'-비스(아미노페녹시)비페닐, 2-(4-아미노페닐)-6-아미노벤조옥사졸, 3,5-디아미노벤조산, 4,4'-디아미노-3,3'디히드록시비페닐, 4,4'-메틸렌비스(시클로헥산아민) 등을 들 수 있다.

[0058] <폴리아미드산의 시퀀스>

[0059] 폴리아미드산에 있어서의 구조 단위 1과 구조 단위 2의 배열은 랜덤이어도 되고 블록이어도 된다. 폴리아미드산은 구조 단위 1을 포함하고 구조 단위 2를 포함하지 않는 제1 세그먼트와, 구조 단위 2를 포함하는 제2 세그먼트를 갖는 블록 공중합체여도 된다. 블록 공중합체에 있어서의 블록의 배열로서는, 제1 세그먼트의 한쪽 말단에 제2 세그먼트가 결합하고 있는 AB형, 제1 세그먼트의 양 말단에 제2 세그먼트가 결합하고 있는 ABA형, 제1 세그먼트와 제2 세그먼트가 교호로 배열되어 있는 $(AB)_n$형 등을 들 수 있다. 폴리아미드산의 중합이 용이하며 블록 구조를 형성하기 쉬운 점에서, 블록 공중합체는 ABA형 트리블록 구조가 바람직하다.

[0060] 제1 세그먼트는 구조 단위 1의 반복을 포함하는 세그먼트이다. 폴리아미드산의 디아민 성분으로서 TFMB와 실리콘디아민만을 사용하는 경우, 제1 세그먼트는 일반식 (3)의 반복 단위를 포함하는 세그먼트이다. 디아민 성분으로서 TFMB 및 실리콘디아민 이외의 디아민을 사용하는 경우, 제1 세그먼트에 있어서의 일반식 (3)의 구조의 비율은 60mol% 이상이 바람직하고, 70mol% 이상이 보다 바람직하고, 80mol% 이상이 더욱 바람직하다.

[0061] 제2 세그먼트는 구조 단위 2만을 포함하는 것이어도 되고, 구조 단위 1과 구조 단위 2를 포함하고 있어도 된다. 실리콘디아민이 고분자량(예를 들어, 일반식 (4)에 있어서의 m이 30 이상)인 경우에는, 폴리머 시퀀스에 있어서 구조 단위 2가 연속하고 있지 않은 경우라도 블록 구조와 마찬가지의 마이크로도메인을 구성할 수 있다.

[0062] 구조 단위 2로서, 폴리실록산 구조를 포함하는 폴리아미드산을 유리 등의 무기 지지체 상에서 이미드화해서 폴리이미드막을 형성하면, 무기 지지체와 폴리이미드막의 적층체에 있어서의 내부 응력이 작아지는 경향이 있다. 그 상세한 메커니즘은 명확하지 않지만, 실리콘(폴리오르가노실록산)에서 유래하는 도메인이 폴리이미드막 중에 존재하면, 폴리이미드막에 응력이 발생했을 때, 실리콘 유래의 도메인이 마이크로한 소성 변형을 하는 것에 의해 응력을 완화하기 때문에, 폴리이미드막 전체의 내부 응력이 저감된다고 생각된다.

[0063] 특히, 폴리아미드산 및 폴리이미드가 블록 공중합체이며, 도메인(제2 세그먼트)과 연속상(제1 세그먼트)을 포함하고, 도메인과 연속상이 탄성률 차를 갖는 경우에는, 제2 세그먼트에 의해 형성되는 도메인에 응력이 집중되고, 효과적으로 응력이 완화된다고 생각된다. 도메인을 구성하는 성분과 연속상을 구성하는 성분의 상용성이 높은 경우에는, 명확한 계면이 형성되지 않고, 부분적인 상용에 의해 도메인에 대한 응력 집중이 발생하기 어려워져서, 응력 완화 효과가 저감되는 경향이 있다. 또한, 실리콘은 유리 전이 온도가 낮기 때문에, 제2 세그먼트의 도메인이 연속상과 부분적으로 상용하면, 유리 전이 온도(Tg)가 저온측으로 시프트되는 경향이 있다. 그 때문에, 실리콘 유래의 도메인(제2 세그먼트)은 폴리아미드산 및 폴리이미드의 연속상과의 상용성이 낮은 쪽이 바람직하다. 상기한 바와 같이, 폴리아미드산이 구조 단위 2를 포함하지 않는 제1 세그먼트를 갖는 블록 공중합체이면, 제1 세그먼트와 제2 세그먼트의 상용성이 낮고, 마이크로도메인에 의한 상분리 구조가 형성되기 쉽기 때문에, 응력 완화가 촉진된다고 생각된다.

[0064] [무기 미립자]

[0065] 상기한 바와 같이 폴리아미드산에 실리콘디아민 유래의 구조 단위 2를 도입함으로써, 폴리이미드막과 기판의 적층체에 있어서의 내부 응력이 작아지는 경향이 있다. 한편, 폴리실록산 구조의 도입에 의해 폴리이미드의 내열성이 저하되고, 열분해 온도가 낮아지는 경향이 있다. 본 실시 형태에서는, 실리콘 원자를 포함하지 않는 디아민 유래의 구조 단위 1 및 실리콘디아민 유래의 구조 단위 2를 갖는 폴리아미드산과 평균 1차 입자경이 200㎚ 이하인 무기 미립자를 갖는 폴리아미드산 조성물을 조제하고, 당해 조성물에 있어서의 폴리아미드산을 이미드화함으로써, 폴리오르가노실록산 구조를 갖는 폴리이미드의 내열성을 향상시킬 수 있다.

[0066] 무기 미립자의 재료로서는, 실리카, 지르코니아, 티타니아, 알루미나, 산화마그네슘, 티타늄산바륨, 질화규소 등의 절연성 재료가 바람직하다. 무기 미립자는 몬모릴로나이트, 벤토나이트, 층상 규산염 등이어도 된다. 그

중에서도, 투명성이 높고, 폴리오르가노실록산 구조를 갖는 폴리아미드산과의 상호 작용에 의한 내열성 향상 효과가 우수하다는 점에서, 무기 미립자의 재료로서는 실리카가 바람직하다.

[0067] 폴리이미드의 투명성을 유지하는 관점에서, 무기 미립자의 평균 입자경은 200㎚ 이하가 바람직하고, 100㎚ 이하가 보다 바람직하고, 50㎚ 이하가 더욱 바람직하고, 30㎚ 이하여도 된다. 한편, 분산성을 확보하는 관점에서, 무기 미립자의 평균 1차 입자경은 5㎚ 이상이 바람직하고, 10㎚ 이상이 보다 바람직하다.

[0068] 분산성 향상이나, 폴리아미드산 및 폴리이미드와의 상호 작용 증대 등을 목적으로 하여, 무기 미립자에 표면 처리를 행해도 된다. 표면 처리로서는, 각종 공지된 처리를 적용할 수 있다. 예를 들어, 나노실리카 입자는 실란 커플링제 등에 의해 표면 처리를 실시할 수 있다. 나노실리카의 표면 처리에 사용하는 실란 커플링제로서는, 관능기로서 아미노기 또는 글리시딜기 등을 갖는 알콕시실란 화합물이 적합하게 사용되고, 그 중에서도 폴리아미드산 및 폴리이미드와의 상호 작용을 높이는 관점에서, 아미노기 함유 알콕시실란이 바람직하다. 아미노기 함유 알콕시실란으로서는, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필메틸디메톡시실란, 3-아미노프로필메틸디에톡시실란, 3-(2-아미노에틸)아미노프로필트리메톡시실란, 3-페닐아미노프로필트리메톡시실란, 2-아미노페닐트리메톡시실란 및 3-아미노페닐트리메톡시실란 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 원료의 안정성의 관점에서 3-아미노프로필트리에톡시실란이 바람직하다. 예를 들어, 비정질 나노실리카의 분산액(오르가노실리카졸)에 실란 커플링제를 첨가하고, 20 내지 80℃에서 1 내지 10시간 정도 교반함으로써 표면 처리를 행할 수 있다. 반응 촉진 등을 목적으로 해서 촉매를 사용해도 된다.

