



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0062006
(43) 공개일자 2016년06월01일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C08G 73/10</i> (2006.01) <i>C08G 73/16</i> (2006.01)
 <i>C09D 179/08</i> (2006.01) <i>G02B 5/20</i> (2006.01)
 <i>H01L 51/00</i> (2006.01) <i>H01L 51/52</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C08G 73/1042</i> (2013.01)
 <i>C08G 73/1046</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2016-7007544
 (22) 출원일자(국제) 2014년09월18일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2015년03월22일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2014/074717
 (87) 국제공개번호 WO 2015/046019
 국제공개일자 2015년04월02일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2013-201182 2013년09월27일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
 도레이 카부시키가이샤
 일본국 도오교오도 주우오오구 니혼바시 무로마찌 2조메 1-1</p> <p>(72) 발명자
 와키타 준지
 일본 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교쵸 나이</p> <p>아리모토 유카리
 일본 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교쵸 나이</p> <p>토미카와 마사오
 일본 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교쵸 나이</p> <p>(74) 대리인
 하영옥</p> |
|--|--|

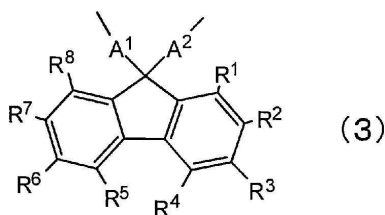
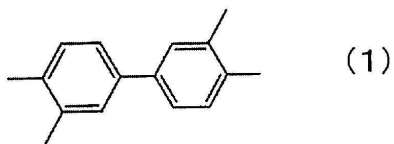
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **폴리이미드 전구체, 그것으로부터 얻어지는 폴리이미드 수지막, 및 그것을 포함하는 표시 소자, 광학 소자, 수광 소자, 터치 패널, 회로 기판, 유기 EL 디스플레이, 및 유기 EL 소자 및 컬러 필터의 제조 방법**

(57) 요약

경화 후의 막이 뛰어난 광 투과성을 갖고, 저복굴절성과 저선열팽창성을 아울러 갖는 폴리이미드 전구체를 제공하는 것을 과제로 한다.

적어도, 식(1)으로 나타내어지는 산 2무수물 잔기, 식(2)으로 나타내어지는 디아민 잔기, 및 식(3)으로 나타내어지는 디아민 잔기 중 1종 이상을 포함하는 폴리이미드 전구체로서, 식(1)으로 나타내어지는 산 2무수물 잔기가 폴리이미드 전구체 중의 산 2무수물 잔기의 전량에 대하여 50몰% 이상이고, 식(2)으로 나타내어지는 디아민 잔기가 폴리이미드 전구체 중의 디아민 잔기의 전량에 대하여 50몰% 이상이며, 식(3)으로 나타내어지는 디아민 잔기가 폴리이미드 전구체 중의 디아민 잔기의 전량에 대하여 15몰% 이하인 폴리이미드 전구체.



(52) CPC특허분류

C08G 73/16 (2013.01)

C09D 179/08 (2013.01)

G02B 5/20 (2013.01)

G02B 5/20 (2013.01)

H01L 51/0097 (2013.01)

H01L 51/5253 (2013.01)

H01L 2227/326 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

적어도,

식(1)으로 나타내어지는 산 2무수물 잔기,

식(2)으로 나타내어지는 디아민 잔기, 및

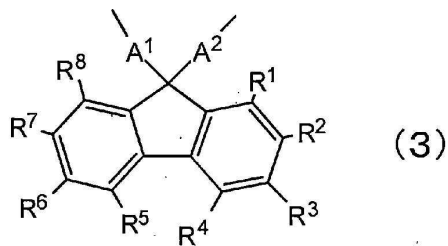
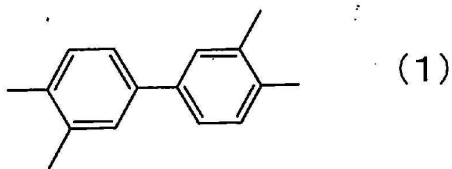
식(3)으로 나타내어지는 디아민 잔기 중 1종 이상,

을 포함하는 폴리아미드 전구체로서,

식(1)으로 나타내어지는 산 2무수물 잔기가 폴리아미드 전구체 중의 산 2무수물 잔기의 전량에 대하여 50몰% 이상이고,

식(2)으로 나타내어지는 디아민 잔기가 폴리아미드 전구체 중의 디아민 잔기의 전량에 대하여 50몰% 이상이며,

식(3)으로 나타내어지는 디아민 잔기가 폴리아미드 전구체 중의 디아민 잔기의 전량에 대하여 15몰% 이하인 폴리아미드 전구체.



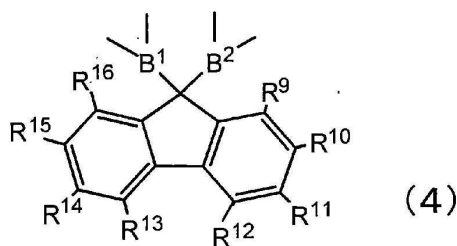
[식(3) 중의 $R^1 \sim R^8$ 은 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 시클로알킬기, 복소환기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알콕시기, 아릴에테르기, 아릴기, 할로알킬기, 시아노기 및 실릴기로 이루어진 군에서 선택되고, 이것들은 치환기를 더 갖고 있어도 좋고, 또한 인접하는 기가 결합을 갖고 축합환 구조를 형성해도 좋다.

식(3) 중의 A^1 및 A^2 는 동일해도 좋고 달라도 좋으며, 방향족환, 지방족환, 쇠상 탄화수소기, 또는 이것들의 조합으로 이루어지는 구조 또는 이것들과 아미드기, 에스테르기, 에테르기, 알킬렌기, 옥시알킬렌기, 비닐렌기 및 할로알킬렌기로 이루어진 군에서 선택되는 기의 1종 이상의 조합으로 이루어지는 구조이다.]

청구항 2

제 1 항에 있어서,

식(4)으로 나타내어지는 산 2무수물 잔기를 더 포함하는 폴리이미드 전구체.



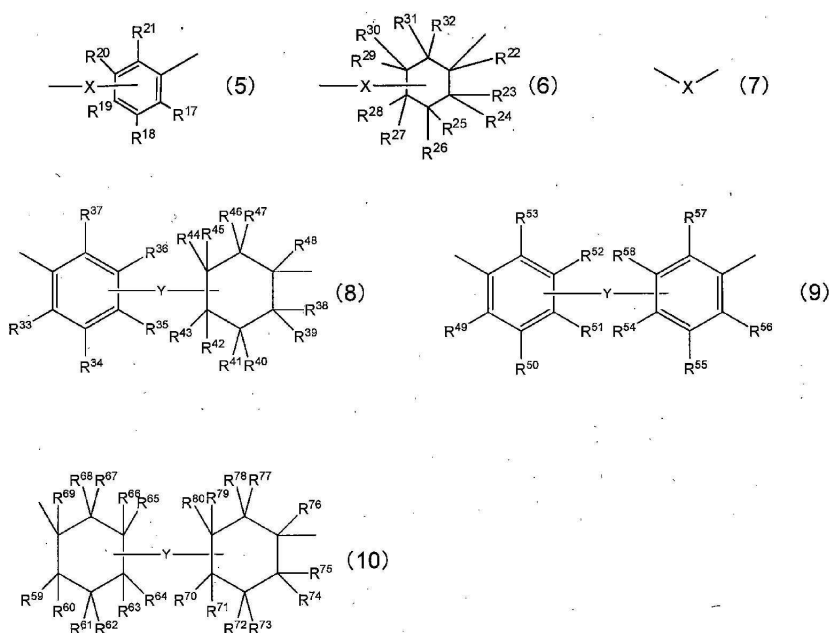
[식(4) 중의 $R^9 \sim R^{16}$ 은 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 시클로알킬기, 복소환기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알콕시기, 아릴에테르기, 아릴기, 할로알킬기, 시아노기 및 실릴기로 이루어진 군에서 선택되고, 이것들은 치환기를 더 갖고 있어도 좋고, 또한 인접하는 기가 결합을 갖고 축합환 구조를 형성해도 좋다.

식(4) 중의 B^1 및 B^2 는 동일해도 좋고 달라도 좋으며, 방향족환, 지방족환, 쇠상 탄화수소기, 또는 이것들의 조합으로 이루어지는 구조 또는 이것들과 아미드기, 에스테르기, 에테르기, 알킬렌기, 옥시알킬렌기, 비닐렌기 및 할로알킬렌기로 이루어지는 군에서 선택되는 기의 1종 이상의 조합으로 이루어지는 구조이다.]

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

식(3) 중의 A^1 및 A^2 는 각각 이하의 (5)~(10) 중 어느 하나로 나타내어지는 폴리이미드 전구체.



[식 (5)~(7) 중의 X는 단결합, 에테르기, 알킬렌기, 옥시알킬렌기 또는 비닐렌기이며, 한쪽의 결합은 플루오렌환과 연결된다.

식 (8)~(10) 중의 Y는 아미드기, 에스테르기, 에테르기, 알킬렌기, 옥시알킬렌기, 비닐렌기 또는 할로알킬렌기이다.

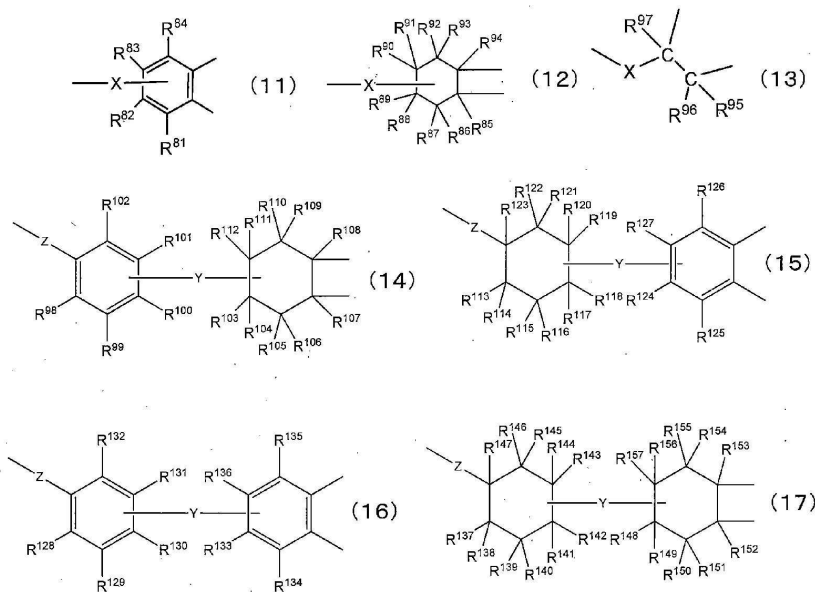
식 (5)~(10) 중의 $R^{17} \sim R^{80}$ 은 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 시클로알킬기, 복소환기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알콕시기, 아릴에테르기, 아릴기, 할로알킬기, 시아노기, 수산기 및 실릴기로 이루어지는 군에서 선택된다. 단, 식(5)에 있어서, $R^{17} \sim R^{21}$ 중 어느 하나는 X를 포함하는 연결기이다. 식(6)에 있어서, $R^{22} \sim R^{32}$ 중 어느 하나는 X를 포함하는 연결기이다. 식 (8)~(10)에 있어서, 2개의 환 구조 중 어느 쪽이 플루오렌환에 연결

되어도 좋다. 또한, $R^{33} \sim R^{37}$ 중 어느 하나, 및 $R^{38} \sim R^{48}$ 중 어느 하나의 각각은 Y를 포함하는 연결기이다. $R^{49} \sim R^{53}$ 중 어느 하나, 및 $R^{54} \sim R^{58}$ 중 어느 하나의 각각은 Y를 포함하는 연결기이다. $R^{59} \sim R^{69}$ 중 어느 하나, 및 $R^{70} \sim R^{80}$ 중 어느 하나의 각각은 Y를 포함하는 연결기이다.]

청구항 4

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

식(4) 중의 B^1 및 B^2 는 각각 이하의 (11)~(17) 중 어느 하나로 나타내어지는 폴리이미드 전구체.



[식 (11)~(13) 중의 X는 단결합, 에테르기, 알킬렌기, 옥시알킬렌기 또는 비닐렌기이며, 한쪽의 결합은 플루오렌환과 연결된다.

식 (14)~(17) 중의 Y는 아미드기, 에스테르기, 에테르기, 알킬렌기, 옥시알킬렌기, 비닐렌기 또는 할로알킬렌기이다.

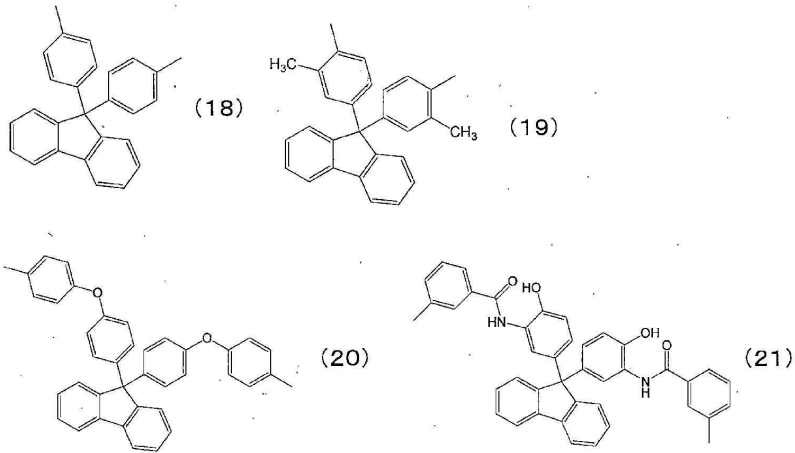
식 (14)~(17) 중의 Z는 단결합이며, 한쪽의 결합은 플루오렌환과 연결된다.

식 (11)~(17) 중의 $R^{81} \sim R^{157}$ 은 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 시클로알킬기, 복소환기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알콕시기, 아릴에테르기, 아릴기, 할로알킬기, 시아노기, 수산기, 및 실릴기로 이루어지는 군에서 선택된다. 단, 식(11)에 있어서, $R^{81} \sim R^{84}$ 중 어느 하나는 X를 포함하는 연결기이다. 식(12)에 있어서, $R^{85} \sim R^{94}$ 중 어느 하나는 X를 포함하는 연결기이다. 식(14)에 있어서, $R^{98} \sim R^{102}$ 중 어느 하나, 및 $R^{103} \sim R^{112}$ 중 어느 하나의 각각은 Y를 포함하는 연결기이다. 식(15)에 있어서, $R^{113} \sim R^{123}$ 중 어느 하나, 및 $R^{124} \sim R^{127}$ 중 어느 하나의 각각은 Y를 포함하는 연결기이다. 식(16)에 있어서, $R^{128} \sim R^{132}$ 중 어느 하나, 및 $R^{133} \sim R^{136}$ 중 어느 하나의 각각은 Y를 포함하는 연결기이다. 식(17)에 있어서, $R^{137} \sim R^{147}$ 중 어느 하나, 및 $R^{148} \sim R^{157}$ 중 어느 하나의 각각은 Y를 포함하는 연결기이다.]

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

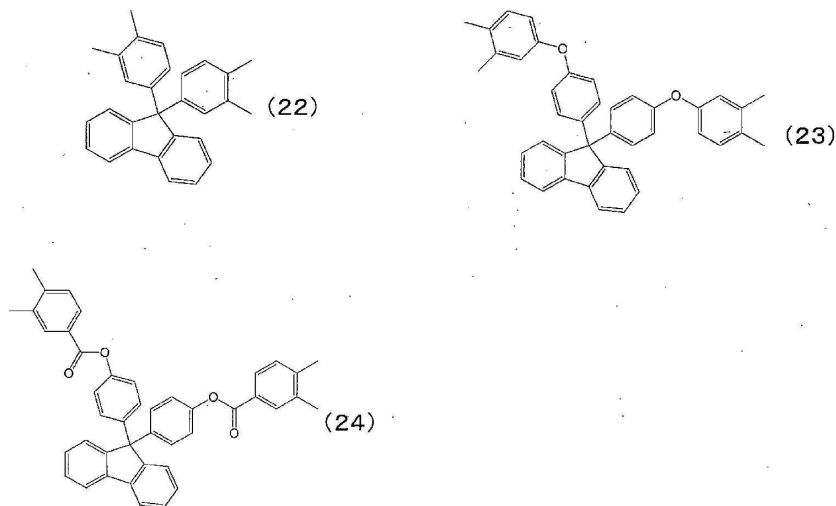
식(3)으로 나타내어지는 디아민 잔기는 하기 식 (18)~(21)로부터 선택되는 적어도 1종의 2가의 유기기인 폴리이미드 전구체.



청구항 6

제 2 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

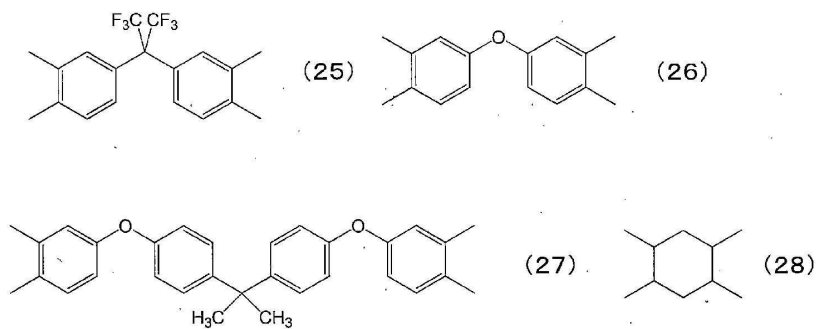
식(4)으로 나타내어지는 산 2무수물 잔기는 하기 식 (22)~(24)로부터 선택되는 적어도 1종의 4가의 유기기인 폴리아미드 전구체.



청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

하기 식 (25)~(28)로부터 선택되는 적어도 1종의 산 2무수물 잔기를 더 포함하는 폴리아미드 전구체.



청구항 8

제 7 항에 있어서,

식(3)으로 나타내어지는 디아민 잔기의 몰수는 식 (25)~(28)로부터 선택되는 적어도 1종의 산 2무수물 잔기의 합계의 몰수와 같거나, 또는 그것보다 적은 폴리이미드 전구체.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 폴리이미드 전구체로부터 얻어지는 폴리이미드 수지막.

청구항 10

제 9 항에 기재된 폴리이미드 수지막을 포함하는 표시 소자.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 표시 소자는 유기 EL 소자인 표시 소자.

청구항 12

제 9 항에 기재된 폴리이미드 수지막을 포함하는 광학 소자.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 광학 소자는 컬러 필터인 광학 소자.

청구항 14

제 9 항에 기재된 폴리이미드 수지막을 포함하는 수광 소자.

청구항 15

제 9 항에 기재된 폴리이미드 수지막을 포함하는 터치 패널.

청구항 16

제 9 항에 기재된 폴리이미드 수지막을 포함하는 회로 기판.

청구항 17

이하의 공정을 포함하는 유기 EL 소자의 제조 방법.

- (1) 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 폴리이미드 전구체와 용제를 포함하는 폴리이미드 전구체 수지 조성물을 지지 기판 상에 도포하는 공정
- (2) 도포된 폴리이미드 전구체 수지 조성물로부터 용제를 제거하는 공정
- (3) 폴리이미드 전구체를 이미드화해서 폴리이미드 수지막을 얻는 공정
- (4) 상기 폴리이미드 수지막 상에 유기 EL 발광 회로를 형성하는 공정
- (5) 상기 지지 기판으로부터 상기 폴리이미드 수지막을 박리하는 공정

청구항 18

이하의 공정을 포함하는 컬러 필터의 제조 방법.

- (1) 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 폴리이미드 전구체와 용제를 포함하는 폴리이미드 전구체 수지 조성물을 지지 기판 상에 도포하는 공정
- (2) 도포된 폴리이미드 전구체 수지 조성물로부터 용제를 제거하는 공정

- (3) 폴리이미드 전구체를 이미드화해서 폴리이미드 수지막을 얻는 공정
- (4) 상기 폴리이미드 수지막 상에 블랙 매트릭스를 형성하는 공정.
- (5) 상기 폴리이미드 수지막 상에 착색 화소를 형성하는 공정.
- (6) 상기 지지 기판으로부터 상기 수지막을 박리하는 공정.

청구항 19

제 11 항에 기재된 유기 EL 소자, 및/또는 제 13 항에 기재된 컬러 필터를 구비한 유기 EL 디스플레이.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 폴리이미드 전구체, 그것으로부터 얻어지는 폴리이미드 수지막, 및 그것을 포함하는 표시 소자, 광학 소자, 수광 소자, 터치 패널, 회로 기판, 유기 EL 디스플레이, 및 유기 EL 소자 및 컬러 필터의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 유기 필름은 유리에 비해서 굴곡성이 풍부하여 깨지기 어렵고, 경량이다. 최근에는 유기 필름을 플랫 패널 디스플레이의 기판으로 사용하여 디스플레이를 플렉시블화하는 검토가 이루어지고 있다.
- [0003] 일반적으로 유기 필름에 사용되는 수지로서는 폴리에스테르, 폴리이미드, 폴리이미드, 폴리카보네이트, 폴리테트라플루오로에틸렌, 아크릴, 에폭시 등을 들 수 있다. 그것들 중에서도 특히 폴리이미드 수지는 내열성, 기계 강도, 내마모성, 치수 안정성, 내약품성, 절연성 등에 뛰어나기 때문에, 전기·전자산업 분야에서 널리 사용되고 있다.
- [0004] 디스플레이 기판으로서 유리 기판의 대체 재료로 폴리이미드 수지를 사용하기 위해서는 높은 투명성과 낮은 복굴절이 요구된다. 이것들은 선명한 화상을 얻기 위해서 필요한 물성이다.
- [0005] 투명성이 높고, 복굴절이 낮은 폴리이미드를 얻는 방법으로서 산 2무수물 및 디아민 중 적어도 어느 한쪽의 성분에서 지환식 모노머를 사용하는 방법을 들 수 있다(예를 들면, 특허문헌 1 참조).
- [0006] 한편으로, 제조 공정에 있어서 폴리이미드 전구체 수지 조성물을 지지 기판 상에 코팅하고, 특히 열에 의해 폴리이미드 전구체를 경화시켜서 폴리이미드 수지막을 형성했을 경우, 그 열응력에 의해 지지 기판에 휨이 발생하거나 지지 기판으로부터 폴리이미드 수지막이 박리되는 것과 같은 문제가 있다. 이것들을 억제하기 위해서, 폴리이미드의 열팽창률이 지지 기판의 열팽창률에 가까운 것이 요구된다.
- [0007] 그러나, 대부분의 폴리이미드에서는 선열팽창계수(CTE)가 50~100ppm/K로 높은 범위에 있다. 최근에는 저CTE의 폴리이미드도 제안되어 있다. 그것에 의하면, 폴리이미드의 주쇄 구조가 직선적이고 강직하며, 또한 내부 회전 이 속박되어 있는 것이 필요 조건이라고 보고되어 있다(예를 들면, 비특허문헌 1 참조). 구체적으로는 방향족산 2무수물과 방향족 디아민으로부터 유도되는 전방향족 폴리이미드가 유효하다고 되어 있다. 그러나, 전방향족 폴리이미드에는 분자 내·분자간 전하 이동 흡수로부터 유래되는 흡수대가 가시광 파장영역에 존재하기 때문에, 얻어진 폴리이미드 수지막은 황~다갈색으로 착색되어 있다.
- [0008] 이 문제를 해결하기 위해서, 투명성을 부여할 수 있는 지환식 구조를 갖는 원료를 사용한 폴리이미드가 개시되어 있다. 예를 들면, 강직한 구조의 지환식 디아민인 트랜스-1,4-디아미노시클로헥산을 강직한 방향족산 2무수물과 조합시킨 폴리이미드가 투명성과 저CTE를 나타내는 것이 개시되어 있다(예를 들면, 특허문헌 2 참조). 또한, 에스테르기 함유의 지환식 산 2무수물을 원료로 하는 폴리에스테르이미드가 높은 투명성과 저복굴절을 나타내는 것이 개시되어 있다(예를 들면, 특허 문헌 3 참조). 또한, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 2무수물, 플루오렌기 함유의 방향족산 2무수물, 및 트랜스-1,4-디아미노시클로헥산으로 이루어지는 공중합 폴리이미드가 높은 투명성, 저복굴절, 저CTE를 나타내는 것이 개시되어 있다(예를 들면, 특허문헌 4 참조).

선행기술문헌

특허문헌

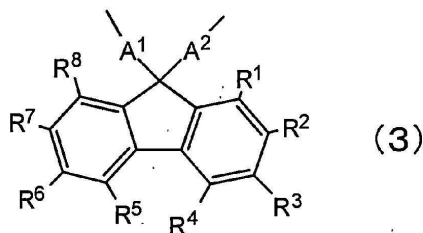
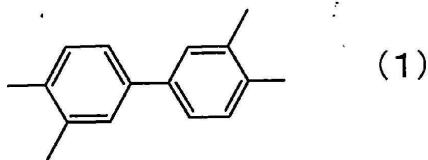
- [0009] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 평 11-080350호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특허공개 2012-041530호 공보
(특허문헌 0003) 일본 특허공개 2007-284414호 공보
(특허문헌 0004) 국제공개 제 2014/007112호

비특허문헌

- [0010] (비특허문헌 0001) Polymer, 28, 228(1987)

발명의 내용

- [0011] 그러나, 특허문헌 2에서는 강직한 구조의 모노머를 이용하고 있기 때문에 저복굴절성을 부여하는 것에는 이르고 있지 않다. 또한, 특허문헌 3에서는 고투명성과 저복굴절에 추가하여 CTE에 대해서도 낮은 값이 바람직하다는 기재가 있지만, 저복굴절을 실현한 폴리이미드에 대해서는 CTE는 70ppm-100ppm/K로 높은 범위에 있어 저복굴절과 저CTE를 양립할 수 없다. 또한, 특허문헌 4에서는 고투명성, 저복굴절, 저CTE를 나타낸다는 기재가 있지만, CTE가 30ppm/K인 저CTE 폴리이미드에서는 복굴절이 0.07 이상으로 높은 값이며 저복굴절과 저CTE를 양립할 수 없다. 이와 같이, 저복굴절과 저CTE의 균형이 잡힌 고투명 폴리이미드는 개발되어 있지 않은 것이 현재의 상태이다.
- [0012] 본 발명은 상기 과제를 감안하여 경화 후의 폴리이미드 수지막이 뛰어난 광 투과성을 갖고, 저복굴절성과 저선열팽창성을 아울러 갖는 폴리이미드 전구체를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0013] 즉, 본 발명은 적어도 식(1)으로 나타내어지는 산 2무수물 잔기, 식(2)으로 나타내어지는 디아민 잔기, 및 식(3)으로 나타내어지는 디아민 잔기 중 1종 이상을 포함하는 폴리이미드 전구체로서, 식(1)으로 나타내어지는 산 2무수물 잔기가 폴리이미드 전구체 중의 산 2무수물 잔기의 전량에 대하여 50몰% 이상이며, 식(2)으로 나타내어지는 디아민 잔기가 폴리이미드 전구체 중의 디아민 잔기의 전량에 대하여 50몰% 이상이며, 식(3)으로 나타내어지는 디아민 잔기가 폴리이미드 전구체 중의 디아민 잔기의 전량에 대하여 15몰% 이하인 폴리이미드 전구체이다.



- [0014]
- [0015] 식(3) 중의 R¹-R⁸은 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 시클로알킬기, 복소환기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알콕시기, 아릴에테르기, 아릴기, 할로알킬기, 시아노기 및 실릴기로 이루어진 군에서 선택되고, 이것들은 치환기를 더 갖고 있어도 좋으며, 또한 인접하는 기가 결합을 갖고 축합환 구조를 형성해도 좋다.

[0016] 식(3) 중의 A^1 및 A^2 는 동일해도 좋고 달라도 좋으며, 방향족환, 지방족환, 쇠상 탄화수소기, 또는 이것들의 조합으로 이루어지는 구조 또는 이것들과 아미드기, 에스테르기, 에테르기, 알킬렌기, 옥시알킬렌기, 비닐렌기 및 할로알킬렌기로 이루어진 군에서 선택되는 기의 1종 이상의 조합으로 이루어지는 구조이다.

[0017] (발명의 효과)

[0018] 본 발명에 의하면, 경화 후의 폴리이미드 수지막이 가시광 파장역에서의 고투명성, 저복굴절과 저CTE를 나타내는 폴리이미드 전구체를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1a는 컬러 필터의 일례를 나타내는 단면도이다.

도 1b는 컬러 필터의 일례를 나타내는 단면도이다.

도 1c는 컬러 필터의 일례를 나타내는 단면도이다.

도 1d는 컬러 필터의 일례를 나타내는 단면도이다.

도 2는 유기 EL 소자의 일례를 나타내는 단면도이다.

도 3은 유기 EL 디스플레이의 일례를 나타내는 단면도이다.

도 4는 컬러 필터의 일례를 나타내는 단면도이다.

도 5는 컬러 필터의 일례를 나타내는 단면도이다.

도 6은 컬러 필터의 일례를 나타내는 단면도이다.

도 7은 유기 EL 디스플레이의 일례를 나타내는 단면도이다.

도 8은 유기 EL 디스플레이의 일례를 나타내는 단면도이다.

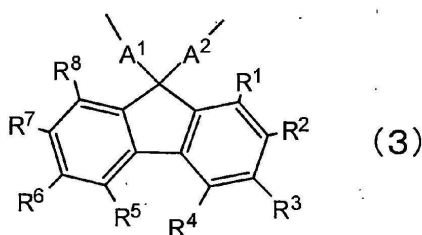
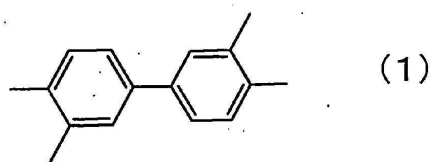
도 9는 유기 EL 디스플레이의 일례를 나타내는 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하, 본 발명을 실시하기 위한 형태를 상세하게 설명한다. 또한, 이하의 실시형태에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

[0021] <폴리이미드 전구체>

[0022] 본 발명의 폴리이미드 전구체는 식(1)으로 나타내어지는 산 2무수물 잔기, 식(2)으로 나타내어지는 디아민 잔기, 및 식(3)으로 나타내어지는 디아민 잔기 중 1종 이상을 포함하는 폴리이미드 전구체로서, 식(1)으로 나타내어지는 산 2무수물 잔기가 폴리이미드 전구체 중의 산 2무수물 잔기의 전량에 대하여 50몰% 이상이고, 식(2)으로 나타내어지는 디아민 잔기가 폴리이미드 전구체 중의 디아민 잔기의 전량에 대하여 50몰% 이상이며, 식(3)으로 나타내어지는 디아민 잔기가 폴리이미드 전구체 중의 디아민 잔기의 전량에 대하여 15몰% 이하인 폴리이미드 전구체이다.



[0023]

[0024]

식(3) 중의 $R^1 \sim R^8$ 은 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 시클로알킬기, 복소환기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알콕시기, 아릴에테르기, 아릴기, 할로알킬기, 시아노기 및 실릴기로 이루어진 군에서 선택되고, 이것들은 치환기를 더 갖고 있어도 좋으며, 또한 인접하는 기가 결합을 갖고 축합환 구조를 형성해도 좋다.

[0025]

식(3) 중의 A^1 및 A^2 는 동일해도 좋고 달라도 좋으며, 방향족환, 지방족환, 쇠상 탄화수소기, 또는 이것들의 조합으로 이루어지는 구조 또는 이것들과 아미드기, 에스테르기, 에테르기, 알킬렌기, 옥시알킬렌기, 비닐렌기 및 할로알킬렌기로 이루어진 군에서 선택되는 기의 1종 이상의 조합으로 이루어지는 구조이다.

[0026]

이들 기 중, 알킬기란 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기 및 tert-부틸기 등의 포화지방족 탄화수소기를 나타내고, 이것은 치환기를 갖고 있어도 좋고 갖고 있지 않아도 좋다. 치환되어 있을 경우의 추가 치환기에는 특별히 제한은 없고, 예를 들면 알킬기, 아릴기 및 헤테로아릴기 등을 들 수 있고, 이 점은 이하의 기재에도 공통된다.

[0027]

시클로알킬기란, 예를 들면 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 노보닐기 및 아다만틸기 등의 포화지방환식 탄화수소기를 나타내고, 이것은 치환기를 갖고 있어도 좋고 갖고 있지 않아도 좋다.

[0028]

복소환기란, 예를 들면 피란환, 피페리딘환, 환상 아미드 등의 탄소 이외의 원자를 환 내에 갖는 지방족환을 나타내고, 이것은 치환기를 갖고 있어도 좋고 갖고 있지 않아도 좋다. 복소환기의 탄소수는 특별히 한정되지 않지만, 통상 2 이상 20 이하의 범위이다.

[0029]

알케닐기란, 예를 들면 비닐기, 알릴기, 부타디에닐기 등의 이중 결합을 포함하는 불포화지방족 탄화수소기를 나타내고, 이것은 치환기를 갖고 있어도 좋고 갖고 있지 않아도 좋다.

[0030]

시클로알케닐기란, 예를 들면 시클로펜테닐기, 시클로펜타디에닐기, 시클로헥세닐기 등의 이중 결합을 포함하는 불포화지방환식 탄화수소기를 나타내고, 이것은 치환기를 갖고 있어도 좋고 갖고 있지 않아도 좋다.

[0031]

알콕시기란, 예를 들면 메톡시기, 에톡시기 및 프로폭시기 등의 에테르 결합을 통해서 지방족 탄화수소기가 결합된 관능기를 나타내고, 이 지방족 탄화수소기는 치환기를 갖고 있어도 좋고 갖고 있지 않아도 좋다.

[0032]

아릴에테르기란, 예를 들면 페녹시기 등 에테르 결합을 통한 방향족 탄화수소기가 결합된 관능기를 나타내고, 방향족 탄화수소기는 치환기를 갖고 있어도 좋고 갖고 있지 않아도 좋다.

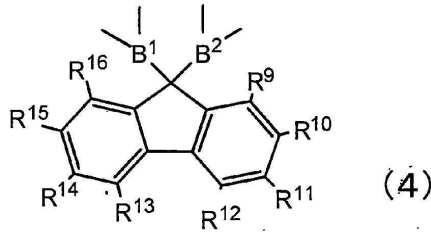
[0033]

아릴기란, 예를 들면 페닐기, 나프틸기, 비페닐기, 플루오레닐기, 페난트릴기, 테페닐기, 안트라세닐기 및 피레닐기 등의 방향족 탄화수소기, 또는 이것들이 복수 연결된 기를 나타내고, 이것은 무치환이어도 좋고 치환되어 있어도 상관없다. 이와 같은 아릴기가 갖고 있어도 좋은 치환기는 알킬기, 시클로알킬기, 알케닐기, 알킬닐기, 알콕시기, 아릴에테르기, 알킬티오기, 할로젠, 시아노기, 아미노기(아미노기는 아릴기나 헤테로아릴기로 더 치환되어 있어도 좋음), 실릴기 및 보릴기 등이다.

- [0034] 할로알킬기란, 예를 들면 트리플루오로메틸기와 같이 알킬기의 수소가 전부 또는 일부 할로젠으로 치환된 것을 나타낸다.
- [0035] 실릴기란, 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기와 같은, 알킬쇄로 규소의 반응 점이 치환된 것이나 알콕시기로 치환된 기를 나타낸다.
- [0036] 인접하는 기가 결합을 갖고 축합환 구조를 형성한다는 것이란, 상기 식(3)으로 설명하면 $R^1 \sim R^8$ 중에서 선택되는 임의의 인접 2치환기(예를 들면, R^3 과 R^4)가 서로 결합해서 공역 또는 비공역의 축합환을 형성하는 것이다. 이들 축합환은 환 내 구조에 질소, 산소, 황원자를 함유하고 있어도 좋고, 또한 다른 환과 결합하고 있어도 좋다.
- [0037] 또한, 식(3)에 있어서 A^1 및 A^2 에 있어서의 방향족환이란 벤젠, 나프탈렌, 비페닐, 페난트렌, 안트라센 및 피렌 등의 방향족 탄화수소로부터 유도되는 환을 나타낸다.
- [0038] 지방족환이란, 시클로프로판, 시클로헥산, 노보넨 및 아다만탄 등의 포화지방환식 탄화수소로부터 유도되는 환을 나타낸다.
- [0039] 쇠상 탄화수소기란, 직쇄, 또는 분기를 갖는 탄화수소기를 나타내고, 이 중에는 환상의 탄화수소기는 포함되지 않는다.
- [0040] 알킬렌기란, 예를 들면 메틸렌기, 에틸렌기, n-프로필렌기, 이소프로필렌기, n-부틸렌기, sec-부틸렌기 및 tert-부틸렌기 등의 2가의 포화지방족 탄화수소기를 나타내고, 이것은 치환기를 갖고 있어도 좋고 갖고 있지 않아도 좋다.
- [0041] 옥시알킬렌기란, 예를 들면 옥시에틸렌기, 옥시프로필렌기 등의 에테르 결합을 통해서 지방족 탄화수소기가 결합된 2가의 관능기를 나타내고, 이 지방족 탄화수소기는 치환기를 갖고 있어도 좋고 갖고 있지 않아도 좋다.
- [0042] 비닐렌기란, 에틸렌으로부터 수소를 2개 제거한 2가의 기를 나타낸다.
- [0043] 할로알킬렌기란, 할로알킬기로부터 수소를 1개 제거한 2가의 기를 나타낸다.
- [0044] 식(1)으로 나타내어지는 산 2무수물 잔기는 폴리이미드 전구체 중의 산 2무수물 잔기의 전량에 대하여 50몰% 이상이고, 70몰% 이상인 것이 바람직하며, 80몰% 이상인 것이 보다 바람직하다. 강직한 비페닐 구조를 일정량 이상 갖기 때문에, 본 발명의 폴리이미드 전구체로부터 얻어진 폴리이미드는 저CTE성과 내약품성을 나타낸다. 또한, 식(1)으로 나타내어지는 산 2무수물 잔기는 폴리이미드 전구체 중의 산 2무수물 잔기의 전량에 대한 비율의 상한은 100몰%이지만, 후술하는 식(4) 또는 식 (25)~(28)의 산 2무수물 잔기를 함유하는 것도 또한 바람직하기 때문에, 그와 같은 경우에는 90몰% 이하인 것이 바람직하다.
- [0045] 식(2)으로 나타내어지는 디아민 잔기는 폴리이미드 전구체 중의 디아민 잔기의 전량에 대하여 50몰% 이상이고, 70몰% 이상이면 바람직하고, 80몰% 이상이 더욱 바람직하며, 90몰% 이상이 특히 바람직하다. 또한, 식(2)으로 나타내어지는 디아민 잔기의 폴리이미드 전구체 중의 디아민 잔기의 전량에 대한 비율의 상한은 식(3)으로 나타내어지는 디아민 잔기를 함유하는 것이 필요하기 때문에 98몰%가 바람직하고, 95몰% 이하가 보다 바람직하다. 식(2)으로 나타내어지는 디아민 잔기는 지환식 구조이기 때문에 일정량 이상 분자쇄 중에 포함됨으로써 분자쇄 내의 공역을 짧게 할 수 있고, 폴리이미드 전구체를 이미드화한 후의 폴리이미드는 고투명성을 나타낸다. 또한, 강직한 구조이기 때문에 폴리이미드는 저CTE를 나타낸다.
- [0046] 또한, 본 발명의 폴리이미드 전구체에는 식(3)으로 나타내어지는 디아민 잔기가 포함된다. 이 잔기는 구조 중에 플루오렌 구조를 함유하고 있다. 플루오렌을 9,9 위치에서 폴리이미드 전구체의 주쇄와 결합시킴으로써 폴리머 주쇄에 대하여 수직 방향의 분극률이 저하되고, 그 결과 이미드화 후의 폴리이미드의 복굴절이 저하된다. 또한, 식(3)으로 나타내어지는 플루오렌 잔기는 강직한 구조이기 때문에, 식(1)으로 나타내어지는 비페닐기나 식(2)으로 나타내어지는 시클로헥실기로 부터 유래되는 주쇄의 강직성이 현저하게 저하될 일이 없다. 그 결과, 본 발명의 폴리이미드 전구체로부터 얻어지는 폴리이미드는 저CTE를 나타낸다.
- [0047] 식(3)으로 나타내어지는 디아민 잔기의 함유량은 디아민 잔기의 전량에 대하여 15몰% 이하이다. 식(3)으로 나타내어지는 디아민 잔기의 함유량의 하한은 폴리머 주쇄에 대하여 수직 방향의 분극률을 저하시키는 관점에서 1몰% 이상이 바람직하고, 3몰% 이상이 보다 바람직하며, 5몰% 이상이 더욱 바람직하다. 식(3)으로 나타내어지는 디아민 잔기가 상기 범위임으로써 저복굴절과 저CTE의 밸런스가 보다 향상된다. 또한, 식(2)으로 나타내어지는 시클로헥실기와는 달리, 식(3)으로 나타내어지는 디아민 잔기는 방향족 디아민 잔기이기 때문에 가시광 파장역에

흡수대를 갖는 전하 이동 착체가 형성된다. 그러나, 식(3)으로 나타내어지는 디아민 잔기가 상기 범위이면, 가시광 파장역에서의 투과율이 현저하게 저하될 일은 없다. 그 결과, 본 발명의 폴리이미드 전구체로부터 얻어지는 폴리이미드는 고투명성을 나타낸다.