[0069] 폴리아미드산 조성물에 있어서의 무기 미립자의 함유량은, 폴리아미드산 100중량부에 대하여 1 내지 30중량부가 바람직하고, 3 내지 20중량부가 보다 바람직하다. 무기 미립자의 함유량이 1중량부 이상이면, 내열성 향상에 기여할 수 있다. 무기 미립자의 함유량이 30중량부 이하이면, 폴리이미드막의 기계 특성 및 투명성에 대한 악영향을 억제할 수 있다.

[0070] 폴리아미드산과 무기 미립자를 포함하는 폴리아미드산 조성물은, 예를 들어 폴리아미드산 용액에 무기 미립자를 첨가함으로써 조제할 수 있다. 유기 용매 중에 무기 미립자가 분산되어 있는 분산액에 디아민 및 테트라카르복실산 이무수물을 첨가하고, 분산액 중에서 폴리아미드산의 중합을 행해도 된다. 무기 미립자의 분산액 중에서 중합을 행함으로써, 폴리아미드산과 무기 미립자가 복합화된 폴리아미드산 조성물을 조제할 수 있다. 폴리아미드산과 무기 미립자가 복합화된 조성물을 사용함으로써, 폴리이미드의 탈수에 의해 얻어지는 폴리이미드의 내열성이 향상되는 경향이 있다.

[0071] [폴리아미드산의 중합]

[0072] 유기 용매 중에서 디아민과 테트라카르복실산 이무수물을 반응시킴으로써 폴리아미드산이 얻어진다. 예를 들어, 디아민을 유기 용매 중에 용해 또는 슬러리상으로 분산시켜서 디아민 용액으로 하고, 테트라카르복실산 이무수물을 유기 용매에 용해 혹은 슬러리상으로 분산시킨 용액 또는 고체의 상태에서, 상기 디아민 용액 중에 첨가하면 된다. 테트라카르복실산 이무수물 용액 중에 디아민을 첨가해도 된다.

[0073] 폴리아미드산의 중합에 사용하는 유기 용매는 특별히 한정되지 않는다. 유기 용매는 사용하는 테트라카르복실산 이무수물 및 디아민을 용해 가능하고, 또한 중합에 의해 생성되는 폴리아미드산을 용해 가능한 것이 바람직하다. 폴리아미드산의 중합에 사용하는 유기 용매의 구체예로서는, 테트라메틸요소, N,N-디메틸에틸 우레아 등의 우레아계 용매; 디메틸술폭시드, 디페닐술폰, 테트라메틸술폰 등의 술폭시드 혹은 술폰계 용매; N,N-디메틸아세트아미드(DMAC), N,N-디메틸포름아미드(DMF), N,N'-디에틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), γ-부티로락톤 등의 에스테르계 용매; 헥사메틸인산트리아미드 등의 아미드계 용매; 클로로포름, 염화메틸렌 등의 할로겐화알킬계 용매; 벤젠, 톨루엔 등의 방향족 탄화수소계 용매; 페놀, 크레졸 등의 페놀계 용매: 시클로펜타논 등의 케톤계 용매; 테트라히드로푸란, 1,3-디옥솔란, 1,4-디옥산, 디메틸에테르, 디에틸에테르, p-크레졸메틸에테르 등의 에테르계 용매를 들 수 있다. 통상 이들 용매를 단독으로 사용하지만, 필요에 따라 2종 이상을 적절히 조합해도 된다. 폴리아미드산의 용해성 및 반응성을 높이기 위해서, 폴리아미드산의 중합에 사용하는 유기 용매는 아미드계 용매, 케톤계 용매, 에스테르계 용매 및 에테르계 용매로부터 선택되는 것이 바람직하고, 특히 DMF, DMAC, NMP 등의 아미드계 용매가 바람직하다. 용액의 안정성을 높이기 위해서, 디에틸렌글리콜이나 테트라히드로푸란 등의 에테르계 용매를 첨가해도 된다.

[0074] 상기한 바와 같이 유기 용매 중에 무기 미립자를 분산시킨 분산액 중에서, 테트라카르복실산 이무수물과 디아민을 반응시켜서 폴리아미드산을 합성해도 된다. 이 경우, 테트라카르복실산 이무수물 및 디아민을 용해 가능한 것에 더하여, 무기 미립자의 분산성이 우수한 유기 용매를 선택하는 것이 바람직하다.

[0075] 디아민과 테트라카르복실산 이무수물의 중합에 의해 폴리아미드산을 조제하는 경우, 디아민 및 테트라카르복실산 이무수물 중 어느 한쪽 또는 양쪽에 복수종을 사용하고, 그의 투입량을 조정함으로써, 복수종의 구조 단위를 갖는 폴리아미드산 공중합체가 얻어진다. 예를 들어, 디아민으로서 TFMB 등의 실리콘 원자를 포함하지 않는 디아민과 실리콘디아민을 사용함으로써, 구조 단위 1 및 구조 단위 2를 갖는 폴리아미드산이 얻어진다. 디아민의 비율을 변경함으로써, 폴리아미드산에 있어서의 구조 단위 1과 구조 단위 2의 비율을 임의로 조정할 수 있다. 마찬가지로 복수의 테트라카르복실산 이무수물을 사용함으로써, 복수종의 유기기 X를 갖는 폴리아미드산이 얻어진다. 예를 들어 테트라카르복실산 이무수물로서 PMDA 및 BPAF를 사용함으로써, 4가의 유기기 X로서 구조 (A) 및 구조 (C)를 갖는 폴리아미드산이 얻어지고, BPDA 및 BPAF를 사용함으로써, 4가의 유기기 X로서 구조 (B) 및 구조 (C)를 갖는 폴리아미드산이 얻어진다. 2종 이상의 폴리아미드산을 블렌드하여, 복수의 테트라카르복실산 이무수물 및 디아민을 함유하는 폴리아미드산을 얻을 수도 있다.

[0076] 디아민 및 테트라카르복실산 이무수물의 용해 및 반응은 아르곤, 질소 등의 불활성 가스 분위기 중에서 실시하는 것이 바람직하다. 디아민과 테트라카르복실산 이무수물의 반응의 온도 조건은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 25℃ 내지 150℃이고, 실리콘디아민의 반응을 충분히 진행시키고, 또한 폴리아미드산의 분해를 억제하는 관점에서 40 내지 150℃가 바람직하고, 60 내지 120℃가 보다 바람직하다. 반응 시간은 예를 들어 10분 내지 30시간의 범위에서 임의로 설정하면 된다. 반응의 진행에 따라 폴리아미드산의 분자량이 커지고, 반응액의 점도가 상승한다.

[0077] TFMB 등의 불소 함유 디아민은, 불소를 포함하지 않는 방향족 디아민에 비하여 반응 속도가 작다. 반응 용액에 있어서의 테트라카르복실산 이무수물 및 디아민의 농도를 높이는 것에 의해 반응 속도를 상승시킬 수 있다. 반응 용액에 있어서의 원료(디아민 및 테트라카르복실산 이무수물)의 투입 농도는 15 내지 30중량%가 바람직하다.

[0078] 말단에 산 무수물기를 갖는 제1 세그먼트의 폴리아미드산을 조제하고, 실리콘디아민을 첨가함으로써, 제1 세그먼트의 양 말단에 제2 세그먼트가 결합한 ABA형 트리블록 공중합체가 얻어진다. 먼저, 유기 용매 중에서 테트라카르복실산 이무수물과 제1 디아민을 반응시킴으로써 제1 세그먼트를 형성한다. 제1 디아민은 폴리아미드산을 구성하는 디아민 중, 실리콘디아민 이외의 성분이며, 실리콘 원자를 포함하지 않는 디아민이다. 제1 디아민은 예를 들어 TFMB이다. 제1 디아민은 TFMB 이외의 디아민을 포함하고 있어도 된다.

[0079] 제1 세그먼트 형성 시의 테트라카르복실산 이무수물류의 투입량(총 몰수)은 제1 디아민의 투입량(총 몰수)보다 많은 것이 바람직하다. 테트라카르복실산 이무수물의 투입량이 많은 것에 의해, 말단에 산 무수물기를 갖는 폴리아미드산(제1 세그먼트)이 형성된다. 한편, 테트라카르복실산 이무수물의 투입량이 과도하게 크면, 제1 세그먼트의 분자량이 충분히 상승하지 않는 경우가 있다. 제1 세그먼트의 형성에 있어서, 테트라카르복실산 이무수물의 총 몰수는 제1 디아민의 총 몰수의 1.001배 이상 1.100배 미만이 바람직하고, 1.01 내지 1.09배가 보다 바람직하고, 1.03 내지 1.08배가 더욱 바람직하다.

[0080] 테트라카르복실산 이무수물과 제1 디아민의 반응에 의해 제1 세그먼트를 형성한 후에 제2 디아민을 첨가하면, 제1 세그먼트의 말단의 산 무수물기와 제2 디아민이 반응하여, 양 말단에 제2 디아민의 잔기를 갖는 폴리아미드산이 얻어진다. 제1 세그먼트의 형성 시에 테트라카르복실산 이무수물의 일부가 미반응으로 잔존해 있는 경우에는, 미반응의 테트라카르복실산 이무수물과 제2 디아민의 반응에 의해, 제1 세그먼트의 양 말단에서 제2 세그먼트가 신장된다. 제1 세그먼트의 형성 후에, 제2 디아민에 더하여 테트라카르복실산 이무수물을 추가로 첨가해도 된다.

[0081] 제2 디아민이 실리콘디아민을 포함하고 있으면, 구조 단위 2를 포함하지 않는 제1 세그먼트의 양 말단에, 구조 단위 2를 포함하는 제2 세그먼트가 결합한 블록 공중합체가 얻어진다. 제2 디아민은 실리콘디아민만이어도 되고, 실리콘디아민 이외의 디아민을 포함하고 있어도 된다. 제2 세그먼트는 실리콘디아민 유래의 폴리실록산 구조에 더하여, 제1 세그먼트의 형성 시에 미반응으로 잔존해 있던 제1 디아민 유래의 구조를 포함하고 있어도 된다.

[0082] [폴리아미드산 용액]

[0083] 무기 미립자 함유 폴리이미드의 조제에 사용하는 폴리아미드산 용액은, 상기 폴리아미드산 조성물(폴리아미드산 및 무기 미립자)과 용매를 포함한다. 무기 미립자의 분산액 중에서 디아민과 테트라카르복실산 이무수물을 반응시킨 용액은 그대로 무기 미립자 함유 폴리아미드산 용액으로서 사용할 수 있다. 폴리아미드산 용액에 무기 미립자를 첨가해도 된다. 중합 용액으로부터 용매의 일부를 제거하거나 용매를 첨가함으로써, 폴리아미드산의 농도 및 용액의 점도를 조정해도 된다. 첨가하는 용매는 폴리아미드산의 중합에 사용한 용매와 상이해도 된다.

또한, 중합 용액으로부터 용매를 제거해서 얻어진 고체의 폴리아미드산 수지를 용매에 용해해서 폴리아미드산 용액을 조제해도 된다. 폴리아미드산 용액의 유기 용매로서는, 아미드계 용매, 케톤계 용매, 에스테르계 용매 및 에테르계 용매가 바람직하고, 그 중에서도 DMF, DMAC, NMP 등의 아미드계 용매가 바람직하다.

[0084] 가공 특성이나 각종 기능의 부여 등을 목적으로 하여, 폴리아미드산 용액에 유기 또는 무기의 저분자 또는 고분자 화합물을 배합해도 된다. 첨가제로서는, 염료, 안료, 계면 활성제, 레벨링제, 가소제, 실리콘, 실란 커플링제, 증감제, 필러 등을 들 수 있다. 폴리아미드산 용액은 폴리아미드산 이외에, 광경화성 성분, 열경화성 성분, 비중합성 수지 등의 수지 성분을 포함하고 있어도 된다.

[0085] 이미드화 반응의 촉진 등을 목적으로 하여, 폴리아미드산 용액에는 이미드화제 및/또는 탈수제를 첨가해도 된다. 이미드화제는 특별히 한정되지 않지만, 제3급 아민을 사용하는 것이 바람직하고, 그 중에서도 복소환식의 제3급 아민이 바람직하다. 복소환식의 제3급 아민으로서는, 피리딘, 피콜린, 퀴놀린, 이소퀴놀린 등을 들 수 있다. 탈수 촉매로서는, 무수 아세트산, 프로피온산 무수물, n-부티르산 무수물, 벤조산 무수물, 트리플루오로아세트산 무수물 등을 들 수 있다.

[0086] 폴리아미드산 용액에 이미다졸류를 첨가해도 된다. 이미다졸류란, 1H-이미다졸, 2-메틸이미다졸, 2-운데실이미다졸, 2-헵타데실이미다졸, 1,2-디메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-페닐-4-메틸이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 1-벤질2-페닐이미다졸 등의 1,3-디아졸환 구조를 함유하는 화합물이다. 그 중에서도, 1,2-디메틸이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 1-벤질2-페닐이미다졸이 바람직하고, 1,2-디메틸이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸이 특히 바람직하다.

[0087] 이미다졸류의 첨가량은, 폴리아미드산의 아미드기 1몰에 대하여 0.005 내지 0.1몰 정도가 바람직하고, 0.01 내지 0.08몰이 보다 바람직하고, 0.015 내지 0.050몰이 더욱 바람직하다. 「폴리아미드산의 아미드기」란, 디아민과 테트라카르복실산 이무수물의 중부가 반응에 의해 생성된 아미드기를 의미한다. 이미다졸류의 첨가량이 상기 범위이면, 폴리아미드산 용액의 보존 안정성 향상에 더하여, 폴리이미드막의 내열성 향상이나, 무기 지지체와 폴리이미드막의 적층체의 내부 응력 저감을 기대할 수 있다.

[0088] 이미다졸류를 첨가하는 경우에는, 폴리아미드산을 중합 후에 첨가를 행하는 것이 바람직하다. 이미다졸류는 그대로 폴리아미드산 용액에 첨가해도 되고, 이미다졸 용액으로 해서 폴리아미드산 용액에 첨가해도 된다.