[0048] 본 발명의 다른 형태로서는, 식(4)으로 나타내어지는 산 2무수물 잔기의 1종 이상을 더 포함하는 폴리이미드 전구체이다.



[0049]

[0050] 식(4) 중의 $R^9 \sim R^{16}$ 은 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 시클로알킬기, 복소환기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알콕시기, 아릴에테르기, 아릴기, 할로알킬기, 시아노기 및 실릴기로 이루어진 군에서 선택되고, 이것들은 치환기를 더 갖고 있어도 좋고, 또한 인접하는 기가 결합을 갖고 축합환 구조를 형성해도 좋다.

[0051] 식(4)에 있어서, $R^9 \sim R^{16}$ 에 있어서의 알킬기, 시클로알킬기, 복소환기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알콕시기, 아릴에테르기, 페녹시기, 아릴기, 할로알킬기, 실릴기, 및 「인접하는 기가 결합을 갖고 축합환 구조를 형성한다」의 정의는 상기 식(3)의 $R^1 \sim R^8$ 에 있어서의 그것들과 같다(이후의 $R^{17} \sim R^{157}$ 에 대해서도 동일하다).

[0052] 식(4) 중의 B^1 및 B^2 는 동일해도 좋고 달라도 좋으며, 방향족환, 지방족환, 쇠상 탄화수소기, 또는 이것들의 조합으로 이루어지는 구조 또는 이것들과 아미드기, 에스테르기, 에테르기, 알킬렌기, 옥시알킬렌기, 비닐렌기 및 할로알킬렌기로 이루어지는 군에서 선택되는 기의 1종 이상의 조합으로 이루어지는 구조이다.

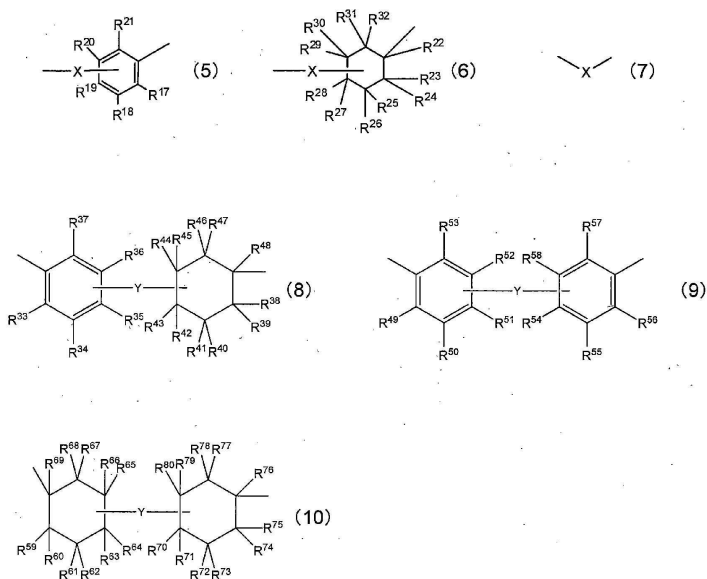
[0053] 식(4)에 있어서, B^1 및 B^2 에 있어서의 방향족환, 지방족환, 쇠상 탄화수소기, 알킬렌기, 옥시알킬렌기, 비닐렌기, 할로알킬렌기의 정의는 상기 식(3)의 A^1 및 A^2 에 있어서의 그것들과 같다.

[0054] 식(4)으로 나타내어지는 산 2무수물 잔기는 구조 중에 플루오렌 구조를 갖는다. 상술한 바와 같이, 플루오렌 구조를 가짐으로써 주쇄의 강직성을 크게 떨어뜨리지 않고, 폴리이미드 전구체를 이미드화한 후의 폴리이미드의 복굴절이 저하된다. 따라서, 산 2무수물 잔기와 디아민 잔기의 양쪽에 플루오렌 구조를 도입함으로써 형성되는 폴리이미드막의 복굴절이 더욱 저하된다. 또한, 폴리머 주쇄에 대하여 플루오렌 부분이 뒤뜰린 구조이기 때문에, 분자쇄 내에서의 전하 이동 착체의 형성이 억제된다. 그 결과, 본 발명의 폴리이미드 전구체로부터 얻어지는 폴리이미드는 고투명성을 나타낸다.

[0055] 식(4)으로 나타내어지는 산 2무수물 잔기의 함유량은 폴리이미드 전구체 중의 산 2무수물 잔기의 전량에 대하여 40몰% 이하인 것이 바람직하다. 이러한 범위임으로써 저복굴절과 저선 CTE의 밸런스가 향상된다. 또한, 기계 강도가 뛰어나 성막시의 크랙을 저감하기 때문에 바람직하다. 또한, 성막시의 크랙 저감의 관점에서 식(4)으로 나타내어지는 산 2무수물 잔기의 함유량은 산 2무수물 잔기의 전량에 대하여 30몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 25몰% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 식(4)으로 나타내어지는 산 2무수물 잔기가 포함될 경우, 그 함유량의 하한값으로서는 산 2무수물 잔기의 전량에 대하여 1몰% 이상인 것이 바람직하고, 5몰% 이상인 것이 보다 바람직하며, 10몰% 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0056] 본 발명의 폴리이미드 전구체가 식(3)으로 나타내어지는 디아민 잔기와 식(4)으로 나타내어지는 산 2무수물 잔기를 함께 포함할 경우, 식 (1), (2), (3), (4)로 나타내어지는 잔기의 함유량의 범위가 상술한 각각의 함유율의 범위를 만족시킨다면, 식 (3)과 (4)로 나타내어지는 잔기의 총량에 특별히 제한은 없다. 단, 성막시의 크랙 저감의 관점에서 식 (3)과 (4)의 잔기의 합계가 전체 잔기의 함유량에 대하여 40몰% 이하인 것이 바람직하고, 30몰% 이하인 것이 보다 바람직하며, 15몰% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0057] 식(3)에 있어서의 A^1 및 A^2 는 각각 이하의 (5)~(10) 중 어느 하나로 나타내어지는 구조인 것이 보다 바람직하다.



[0058]

[0059] 식 (5)~(7) 중의 X 는 단결합, 에테르기, 알킬렌기, 옥시알킬렌기 또는 비닐렌기이며, 한쪽의 결합은 플루오렌환과 연결된다. 여기에서, 단결합이란 X 의 양측이 원자 또는 결합기를 개재시키지 않고 직접 단결합으로 결합하고 있는 것을 말하고, 알킬렌기 등의 정의는 상기 식(3)의 A^1 및 A^2 의 X 에 있어서의 그것들과 같다(이후, Y 에 대해서 동일하다).

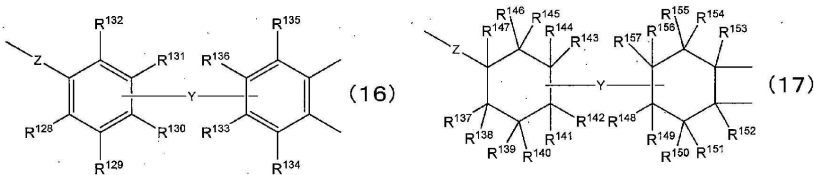
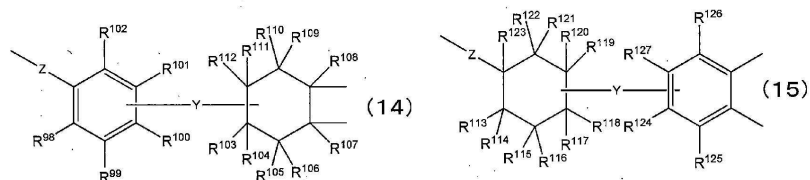
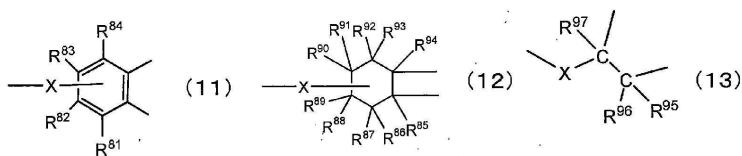
[0060]

식 (8)~(10) 중의 Y 는 아미드기, 에스테르기, 에테르기, 알킬렌기, 옥시알킬렌기, 비닐렌기 또는 할로알킬렌기이다.

[0061]

식 (5)~(10) 중의 R^{17} ~ R^{80} 은 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 시클로알킬기, 복소환기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알콕시기, 아릴에테르기, 아릴기, 할로알킬기, 시아노기, 수산기 및 실릴기로 이루어지는 군에서 선택된다. 단, 식(5)에 있어서, R^{17} ~ R^{21} 중 어느 하나는 X 를 포함하는 연결기이다. 식(6)에 있어서, R^{22} ~ R^{32} 중 어느 하나는 X 를 포함하는 연결기이다. 식 (8)~(10)에 있어서, 2개의 환 구조 중 어느 쪽이 플루오렌환에 연결되어도 좋다. 또한, R^{33} ~ R^{37} 중 어느 하나, 및 R^{38} ~ R^{48} 중 어느 하나의 각각은 Y 를 포함하는 연결기이다. R^{49} ~ R^{53} 중 어느 하나, 및 R^{54} ~ R^{58} 중 어느 하나의 각각은 Y 를 포함하는 연결기이다. R^{59} ~ R^{69} 중 어느 하나, 및 R^{70} ~ R^{80} 중 어느 하나의 각각은 Y 를 포함하는 연결기이다.

[0062] 식(4) 중의 B¹ 및 B²는 각각 이하의 (11)~(17) 중 어느 하나로 나타내어지는 구조인 것이 보다 바람직하다.



[0063]

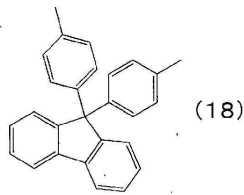
[0064] 식 (11)~(13) 중의 X는 단결합, 에테르기, 알킬렌기, 옥시알킬렌기 또는 비닐렌기이며, 한쪽의 결합은 플루오렌 환과 연결된다.

[0065] 식 (14)~(17) 중의 Y는 아미드기, 에스테르기, 에테르기, 알킬렌기, 옥시알킬렌기, 비닐렌기 또는 할로알킬렌기이다.

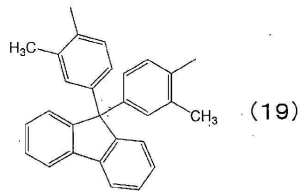
[0066] 식 (14)~(17) 중의 Z는 단결합이며, 한쪽의 결합은 플루오렌 환과 연결된다.

[0067] 식 (11)~(17) 중의 R⁸¹~R¹⁵⁷은 각각 독립적으로 수소, 알킬기, 시클로알킬기, 복소환기, 알케닐기, 시클로알케닐기, 알콕시기, 아릴에테르기, 아릴기, 할로알킬기, 시아노기, 수산기 및 실릴기로 이루어지는 군에서 선택된다. 단, 식(11)에 있어서, R⁸¹~R⁸⁴ 중 어느 하나는 X를 포함하는 연결기이다. 식(12)에 있어서, R⁸⁵~R⁹⁴ 중 어느 하나는 X를 포함하는 연결기이다. 식(14)에 있어서, R⁹⁸~R¹⁰² 중 어느 하나, 및 R¹⁰³~R¹¹² 중 어느 하나의 각각은 Y를 포함하는 연결기이다. 식(15)에 있어서, R¹¹³~R¹²³ 중 어느 하나, 및 R¹²⁴~R¹²⁷ 중 어느 하나의 각각은 Y를 포함하는 연결기이다. 식(16)에 있어서, R¹²⁸~R¹³² 중 어느 하나, 및 R¹³³~R¹³⁶ 중 어느 하나의 각각은 Y를 포함하는 연결기이다. 식(17)에 있어서, R¹³⁷~R¹⁴⁷ 중 어느 하나, 및 R¹⁴⁸~R¹⁵⁷ 중 어느 하나의 각각은 Y를 포함하는 연결기이다.

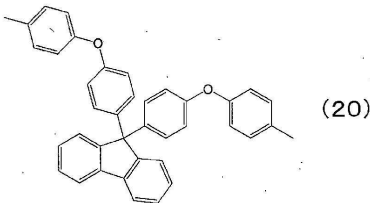
[0068] 식(3)으로 나타내어지는 디아민 잔기의 바람직한 예로서는 식 (18)~(21)로부터 선택되는 적어도 1종의 2가의 유기기를 들 수 있지만, 이것들에 한정되는 것은 아니다.



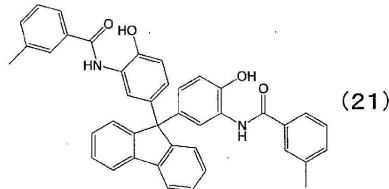
(18)



(19)

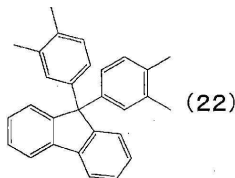


(20)

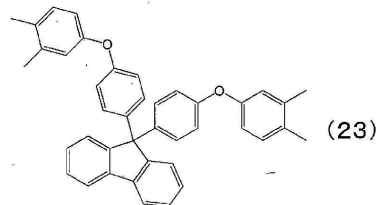


(21)

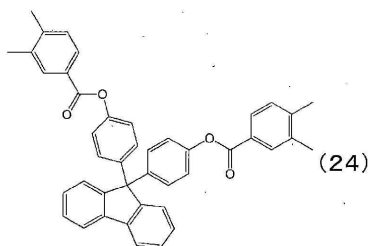
식(4)으로 나타내어지는 산 2무수물 잔기의 바람직한 예로서는 식 (22)~(24)로부터 선택되는 적어도 1종의 4가의 유기기를 들 수 있지만, 이것들에 한정되는 것은 아니다.



(22)



(23)



(24)

본 발명의 폴리이미드 전구체는 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 지금까지 설명한 잔기에 추가하여 다른 성분을 더 포함해도 좋다. 다른 성분이란, 식 (1) 및 (4)로 나타내어지는 산 2무수물 잔기를 유도하는 산 2무수물 이외의 산 2무수물의 잔기(이와 같은 산 2무수물 및 그 잔기를 각각 「다른 산 2무수물」 및 「다른 산 2무수물 잔기」라고 함)나, 식 (2) 및 (3)으로 나타내어지는 디아민 잔기를 유도하는 디아민 이외의 디아민의 잔기(이와 같은 디아민 및 그 잔기를 각각 「다른 디아민」 및 「다른 디아민 잔기」라고 함) 등을 들 수 있다.

다른 산 2무수물로서는 방향족산 2무수물, 지환식산 2무수물, 또는 지방족산 2무수물을 들 수 있다.

방향족산 2무수물로서는, 피로멜리트산 2무수물, 2,3,3',4'-비페닐테트라카르복실산 2무수물, 2,2',3,3'-비페닐테트라카르복실산 2무수물, 3,3',4,4'-테페닐테트라카르복실산 2무수물, 3,3',4,4'-옥시프탈산 2무수물, 2,3,3',4'-옥시프탈산 2무수물, 2,3,2',3'-옥시프탈산 2무수물, 디페닐술폰-3,3',4,4'-테트라카르복실산 2무수물, 벤조페논-3,3',4,4'-테트라카르복실산 2무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)프로판 2무수물, 2,2-비스(2,3-디카르복시페닐)프로판 2무수물, 2,2-비스(4-(3,4-디카르복시페녹시)페닐)프로판 2무수물, 1,1-비스(3,4-디카르복시페닐)에탄 2무수물, 1,1-비스(2,3-디카르복시페닐)에탄 2무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)메탄 2무수물, 비스(2,3-디카르복시페닐)메탄 2무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)에테르 2무수물, 비스(1,3-디옥소-1,3-디히드로이소벤즈푸란-5-카르복실산)1,4-페닐렌, 2,2-비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)프로판, 1,2,5,6-나프탈렌테트라카르복실산 2무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 2무수물, 2,3,5,6-피리딘테트라카르복실산 2무수물, 3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실산 2무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 2무수물, 2,2-비스(4-(3,4-디카르복시벤조일옥시)페닐)헥사플루오로프로판 2무수물, 1,6-디플루오로프로멜리트산 2무수물, 1-트리플루오로메틸피로멜리트산 2무수물, 1,6-디트리플루오로메틸피로멜리트산 2무수물, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-비스(3,4-디카르복시페녹시)비페닐 2무수물 등을 들 수 있지만, 이것들에 한정되는

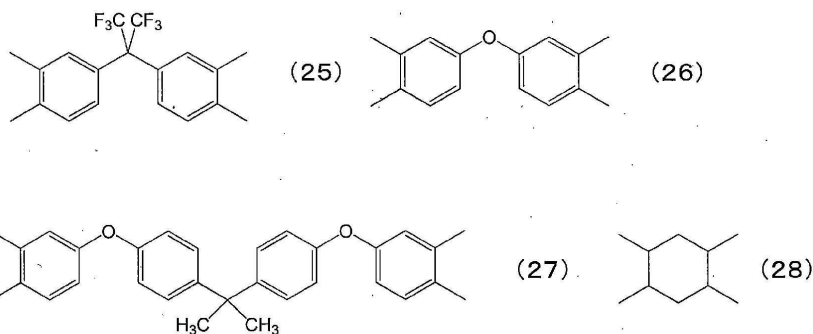
것은 아니다.

- [0075] 지환식산 2무수물로서는, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 2무수물, 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복실산 2무수물, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복실산 2무수물, 1,2,3,4-시클로헥탄테트라카르복실산 2무수물, 1,2,3,4-테트라메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 2무수물, 1,2-디메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 2무수물, 1,3-디메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 2무수물, 1,2,3,4-시클로헥탄테트라카르복실산 2무수물, 2,3,4,5-테트라히드로푸란테트라카르복실산 2무수물, 3,4-디카르복시-1-시클로헥실숙신산 2무수물, 2,3,5-트리카르복시시클로펜틸아세트산 2무수물, 3,4-디카르복시-1,2,3,4-테트라히드로-1-나프탈렌숙신산 2무수물, 비시클로[3,3,0]옥탄-2,4,6,8-테트라카르복실산 2무수물, 비시클로[4,3,0]노난-2,4,7,9-테트라카르복실산 2무수물, 비시클로[4,4,0]데칸-2,4,7,9-테트라카르복실산 2무수물, 비시클로[4,4,0]데칸-2,4,8,10-테트라카르복실산 2무수물, 트리시클로[6,3,0,0<2,6>]운데칸-3,5,9,11-테트라카르복실산 2무수물, 비시클로[2,2,2]옥탄-2,3,5,6-테트라카르복실산 2무수물, 비시클로[2,2,2]옥토-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복실산 2무수물, 비시클로[2,2,1]헵탄테트라카르복실산 2무수물, 비시클로[2,2,1]헵탄-5-카르복시메틸-2,3,6-트리카르복실산 2무수물, 7-옥사비시클로[2,2,1]헵탄-2,4,6,8-테트라카르복실산 2무수물, 옥타히드로나프탈렌-1,2,6,7-테트라카르복실산 2무수물, 테트라데카히드로안트라센-1,2,8,9-테트라카르복실산 2무수물, 3,3',4,4'-디시클로헥산테트라카르복실산 2무수물, 3,3',4,4'-옥시디시클로헥산테트라카르복실산 2무수물, 5-(2,5-디옥소테트라히드로-3-플라닐)-3-메틸-3-시클로헥센-1,2-디카르복실산 무수물, 및 "리카시드"(등록상표) BT-100[이상, 상품명, 신니혼리카(주) 제] 및 그것들의 유도체 등이 예시되지만, 이것들에 한정되는 것은 아니다.