[0089] [폴리이미드 및 폴리이미드막]

[0090] 폴리아미드산의 탈수 폐환에 의해 폴리이미드가 얻어진다. 탈수 폐환은 공비 용매를 사용한 공비법, 열적 방법 또는 화학적 방법에 의해 행할 수 있다. 폴리아미드산으로부터 폴리이미드로의 이미드화는 1 내지 100%의 임의의 비율을 취할 수 있고, 일부가 이미드화된 폴리아미드산을 합성해도 된다.

[0091] 폴리이미드막을 얻기 위해서는, 유리판, 금속판, PET(폴리에틸렌테레프탈레이트) 필름 등의 지지체에 폴리아미드산 용액을 막상으로 도포하고, 가열에 의해 폴리아미드산을 탈수 폐환하는 방법이 바람직하다. 가열 시간의 단축이나 특성 발현을 위해서, 전술한 바와 같이 이미드화제 및/또는 탈수 촉매를 폴리아미드산 용액에 첨가해도 된다. 배치 타입의 디바이스 제조 프로세스에 적응시키기 위해서는, 지지체로서 유리 기판을 사용하는 것이 바람직하고, 무알칼리 유리가 적합하게 사용된다.

[0092] 지지체 상에 대한 폴리이미드막의 형성에 있어서는, 먼저 지지체에 무기 미립자 함유 폴리아미드산 용액을 도포해서 도막을 형성하고, 지지체와 폴리아미드산의 도막의 적층체를 40 내지 200℃의 온도에서 3 내지 120분 가열해서 용매를 제거한다. 예를 들어 50℃에서 30분, 계속해서 100℃에서 30분과 같이, 2단계 이상의 온도에서 건조를 행해도 된다.

[0093] 지지체와 폴리아미드산의 적층체를 온도 200 내지 400℃에서 3분 내지 300분 가열함으로써, 폴리아미드산이 탈수 폐환되어 지지체 상에 미립자를 포함하는 폴리이미드막이 마련된 적층체가 얻어진다. 이때 저온으로부터 서서히 고온으로 하고, 최고 온도까지 승온하는 것이 바람직하다. 승온 속도는 2 내지 10℃/분이 바람직하고, 4 내지 10℃/분이 보다 바람직하다. 최고 온도는 250 내지 400℃가 바람직하다. 최고 온도가 250℃ 이상이면 충분히 이미드화가 진행되고, 최고 온도가 400℃ 이하이면 폴리이미드의 열 열화나 착색을 억제할 수 있다. 이미드화를 위한 가열에 있어서는, 최고 온도에 도달할 때까지 임의의 온도에서 임의의 시간 유지해도 된다.

[0094] 가열 분위기는 공기 하, 감압 하 또는 질소 등의 불활성 가스 중 어느 것이어도 된다. 더 높은 투명성을 발현시키기 위해서는, 감압 하 또는 불활성 가스 중에서의 가열이 바람직하다. 가열 장치로서는, 열풍 오븐, 적외 오븐, 진공 오븐, 이너트 오븐, 핫 플레이트 등을 들 수 있다.

[0095] [폴리이미드의 특성 및 용도]

[0096] 폴리이미드는 그대로, 제품이나 부재를 제작하기 위한 코팅이나 성형 프로세스에 제공해도 된다. 상기한 바와 같이 폴리이미드는 필름상으로 성형된 폴리이미드막으로 할 수도 있다. 폴리이미드막의 표면에는, 금속 산화물이나 투명 전극 등의 각종 무기 박막을 형성하고 있어도 된다. 이들 무기 박막의 제막 방법은 특별히 한정되는 것이 아니고, 예를 들어 CVD법, 스퍼터링법, 진공 증착법, 이온 플레이팅법 등의 PVD법을 들 수 있다.

[0097] 본 실시 형태의 폴리이미드막은 내열성 및 투명성을 갖고 있기 때문에, 유리의 대체 재료로서의 이용이 가능하고, 인쇄물, 컬러 필터, 플렉시블 디스플레이, 광학 필름, 액정 표시 장치, 유기 EL 및 전자 페이퍼 등의 화상 표시 장치, 3D 디스플레이, 터치 패널, 투명 도전막 기판, 태양 전지 등에 적용 가능하다. 이들 용도에 있어서, 폴리이미드막의 두께는 예를 들어 1 내지 200㎛ 정도이고, 5 내지 100㎛ 정도가 바람직하다.

[0098] 본 실시 형태의 폴리이미드막은 유리 지지체와의 적층체의 내부 응력이 작기 때문에, 지지체 상에 폴리아미드산 용액을 도포하고, 가열해서 이미드화하고, 적층체의 폴리이미드막 상에 전자 소자 등을 형성한 후, 지지체로부터 폴리이미드막을 박리하는 배치 타입의 디바이스 제작 프로세스를 적용할 수 있다.

[0099] 배치 타입의 디바이스 제작 프로세스에 있어서는, 상기의 방법에 의해 지지체 상에 대한 폴리아미드산 용액의 도포 및 가열에 의한 이미드화가 행해지고, 지지체 상에 폴리이미드막이 밀착 적층된 적층체가 형성된다. 이 적층체의 폴리이미드막 상에 TFT 등의 전자 소자를 형성한다. TFT 소자의 형성에 있어서는, 일반적으로 300℃ 이상의 고온에서 산화물 반도체나 아몰퍼스 실리콘 등이 형성된다.

[0100] 폴리이미드막의 열분해 온도가 낮은 경우, 소자 형성 시의 가열에 의해 폴리이미드막으로부터 아웃 가스가 발생하고, 폴리이미드막 상에 형성한 소자의 성능 저하나 박리의 원인이 될 수 있다. 그 때문에, 폴리이미드막의 1% 중량 감소 온도Td1은 450℃ 이상이 바람직하다. Td1은 460℃ 이상 또는 465℃ 이상, 470℃ 이상 또는 475℃ 이상이어도 된다.

[0101] 폴리이미드막의 유리 전이 온도가 전자 소자 형성 시의 프로세스 온도보다 낮은 경우에는, 소자 형성 중 및 소자 형성 후의 냉각 시의 치수 변화에 의해 지지체와 폴리이미드막의 계면에 응력이 발생하고, 휨이나 파손의 원인이 될 수 있다. 그 때문에, 폴리이미드막의 Tg는 300℃ 이상이 바람직하고, 350℃ 이상이 보다 바람직하고, 380℃ 이상이 보다 바람직하다. Tg는 390℃ 이상, 395℃ 이상 또는 400℃ 이상이어도 된다.

[0102] 상기한 바와 같이 실리콘디아민 유래의 폴리오르가노실록산 구조를 갖는 폴리이미드는 일반적으로, 폴리오르가노실록산 구조를 포함하지 않는 폴리이미드에 비하여 내열성이 저하되는 경향이 있고, 도 1(비교예 2) 및 도 2(비교예 3)의 가열 중량 변화에 나타내는 바와 같이, 200 내지 300℃ 부근부터 중량 감소가 보인다.

[0103] 도 4는 무기 미립자를 포함하지 않는 폴리이미드막(후술하는 비교예 2)의 단면의 투과형 전자 현미경(TEM)상이며, 실리콘의 도메인(백색의 섬상 영역)이 형성되어 있는 것을 알 수 있다. 폴리오르가노실록산 구조를 갖는 폴리이미드를 가열하면, 근접한 실록산 결합간에서의 축합에 의해 환상 실록산이 생성되기 쉽고, 이것이 200 내지 300℃ 부근에서의 열분해(열중량 감소)의 한 요인이라고 생각된다.

[0104] 도 5는 실리카 미립자를 포함하는 폴리이미드막(후술하는 실시예 2)의 단면 TEM상이며, 도 4와 마찬가지의 백색의 섬상 영역에 더하여, 흑색의 영역이 확인된다. 이 흑색의 영역이 실리카 입자이며, 실리카 입자가 실리콘의 도메인간에 들어가도록 분산되어 있는 것을 알 수 있다. 이와 같이, 무기 미립자가 실리콘의 도메인간에 분산되어 있음으로써 인접하는 도메인끼리의 근접이 저해되기 때문에, 가열에 의한 환상 실록산의 생성이 억제되므로 열분해 온도가 상승한다고 추정된다.

[0105] 전술한 바와 같이, 폴리오르가노실록산의 도메인을 갖는 폴리이미드막은 응력이 분산되기 쉽고, 내부 응력이 저감되는 경향이 있다. 본 실시 형태에서는, 폴리오르가노실록산 구조를 갖는 폴리이미드와 무기 미립자가 복합화되어 있음으로써, 폴리오르가노실록산의 도메인에 의한 응력 완화 효과를 유지하면서, 실록산의 축합 환화 등에서 기인하는 열분해가 억제되기 때문에, 폴리이미드막의 내부 응력이 작고, 또한 내열성이 우수하다고 생각된다.

[0106] 일반적으로 유리의 열팽창 계수는 수지와 비교해서 작기 때문에, 전자 소자 형성 시의 가열이나, 그 후의 냉각의 온도 변화에 의해 지지체와 폴리이미드막의 적층체의 계면에 응력이 발생한다. 지지체와 지지체 상에 형성한 폴리이미드막의 계면의 응력이 잔류하고 있으면, 전자 소자의 형성 프로세스 등에 있어서 고온으로 가열한 후, 상온으로의 냉각 시에 폴리이미드막이 수축하면, 적층체의 휨이나 유리 지지체의 파손, 플렉시블 기판(폴리이미드막)의 유리 지지체로부터의 박리 등의 문제가 발생하는 경우가 있다.

[0107] 상기한 바와 같이 본 실시 형태의 무기 미립자 함유 폴리아미드산 용액을 사용해서 제작되는 폴리이미드막은 내열성, 투명성 및 저열 팽창성에 더하여, 유리 지지체와의 적층체에 있어서의 내부 응력을 작게 할 수 있다. 지지체와 폴리이미드막의 적층체의 내부 응력은 30㎫ 이하가 바람직하고, 25㎫ 이하가 보다 바람직하고, 20㎫ 이하가 더욱 바람직하다.

[0108] 배치 타입의 디바이스 제작 프로세스에 있어서, 폴리이미드막 상에 전자 소자 등을 정확하게 형성 또는 실장하기 위해서, 지지체와 폴리이미드막의 밀착성이 높은 것이 바람직하다. 지지체 상에 밀착 적층된 폴리이미드막의 지지체로부터의 90도 필 강도는 0.05N/㎝ 이상이 바람직하고, 0.1N/㎝ 이상이 보다 바람직하다. 반면에, 실장 후에 지지체로부터 폴리이미드막을 박리할 때의 작업성 등의 관점에서, 필 강도는 0.25N/㎝ 이하가 바람직하다.

[0109] 지지체로부터 폴리이미드막을 박리하는 방법은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어 손으로 떼어내도 되고, 구동 롤, 로봇 등의 박리 장치를 사용해도 된다. 지지체와 폴리이미드막의 밀착성을 저하시킴으로써 박리를 행해도 된다. 예를 들어, 박리층을 마련한 지지체 상에 폴리이미드막을 형성해도 된다. 다수의 홈을 갖는 기판 상에 산화실리콘막을 형성하고, 에칭액을 침윤시킴으로써 박리를 촉진 해도 된다. 레이저광의 조사로부터 박리를 행해도 된다.

[0110] 레이저 조사에 의해 지지체로부터 폴리이미드막을 박리하는 경우에는 폴리이미드막에 레이저광을 흡수시킬 필요가 있기 때문에, 폴리이미드막의 컷오프 파장(투과율이 0.1% 이하가 되는 파장)은 박리에 사용하는 레이저광의 파장보다 장파장인 것이 요구된다. 레이저 박리에는 파장 308㎚의 XeCl 엑시머 레이저가 사용되는 것이 많기 때문에, 폴리이미드막의 컷오프 파장은 320㎚ 이상이 바람직하고, 330㎚ 이상이 보다 바람직하다. 한편, 컷오프 파장이 장파장이면, 폴리이미드막이 황색으로 착색되는 경향이 있기 때문에, 컷오프 파장은 390㎚ 이하가 바람직하다. 투명성(저황색 정도)과 레이저 박리의 가공성을 양립하는 관점에서, 폴리이미드막의 컷오프 파장은 320 내지 390㎚가 바람직하고, 330 내지 380㎚가 보다 바람직하다.

[0111] 폴리이미드막의 투명성은 JIS K7105-1981에 따른 전체 광선 투과율 및 헤이즈로 평가할 수 있다. 폴리이미드막의 전체 광선 투과율은 80% 이상이 바람직하고, 85% 이상이 보다 바람직하다. 폴리이미드막의 헤이즈는 1.5% 이하가 바람직하고, 1.2% 이하가 보다 바람직하고, 1.0% 이하가 더욱 바람직하다. 디스플레이 등의 용도에 있어서는, 가시광의 전체 파장 영역에서 투과율이 높을 것이 요구된다. 폴리이미드막의 황색도(YI)는 15 이하가 바람직하고, 10 이하가 보다 바람직하다. YI는 JIS K7373-2006을 따라 측정할 수 있다. 이와 같이 투명성이 높은 폴리이미드막은 유리 대체 용도 등의 투명 기판으로서 사용할 수 있다.

[0112] 폴리이미드막을 기판으로 하는 플렉시블 디바이스로서 유기 EL 디스플레이나 유기 EL 조명을 들 수 있다. 유기 EL 디바이스는 기판측으로부터 광을 취출하는 보텀 에미션 방식과, 기판의 반대면으로부터 광을 취출하는 톱 에미션 방식의 2종류가 있다. 가시광의 투과율이 높고 YI가 작은 투명 폴리이미드막은 보텀 에미션 방식의 유기 EL 디바이스의 기판 재료로서도 적합하다.

[0113] 보텀 에미션 방식의 유기 EL 디바이스에서는 기판을 통해서 광이 출사되기 때문에, 기판 재료에는 투명성에 더하여, 시인성 향상의 관점에서, 광학적인 등방성을 갖고, 복굴절에서 유래하는 두께 방향의 리타데이션(Rth)이 작을 것이 요구되는 경우가 있다. 마찬가지로, 터치 패널용 기판에도 Rth가 작을 것이 요구되는 경우가 있다. 구체적으로는, 폴리이미드막의 두께 10㎛를 기준으로 하여 Rth는 300㎚ 이하가 바람직하고, 200㎚ 이하가 보다 바람직하고, 100㎚ 이하가 더욱 바람직하고, 50㎚ 이하가 특히 바람직하다. Rth는 두께 방향의 복굴절(면 내의 평균 굴절률과 두께 방향의 굴절률의 차)과 두께의 곱이다. 즉, 폴리이미드막의 두께 방향의 복굴절은 0.03 이하가 바람직하고, 0.02 이하가 보다 바람직하고, 0.01 이하가 더욱 바람직하고, 0.005 이하가 특히 바람직하다.