- [0076] 지방족산 2무수물로서는, 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산 2무수물, 1,2,3,4-펜탄테트라카르복실산 2무수물 및 그것들의 유도체 등을 들 수 있지만, 이것들에 한정되는 것은 아니다.

- [0077] 이것들의 방향족산 2무수물, 지환식산 2무수물, 또는 지방족산 2무수물은 단독으로 또는 2종 이상을 조합시켜서 사용할 수 있다.

- [0078] 이것들 중, 시판되어 입수하기 쉬운 관점, 고투명성, 저복굴절의 관점에서 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 2무수물[식(25)], 3,3',4,4'-옥시프탈산 2무수물[식(26)], 2,2-비스(4-(3,4-디카르복시페녹시)페닐)프로판 2무수물[식(27)], 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복실산 2무수물[식(28)]로부터 선택되는 적어도 1종의 산 2무수물 잔기를 더 포함하는 것이 바람직하다.



[0079]

- [0080] 식 (1), (2), (3)을 포함하는 폴리이미드 전구체에 이것들의 산 2무수물을 공중합시킴으로써, 식(4)으로 나타내어지는 플루오렌환 함유의 산 2무수물을 사용하지 않더라도 폴리이미드의 복굴절이 저하된다. 또한, 식(4)으로 나타내어지는 산 2무수물 잔기를 포함하는 산 2무수물과 식 (25)~(28)로 나타내어지는 산 2무수물을 비교하면, 후자쪽이 입수의 용이함, 프리베이킹막의 내크랙성이 뛰어나다.

- [0081] 상기 산 2무수물의 양에 특별히 제한은 없지만, CTE 및 복굴절의 관점에서는 폴리이미드 전구체 중의 산 2무수물 잔기의 전량에 대하여 10~20몰%인 것이 바람직하고, 투명성의 관점에서는 식(3)으로 나타내어지는 디아민 잔기의 물수가 식 (25)~(28)로부터 선택되는 적어도 1종의 산 2무수물 잔기의 합계의 물수와 같거나, 또는 그것보다 적은 것이 바람직하다.

- [0082] 또한, 다른 디아민으로서도 방향족 디아민 화합물, 지환식 디아민 화합물, 또는 지방족 디아민 화합물을 들 수 있다. 예를 들면, 방향족 디아민 화합물로서는 3,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 3,3'-디아미노디페닐술폰, 3,4'-디아미노디페닐술폰, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 3,4'-디아미노디페닐술폰아이드, 4,4'-디아미노디페닐술폰아이드, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠,

벤지딘, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘, 3,3'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘, 2,2'-디메틸벤지딘, 3,3'-디메틸벤지딘, 2,2',3,3'-테트라메틸벤지딘, m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, 1,5-나프탈렌디아민, 2,6-나프탈렌디아민, 비스(4-아미노페녹시페닐)술폰, 비스(3-아미노페녹시페닐)술폰, 비스(4-아미노페녹시)비페닐, 비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)에테르, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 또는 이것들의 방향족환에 알킬기, 알콕시기, 할로젠 원자 등으로 치환한 디아민 화합물을 들 수 있지만, 이것들에 한정되는 것은 아니다.

[0083] 지환식 디아민 화합물로서는 시클로부탄디아민, 이소포론디아민, 비시클로[2,2,1]헵탄비스메틸아민, 트리스시클로[3,3,1,13,7]데칸-1,3-디아민, 1,2-시클로헥실디아민, 1,3-시클로헥실디아민, 시스-1,4-시클로헥실디아민, 4,4'-디아미노디시클로헥실메탄, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노디시클로헥실메탄, 3,3'-디에틸-4,4'-디아미노디시클로헥실메탄, 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-디아미노디시클로헥실메탄, 3,3',5,5'-테트라에틸-4,4'-디아미노디시클로헥실메탄, 3,5-디에틸-3',5'-디메틸-4,4'-디아미노디시클로헥실메탄, 4,4'-디아미노디시클로헥실에테르, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노디시클로헥실에테르, 3,3'-디에틸-4,4'-디아미노디시클로헥실에테르, 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-디아미노디시클로헥실에테르, 3,3',5,5'-테트라에틸-4,4'-디아미노디시클로헥실에테르, 3,5-디에틸-3',5'-디메틸-4,4'-디아미노디시클로헥실에테르, 2,2-비스(4-아미노시클로헥실)프로판, 2,2-비스(3-메틸-4-아미노시클로헥실)프로판, 2,2-비스(3-에틸-4-아미노시클로헥실)프로판, 2,2-비스(3,5-디메틸-4-아미노시클로헥실)프로판, 2,2-비스(3,5-디에틸-4-아미노시클로헥실)프로판, 2,2-(3,5-디에틸-3',5'-디메틸-4,4'-디아미노디시클로헥실)프로판, 또는 이것들의 지환에 알킬기, 알콕시기, 할로젠 원자 등으로 치환한 디아민 화합물을 들 수 있지만, 이것들에 한정되는 것은 아니다.

[0084] 지방족 디아민 화합물로서는 에틸렌디아민, 1,3-디아미노프로판, 1,4-디아미노부탄, 1,5-디아미노펜탄, 1,6-디아미노헥산, 1,7-디아미노헵탄, 1,8-디아미노옥탄, 1,9-디아미노노난, 1,10-디아미노데칸 등의 알킬렌디아민류, 비스(아미노메틸)에테르, 비스(2-아미노에틸)에테르, 비스(3-아미노프로필)에테르 등의 에틸렌글리콜디아민류, 및 1,3-비스(3-아미노프로필)테트라메틸디실록산, 1,3-비스(4-아미노부틸)테트라메틸디실록산, α, ω-비스(3-아미노프로필)폴리디메틸실록산 등의 실록산디아민류를 들 수 있지만, 이것들에 한정되는 것은 아니다.

[0085] 이것들의 방향족 디아민 화합물, 지환식 디아민 화합물, 또는 지방족 디아민 화합물은 단독으로 또는 2종 이상을 조합시켜서 사용할 수 있다.

[0086] 이것들 중, 시판되어 입수하기 쉬운 관점, 및 광학 특성의 관점에서 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘, 3,3'-디아미노디페닐술폰, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 4,4'-디아미노디시클로헥실메탄이 바람직하다.

[0087] 본 발명의 폴리이미드 전구체는 분자량을 바람직한 범위로 조정하기 위해서 말단 밀봉제에 의해 양 말단을 밀봉해도 좋다. 산 2무수물과 반응하는 말단 밀봉제로서는 모노아민이나 1가의 알콜 등을 들 수 있다. 또한, 디아민 화합물과 반응하는 말단 밀봉제로서는 산 무수물, 모노카르복실산, 모노산 클로라이드 화합물, 모노 활성 에스테르 화합물, 2탄산 에스테르류, 비닐에테르류 등을 들 수 있다. 또한, 말단 밀봉제를 사용함으로써 말단기로서 다양한 유기기를 도입할 수 있다.

[0088] 산 무수물기와 반응하는 말단 밀봉제에 사용되는 모노아민으로서는, 5-아미노-8-히드록시퀴놀린, 4-아미노-8-히드록시퀴놀린, 1-히드록시-8-아미노나프탈렌, 1-히드록시-7-아미노나프탈렌, 1-히드록시-6-아미노나프탈렌, 1-히드록시-5-아미노나프탈렌, 1-히드록시-4-아미노나프탈렌, 1-히드록시-3-아미노나프탈렌, 1-히드록시-2-아미노나프탈렌, 1-아미노-7-히드록시나프탈렌, 2-히드록시-7-아미노나프탈렌, 2-히드록시-6-아미노나프탈렌, 2-히드록시-5-아미노나프탈렌, 2-히드록시-4-아미노나프탈렌, 2-히드록시-3-아미노나프탈렌, 1-아미노-2-히드록시나프탈렌, 1-카르복시-8-아미노나프탈렌, 1-카르복시-7-아미노나프탈렌, 1-카르복시-6-아미노나프탈렌, 1-카르복시-5-아미노나프탈렌, 1-카르복시-4-아미노나프탈렌, 1-카르복시-3-아미노나프탈렌, 1-카르복시-2-아미노나프탈렌, 1-아미노-7-카르복시나프탈렌, 2-카르복시-7-아미노나프탈렌, 2-카르복시-6-아미노나프탈렌, 2-카르복시-5-아미노나프탈렌, 2-카르복시-4-아미노나프탈렌, 2-카르복시-3-아미노나프탈렌, 1-아미노-2-카르복시나프탈렌, 2-아미노니코틴산, 4-아미노니코틴산, 5-아미노니코틴산, 6-아미노니코틴산, 4-아미노살리실산, 5-아미노살리실산, 6-아미노살리실산, 아멜라이드, 2-아미노벤조산, 3-아미노벤조산, 4-아미노벤조산, 2-아미노벤젠술폰산, 3-아미노벤젠술폰산, 4-아미노벤젠술폰산, 3-아미노-4,6-디히드록시피리미딘, 2-아미노페놀, 3-아미노페놀, 4-아미노페놀, 5-아미노-8-메르캅토퀴놀린, 4-아미노-8-메르캅토퀴놀린, 1-메르캅토-8-아미노나프탈렌, 1-메르캅토-7-아미노나프탈렌, 1-메르캅토-6-아미노나프탈렌, 1-메르캅토-5-아미노나프탈렌, 1-메르캅토-4-아미노나프탈렌, 1-메르캅토-3-아미노나프탈렌, 1-메르캅토-2-아미노나프탈렌, 1-아미노-7-메르캅토나프탈렌, 2-메르캅토-7-아미노나프탈렌, 2-메르캅토-6-아미노나프탈렌, 2-메르캅토-5-아미노나프탈렌, 2-메르캅토-4-아미노나프탈렌, 2-메르캅토-3-아미노나프탈렌, 1-아미노-2-메르캅토나프탈렌, 3-아미노-4,6-디메르캅토피리미딘, 2-아미노티오펜올,

3-아미노티오페놀, 4-아미노티오페놀, 2-에티닐아닐린, 3-에티닐아닐린, 4-에티닐아닐린, 2,4-디에틸아닐린, 2,5-디에틸아닐린, 2,6-디에틸아닐린, 3,4-디에틸아닐린, 3,5-디에틸아닐린, 1-에티닐-2-아미노나프탈렌, 1-에티닐-3-아미노나프탈렌, 1-에티닐-4-아미노나프탈렌, 1-에티닐-5-아미노나프탈렌, 1-에티닐-6-아미노나프탈렌, 1-에티닐-7-아미노나프탈렌, 1-에티닐-8-아미노나프탈렌, 2-에티닐-1-아미노나프탈렌, 2-에티닐-3-아미노나프탈렌, 2-에티닐-4-아미노나프탈렌, 2-에티닐-5-아미노나프탈렌, 2-에티닐-6-아미노나프탈렌, 2-에티닐-7-아미노나프탈렌, 2-에티닐-8-아미노나프탈렌, 3,5-디에티닐-1-아미노나프탈렌, 3,5-디에티닐-2-아미노나프탈렌, 3,6-디에티닐-1-아미노나프탈렌, 3,6-디에티닐-2-아미노나프탈렌, 3,7-디에티닐-1-아미노나프탈렌, 3,7-디에티닐-2-아미노나프탈렌, 4,8-디에티닐-1-아미노나프탈렌, 4,8-디에티닐-2-아미노나프탈렌 등을 들 수 있지만, 이것들에 한정되는 것은 아니다.

[0089] 산 무수물기와 반응하는 말단 밀봉제에 사용되는 1가의 알콜로서는 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올, 1-헥산올, 2-헥산올, 3-헥산올, 1-헵탄올, 2-헵탄올, 3-헵탄올, 1-옥탄올, 2-옥탄올, 3-옥탄올, 1-노난올, 2-노난올, 1-데칸올, 2-데칸올, 1-운데칸올, 2-운데칸올, 1-도데칸올, 2-도데칸올, 1-트리데칸올, 2-트리데칸올, 1-테트라데칸올, 2-테트라데칸올, 1-펜타데칸올, 2-펜타데칸올, 1-헥사데칸올, 2-헥사데칸올, 1-헵타데칸올, 2-헵타데칸올, 1-옥타데칸올, 2-옥타데칸올, 1-노나데칸올, 2-노나데칸올, 1-이코산올, 2-메틸-1-프로판올, 2-메틸-2-프로판올, 2-메틸-1-부탄올, 3-메틸-1-부탄올, 2-메틸-2-부탄올, 3-메틸-2-부탄올, 2-프로필-1-펜탄올, 2-에틸-1-헥산올, 4-메틸-3-헵탄올, 6-메틸-2-헵탄올, 2,4,4-트리메틸-1-헥산올, 2,6-디메틸-4-헵탄올, 이소노닐알콜, 3,7-디메틸-3-옥탄올, 2,4-디메틸-1-헵탄올, 2-헵틸운데칸올, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜1-메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 시클로펜탄올, 시클로헥산올, 시클로펜탄모노메틸올, 디시클로펜탄모노메틸올, 트리스이클로데칸모노메틸올, 노보네올, 테르피네올 등을 들 수 있지만, 이것들에 한정되는 것은 아니다.

[0090] 아미노기와 반응하는 말단 밀봉제에 사용되는 산 무수물, 모노카르복실산, 모노산 클로라이드 화합물 및 모노활성 에스테르 화합물로서는 무수 프탈산, 무수 말레산, 무수 나딕산, 시클로헥산디카르복실산 무수물, 3-히드록시프탈산 무수물 등의 산 무수물, 2-카르복시페놀, 3-카르복시페놀, 4-카르복시페놀, 2-카르복시티오페놀, 3-카르복시티오페놀, 4-카르복시티오페놀, 1-히드록시-8-카르복시나프탈렌, 1-히드록시-7-카르복시나프탈렌, 1-히드록시-6-카르복시나프탈렌, 1-히드록시-5-카르복시나프탈렌, 1-히드록시-4-카르복시나프탈렌, 1-히드록시-3-카르복시나프탈렌, 1-히드록시-2-카르복시나프탈렌, 1-메르캅토-8-카르복시나프탈렌, 1-메르캅토-7-카르복시나프탈렌, 1-메르캅토-6-카르복시나프탈렌, 1-메르캅토-5-카르복시나프탈렌, 1-메르캅토-4-카르복시나프탈렌, 1-메르캅토-3-카르복시나프탈렌, 1-메르캅토-2-카르복시나프탈렌, 2-카르복시벤젠술폰산, 3-카르복시벤젠술폰산, 4-카르복시벤젠술폰산, 2-에티닐벤조산, 3-에티닐벤조산, 4-에티닐벤조산, 2,4-디에티닐벤조산, 2,5-디에티닐벤조산, 2,6-디에티닐벤조산, 3,4-디에티닐벤조산, 3,5-디에티닐벤조산, 2-에티닐-1-나프토산, 3-에티닐-1-나프토산, 4-에티닐-1-나프토산, 5-에티닐-1-나프토산, 6-에티닐-1-나프토산, 7-에티닐-1-나프토산, 8-에티닐-1-나프토산, 2-에티닐-2-나프토산, 3-에티닐-2-나프토산, 4-에티닐-2-나프토산, 5-에티닐-2-나프토산, 6-에티닐-2-나프토산, 7-에티닐-2-나프토산, 8-에티닐-2-나프토산 등의 모노카르복실산류 및 이것들의 카르복실기가 산 클로라이드화된 모노산 클로라이드 화합물, 및 테레프탈산, 프탈산, 말레산, 시클로헥산디카르복실산, 3-히드록시프탈산, 5-노보넨-2,3-디카르복실산, 1,2-디카르복시나프탈렌, 1,3-디카르복시나프탈렌, 1,4-디카르복시나프탈렌, 1,5-디카르복시나프탈렌, 1,6-디카르복시나프탈렌, 1,7-디카르복시나프탈렌, 1,8-디카르복시나프탈렌, 2,3-디카르복시나프탈렌, 2,6-디카르복시나프탈렌, 2,7-디카르복시나프탈렌 등의 디카르복실산류의 모노카르복실기만이 산 클로라이드화된 모노산 클로라이드 화합물, 모노산 클로라이드 화합물과 N-히드록시벤조트리아졸이나 N-히드록시-5-노보넨-2,3-디카르복시이미드의 반응에 의해 얻어지는 활성 에스테르 화합물을 들 수 있다.

[0091] 아미노기와 반응하는 말단 밀봉제에 사용되는 2탄산 에스테르 화합물로서는 2탄산 디-tert-부틸, 2탄산 디벤질, 2탄산 디메틸, 2탄산 디에틸을 들 수 있다.

[0092] 아미노기와 반응하는 말단 밀봉제에 사용되는 비닐에테르 화합물로서는 클로로포름산-tert-부틸, 클로로포름산-n-부틸, 클로로포름산 이소부틸, 클로로포름산 벤질, 클로로포름산 알릴, 클로로포름산 에틸, 클로로포름산 이소프로필 등의 클로로포름산 에스테르류, 이소시아산 부틸, 이소시아산 1-나프틸, 이소시아산 옥타데실, 이소시아산 페닐 등의 이소시아네이트 화합물류, 부틸비닐에테르, 시클로헥실비닐에테르, 에틸비닐에테르, 2-에틸헥실비닐에테르, 이소부틸비닐에테르, 이소프로필비닐에테르, n-프로필비닐에테르, tert-부틸비닐에테르, 벤질비닐에테르 등을 들 수 있다.