[0114] **실시예**

[0115] 이하, 실시예를 나타내어 구체적으로 설명하지만, 이들은 설명을 위해서 기술되는 것이며, 본 발명은 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0116] [평가 방법]

[0117] <황색도>

[0118] 자외 가시 근적외 분광 광도계(니혼 분코제 「V-650」)를 사용하여 폴리이미드막의 200 내지 800㎚에 있어서의 광투과율을 측정하고, JIS K7373 기재의 식으로부터 황색도(YI)를 산출했다.

[0119] <헤이즈>

[0120] 적분구식 헤이즈미터(무라카미 시키사이 기쥬츠 겐큐죠제 「HM-150N」)에 의해, JIS K7136에 기재된 방법에 의해 측정했다.

[0121] <내부 응력>

[0122] 미리 휨량을 계측하고 있었던 코닝사제의 무알칼리 유리(두께 0.7㎜, 100㎜×100㎜) 상에 실시예 및 비교예에서 조제한 폴리아미드산 용액을 스핀 코터로 도포하고, 공기 중 80℃에서 30분, 질소 분위기 하 380℃에서 60분 가열하여, 유리 기판 위에 막 두께 10㎛의 폴리이미드막을 구비하는 적층체를 얻었다. 폴리이미드막의 흡수의 영향을 배제하기 위해서, 적층체를 120℃에서 10분 건조시킨 후, 질소 분위기 하 25℃에 있어서의 적층체의 휨량을 박막 응력 측정 장치(텐코르제 「FLX-2320-S」)를 사용하여 측정하고, 유리 기판과 폴리이미드막 사이의 내부 응력을 평가했다.

[0123] <리타데이션(Rth)>

[0124] 신테크사제의 위상차계 「OPTIPRO」를 사용하여, 파장 590㎚의 광에 대한 두께 방향 리타데이션 Rth를 측정하고, 시료의 막 두께 D(㎛)로부터, 하기의 식에 기초하여 두께 10㎛에서의 두께 방향 리타데이션 Rth(10)를 산출했다.

[0125] Rth(10)=Rth×10/D

[0126] <유리 전이 온도(Tg)>

[0127] 열 기계 분석 장치(히타치 하이테크 사이언스제 「TMA/SS7100」)를 사용하여, 폭 3㎜, 길이 10㎜의 시료에 98.0mN의 하중을 가하고, 10℃/min으로 20℃로부터 450℃까지 승온하고, 온도와 변형량(신장)을 플롯했다(TMA 곡선). 기울기가 변화되는 전후의 TMA 곡선의 접선으로부터 외삽한 교점을 유리 전이 온도로 했다.

[0128] <1% 중량 감소 온도(Td1)>

[0129] SII·나노테크놀로지제 「TG/DTA/7200」을 사용하여, 질소 분위기 하에서 20℃/min으로 25℃로부터 500℃(비교예 1B 및 비교예 1C는 550℃)까지 승온하고, 중량이 1% 감소했을 때의 온도를 폴리이미드막의 Td1로 했다.

[0130] [화합물 및 시약류의 약칭]

[0131] 이하에 있어서, 화합물 및 시약류는 하기의 약칭으로 기재하고 있다.

[0132] <용매>

[0133] NMP: 1-메틸-2-피롤리돈

[0134] DGDE: 디에틸렌글리콜디에틸에테르

[0135] <테트라카르복실산 이무수물>

[0136] PMDA: 피로멜리트산 이무수물

[0137] BPAF: 9,9-비스(3,4-디카르복시페닐)플루오렌산 이무수물

[0138] BPDA: 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물

[0139] <디아민>

[0140] TFMB: 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘

[0141] <실리콘디아민: 모두 신에쯔 가가꾸 고교제의 양 말단 변성 실리콘>

[0142] X-22-1660B-3: 일반식 (4)에 있어서의 R^2가 메틸기, R^3이 페닐이며, 페닐의 비율이 25몰%, m=40인 화합물; Mw=4400

[0143] KF-8012: 일반식 (4)에 있어서의 R^2 및 R^3이 메틸, m=57 내지 65인 화합물; Mw=4400 내지 5000

[0144] <기타>

[0145] APS: 3-아미노프로필트리에톡시실란

[0146] [실시예 1]

[0147] <폴리아미드산 용액의 조제>

[0148] (나노실리카의 표면 처리)

[0149] 스테인리스제 교반 막대를 구비한 교반기 및 질소 도입관을 장착한 300mL의 유리제 세퍼러블 플라스크에, 오르가노실리카졸(닛산 가가꾸제 「NMP-ST-R2」, 나노실리카의 평균 1차 입자경: 10 내지 15nm, 나노실리카 함유량 30wt%의 NMP 분산액): 4.6g 및 NMP: 37.1g을 투입하고 교반했다. 그 후, APS의 3wt% NMP 용액을 4.2g 첨가하고, 25℃에서 1시간 교반하여, 나노실리카의 표면 처리를 실시했다.

[0150] (폴리아미드산의 중합)

[0151] 상기의 표면 처리 나노실리카 입자의 NMP 용액에 TFMB: 7.012g을 첨가해서 교반했다. 이 용액에 PMDA: 3.244g을 추가하고, 10분 이상 교반한 후, BPAF: 3.764g을 추가하고, 실온에서 12시간 교반했다. 이 용액에, 폴리아미드산 농도가 15중량%가 되도록 NMP를 첨가해서 희석하고, 80℃의 오일 배스에서 5분 가열한 후, KF-8012의 10% DGDE 용액: 2.0g을 천천히 적하했다. 적하 후, 80℃에서 30분 교반하고, 빙수로 급랭하여, 균일하고 투명한 폴리아미드산 용액을 얻었다. 이 폴리아미드산 용액은 테트라카르복실산 이무수물(PMDA 및 BPAF)과 디아민(TFMB)의 투입량의 합계 100중량부에 대하여, 10중량부의 나노실리카를 포함하고 있었다.

[0152] [비교예 1A]

[0153] 세퍼러블 플라스크에 용매로서 NMP 56.0g을 투입하고, 오르가노실리카졸 및 APS를 첨가하지 않았다. 그 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 무기 미립자를 포함하지 않는 폴리아미드산 용액을 조제했다.

[0154] [비교예 1B]

[0155] 실시예 1과 마찬가지로 나노실리카의 표면 처리를 행하고, 표면 처리 나노실리카 입자의 NMP 용액에 TFMB, PMDA 및 BPAF를 순서대로 첨가하고, 실온에서 12시간 교반한 후, NMP로 희석하여, 농도 15중량%의 폴리아미드산 용액을 조제했다. 실리콘디아민과의 반응은 실시하지 않았다.

[0156] [비교예 1C]

[0157] 오르가노실리카졸 및 APS를 첨가하지 않고, NMP 56.0g에 TFMB, PMDA 및 BPAF를 순서대로 첨가하고, 실온에서 12시간 교반한 후, NMP로 희석하여, 무기 미립자를 포함하지 않는 폴리아미드산 용액을 조제했다. 실리콘디아민과의 반응은 실시하지 않았다.

[0158] [실시예 2, 3 및 실시예 4C]

[0159] 폴리아미드산의 중합에 있어서의 테트라카르복실산 이무수물의 종류 및 투입량, 그리고 실리콘디아민의 종류를 표 1에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 나노실리카를 포함하는 폴리아미드산 용액을 조제했다.

[0160] [실시예 4A, 4B 및 4D]

[0161] 나노실리카의 표면 처리에 있어서의 오르가노실리카졸의 첨가량을, 테트라카르복실산 이무수물과 디아민의 합계 100중량부에 대한 나노실리카의 양이 3중량부, 5중량부, 20중량부가 되도록 변경하고, 이것에 맞추어서 APS의 첨가량을 변경했다. 그 이외에는 실시예 4C와 마찬가지로 하여, 나노실리카를 포함하는 폴리아미드산 용액을 조제했다.

[0162] [비교예 2 내지 4]

[0163] 폴리아미드산의 중합에 있어서의 테트라카르복실산 이무수물의 종류 및 투입량, 그리고 실리콘디아민의 종류를 표 1에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 비교예 1A와 마찬가지로 하여 무기 미립자를 포함하지 않는 폴리아미드산 용액을 조제했다.

[0164] [폴리이미드막의 제작]

[0165] 상기의 실시예 및 비교예의 폴리아미드산 용액을 스핀 코터로 유리판 상에서 도포하고, 공기 중 80℃에서 30분, 질소 분위기 하 380℃에서 1시간 가열하여, 막 두께 10 내지 15㎛의 폴리이미드막을 얻었다.

[0166] 실시예 및 비교예의 폴리아미드산의 조성 및 폴리이미드막의 특성의 평가 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 실시

예 2 및 비교예 2의 폴리이미드막의 TG-DTA 차트를 도 1, 실시예 3 및 비교예 3의 폴리이미드막의 TG-DTA 차트를 도 2, 비교예 1B 및 비교예 1C의 폴리이미드막의 TG-DTA 차트를 도 3에 도시하고, 비교예 2 및 실시예 2의 폴리이미드막의 단면 TEM상을 도 4, 5에 도시한다.

[0167] 표 1에 있어서의 테트라카르복실산 이무수물의 양(mol%)은 디아민의 합계 100mol%에 대한 값이며, 실리콘디아민 및 나노실리카의 양(phr)은 디아민과 테트라카르복실산 이무수물의 투입량의 합계 100중량부에 대한 값이다. 어떤 실시예 및 비교예의 폴리이미드막도 헤이즈는 1% 미만, YI는 10 이하였다.

표 1

	폴리아미드산 조성							폴리이미드막 특성			
	테트라카르복실산 이무수물 [mol%]			디아민 [mol%]	실리콘디아민 [phr]		SiO_2 [phr]	Td1 [℃]	Tg [℃]	응력 [MPa]	Rth(10) [nm]
	PMDA	BPAF	BPDA	TFMB	KF-8012	x-22-1660					
실시예 1	67.5	37.5	–	100	20	–	10	480	402	21	120
비교예 1A	67.5	37.5	–	100	20	–	–	460	390	22	150
비교예 1B	67.5	37.5	–	100	–	–	10	518	401	55	200
비교예 1C	67.5	37.5	–	100	–	–	–	514	391	56	230
실시예 2	52.5	52.5	–	100	20	–	10	479	400	25	15
비교예 2	52.5	52.5	–	100	20	–	–	460	385	29	20
실시예 3	52.5	52.5	–	100	–	20	10	477	395	28	20
비교예 3	52.5	52.5	–	100	–	20	–	445	380	30	40
실시예 4A	57.5	37.5	10	100	20	–	3	466	392	22	70
실시예 4B	57.5	37.5	10	100	20	–	5	470	395	22	70
실시예 4C	57.5	37.5	10	100	20	–	10	476	398	18	70
실시예 4D	57.5	37.5	10	100	20	–	20	483	400	20	70
비교예 4	57.5	37.5	10	100	20	–	–	455	380	22	100

[0168]

[0169] 실리콘디아민을 포함하지 않는 비교예 1C의 폴리이미드막은 Td1이 500℃ 이상이고, 우수한 내열성을 나타냈지만, 적층체의 내부 응력이 50㎫을 초과하고 있었다. 실리콘디아민과의 반응에 의해 폴리오르가노실록산 구조를 도입한 비교예 1A에서는, 내부 응력이 비교예 1A의 절반 이하로 저감되어 있고, 이에 수반해서 폴리이미드막의 복굴절도 작게 되어 있었다. 그러나, 비교예 1A에서는 비교예 1C에 비하여 Td1이 대폭으로 저하되어 있었다. 이들의 결과로부터, 실리콘디아민과의 반응에 의해 폴리실록산 구조를 도입한 폴리아미드산을 사용해서 제작한 폴리이미드막은 기판과의 적층체에 있어서의 내부 응력을 저감 가능하지만, 폴리실록산 구조의 도입에 의해 내열성이 저하되는 경향이 있는 것을 알 수 있다.

[0170] 나노실리카의 분산액 중에서 비교예 1A와 동일한 조성의 폴리아미드산을 합성한 실시예 1에서는 비교예 1A와 마찬가지의 저내부 응력을 유지하고 있고, 비교예 1A에 비하여 Td1이 20℃ 상승되어 있었다. 비교예 2와 실시예 2의 대비, 비교예 3과 실시예 3의 대비 및 비교예 4와 실시예 4A 내지 4D의 대비로부터도, 무기 미립자와의 복합화에 의해 저내부 응력을 유지한 채, 내열성이 향상되는 것을 알 수 있다. 또한, 실시예 4A 내지 4D에서는 무기 미립자의 첨가량의 증대에 수반하여, Td1 및 Tg가 상승하는 경향이 보였다.

[0171] 이들의 결과로부터, 실리콘디아민과의 반응에 의해 폴리실록산 구조를 도입하고, 무기 미립자와 복합화한 폴리아미드산을 사용해서 제작한 폴리이미드막은 기판과의 적층체의 내부 응력이 작고, 또한 내열성이 우수한 것을 알 수 있다.

[0172] 도 1에 있어서, 비교예 2에서는 210℃ 내지 300℃에서 중량 감소가 확인된 데 반해, 무기 미립자를 포함하는 실시예 2에서는 이 온도 영역에서의 중량 감소가 억제되어 있다. 도 2에 있어서, 비교예 3에서는 270℃ 부근부터 중량 감소가 발생하고 있는 데 반해, 무기 미립자를 포함하는 실시예 3에서는 400℃ 부근까지 중량 감소가 거의 보이지 않고, 비교예 3에 비하여 1% 중량 감소 온도 Td1이 상승되어 있다. 이들의 결과로부터, 무기 미립자를 포함함으로써 저온에서의 열분해가 억제되어, 1% 중량 감소 온도 Td1이 상승하는 것을 알 수 있다. 또한, 실시예 2, 3은 비교예 2, 3과 비교하여, 400℃ 이상의 고온 영역에 있어서도 중량 감소(열분해)가 억제되어 있는 것을 알 수 있다.