- [0093] 아미노기와 반응하는 말단 밀봉제에 사용되는 기타 화합물로서는 클로로포름산 벤질, 벤조일클로라이드, 클로로포름산 플루오레닐메틸, 클로로포름산 2,2,2-트리클로로에틸, 클로로포름산 알릴, 메탄술폰산 클로라이드, p-톨루엔술폰산 클로라이드, 페닐이소시아네이트 등을 들 수 있다.
- [0094] 산 무수물기와 반응하는 말단 밀봉제의 도입 비율은 산 2무수물 성분에 대하여 0.1~60몰%의 범위가 바람직하고, 특히 바람직하게는 5~50몰%이다. 또한, 아미노기와 반응하는 말단 밀봉제의 도입 비율은 디아민 성분에 대하여 0.1~100몰%의 범위가 바람직하고, 특히 바람직하게는 5~90몰%이다. 복수의 말단 밀봉제를 사용함으로써 복수의 말단기를 도입해도 좋다.
- [0095] 폴리이미드 전구체에 도입된 말단 밀봉제는 이하의 방법으로 용이하게 검출할 수 있다. 예를 들면, 말단 밀봉제를 도입한 폴리머를 산성 용액에 용해시키고, 폴리머의 구성 단위인 아민 성분과 산 무수 성분으로 분해하여 이것을 가스 크로마토그래피(GC) 측정이나, NMR 측정을 행함으로써 말단 밀봉제를 용이하게 검출할 수 있다. 그 외에 말단 밀봉제를 도입한 폴리머의 열분해 가스 크로마토그래피(PGC) 측정, 적외 흡수 스펙트럼 측정, ¹³C NMR 스펙트럼 측정을 행함으로써 용이하게 검출 가능하다.
- [0096] 본 발명의 폴리이미드 전구체는 용제를 함유하는 폴리이미드 전구체 수지 조성물로 하는 것이 바람직하다. 용제로서는 N-메틸-2-피롤리돈, 감마부티로락톤, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸프로필렌 요소, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 디메틸술폰 등 극성의 비프로톤성 용매, 테트라히드로푸란, 디옥산, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 에테르류, 아세톤, 메틸에틸케톤, 디이소부틸케톤, 디아세톤알콜 등의 케톤류, 아세트산 에틸, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 락트산 에틸 등의 에스테르류, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류 등을 단독, 또는 2종 이상 사용할 수 있다.
- [0097] 폴리이미드 전구체 수지 조성물에 있어서의 용제의 함유량은 폴리이미드 전구체 100중량부에 대하여 바람직하게는 50중량부 이상, 보다 바람직하게는 100중량부 이상이고, 바람직하게는 2,000중량부 이하, 보다 바람직하게는 1,500중량부 이하이다. 50~2,000중량부의 범위이면 도포에 적합한 점도가 되고, 도포 후의 막 두께를 용이하게 조절할 수 있다.
- [0098] 폴리이미드 전구체 수지 조성물은 계면활성제를 함유하고 있어도 좋다. 계면활성제로서는, 플루오라드[상품명, 스미토모 3M(주) 제], 메가팩[상품명, DIC(주) 제], 서프론[상품명, 아사히가라스(주) 제] 등의 불소계 계면활성제를 들 수 있다. 또한, KP341[상품명, 신에쓰 가가꾸 고교(주) 제], DBE[상품명, 치소(주) 제], 그라놀[상품명, 교에이샤카가꾸(주) 제], BYK[빅 케미(주) 제] 등의 유기 실록산 계면활성제를 들 수 있다. 에멀민[산요카세이코교(주) 제] 등의 폴리옥시알킬렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르 및 폴리옥시에틸렌세틸에테르 계면활성제를 들 수 있다. 또한, 폴리플로우[상품명, 교에이샤카가꾸(주) 제] 등의 아크릴 중합물 계면활성제를 들 수 있다.
- [0099] 계면활성제는 폴리이미드 전구체 수지 조성물 중의 폴리이미드 전구체 100중량부에 대하여 0.01~10중량인 것이 바람직하다.
- [0100] 폴리이미드 전구체 수지 조성물은 내부 이형제를 함유할 수 있다. 내부 이형제로서는 장쇄 지방산 등을 들 수 있다.
- [0101] 폴리이미드 전구체 수지 조성물은 지지 기관과의 접착성을 높이기 위해서, 보존 안정성을 손상시키지 않는 범위에서 트리메톡시아미노프로필실란, 트리메톡시에폭시실란, 트리메톡시비닐실란, 트리메톡시티올프로필실란 등의 실란커플링제를 함유해도 좋다. 바람직한 함유량은 폴리이미드 전구체 100중량부에 대하여, 0.01~5중량부이다.
- [0102] 폴리이미드 전구체 수지 조성물은 열 가교제를 함유하고 있어도 좋다. 열 가교제로서는 에폭시 화합물이나 알콕시메틸기 또는 메틸올기를 적어도 2개 갖는 화합물이 바람직하다. 이들 기를 적어도 2개 가짐으로써 수지 및 동종 분자와 축합 반응해서 가교 구조체가 형성되고, 가열 처리 후의 경화막의 기계 강도나 내약품성을 향상시킬 수 있다.
- [0103] 열 가교제로서 사용되는 에폭시 화합물의 바람직한 예로서는, 예를 들면 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리메틸(글리시딜옥시프로필)실록산 등의 에폭시기 함유 실리콘 등을 들 수 있지만, 이것들에 한정되지 않는다. 구체적으로는, 에피크론 850-S, 에피크론 HP-4032, 에피크론 HP-7200, 에피크론 HP-820, 에피크론 HP-4700, 에피크론 EXA-4710, 에피크론 HP-4770, 에피크론 EXA-859CRP, 에피크론 EXA-1514, 에피크론 EXA-4880, 에피크론 EXA-4850-150, 에피크론 EXA-4850-1000, 에피크론 EXA-4816, 에피크론 EXA-4822[이상 상품명, 다이닛폰인크 카가꾸 코교(주)]

제], 리카 레진 BEO-60E, 리카 레진 BPO-20E, 리카 레진 HBE-100, 리카 레진 DME-100[이상 상품명, 신니혼리카(주) 제], EP-4003S, EP-4000S[이상 상품명, (주)아테카 제], PG-100, CG-500, EG-200[이상 상품명, 오사카가스케미컬(주) 제], NC-3000, NC-6000[이상 상품명, 니폰카야쿠(주) 제], EPOX-MK R508, EPOX-MK R540, EPOX-MK R710, EPOX-MK R1710, VG3101L, VG3101M80[이상 상품명, (주)프린텍 제], 셀룩사이드 2021P, 셀룩사이드 2081, 셀룩사이드 2083, 셀룩사이드 2085[이상 상품명, 다이셀카가쿠코교(주) 제] 등을 들 수 있다.

[0104] 열 가교제로서 사용되는 알콕시메틸기 또는 메틸올기를 적어도 2개 갖는 화합물로서는, 예를 들면 DML-PC, DML-PEP, DML-OC, DML-OEP, DML-34X, DML-PTBP, DML-PCHP, DML-OCHP, DML-PFP, DML-PSBP, DML-POP, DML-MBOC, DML-MBPC, DML-MTrisPC, DML-BisOC-Z, DML-BisOCHP-Z, DML-BPC, DML-BisOC-P, DMOM-PC, DMOM-PTBP, DMOM-MBPC, TriML-P, TriML-35XL, TML-HQ, TML-BP, TML-pp-BPF, TML-BPE, TML-BPA, TML-BPAF, TML-BPAP, TMOM-BP, TMOM-BPE, TMOM-BPA, TMOM-BPAF, TMOM-BPAP, HML-TPPHBA, HML-TPHAP, HMOM-TPPHBA, HMOM-TPHAP[이상, 상품명, 혼슈카가쿠코교(주) 제], NIKALAC(등록상표) MX-290, NIKALAC MX-280, NIKALAC MX-270, NIKALAC MX-279, NIKALAC MW-100LM, NIKALAC MX-750LM[이상, 상품명, (주)산와케미컬 제]을 들 수 있다. 이것들을 2종 이상 함유해도 좋다.

[0105] 열 가교제는 폴리이미드 전구체 수지 100중량부에 대하여, 0.01~50중량부 함유하는 것이 바람직하다.

[0106] 폴리이미드 전구체 수지 조성물은 무기 필러 및/또는 오가노 무기 필러를 함유하고 있어도 좋다. 무기 필러로서는 실리카 미립자, 알루미늄 미립자, 티타니아 미립자, 지르코니아 미립자 등을 들 수 있다.

[0107] 무기 필러의 형상은 특별히 한정되지 않고, 구상, 타원형상, 편평상, 로드상, 섬유상 등을 들 수 있다.

[0108] 함유시킨 무기 필러는 광의 산란을 방지하기 위해서 입경이 작은 것이 바람직하다. 평균 입경은 0.5~100nm이고, 0.5~30nm의 범위가 바람직하다.

[0109] 무기 필러의 함유량은 폴리이미드 전구체에 대하여 바람직하게는 1~200중량%, 하한에 대해서 보다 바람직하게는 10중량% 이상이다. 상한에 대해서는 보다 바람직하게는 150중량% 이하, 더욱 바람직하게는 100중량% 이하, 특히 바람직하게는 50중량% 이하이다. 함유량의 증가에 따라, 가요성이나 내열성이 저하된다.

[0110] 폴리이미드 전구체 수지 조성물과 무기 필러를 혼합하는 방법으로서, 다양한 공지의 방법을 사용할 수 있다. 예를 들면, 무기 필러나 오가노 무기 필러졸과 폴리이미드 전구체와 혼합하는 것을 들 수 있다. 오가노 무기 필러졸은 유기 용제에 무기 필러가 30중량% 정도의 비율로 분산된 것이며, 유기 용제로서는 메탄올, 이소프로판올, 노르말부탄올, 에틸렌글리콜, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 프로필렌글리콜모노메틸아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 1,3-디메틸이미다졸리딘, 감마부틸락톤 등을 들 수 있다.

[0111] 오가노 무기 필러졸은 실란커플링제를 이용하여 표면 처리함으로써 무기 필러의 폴리이미드 전구체에 대한 분산성이 향상된다. 실란커플링제의 말단 관능기에 에폭시기나 아미노기가 포함되어 있으면, 폴리이미드산의 카르복실산과 에폭시기나 아미노기가 결합함으로써 폴리이미드 전구체 및, 경화 처리 후의 폴리이미드와의 친화성이 높아져서 보다 효과적인 분산을 행할 수 있다.

[0112] 에폭시기를 갖는 실란커플링제로서는 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란 등을 들 수 있다.

[0113] 아미노기를 갖는 실란커플링제로서는 N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-트리에톡시실릴-N-(1,3-디메틸-부틸리덴)프로필아민, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란 등을 들 수 있다.

[0114] 오가노 무기 필러졸의 실란커플링제에 의한 처리 방법으로서 다양한 공지의 방법을 사용할 수 있다. 예를 들면, 농도를 조정한 오가노 무기 필러졸에 실란커플링제를 첨가하고, 실온~80℃에서 0.5~2시간 교반함으로써 처리할 수 있다.

[0115] 폴리이미드 전구체 수지 조성물은 광산 발생제를 함유하고 있어도 좋다. 광산 발생제를 함유함으로써 노광 패턴이 그려진 마스크를 통해서 광을 조사하면 노광부에 산이 발생하고, 노광부의 알칼리 수용액에 대한 용해성이 증대한다. 이와 같이 광산 발생제를 함유하는 폴리이미드 전구체 수지 조성물은 포지티브형 감광성 수지로서 사용할 수 있다(이후, 광산 발생제를 함유하는 폴리이미드 전구체 수지 조성물을 포지티브형 감광성 수지 조성물

이라고 부를 경우도 있다).

- [0116] 이러한 경우에 사용되는 광산 발생제로서는 퀴논디아지드 화합물, 술포늄염, 포스포늄염, 디아조늄염, 요오드늄염 등을 들 수 있다. 그 중에서도 뛰어난 용해 억제 효과를 발현하여, 고감도이며 또한 저막 감소의 포지티브형 감광성 수지 조성물이 얻어진다고 하는 점에서 퀴논디아지드 화합물이 바람직하게 사용된다. 또한, 광산 발생제를 2종 이상 함유해도 좋다. 이것에 의해 노광부와 미노광부의 용해 속도의 비를 보다 크게 할 수 있고, 고감도인 포지티브형 감광성 수지 조성물을 얻을 수 있다.
- [0117] 퀴논디아지드 화합물로서는 폴리히드록시 화합물에 퀴논디아지드의 술포산이 에스테르로 결합된 것, 폴리아미노 화합물에 퀴논디아지드의 술포산이 술포아미드 결합된 것, 폴리히드록시폴리아미노 화합물에 퀴논디아지드의 술포산이 에스테르 결합 및/또는 술포아미드 결합된 것 등을 들 수 있다. 이것들 폴리히드록시 화합물이나 폴리아미노 화합물의 모든 관능기가 퀴논디아지드로 치환되어 있지 않아도 좋지만, 관능기 전체의 50몰% 이상이 퀴논디아지드로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 이와 같은 퀴논디아지드 화합물을 사용함으로써 일반적인 자외선인 수은등의 i선(파장 365nm), h선(파장 405nm), g선(파장 436nm)에 의해 반응하는 포지티브형 감광성 수지 조성물을 얻을 수 있다.
- [0118] 이러한 경우에 있어서, 퀴논디아지드 화합물은 5-나프토퀴논디아지드술포닐기, 4-나프토퀴논디아지드술포닐기 모두 바람직하게 사용된다. 동일 분자 중에 이것들의 기를 양쪽 갖는 화합물을 사용해도 좋고, 다른 기를 사용한 화합물을 병용해도 좋다.
- [0119] 이러한 경우에 사용되는 퀴논디아지드 화합물은 특정 페놀 화합물로부터 다음 방법에 의해 합성된다. 예를 들면, 5-나프토퀴논디아지드술포닐클로라이드와 페놀 화합물을 트리에틸아민 존재 하에서 반응시키는 방법을 들 수 있다. 페놀 화합물의 합성 방법은 산 촉매 하에서 α -(히드록시페닐)스티렌 유도체를 다가 페놀 화합물과 반응시키는 방법 등을 들 수 있다.
- [0120] 이러한 경우에 사용되는 광산 발생제의 함유량은 폴리이미드 전구체 100중량부에 대하여, 바람직하게는 3~40중량부이다. 광산 발생제의 함유량을 이 범위로 함으로써 보다 고감도화를 도모할 수 있다. 또한, 증감제 등을 필요에 따라서 함유해도 좋다.
- [0121] 포지티브형 감광성 수지 조성물의 패턴을 형성하기 위해서는 포지티브형 감광성 수지 조성물의 바니시를 지지기판 상에 도포하고, 노광 후, 현상액을 이용하여 노광부를 제거한다. 현상액으로서는 테트라메틸암모늄히드록시드, 디에탄올아민, 디에틸아미노에탄올, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산 나트륨, 탄산 칼륨, 트리에틸아민, 디에틸아민, 메틸아민, 디메틸아민, 아세트산 디메틸아미노에틸, 디메틸아미노에탄올, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트, 시클로헥실아민, 에틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민 등의 알칼리성을 나타내는 화합물의 수용액이 바람직하다. 또한, 경우에 따라서는 이것들의 알칼리 수용액에 N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸술포시드, 감마부티로락톤, 디메틸아크릴아미드 등의 극성 용매, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 등의 알콜류, 락트산 에틸, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 에스테르류, 시클로펜탄온, 시클로헥산온, 이소부틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류 등을 단독 또는 수 종을 조합시킨 것을 첨가해도 좋다. 현상 후에는 물로 린스 처리를 하는 것이 바람직하다. 여기에서도 에탄올, 이소프로필알콜 등의 알콜류, 락트산 에틸, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 에스테르류 등을 물에 첨가해서 린스 처리를 해도 좋다.
- [0122] <폴리이미드 수지막>
- [0123] 이하에서는 본 발명의 폴리이미드 전구체의 제조 방법에 대하여 설명한다. 폴리이미드산이나 폴리아미드산 에스테르, 폴리아미드산 실릴에스테르 등의 폴리이미드 전구체는 디아민 화합물과 산 2무수물 또는 그 유도체와의 반응에 의해 합성할 수 있다. 유도체로서는 상기 산 2무수물의 테트라카르복실산, 산 염화물, 테트라카르복실산의 모노, 디, 트리 또는 테트라에스테르 등을 들 수 있고, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기 등으로 에스테르화된 구조를 들 수 있다. 중합 반응의 반응 방법은 목적의 폴리이미드 전구체를 제조할 수 있으면 특별히 제한은 없고, 공지된 반응 방법을 사용할 수 있다.
- [0124] 구체적인 반응 방법으로서의 소정량의 모든 디아민 성분 및 반응 용매를 반응기에 투입하여 용해시킨 후, 소정량의 산 2무수물 성분을 투입하여 실온~80℃에서 0.5~30시간 교반하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0125] 이하에서는 본 발명의 폴리이미드 전구체와 용제를 함유하는 폴리이미드 전구체 수지 조성물을 이용하여 폴리이미드 수지막을 제조하는 방법에 대하여 설명한다. 또한, 폴리이미드 수지막에는 상술의 계면활성제, 내부 이형

제, 실란커플링제, 열 가교제, 무기 필러, 광산 발생제 등이 함유되어 있어도 좋다.

- [0126] 우선, 폴리이미드 전구체 수지 조성물을 지지 기판 상에 도포해서 폴리이미드 전구체 수지 조성물막을 형성한다. 지지 기판으로서는 예를 들면 규소, 세라믹스류, 갈륨비소, 소다석회 유리, 무알칼리 유리 등이 사용되지만, 이것들에 한정되지 않는다. 도포 방법은, 예를 들면 슬릿 코트법, 스핀 코트법, 스프레이 코트법, 롤 코트법, 바 코트법 등의 방법이 있고, 이것들의 방법을 조합시켜서 도포해도 상관없다. 이것들 중에서도 스핀 코트 또는 슬릿 코트에 의한 도포가 바람직하다.
- [0127] 이어서, 지지 기판 상에 도포한 폴리이미드 전구체 수지 조성물을 건조하여 폴리이미드 전구체 수지막을 얻는다. 건조는 핫플레이트, 오븐, 적외선, 진공 챔버 등을 사용한다. 핫플레이트를 사용할 경우, 플레이트 상에 직접, 또는 플레이트 상에 설치한 프록시핀 등의 지그 상에 폴리이미드 전구체 수지 조성물을 도포한 지지 기판을 유지해서 가열한다. 프록시핀의 재질로서는 알루미늄이나 스테인리스 등의 금속 재료, 또는 폴리이미드 수지나 "테플론(등록상표)" 등의 합성 수지가 있고, 어떤 재질의 프록시핀을 사용해도 상관없다. 프록시핀의 높이는 지지 기판의 사이즈, 피가열체인 수지층의 종류, 가열의 목적 등에 따라 다양하지만, 예를 들면 300mm×350mm×0.7mm의 유리 지지 기판 상에 도포한 수지층을 가열할 경우, 프록시핀의 높이는 2~12mm 정도가 바람직하다.
- [0128] 그 중에서도 진공 챔버를 이용하여 진공 건조시키는 것이 바람직하고, 진공건조 후에 더욱 건조를 위한 가열을 행하거나, 진공 건조하면서 건조를 위한 가열을 행하거나 하는 것이 더욱 바람직하다. 이것에 의해, 건조 처리 시간의 단축, 및 균일한 도포막 형성이 가능해진다. 건조를 위한 가열의 온도는 지지 기판이나 폴리이미드 전구체의 종류, 목적에 따라 다양하고, 실온~170℃의 범위에서 1분~수 시간 행하는 것이 바람직하다. 또한, 건조 공정은 동일 조건, 또는 다른 조건으로 복수회 행해도 좋다.
- [0129] 이어서, 이미드화를 위한 가열을 행한다. 폴리이미드 전구체 수지막을 180℃ 이상 400℃ 이하의 범위에서 가열해서 폴리이미드 수지막으로 변환한다. 또한, 열 이미드화 공정은 상기 건조 공정의 후에 어떠한 공정을 거치고 나서 행하여져도 상관없다.
- [0130] 열 이미드화 공정의 분위기는 특별히 한정되지 않고, 공기라도 좋고 질소나 아르곤 등의 불활성 가스라도 좋다. 단, 본 발명의 폴리이미드 수지막에는 무색 투명성이 요구되기 때문에, 산소 농도가 5% 이하인 분위기에서 가열해서 열 이미드화를 행하는 것이 바람직하다. 일반적으로 산소 농도를 낮게 함으로써 가열시의 폴리이미드막의 착색을 저감하여 고투명성을 나타내는 폴리이미드 수지막을 얻을 수 있다.
- [0131] 또한, 열 이미드화 공정에 있어서, 제조 라인의 오븐의 가열 형식에 맞춘 승온 방법을 선택할 수 있지만, 최고 가열 온도까지 5~120분에 걸쳐서 승온시키는 것이 바람직하다. 예를 들면, 오븐 내에서 기재 상에 형성된 폴리이미드 전구체 수지막을 실온으로부터 열 이미드화를 위한 가열 온도까지 5~120분에 걸쳐서 승온시켜서 이미드화하여 폴리이미드 수지막으로 해도 좋고, 미리 200℃ 이상 650℃ 이하의 범위로 가열된 오븐 내에 기재 상에 형성된 폴리이미드 전구체 수지막을 갑자기 투입해서 가열 처리를 행하여 이미드화하여 폴리이미드 수지막으로 해도 좋다.
- [0132] 이와 같이 하여 지지 기판 상에 형성한 폴리이미드 수지막을 지지 기판으로부터 박리하기 위해서는 기계적으로 박리하는 방법, 불산 등의 약액이나 물에 침지하는 방법, 레이저를 경화막과 지지 기판의 계면에 조사하는 방법 등을 들 수 있지만, 어느 방법을 이용해도 상관없다.
- [0133] 상기한 바와 같이 얻어진 폴리이미드 수지막은 고투명성, 저복굴절, 저CTE, 고내열성, 내약품성, 가요성을 갖고 있고, 플렉시블 기판으로서 후술하는 액정 디스플레이, 유기 EL 디스플레이, 전자 페이퍼 등의 표시 소자, 컬러 필터나 광 도파로 등의 광학 소자, 태양 전지, CMOS 등의 수광 소자, 터치 패널, 회로 기판 등에 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0134] 폴리이미드 수지막의 투명성은 자외-가시(UV-vis) 스펙트럼을 측정함으로써 판단할 수 있다. 투명성 수지막으로서는 두께 10μm의 막에 대하여 파장 400nm에 있어서의 광선 투과율이 70% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 80% 이상이며, 더욱 바람직하게는 90% 이상이다.
- [0135] 본 발명의 폴리이미드 수지막은 막 표면에 대하여 수직 방향과 수평 방향의 굴절률차로 정의되는 복굴절이 0.06 이하인 것이 바람직하다. 또한, 선열팽창계수(CTE)에 관해서는 50℃~200℃의 평균값이 40ppm/℃ 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 복굴절이 0.04 이하이고 또한 CTE가 40ppm/℃ 이하이며, 더욱 바람직하게는 복굴절이 0.04 이하이고 또한 CTE가 30ppm/℃ 이하이다.

- [0136] 일반적으로, 지지 기판 상에 제막한 폴리이미드 수지막에는 잔류 응력이 발생하고, 그 결과 지지 기판에 휨이 발생한다. 지지 기판의 휨은 소자의 가공 정밀도의 저하나, 소자의 가공시의 반송 에러 등의 문제를 일으킨다. 폴리이미드 수지막의 잔류 응력은 주로 지지 기판과 폴리이미드 수지막의 CTE가 다른 것에 기인하고, 양자의 CTE의 차가 증대되면 잔류 응력도 증대된다. 일반적으로, 지지 기판에는 폴리이미드 수지막보다 CTE가 낮은 유리 기판 등이 사용되기 때문에, 폴리이미드 수지막에는 저CTE가 요구된다. 한편, 디스플레이 기판 등의 표시 소자나 컬러 필터 등의 광학 소자의 기판에는 저복굴절이 요구된다. 예를 들면, 복굴절이 높은 기판에 사용한 표시 소자나 컬러 필터를 사용한 디스플레이에서는 화상의 변형, 비스듬한 시야에서의 색 변이 등의 문제가 발생한다. 본 발명의 폴리이미드 수지막은 저CTE와 저복굴절의 밸런스가 뛰어나기 때문에, 높은 가공 정밀도와 고품질의 표시 화상을 함께 달성할 수 있다.
- [0137] 내약품성에 관해서는 본 발명의 폴리이미드 전구체로부터 형성된 폴리이미드는 아세톤, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, N-메틸-2-피롤리돈, 감마부티로락톤, 디메틸설폭시드 등의 유기 용제나, 염산, 질산, 인산, 아세트산, 옥살산 등의 산성용액, 수산화테트라메틸암모늄 등의 염기성 용액에 대하여 뛰어난 내약품성을 나타낸다.
- [0138] 또한, 이것들의 물성값은 폴리이미드 수지막에 계면활성제, 내부 이형제, 실란커플링제, 열 가교제, 무기 필러, 광산 발생제 등이 포함되어 있을 경우에는, 그것들도 포함한 상태의 수지막으로서의 물성값이다.
- [0139] 발명의 폴리이미드 수지막은 액정 디스플레이, 유기 EL 디스플레이, 전자 페이퍼 등의 표시 소자, 컬러 필터나 광 도파로 등의 광학 소자, 태양 전지, CMOS 등의 수광 소자, 터치 패널, 회로 기판 등에 사용할 수 있다. 특히 이들 표시 소자나 수광 소자 등을 유연성이 있어 크게 만곡시키고, 또한 절곡 가능한 플렉시블 소자로서 활용함과 동시에 본 발명의 폴리이미드 수지막을 플렉시블 기판으로서 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 폴리이미드 수지막을 플렉시블 기판으로서 사용했을 경우의 표시 소자나 광학 소자(컬러 필터 등) 등에 대해서는 플렉시블 표시 소자나 플렉시블 광학 소자(플렉시블 컬러 필터 등) 등과 같이 소자명 앞에 「플렉시블」이라고 표기해서 나타낼 경우도 있다.
- [0140] 표시 소자, 수광 소자, 회로, TFT 기판 등의 제조는 지지 기판 상에 폴리이미드 수지막을 형성하고, 그 폴리이미드 수지막을 지지 기판으로부터 박리한 후에 폴리이미드 수지막 상에 실시해도 좋고, 지지 기판으로부터 박리하지 않고 그대로 폴리이미드 수지막 상에 실시해도 좋다.
- [0141] 후자의 경우에는 표시 소자, 수광 소자, 회로, TFT 기판 등을 제조한 후에, 지지 기판으로부터 그것들을 박리한다. 이 방법은 종래의 매엽식의 제조 프로세스를 이용할 수 있는 이점이 있다. 또한, 폴리이미드 수지막이 지지 기판에 고정되어 있기 때문에, 위치 정밀도 좋게 표시 소자, 수광 소자, 회로, TFT 기판, 터치 패널 등을 제조하기 때문에 바람직하다. 이하의 설명에서는 후자의 방법을 대표예로 해서 설명하는 경우가 많지만, 모두 전자의 방법이어도 좋다.
- [0142] 표시 소자, 수광 소자, 회로, TFT 기판, 터치 패널 등을 형성한 폴리이미드 수지막을 기재로부터 박리하는 방법은 특별히 한정되지 않는다. 박리 방법의 예로서는 물에 침지하는 방법, 염산이나 불산 등의 약액에 침지하는 방법, 자외광으로부터 적외광의 파장 범위의 레이저광을 폴리이미드 수지막과 지지 기판의 계면에 조사하는 방법 등을 들 수 있다. 또한, 박리를 용이하게 하기 위해서 폴리이미드 전구체 수지 조성물을 기재에 도포하기 전에, 지지 기판에 이형제를 도포하거나 희생층을 제막하거나 해 두어도 좋다. 이형제로서는 식물유계, 알키드계, 실리콘계, 불소계, 방향족 고분자계, 알콕시실란계 등을 들 수 있다. 희생층으로서는 금속막, 금속 산화물막, 아모퍼스규소막 등을 들 수 있다.
- [0143] 본 발명의 폴리이미드 수지막에는 적어도 한쪽의 면 상에 무기막을 제막하여 가스 배리어층으로 할 수 있고, 가스 배리어층 부착 기판으로서 표시 소자의 기판으로 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0144] 폴리이미드 수지막 상의 가스 배리어층은 수증기나 산소 등의 투과를 방지하는 역할을 담당하는 것이다. 특히 유기 일렉트로루미네선스 소자(유기 EL 소자)에서는 수분에 의한 소자의 열화가 현저하므로, 기판에 가스 배리어성을 부여하는 것이 필요하다.
- [0145] <플렉시블 기판>
- [0146] 본 발명의 폴리이미드 수지막을 포함하는 기판은 유연성이 있어 크게 만곡시킬 수 있다고 하는 특징을 갖는다. 이러한 유연성이 있는 기판을 플렉시블 기판이라고 부른다. 플렉시블 기판은 적어도 이하의 (1)~(3)의 공정을 거쳐서 제조할 수 있다. 또한, 폴리이미드 수지막 상에 무기막을 갖는 플렉시블 기판은 적어도 이하의 (1)~(4)의 공정을 거쳐서 제조할 수 있다.

- [0147] (1) 본 발명의 폴리이미드 전구체와 용제를 포함하는 폴리이미드 전구체 수지 조성물을 지지 기판 상에 도포하는 공정
- [0148] (2) 도포된 폴리이미드 전구체 수지 조성물로부터 용제를 제거하는 공정
- [0149] (3) 폴리이미드 전구체를 이미드화해서 폴리이미드 수지막을 얻는 공정
- [0150] (4) 폴리이미드 수지막 상에 무기막을 형성하는 공정.
- [0151] 상기 (1)~(3)의 공정은 <폴리이미드 수지막>에서 상세한 것을 설명한 바와 같다.
- [0152] 상기 (4)의 공정은 폴리이미드 수지막의 적어도 편면에 무기막을 형성하는 공정이다. 폴리이미드 수지막을 지지 기판으로부터 박리하여 플렉시블 기판을 제조할 수 있다.
- [0153] 또한, (4)의 공정은 폴리이미드 수지막의 바로 위에 무기막을 형성하는 것이어도 좋고, 사이에 다른 층을 개재시켜서 무기막을 형성하는 것이어도 좋다. 바람직하게는, 폴리이미드 수지막의 바로 위에 무기막을 형성하는 방법이다.
- [0154] 플렉시블 기판을 제조할 때의 지지 기판은 자립성을 갖는 경질인 것으로서, 수지 조성물을 도포하는 면이 평활하며, 내열성이 있는 기재가 바람직하다. 재질은 특별히 제한되지 않고, 예를 들면 소다 유리나 무알칼리 유리, 규소, 석영, 알루미늄이나 사파이어 등의 세라믹, 갈륨비소, 철, 주석, 아연, 구리, 알루미늄, 스테인리스 등의 금속, 폴리이미드나 폴리벤조옥사졸 등의 내열 플라스틱 필름, 폴리테트라플루오로에틸렌이나 폴리불화비닐리덴 등의 불소 수지, 에폭시 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트나 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 기재를 들 수 있다. 이것들 중, 표면의 평활성, 레이저 박리가 가능한 것, 저렴한 점 등으로부터 유리가 바람직하다. 유리의 종류에 특별히 제약은 없지만, 금속 불순물 저감의 관점에서 무알칼리 유리가 바람직하다.
- [0155] 상술한 바와 같이 표시 소자의 기판으로 플렉시블 기판을 사용할 경우, 기판은 가스 배리어성이 요구되기 때문에 폴리이미드 수지막 상에 무기막이 형성되는 것이 바람직하다. 가스 배리어층으로서의 무기막을 구성하는 재료로서는 금속 산화물, 금속 질화물 및 금속 산질화물을 바람직하게 사용할 수 있다. 예를 들면, 알루미늄(Al), 규소(Si), 티탄(Ti), 주석(Sn), 아연(Zn), 지르코늄(Zr), 인듐(In), 니오브(Nb), 몰리브덴(Mo), 탄탈(Ta), 칼슘(Ca) 등의 금속 산화물, 금속 질화물 및 금속 산질화물을 들 수 있다. 특히, 적어도 Zn, Sn, In의 금속 산화물, 금속 질화물 및 금속 산질화물을 포함하는 가스 배리어층은 내굴곡성이 높아 바람직하다. 또한, Zn, Sn, In의 원자 농도가 20~40%인 가스 배리어층은 내굴곡성이 보다 높아 바람직하다. 가스 배리어층에는 이산화규소, 산화알루미늄을 공존시킨 조성도 내굴곡성이 양호해서 바람직하다.
- [0156] 이들 무기의 가스 배리어층은 예를 들면 스퍼터링법, 진공 증착법, 이온 플레이팅법, 플라즈마 CVD법 등의 기상 중에서 재료를 퇴적시켜서 막을 형성하는 기상 퇴적법에 의해 제작할 수 있다. 그 중에서도 스퍼터법에서는 금속 타겟을 산소 함유 분위기에서 스퍼터하는 반응성 스퍼터를 함으로써 제막 속도를 향상시킬 수 있다.
- [0157] 가스 배리어층의 형성은 지지 기판과 폴리이미드 수지막으로 이루어지는 적층체 상에서 행해도 좋고, 지지 기판으로부터 박리된 자립막 상에서 행해도 좋다.
- [0158] 본 발명의 폴리이미드 수지는 내열성이 높으므로, 기판 온도를 올려서 가스 배리어층을 제작하는 것이 가능하다. 가스 배리어층의 제막 온도는 80~400℃로 하는 것이 바람직하다. 가스 배리어 성능의 향상에는 높은 제막 온도를 선택하는 것이 유리하다. 제막 온도가 높으면 내굴곡성이 저하될 경우가 있기 때문에, 내굴곡성이 중요한 용도에서는 가스 배리어층의 제막 온도는 100~300℃인 것이 바람직하다. 본 발명의 폴리이미드 수지막은 뛰어난 내열성을 갖고 있기 때문에, 고온 하(예를 들면, 300℃)에서 가스 배리어층을 형성해도 막에 주름 등의 결함이 발생할 경우는 없다.
- [0159] 가스 배리어층의 층수에 제한은 없고, 1층만이라도 좋고, 2층 이상의 다층이라도 좋다. 다층막의 예로서는 1층째가 SiO₂, 2층째가 SiN으로 이루어지는 가스 배리어층이나, 1층째가 SiO₂/Al₂O₃/ZnO, 2층째가 SiO₂로 이루어지는 가스 배리어층을 들 수 있다.
- [0160] 플렉시블 기판의 가스 배리어층 상에 유기 EL 발광층 등의 각종 기능을 갖는 층을 형성하고, 표시 소자나 광학 소자 등을 제작하는 공정에 있어서는 각종 유기 용매가 사용된다. 예를 들면, 컬러 필터(이하, 「CF」)에서는 폴리이미드 수지막 상에 가스 배리어층을 형성한 후에 착색 화소나 블랙 매트릭스 등을 형성해서 CF로 한다. 이때, 가스 배리어층의 내용제성이 나쁜 경우에는 가스 배리어 성능이 저하된다. 따라서, 최상층의 가스 배리어층에 내용제성이 부여되어 있는 것이 바람직하고, 예를 들면 최상층의 가스 배리어층은 산화규소로 이루어지는 것

이 바람직하다.

- [0161] 가스 배리어층의 조성 분석은 X선 광전자 분광법(XPS법)을 사용해서 각 원소를 정량 분석함으로써 행할 수 있다.
- [0162] 가스 배리어층의 합계의 두께는 20~600nm인 것이 바람직하고, 30~300nm인 것이 더욱 바람직하다.
- [0163] 가스 배리어층의 두께는 통상은 투과형 전자 현미경(TEM)에 의한 단면 관찰에 의해 측정하는 것이 가능하다.
- [0164] 가스 배리어층의 상층과 하층의 경계 영역의 조성이 경사적으로 변화하고 있는 등의 이유에 의해 TEM으로 명확한 계면을 시인할 수 없을 경우에는, 우선 두께 방향의 조성 분석을 행하여 두께 방향의 원소의 농도 분포를 구한 후에, 농도 분포의 정보를 기초로 층의 경계 및 층의 두께를 구하는 것으로 한다. 두께 방향의 조성 분석의 순서 및 각 층의 층의 경계 및 층의 두께의 정의를 이하에 기재한다.
- [0165] 우선, 투과형 전자 현미경에 의해 가스 배리어층의 단면을 관찰하고, 전체의 두께를 측정한다. 이어서, 깊이 방향으로 원소의 조성 분석이 가능한 이하의 측정을 적용하고, 가스 배리어층의 두께 위치에 대응하는 원소의 농도의 분포(두께 방향의 농도 프로파일)를 얻는다. 이때에 적용하는 조성 분석 방법으로는 전자 에너지 손실 분광법(이후, EELS 분석이라고 기재함), 에너지 분산형 X선 분광법(이후, EDX 분석이라고 기재함), 2차 이온 질량 분석법(이후, SIMS 분석이라고 기재함), X선 광전자 분광법(XPS 분석이라고 기재함), 오거 전자 분광법(이후, AES 분석이라고 기재함)을 들 수 있지만, 감도 및 정밀도의 관점에서 EELS 분석이 가장 바람직하다. 따라서, 우선 EELS 분석을 행하고, 이후 앞에 예시한 순서(EELS 분석→EDX 분석→SIMS 분석→XPS 분석→AES 분석)로 분석을 행하고, 보다 상위의 분석에서 특정할 수 없는 성분에 대해서 하위의 분석의 데이터를 적용하도록 한다.
- [0166] <CF>
- [0167] 본 발명의 폴리이미드 수지막을 사용한 플렉시블 기관 상에 블랙 매트릭스, 착색 화소를 형성함으로써 CF가 얻어진다. 이 CF는 수지막을 기재로 사용하고 있기 때문에 경량이고, 깨지기 어렵고, 가요성 등이 특징이다. 블랙 매트릭스, 착색 화소층 중 적어도 1개의 층에 사용되고 있는 수지가 폴리이미드 수지를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 반사율 저감 및 내열성의 관점에서 블랙 매트릭스가 저광학 농도층과, 그 저광학 농도층 상에 형성된 고광학 농도층으로 이루어지고, 또한 저광학 농도층과 고광학 농도층 중 적어도 1개 층에 사용되고 있는 수지가 폴리이미드 수지를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0168] 본 발명의 폴리이미드 수지막은 폴리이미드 전구체의 용제로서 일반적인 극성 비프로톤성 용매에 대하여 높은 내약품성을 갖기 때문에, 블랙 매트릭스, 착색 화소층에 폴리이미드 수지를 사용할 수 있다. 또한, 블랙 매트릭스, 착색 화소층 상에 가스 배리어층을 형성할 경우에 있어서도 블랙 매트릭스, 착색 화소층의 폴리이미드 수지는 내열성이 높기 때문에 가스 배리어층의 형성 과정에 있어서 가스 발생이 적고, 가스 배리어성이 높은 가스 배리어층의 제막에 유리하다. 또한, 블랙 매트릭스, 착색 화소층의 패턴 가공시에는 알칼리 수용액에 가용한 폴리이미드 전구체로서 사용할 수 있기 때문에 미세한 패턴 형성에 유리하다.
- [0169] CF의 구성의 예를 도면에 의해 설명한다. 도 1a는 지지 기관 상에 형성된, 본 발명의 폴리이미드 수지막을 포함하는 CF의 기본적인 구성을 나타내는 것이다. 여기에서 상술의 박리 방법에 의해 지지 기관(1)을 박리함으로써 본 발명의 폴리이미드 수지막을 기관으로 하는 CF가 얻어진다.
- [0170] 지지 기관(1) 상에 폴리이미드 수지막(2)이 형성되고, 그 위에 블랙 매트릭스(4), 적색 착색 화소(5R), 녹색 착색 화소(5G) 및 청색 착색 화소(5B)가 형성되며, 또한 오버코트층(6)을 구비하고 있다. 또한, 오버코트층(6)은 필수가 아니고, 배치하지 않는 예도 가능하다. 또한, 도 1b~도 1d는 도 1a의 변형예이며, 무기막인 가스 배리어층(3)이 더 형성되어 있다. 가스 배리어층(3)을 형성하는 개소는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 폴리이미드 수지막(2) 상에 형성해도(도 1b 참조) 좋고, 블랙 매트릭스(4)나 착색 화소층 상에 형성해도(도 1c 참조) 좋고, 컬러 필터의 표면에 존재하는 오버코트층(6) 상에 형성해도 좋으며, 폴리이미드 수지막(2) 상과 오버코트층(6) 상의 양쪽에 형성해도 좋다(도 1d 참조). 또한, 가스 배리어층의 층수에 제한은 없고, 1층만이어도 좋고 2층 이상의 다층이어도 좋다. 다층막의 예로서는 1층째가 SiO₂, 2층째가 SiN으로 이루어지는 가스 배리어층이나, 1층째가 SiO₂/Al₂O₃/ZnO, 2층째가 SiO₂로 이루어지는 가스 배리어층을 들 수 있다.
- [0171] (블랙 매트릭스)
- [0172] 블랙 매트릭스는 흑색 안료를 수지에 분산된 수지로 이루어지는 블랙 매트릭스인 것이 바람직하다. 흑색 안료의 예로서는, 카본블랙, 티탄블랙, 산화티탄, 산화질화티탄, 질화티탄 또는 4산화철을 들 수 있다. 특히,

카본블랙, 티탄블랙이 바람직하다. 또한, 적안료, 녹안료, 청안료를 혼합해서 흑색 안료로서 사용할 수도 있다.