[0173] 폴리실록산 구조를 포함하지 않는 폴리이미드에 대해서 무기 미립자의 유무의 대비를 행한 비교예 1B와 비교예

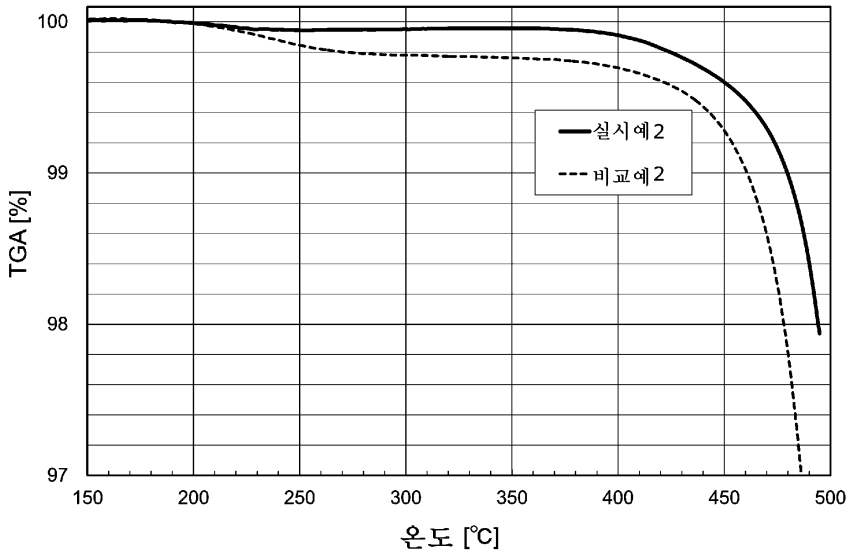
1C에서는, 비교예 1B가 비교예 1C보다 조금 Td1이 높았지만, 도 3에서는 양자의 중량 감소의 경향에 명확한 차는 없고, 무기 미립자를 포함하지 않는 비교예 1C에 있어서도, 비교예 2(도 1)나 비교예 3(도 2)과 같은 200 내지 300℃ 부근에서의 열중량 감소는 보이지 않았다. 이들의 결과로부터, 무기 미립자의 사용에 의한 내열성의 향상은 폴리실록산 구조를 갖는 폴리이미드에 특이적인 효과라 할 수 있다.

[0174] 비교예 1A와 비교예 1C의 대비(실리콘디아민의 유무에 따른 내열성의 상이) 및 도 1 내지 3에 나타내는 중량 감소의 그래프로부터, 무기 미립자를 포함하지 않는 폴리이미드에 있어서의 200 내지 300℃ 부근의 열중량 감소 및 이에 수반되는 Td1의 저하는 폴리실록산 구조의 도입에서 기인하는 것이라고 생각된다. 각 실시예와 비교예의 대비로 나타나는 바와 같이, 폴리실록산 구조를 도입한 폴리이미드와 무기 미립자를 복합화함으로써 폴리실록산 구조에서 기인하는 열분해가 억제되기 때문에, 폴리실록산 구조를 갖는 폴리이미드와 무기 미립자의 조합에 의해, 특이적으로 내열성이 향상된다고 생각된다.

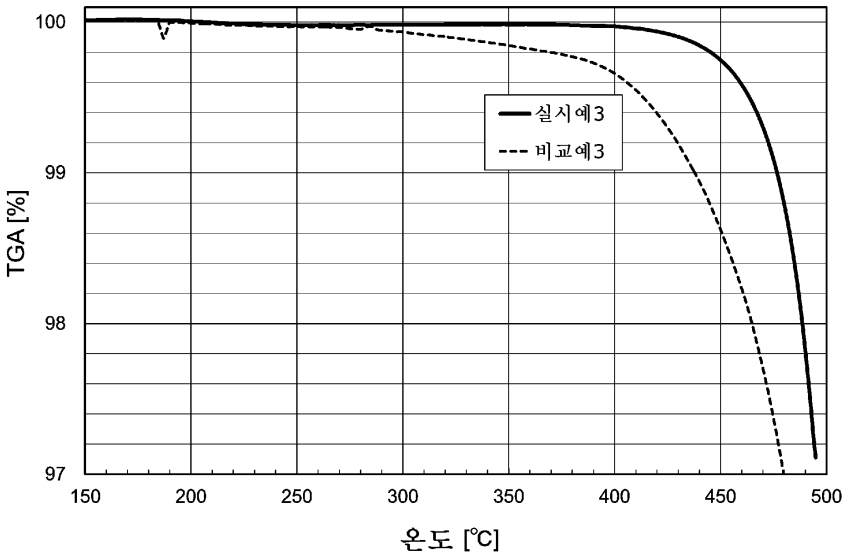
[0175] 도 4(비교예 2의 폴리이미드막의 단면 TEM상)에서는, 백색의 섬상 영역이 관측되었다. 이것은 실리콘(폴리실록산 구조)의 도메인이라 생각되며, 이 도메인이 내부 응력 저감 작용을 갖는 반면, 200 내지 300℃ 부근에서의 중량 감소의 요인이라고 추정된다. 도 5(실시예 2의 폴리이미드막의 단면 TEM상)에서는, 백색의 도메인에 더하여 흑색의 영역이 관측되었다. 이 흑색의 영역은 실리카 입자라고 생각된다. 이 흑색의 영역(실리카 입자)은 백색의 도메인(실리콘의 도메인) 사이에 들어가도록 분산되어 있어, 실리카 입자가 도메인간의 상호 작용(예를 들어, 가열에 의한 실록산끼리의 반응에 의한 환상 실록산의 생성)을 저해하거나 또는 억제하는 작용을 갖는 것이 내열성 향상에 기여하고 있다고 생각된다.

도면

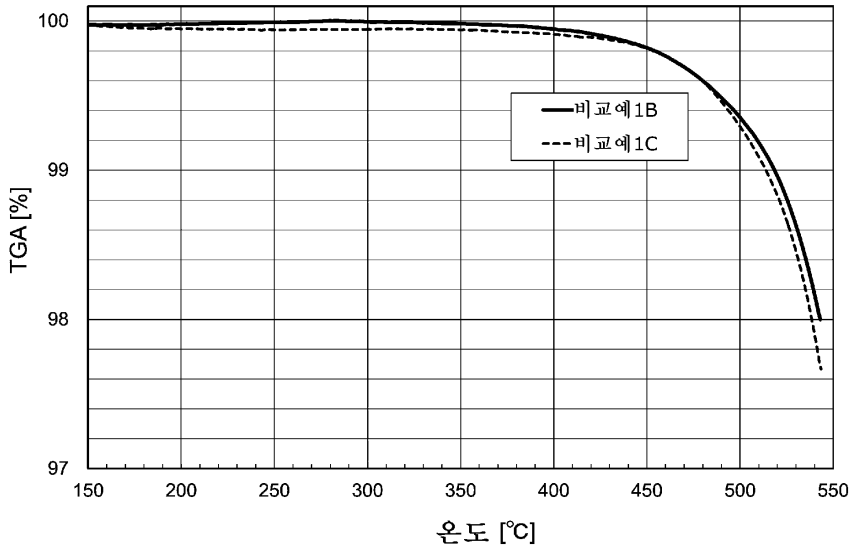
도면1



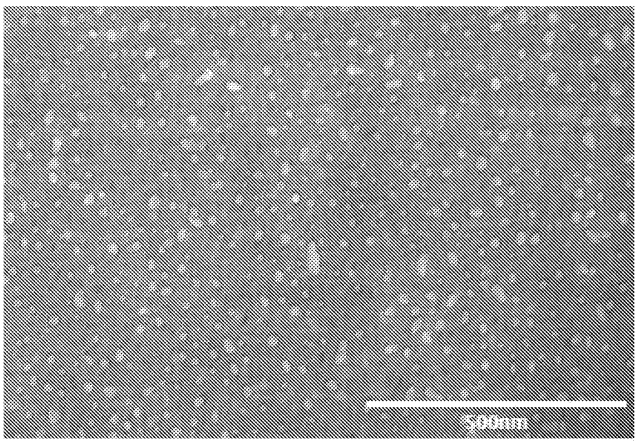
도면2


100
99
98
97
TGA [%]
150
200
250
300
350
400
450
500
온도 [℃]
실시예3
비교예3

도면3


100
99
98
97
TGA [%]
150
200
250
300
350
400
450
500
550
온도 [℃]
비교예1B
비교예1C

도면4


500nm

도면5