- [0173] 수지 블랙 매트릭스에 사용하는 수지로서는 내열성의 관점, 미세 패턴 형성의 용이성의 관점에서 폴리이미드 수지가 바람직하다. 폴리이미드 수지는 산 2무수물과 디아민으로 합성된 폴리이미드산을 패턴 가공 후에 열경화해서 폴리이미드 수지로 하는 것이 바람직하다.
- [0174] 산 2무수물, 디아민 및 용제의 예로서는 상술의 폴리이미드 수지에서 예시한 것을 사용할 수 있다.
- [0175] 수지 블랙 매트릭스에 사용하는 수지로서는 감광성 아크릴 수지를 사용할 수도 있다. 흑색 안료 분산된 알칼리 가용성의 아크릴 수지, 광중합성 모노머 및 고분자 분산제 및 첨가제로 이루어진다.
- [0176] 알칼리 가용성의 아크릴 수지의 예로서는 불포화 카르복실산과 에틸렌성 불포화 화합물의 공중합체를 들 수 있다. 불포화 카르복실산의 예로서는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 말레산, 푸마르산, 비닐아세트산 또는 산 무수물을 들 수 있다.
- [0177] 광중합성 모노머의 예로서는 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트, 트리아크릴포르말, 펜타에리스리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트 또는 디펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트를 들 수 있다.
- [0178] 광중합 개시제의 예로서는 벤조페논, N,N'-테트라에틸-4,4'-디아미노벤조페논, 4-메톡시-4'-디메틸아미노벤조페논, 2,2-디에톡시아세토펜, α -히드록시이소부틸페논, 티오크산톤 또는 2-클로로티오크산톤을 들 수 있다.
- [0179] 감광성 아크릴 수지를 용해하기 위한 용매의 예로서는, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 아세토아세트산 에틸, 메틸-3-메톡시프로피오네이트, 에틸-3-메톡시프로피오네이트, 메톡시부틸아세테이트 또는 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트를 들 수 있다.
- [0180] 외광 반사에 기인하는 시인성의 저하를 억제하기 위해서 블랙 매트릭스는 저광학 농도층과, 그 저광학 농도층 상에 형성된 고광학 농도층으로 이루어지는 적층 수지 블랙 매트릭스인 것이 바람직하다. 또한, 저광학 농도층이란 광학 농도가 0이 아닌 실질적으로 투명하지 않은 층 구성의 것으로서, 단위 두께당의 광학 농도의 값이 고광학 농도층의 단위 두께당의 광학 농도보다 작은 것을 말한다. 상기 적층 수지 블랙 매트릭스를 구성하는 수지는 특별히 제약되지 않지만, 저광학 농도층과 고광학 농도층을 일괄 패터닝하는 관점에서 저광학 농도층은 폴리이미드 수지, 고광학 농도층은 아크릴 수지인 것이 바람직하다. 또한, 반사율을 저하시키기 위해서 상기 수지 블랙 매트릭스에는 미립자가 포함되는 것이 보다 바람직하다.
- [0181] (착색 화소)
- [0182] 블랙 매트릭스를 형성한 후에, 착색 화소를 형성한다. 착색 화소는 적, 녹, 청 3색의 착색 화소로 이루어진다. 또한, 3색의 착색 화소에 추가해서 무색 투명 또는, 매우 연하게 착색된 제 4색의 화소를 형성함으로써 표시 장치의 백색 표시의 밝기를 향상시킬 수도 있다.
- [0183] 컬러 필터의 착색 화소는 착색제로서 안료 또는 염료를 포함하는 수지를 사용할 수 있다.
- [0184] 적색 착색 화소에 사용하는 안료의 예로서는 PR254, PR149, PR166, PR177, PR209, PY138, PY150 또는 PYP139를 들 수 있고, 녹색 착색 화소에 사용하는 안료의 예로서는 PG7, PG36, PG58, PG37, PB16, PY129, PY138, PY139, PY150 또는 PY185를 들 수 있고, 청색 착색 화소에 사용하는 안료의 예로서는 PB15:6 또는 PV23을 들 수 있다.
- [0185] 청색 염료의 예로서는 C.I. 베이식 블루(BB)5, BB7, BB9 또는 BB26을 들 수 있고, 적색 염료의 예로서는 C.I. 애시드 레드(AR)51, AR87 또는 AR289를 들 수 있으며, 녹색 염료의 예로서는 C.I. 애시드 그린(AG)25, AG27을 들 수 있다.
- [0186] 적녹청의 착색 화소에 사용하는 수지의 예로서는, 아크릴계 수지, 에폭시계 수지 또는 폴리이미드계 수지를 들 수 있다. 내열성의 관점에서는 폴리이미드 수지가 바람직하고, CF의 제조 비용을 저렴하게 하기 위해서 감광성 아크릴계 수지를 사용해도 좋다.
- [0187] 폴리이미드 수지로 이루어지는 착색 화소를 형성하기 위해서는 적어도 폴리아믹산, 착색제, 용제로 이루어지는 비감광성 컬러 페이스트를 기판 상에 도포한 후, 바람으로 건조, 가열 건조, 진공 건조 등에 의해 건조하여 비감광성 폴리아믹산 착색 피막을 형성하고, 포지티브형 포토레지스트를 이용하여 소망의 패턴을 형성 후, 포토레지스트를 알칼리 박리하고 최후에 200~300℃에서 1분~3시간 가열함으로써 착색 화소를 경화(폴리이미드화)시키는 방법이 일반적이다.

- [0188] 감광성 아크릴계 수지는 알칼리 가용성의 아크릴 수지, 광중합성 모노머 및 광중합 개시제를 함유하는 것이 일반적이다.
- [0189] 알칼리 가용성의 아크릴 수지의 예로서는, 불포화 카르복실산과 에틸렌성 불포화 화합물의 공중합체를 들 수 있다. 불포화 카르복실산의 예로서는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 말레산, 푸마르산, 비닐아세트산 또는 산 무수물을 들 수 있다.
- [0190] 광중합성 모노머의 예로서는, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트, 트리아크릴포르말, 펜타에리스리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트 또는 디펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트를 들 수 있다.
- [0191] 광중합 개시제의 예로서는, 벤조페논, N,N'-테트라에틸-4,4'-디아미노벤조페논, 4-메톡시-4'-디메틸아미노벤조페논, 2,2-디에톡시아세토펜, α -히드록시이소부틸페논, 티오크산톤 또는 2-클로로티오크산톤을 들 수 있다.
- [0192] 감광성 아크릴계 수지를 용해하기 위한 용매의 예로서는, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 아세트아세트산 에틸, 메틸-3-메톡시프로피오네이트, 에틸-3-에톡시프로피오네이트, 메톡시부틸아세테이트 또는 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트를 들 수 있다.
- [0193] 블랙 매트릭스 및 착색 화소를 형성한 컬러 필터의 표면을 평탄화하기 위해서, 컬러 필터 표면에 오버코트층을 더 형성해도 좋다. 오버코트층의 형성에 사용하는 수지의 예로서는, 에폭시 수지, 아크릴에폭시 수지, 아크릴 수지, 실록산 수지 또는 폴리이미드 수지를 들 수 있다. 오버코트층의 두께로서는 표면이 평탄해지는 두께가 바람직하고, 0.5~5.0 μ m가 보다 바람직하며, 1.0~3.0 μ m가 더욱 바람직하다.
- [0194] (CF의 제조 방법)
- [0195] 본 발명의 폴리이미드 수지막을 포함하는 CF는 적어도 이하의 공정을 거쳐서 제조할 수 있다.
- [0196] (1) 본 발명의 폴리이미드 전구체와 용제를 포함하는 폴리이미드 전구체 수지 조성물을 지지 기판 상에 도포하는 공정
- [0197] (2) 도포된 폴리이미드 전구체 수지 조성물로부터 용제를 제거하는 공정
- [0198] (3) 폴리이미드 전구체를 이미드화해서 폴리이미드 수지막을 얻는 공정
- [0199] (4) 폴리이미드 수지막 상에 블랙 매트릭스 및 착색 화소를 형성하는 공정
- [0200] (5) 지지 기판으로부터 폴리이미드 수지막을 박리하는 공정
- [0201] 상기 (1)~(3)의 공정은 <폴리이미드 수지막>에서 상세를 설명한 바와 같다.
- [0202] 상기 (4)의 공정은 폴리이미드 수지막 상에 블랙 매트릭스 및 착색 화소를 형성하는 공정이다. 후술하는 바와 같이, 블랙 매트릭스나 착색 화소의 패턴 형성에는 포토리소그래피가 사용된다. 현재, 액정 디스플레이나 유기 EL 디스플레이로서는 300ppi 이상의 고선명이 요구되고 있고, 플렉시블 디스플레이 패널에서도 동등 이상의 성능이 요구되고 있다. 이와 같은 고해상도를 실현하기 위해서는 고정밀도의 패턴 형성이 필요하다. 지지 기판 상에 제막된 폴리이미드 수지막 상에 블랙 매트릭스 등을 형성하고 CF를 제작할 경우, 지지 기판으로서 유리 기판을 사용하고 그 위에 블랙 매트릭스 등을 형성해서 CF를 제작하는 현행의 기술을 적용할 수 있고, 폴리이미드 자립막 상에 CF를 제작할 경우와 비교하여 고선명 패턴의 형성에 유리하다.
- [0203] 또한, (4)의 공정은 폴리이미드 수지막의 바로 위에 블랙 매트릭스나 착색 화소를 형성하는 것이어도 좋고, 사이에 다른 층을 개재시켜서 이것들을 형성하는 것이어도 좋다.
- [0204] 상기 CF의 제조 공정에는 가스 배리어층 등의 무기막을 제막하는 공정이 더 포함되어 있어도 좋다. 무기막을 형성하는 장소는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 폴리이미드 수지막 상에 형성해도 좋고, 블랙 매트릭스나 착색 화소층 상에 형성해도 좋고, 컬러 필터의 표면에 존재하는 평탄화막 상에 형성해도 좋으며, 폴리이미드 수지막 상과 평탄화막 상의 양쪽에 형성해도 좋다. 또한, 무기막의 층수에 제한은 없고, 1층만이라도 좋고 2층 이상의 다층이라도 좋다. 다층막의 예로서는 1층째가 SiO₂, 2층째가 SiN으로 이루어지는 무기막이나, 1층째가 SiO₂/AlO₃/ZnO, 2층째가 SiO₂로 이루어지는 무기막을 들 수 있다.
- [0205] 이어서, 본 발명의 CF의 제조 방법의 일례를 보다 구체적으로 설명한다. 지지 기판 상에 폴리이미드 수지막 및 가스 배리어층을 상기 방법으로 제작한다. 그 위에, 카본블랙 또는 티탄블랙으로 이루어지는 흑색 안료를 분산

한 폴리아미드산으로 이루어지는 블랙 매트릭스용 페이스트를 스핀코터 또는 다이코터 등의 방법으로 경화 후의 두께가 1 μ m가 되도록 도포하고, 60Pa 이하까지 감압 건조한 후에 110~140℃의 열풍 오븐 또는 핫플레이트에서 세미 경화를 행한다.

- [0206] 포지티브형 레지스트를 스핀코터 또는 다이코터 등의 방법으로 프리베이킹 후의 두께가 1.2 μ m가 되도록 도포 후 80Pa까지 감압 건조를 행하고, 80~110℃의 열풍 오븐 또는 핫플레이트에서 프리베이킹을 행하여 레지스트막을 형성한다. 그 후, 프록시미티 노광기 또는 프로젝션 노광기 등에 의해 포토마스크를 통해서 자외선에 의해 선택적으로 노광을 행한 후, 1.5~3중량%의 수산화칼륨 또는 테트라메틸암모늄히드록시드 등의 알칼리 현상액에 20~300초 침지시킴으로써 노광부를 제거한다. 박리액을 이용하여 포지티브 레지스트를 박리 후, 200~300℃의 열풍 오븐 또는 핫플레이트에서 10~60분 가열함으로써, 폴리아미드산을 폴리이미드로 전환시킴으로써 수지 블랙 매트릭스를 형성한다.
- [0207] 착색 화소는 착색제와 수지를 이용하여 제작한다. 착색제로서 안료를 사용할 경우에는, 안료에 고분자 분산제 및 용매를 혼합해서 분산 처리를 행한 분산액에 폴리아미드산을 첨가해서 제작한다. 한편, 착색제로서 염료를 사용할 경우에는 염료에 용매, 폴리아미드산을 첨가해서 제작한다. 이 경우의 전고형분은 수지 성분인 고분자 분산제, 폴리아미드산과 착색제의 합계이다.
- [0208] 얻어진 착색제 조성물을 수지 블랙 매트릭스가 형성된 폴리이미드 수지막 상에 스핀코터 또는 다이코터 등의 방법으로 가열 처리 후의 두께가 0.8~3.0 μ m의 목적의 두께가 되도록 도포 후 80Pa까지 감압 건조를 행하고, 80~110℃의 열풍 오븐 또는 핫플레이트에서 프리베이킹을 행하여 착색제의 도막을 형성한다.
- [0209] 이어서, 포지티브형 레지스트를 스핀코터 또는 다이코터 등의 방법으로 프리베이킹 후의 두께가 1.2 μ m가 되도록 도포 후 80Pa까지 감압 건조를 행하고, 80~110℃의 열풍 오븐 또는 핫플레이트에서 프리베이킹을 행하여 레지스트막을 형성한다. 그 후, 프록시미티 노광기 또는 프로젝션 노광기 등에 의해 포토마스크를 통해서 자외선에 의해 선택적으로 노광을 행한 후, 1.5~3중량%의 수산화칼륨 또는 테트라메틸암모늄히드록시드 등의 알칼리 현상액에 20~300초 침지시킴으로써 노광부를 제거한다. 박리액을 이용하여 포지티브 레지스트를 박리 후, 200~300℃의 열풍 오븐 또는 핫플레이트에서 10~60분 가열함으로써, 폴리아미드산을 폴리이미드로 전환시킴으로써 착색 화소를 형성한다. 착색 화소의 색마다 제작된 착색제 조성물을 사용하여 상기와 같은 패터닝 공정을 적색 착색 화소, 녹색 착색 화소 및 청색 착색 화소에 대해서 순차적으로 행한다. 또한, 착색 화소의 패터닝의 순서는 특별히 한정되지 않는다.
- [0210] 그 후, 폴리실록산 수지를 스핀코터 또는 다이코터 등의 방법으로 도포 후 진공 건조하고, 80~110℃의 열풍 오븐 또는 핫플레이트에서 프리베이킹을 행하고, 150~250℃의 열풍 오븐 또는 핫플레이트에서 5~40분 가열함으로써 오버코트층을 형성함으로써 본 발명의 CF의 화소를 제작할 수 있다.
- [0211] 상술한 바와 같이 본 발명의 폴리이미드 수지막은 CTE가 낮기 때문에, 지지 기판 상에 폴리이미드 수지막을 형성했을 때의 기판의 휨을 저감할 수 있다. 따라서, 블랙 매트릭스나 착색 화소 형성시의 포토리소그래피 공정에서의 초점 어긋남을 작게 할 수 있고, 그 결과 CF를 고정밀도로 제작할 수 있다.
- [0212] <TFT 기판>
- [0213] 본 발명의 폴리이미드 수지막은 TFT 기판의 기재에 바람직하게 사용할 수 있다. 즉, 본 발명의 폴리이미드 수지막 상에 TFT를 구비한 TFT 기판을 얻을 수 있다. 이 TFT 기판은 수지막을 기재에 사용하고 있기 때문에, 경량, 깨지기 어려움 등이 특징이다.
- [0214] 본 발명의 폴리이미드 수지막을 이용한 TFT 기판은 적어도 이하의 공정을 거쳐서 제조할 수 있다.
- [0215] (1) 본 발명의 폴리이미드 전구체와 용제를 포함하는 폴리이미드 전구체 수지 조성물을 지지 기판 상에 도포하는 공정
- [0216] (2) 도포된 폴리이미드 전구체 수지 조성물로부터 용제를 제거하는 공정
- [0217] (3) 폴리이미드 전구체를 이미드화해서 폴리이미드 수지막을 얻는 공정
- [0218] (4) 폴리이미드 수지막 상에 가스 배리어층을 형성하는 공정
- [0219] (5) 폴리이미드 수지막 상에 TFT를 형성하는 공정.
- [0220] 상기 (1)~(3)의 공정은 <폴리이미드 수지막>에서 상세를 설명한 바와 같다.

- [0221] 상기 (4) 및 (5)의 공정은 폴리이미드 수지막 상에 가스 배리어층을 형성하고, 이어서 TFT를 형성하는 공정이다. 또한, (4)나 (5)의 공정은 폴리이미드 수지막의 바로 위에 가스 배리어층이나 TFT를 형성하는 것이어도 좋고, 사이에 다른 층을 개재시켜서 이것들을 형성하는 것이어도 좋다. 바람직하게는 폴리이미드 수지막의 바로 위에 가스 배리어층을 형성하고, 그 위에 TFT를 형성하는 방법이다.
- [0222] TFT를 형성하기 위한 반도체층으로서는 아모퍼스 규소 반도체, 다결정 규소 반도체, In-Ga-ZnO₄로 대표되는 산화물 반도체, 펜타센이나 폴리티오펜으로 대표되는 유기물 반도체를 들 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 폴리이미드 수지막을 기재로서 가스 배리어막, 게이트 전극, 게이트 절연막, 반도체층, 에칭 스톱퍼막, 소스·드레인 전극을 공지의 방법에 의해 순차적으로 형성해서 바텀 게이트형 TFT를 제작한다. 상기 공정을 거쳐서 폴리이미드 수지막을 이용한 TFT 기판을 제조할 수 있다. 이와 같은 TFT 기판은 액정 소자, 유기 EL 소자, 전자 페이퍼 등의 표시 소자의 구동 기관으로서 사용할 수 있다.
- [0223] TFT 기관의 제조에 있어서, 게이트 전극, 게이트 절연막, 반도체층, 에칭 스톱퍼막, 소스·드레인 전극의 형성에는 주로 포토리소그래피가 사용된다. 상술한 바와 같이 본 발명의 폴리이미드 수지막은 CTE가 낮기 때문에, 지지 기관 상에 폴리이미드 수지막을 형성했을 때의 기관의 휨을 저감할 수 있다. 따라서, 포토리소그래피 공정에서의 초점 어긋남을 작게 할 수 있기 때문에, TFT를 고정밀도로 제작할 수 있다. 그 결과, 구동 성능이 양호한 TFT 기관이 얻어진다. 또한, 예를 들면 바텀 에미션형 유기 EL 디스플레이의 경우, 디스플레이의 사용자는 TFT 기관을 투과한 광을 시인한다. 이 때문에, 복굴절이 높은 수지를 TFT 기관의 기재에 사용하면 비스듬한 방향으로부터 봤을 때에 색 변이 등이 일어난다. 본 발명의 폴리이미드는 종래의 저CTE/투명 폴리이미드보다 복굴절이 낮기 때문에, 이들 문제를 개선할 수 있다.
- [0224] <터치 패널>
- [0225] 본 발명의 폴리이미드 수지막을 사용한 플렉시블 기관은 터치 패널의 기관으로 사용할 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 폴리이미드 수지막의 적어도 편면에 투명 도전층을 형성함으로써 투명 도전막으로 하고, 접착제나 점착제 등을 이용하여 투명 도전막끼리를 적층시킴으로써 터치 패널을 작성할 수 있다.
- [0226] 투명 도전층으로서는 공지의 금속막, 금속 산화물막 등, 카본 나노튜브나 그래핀 등의 탄소 재료를 적용할 수 있지만, 그 중에서도 투명성, 도전성 및 기계 특성의 관점에서 금속 산화물막을 적용하는 것이 바람직하다. 상기 금속 산화물막으로서는, 예를 들면 불순물로서 주석, 텔루륨, 카드뮴, 몰리브덴, 텅스텐, 불소, 아연, 게르마늄 등을 첨가한 산화인듐, 산화카드뮴 및 산화주석, 불순물로서 알루미늄을 첨가한 산화아연, 산화티탄 등의 금속 산화물막을 들 수 있다. 그 중에서도 산화주석 또는 산화아연을 2~15질량% 함유한 산화인듐의 박막은 투명성 및 도전성이 뛰어나기 때문에 바람직하게 사용된다.
- [0227] 상기 투명 도전층의 성막 방법은 목적의 박막을 형성할 수 있는 방법이면 어떠한 방법이라도 좋지만, 예를 들면 스퍼터링법, 진공 증착법, 이온 플레이팅법, 플라즈마 CVD법 등의 기상 중에서 재료를 퇴적시켜서 막을 형성하는 기상 퇴적법 등이 바람직하다. 그 중에서도 특히 뛰어난 도전성·투명성이 얻어진다고 하는 관점에서 스퍼터링법을 이용하여 성막하는 것이 바람직하다. 또한, 투명 도전층의 막 두께는 20~500nm인 것이 바람직하고, 50~300nm인 것이 더욱 바람직하다.
- [0228] <회로 기관>
- [0229] 본 발명의 폴리이미드 수지막을 사용한 플렉시블 기관은 회로 기관으로 사용할 수 있다. 회로 기관으로서는 특별하게 한정은 없고, 본 발명의 폴리이미드 수지막을 베이스 필름으로 해서 그 위에 어떠한 회로를 형성한 것을 들 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 폴리이미드 수지막을 베이스 필름으로 하고, 그 편면 또는 양면에 접착제층을 통해서 동박을 형성한 구리 피복 폴리이미드 필름(CCL)에 포토레지스트막 형성, 노광/현상, 에칭, 레지스트 박리, 솔더 레지스트막 형성, 전해 도금을 행하고, 이 위에 보호층이 되는 커버 레이 필름을 부착함으로써 회로 기관이 얻어진다. 상술한 바와 같이, 본 발명의 폴리이미드 수지막은 투명성이 높기 때문에 투명회로 기관을 얻을 수 있다. 이것은 투명 디스플레이에 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0230] <표시 소자, 수광 소자>
- [0231] 본 발명의 폴리이미드를 이용한 플렉시블 기관은 액정 디스플레이, 유기 EL 디스플레이, 전자 페이퍼와 같은 표시 소자나 태양 전지, CMOS 등의 수광 소자에 사용할 수 있다. 특히 이것들의 표시 소자나 수광 소자를 절곡 가능한 플렉시블 디바이스로서 활용하는 동시에, 본 발명의 플렉시블 기관이 바람직하게 사용된다.

- [0232] 표시 소자나 수광 소자의 제조 공정의 일례로서는 기판 상에 형성한 폴리이미드 수지막 상에 표시 소자나 수광 소자에 필요한 회로와 기능층을 형성하고, 레이저 조사 등의 공지의 방법을 이용하여 폴리이미드 수지막을 기판 으로부터 박리하는 것을 들 수 있다.
- [0233] 예를 들면, 표시 소자의 일례인 유기 EL 소자로서 도 2에 유기 EL 소자의 일례(톱 에미션 방식, 백색 발광 유기 EL)를 나타낸다. 지지 기판(7) 상에 폴리이미드 수지막(8)이 형성되고, 그 위에 무기막인 가스 배리어층(9)이 더 형성되며, 그 위에 TFT 회로와 유기 EL 발광층 등이 형성되어 있다. TFT 회로와 유기 EL 발광층 등은 아모퍼 스, 규소, 저온 폴리규소, 산화물 반도체 등으로 이루어지는 TFT(10), 및 평탄화층(11), Al/ITO 등으로 이루어 지는 제 1 전극(12), 제 1 전극(12)의 단부를 피복하는 절연막(13)을 갖고, 정공 주입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층으로 이루어지는 백색 유기 EL 발광층(14W), ITO 등으로 이루어지는 제 2 전극(15)으 로 구성되고, 가스 배리어층(16)으로 밀봉되어 있다. 레이저 조사 등의 공지의 방법을 이용하여 폴리이미드 수 지막(8)을 지지 기판(7)으로부터 박리함으로써, 유기 EL 소자로서 사용할 수 있다.
- [0234] 본 발명의 폴리이미드 수지막을 포함하는 유기 EL 소자는 적어도 이하의 공정을 거쳐서 제조할 수 있다.
- [0235] (1) 폴리이미드 전구체와 용제를 포함하는 폴리이미드 전구체 수지 조성물을 지지 기판 상에 도포하는 공정
- [0236] (2) 도포된 폴리이미드 전구체 수지 조성물로부터 용제를 제거하는 공정
- [0237] (3) 폴리이미드 전구체를 이미드화해서 폴리이미드 수지막을 얻는 공정
- [0238] (4) 상기 폴리이미드 수지막 상에 TFT 회로와 유기 EL 발광층을 형성하는 공정
- [0239] (5) 상기 지지 기판으로부터 상기 폴리이미드 수지막을 박리하는 공정
- [0240] 상기 (1)~(3)의 공정은 <폴리이미드 수지막>에서 상세를 설명한 바와 같다.
- [0241] 상기 (4)의 공정은 아모퍼스, 규소, 저온 폴리규소, 산화물 반도체 등으로 이루어지는 TFT(10), 및 평탄화층 (11), Al/ITO 등으로 이루어지는 제 1 전극(12), 제 1 전극(12)의 단부를 피복하는 절연막(13)을 갖고, 정공 주 입층, 정공 수송층, 발광층, 전자 수송층, 전자 주입층으로 이루어지는 백색 또는 각 색(적색, 녹색, 청색 등) 의 유기 EL 발광층, ITO 등으로 이루어지는 제 2 전극(15)을 순차 형성한다. 이때 폴리이미드 수지막(8) 상에 미리 무기막인 가스 배리어층(9)을 형성한 후에 TFT 회로와 유기 EL 발광층을 형성하는 것이 바람직하고, 또한 유기 EL 발광층을 형성한 후, 가스 배리어층(16)으로 밀봉하는 것도 바람직하다.
- [0242] 상기 (5)의 공정은 상술의 경우와 마찬가지로이다.
- [0243] 또한, 광 인출 방식은 TFT 기판측으로 광을 인출하는 바텀 에미션 방식이어도 좋고, 밀봉 기판측으로 광을 인출 하는 톱 에미션 방식 중 어느 것이라도 좋다. 상술한 바와 같이, 본 발명의 폴리이미드 수지막을 사용함으로써 높은 정밀도에서의 TFT 형성, 및 비스듬한 시야에서의 색 변이를 작게 할 수 있다. 또한, 본 발명의 폴리이미드 수지막 상에는 고온 하에서도 가스 배리어층을 형성할 수 있기 때문에, 패널의 가스 투과율을 저감할 수 있다. 따라서, 본 발명의 폴리이미드 수지막을 포함하는 유기 EL 소자를 사용함으로써 다크 스폿 등의 결함 등이 적고, 또한 색도가 변화되지 않으며, 표시 품위/표시 신뢰성이 높은 플렉시블인 유기 EL 디스플레이를 얻을 수 있다.
- [0244] <유기 EL 디스플레이>
- [0245] 본 발명의 폴리이미드 수지막을 포함하는 유기 EL 소자, 및/또는 본 발명의 폴리이미드 수지막을 포함하는 CF는 그것들을 구비한 유기 EL 디스플레이로서 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0246] A. 본 발명의 폴리이미드 수지막을 포함하는 유기 EL 소자를 구비한 유기 EL 디스플레이
- [0247] 전항 <표시 소자, 수광 소자>에 기재한 바와 같이, 본 발명의 폴리이미드 수지막을 사용한 유기 EL 소자를 사용 함으로써 유기 EL 디스플레이를 얻을 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 폴리이미드 수지막은 높은 투명성을 갖고 있는 점에서 본 발명의 폴리이미드 수지막 상에 가스 배리어막/TFT 회로/유기 EL 발광층(적색/녹색/청색)을 작 성함으로써 도 7에 나타내는 유기 EL 디스플레이(바텀 에미션형)를 얻을 수 있다.
- [0248] B. 본 발명의 폴리이미드 수지막을 포함하는 CF를 구비한 유기 EL 디스플레이
- [0249] 본 발명의 폴리이미드 수지막을 포함하는 CF와, 유기 EL 소자를 조합함으로써 풀컬러 표시의 유기 EL 디스플레 이를 얻을 수 있다. 특히, 폴리이미드 수지막을 기재에 사용한 백색 발광 유기 EL 소자와, 본 발명의 CF를 조합

시키는 것이 바람직하다. 또한, 유기 EL 소자의 기재로서 사용하는 폴리이미드 수지막으로서는 기존의 폴리이미드 수지막이어도 좋고, 본 발명의 폴리이미드 수지막이어도 좋다.

[0250] 본 발명의 CF와 백색 발광형의 유기 EL 소자를 접합시켜서 이루어지는 유기 EL 디스플레이의 일례를 도 3에 나타낸다. 그 제조 공정의 일례로서는, 이하의 방법을 들 수 있다. 상술의 제조 방법에 의해 제 1 지지 기판(도시 생략) 상에 본 발명의 CF(20)를 형성한다. 별도로, 상술의 방법에 의해 제 2 지지 기판(도시 생략) 상에 폴리이미드 수지막을 기판으로 하는 유기 EL 소자(30)를 형성한다. 그 후, 점착층(17)을 통해서 CF(20)와 유기 EL 소자(30)를 접합시킨다. 그 후, 제 1, 제 2 지지 기판에 각각 지지 기판측에서 레이저를 조사함으로써 제 1, 제 2 지지 기판을 각각 박리한다.

[0251] 점착층은 특별히 제한되지 않고, 예를 들면 점착제, 점접착제, 점착제를 광이나 열에 의해 경화시킨 것을 들 수 있다. 점착층의 수지는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면 아크릴 수지, 에폭시 수지, 우레탄 수지, 폴리아미드 수지, 폴리이미드 수지, 실리콘 수지 등을 들 수 있다.

[0252] 제 2 기판 상에 형성하는 폴리이미드 수지막에 특별히 제한은 없고, 본 발명의 폴리이미드 수지막이라도, 공지의 폴리이미드 수지막이라도 상관없다. 공지의 폴리이미드로서는, 예를 들면 피로멜리트산 2무수물이나 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 2무수물을 산 성분으로, 파라페닐렌디아민, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 2,2'-디메틸벤딘, 2,2'-디트리플루오로메틸-4,4'-디아미노비페닐을 디아민 성분으로 하는 전방향족 폴리이미드를 들 수 있다.

[0253] 제 1, 제 2 지지 기판의 박리에 사용하는 레이저의 종류는 박리가 가능하면 특별히 제한은 없고, 예를 들면 엑시머 레이저(파장 248, 308, 351nm), YAG 레이저(파장 1064, 532, 355nm), He-Ne 레이저(633nm), 탄산가스 레이저(파장 1060nm) 등을 들 수 있다.

[0254] 실시예

[0255] 이하 실시예 등을 들어서 본 발명을 설명하지만, 본 발명은 이것들의 예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0256] (1) 폴리이미드 수지막의 제작-1

[0257] 6인치의 미리 규소 웨이퍼에 도쿄일렉트론(주) 제의 도포/현상 장치 Mark-7을 사용하여, 140℃×4분의 프리베이킹 후의 막 두께가 15±0.5μm가 되도록 바니시 상태의 폴리이미드 전구체 수지 조성물을 스핀 도포했다. 그 후, 마찬가지로 Mark-7의 핫플레이트를 이용하여 140℃×4분의 프리베이킹 처리(주로 도포된 폴리이미드 전구체 수지 조성물로부터 용제를 제거하는 공정)를 행하였다. 프리베이킹막을 이너트 오븐[코요서모시스템(주) 제 INH-21CD]을 이용하여 질소 기류 하(산소 농도20ppm 이하), 3.5℃/min으로 300℃까지 승온시켜서 30분간 유지하여 폴리이미드 전구체를 이미드화하고, 5℃/min으로 50℃까지 냉각시켜서 폴리이미드 수지막을 제작했다. 계속해서 불산에 1~4분간 침지해서 폴리이미드 수지막을 기판으로부터 박리하고, 바람으로 건조해서 폴리이미드 수지막을 얻었다.

[0258] (2) 폴리이미드 수지막의 제작-2

[0259] 1/4로 절단한 6인치 규소 기판에 140℃×4분의 프리베이킹 후의 막 두께가 30±1.0μm가 되도록 폴리이미드 전구체를 스핀 도포한 것 이외에는, 폴리이미드 수지막의 제작-1과 마찬가지로의 방법으로 폴리이미드 수지막을 제작했다.

[0260] (3) 폴리이미드 수지막(유리 기판 상)의 제작-1

[0261] 50mm×50mm×0.7mm 두께의 유리 기판[아사히가라스(주) 제 AN-100]에 미카사(주) 제의 스핀코터 MS-A200을 사용해서 140℃×4분의 프리베이킹 후의 막 두께가 15±0.5μm가 되도록 바니시를 스핀 도포했다. 그 후, 다이닛폰스 크린(주) 제 핫플레이트 D-SPIN을 이용하여 140℃×4분의 프리베이킹 처리를 행하였다. 프리베이킹막을 이너트 오븐[코요서모시스템(주) 제 INH-21CD]을 이용하여 질소 기류 하(산소 농도 20ppm 이하), 3.5℃/min으로 300℃까지 승온시켜서 30분간 유지하고, 5℃/min으로 50℃까지 냉각시켜 폴리이미드 수지막(유리 기판 상)을 제작했다.

[0262] (4) 폴리이미드 수지막(유리 기판 상)의 제작-2

[0263] 300mm×350mm×0.7mm 두께의 유리 기판[아사히가라스(주) 제 AN-100]에 슬릿 코터[도레이엔지니어링(주) 제]를 이용하여 140℃×4분의 프리베이킹 후의 막 두께가 15±0.5μm가 되도록 바니시를 스핀 도포했다. 그 후, 핫플레이트를 이용하여 140℃×4분의 프리베이킹 처리를 행하였다. 프리베이킹막을 이너트 오븐[코요서모시스템(주)]

제 INH-21CD]을 이용하여 질소 기류 하(산소 농도 20ppm 이하), 70분에 걸쳐서 300℃까지 승온시켜서 30분간 유지하고, 5℃/min으로 50℃까지 냉각시켜 폴리이미드 수지막(유리 기판 상)을 제작했다.

[0264] (5) 광 투과율(T)의 측정

[0265] 자외 가시 분광 광도계[(주)시마즈세이사쿠쇼 제 MultiSpec1500]를 사용하여, 400nm에 있어서의 광 투과율을 측정했다. 또한, 측정에는 (3)에서 제작한 유리 기판 상 폴리이미드 수지막을 사용했다.

[0266] (6) 굴절률, 복굴절의 측정

[0267] 프리즘 커플러(METRICON사 제, PC2010)를 사용하여, 파장 632.8nm의 TE 굴절률[n(TE)] 및 TM 굴절률[n(TM)]을 측정했다. n(TE), n(TM)은 각각 폴리이미드막 면에 대하여, 평행 방향, 수직 방향의 굴절률이다. 평균 굴절률 n(AV)는 $\{[2 \times n(TE)^2 + n(TM)^2]/3\}^{0.5}$ 로부터 산출되고, 복굴절은 n(TE)와 n(TM)의 차 [n(TE)-n(TM)]으로 해서 계산했다. 또한, 측정에는 (2)에서 제작한 폴리이미드 수지막을 사용했다.

[0268] (7) CTE의 측정

[0269] 열기계 분석 장치[에스아이아이 나노테크놀로지(주) 제 EXSTAR6000 TMA/SS6000]를 사용하여, 질소 기류 하에서 측정을 행하였다. 승온 방법은 이하의 조건으로 행하였다. 제 1 단계로 승온 레이트 5℃/min으로 200℃까지 승온시켜서 시료의 흡착수를 제거하고, 제 2 단계로 강온 레이트 5℃/min으로 실온까지 공랭시켰다. 제 3 단계로 승온 레이트 5℃/min으로 본 측정을 행하고, 50℃~200℃의 CTE의 평균값을 구했다. 또한, 측정에는 (1)에서 제작한 폴리이미드 수지막을 사용했다.

[0270] (8) 크랙 평가

[0271] (3)에 기재된 방법으로 프리베이킹막을 제작하고, 광학 현미경(Nikon 제, OPTIPHOT300)을 사용해서 육안으로 100배 관찰을 행하여 크랙이 발생한 매수를 기록했다.

[0272] (9) 기판 휨의 측정

[0273] 휨 측정은 (주)미즈토요 제의 정밀 석상반(1000mm×1000mm) 상에 싣고, 시험판의 4변의 각 중점 및 각 정점의 합계 8개소에 대해서 상반으로부터 떠있는 양(거리)을 간극 게이지를 이용하여 측정했다. 이것들의 평균값을 휨량으로 했다. 측정은 실온에서 행하였다.

[0274] (10) 블랙 매트릭스의 위치 정밀도(BM 위치 정밀도)의 측정

[0275] (3)의 방법으로 제작한 유리 기판 상 폴리이미드 수지막에 하기 조제예 3에서 제작한 블랙 페이스트를 스핀 도포하고 핫플레이트에서 130℃, 10분간 건조하여 흑색의 수지 도막을 형성했다. 포지티브형 포토레지스트(시플레사 제, "SRC-100")를 스핀 도포, 핫플레이트에서 120℃, 5분간 프리베이킹했다. 이어서, 마스크를 통해서 초고압 수은등을 이용하여 100mJ/cm²로 자외선 조사한 후, 2.38%의 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액을 사용하여 포토레지스트의 현상과 수지 도막의 에칭을 동시에 행하여 패턴을 형성했다. 또한, 메틸셀로솔브아세테이트로 레지스트 박리한 후, 핫플레이트에서 280℃, 10분간 가열시킴으로써 이미드화시켜 블랙 매트릭스를 형성했다. 블랙 매트릭스의 두께를 측정한 결과, 1.4μm였다.

[0276] 제작한 컬러 필터의 블랙 매트릭스의 이상 격자로부터의 어긋남량을 SMIC-800(소키아·탐콘사 제)을 사용하여, 각 유리 부착 컬러 필터 기판에 대해서 24포인트씩 측정했다. 측정에 의해 얻어진 어긋남량의 절대값의 평균을 계산에 의해 구하고, 얻어진 값을 그 수준에 있어서의 블랙 매트릭스의 이상 격자로부터의 어긋남량으로 했다.

[0277] (11) EL 소자의 색 좌표(x,y)의 각도 의존성의 측정

[0278] (4)의 방법으로 제작한 유리 기판 상 폴리이미드 수지막 표면에 ITO 타겟(도레이사 제)을 사용한 스퍼터링에 의해, 막 두께 160nm의 ITO막을 형성했다. 이어서, 이와 같이 형성한 ITO막을 Ar 분위기 하, 200℃에서 1시간 가열 처리함으로써 ITO막을 어닐하고, 계속해서 에칭 처리하여 폴리이미드 기판에 양극을 형성했다. 얻어진 기판을 "세미코 클린 56"[상품명, 후루우치카가쿠(주) 제]으로 15분간 초음파 세정하고 나서, 초순수로 세정했다. 이 기판을 소자를 제작하기 직전에 1시간 UV-오존 처리하고, 진공 증착 장치 내에 설치하여 장치 내의 진공도가 5×10^{-4} Pa 이하가 될 때까지 배기했다. 저항 가열법에 의해, 정공 수송층, 유기 발광층, 전자 수송층을 순차 증착하고, 적색 유기 EL 발광층을 형성했다. 이어서, 기판 상방의 전면에 Mg/ITO로 이루어지는 음극을 형성했다. 또한, CVD 제막에 의해 SiON 밀봉막을 형성했다. 얻어진 상기 기판을 증착기로부터 인출하고, 엑시머 레이저(파장 308nm)를 유리 기판측에서 조사함으로써 유리 기판으로부터 유기 EL 소자를 박리했다. 얻어진 유기 EL 소자

를 6V의 정전압으로 구동하고, 휘도 배향 특성 측정 장치 C9920-11[하마마츠포토닉스(주) 제]을 이용하여 0°, 70° 방향에서의 색 좌표(x,y)를 측정했다. 각 방향에서 측정한 (x,y)의 차가 작을수록, 비스듬한 시야에서의 색 변화가 작은 것을 의미한다.

- [0279] 이하, 실시예에서 사용하는 화합물의 약호를 기재한다.
- [0280] BPDA: 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 2무수물
- [0281] ODPA: 3,3',4,4'-옥시디프탈산 2무수물
- [0282] 6FDA: 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 무수물
- [0283] BSAA: 2,2-비스(4-(3,4-디카르복시페녹시)페닐)프로판 2무수물
- [0284] PMDA-HS: 1R,2S,4S,5R-시클로헥산테트라카르복실산 2무수물
- [0285] BPAF: 4,4'-(플루오레닐)디프탈산 무수물
- [0286] BPF-EPA: 4,4'-((9H-플루오레닐)비스(4,1-페닐렌옥시카르보닐))디프탈산 2무수물
- [0287] BPF-PA: 9,9-비스(4-(3,4-디카르복시페녹시)페닐)플루오렌 무수물
- [0288] CHDA: 트랜스-1,4-디아미노시클로헥산
- [0289] TFMB: 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘
- [0290] FDA: 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌
- [0291] FDH: 9,9-비스(3-(3-아미노벤즈아미드)-4-히드록시페닐)플루오렌
- [0292] BPF-AN: 9,9-비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)플루오렌
- [0293] NMP : N-메틸-2-피롤리돈.
- [0294] 조제예 1; 폴리이미드 전구체 조성물(바니시)의 조제
- [0295] 건조 질소 기류 하, 2000ml 4구 플라스크에 BPDA 129.0416g(0.438mol), PDA 47.4290g(0.438mol), NMP 1000g을 넣어서 65℃에서 가열 교반했다. 6시간 후, 냉각시켜서 폴리이미드산 수지 용액(수지의 농도 15wt%)을 얻었다.
- [0296] 조제예 2; 폴리이미드 전구체 조성물(바니시)의 조제
- [0297] DAE 60.07g(0.30mol), PDA 70.29g(0.65mol) 및 SiDA 12.43g(0.05mol)을 850g의 GBL 및 850g의 NMP와 함께 투입하고, ODPA 309.43g(0.9975mol)을 첨가하여 80℃에서 3시간 반응시켰다. 무수 말레산 1.96g(0.02mol)을 첨가하고, 80℃에서 1시간 더 반응시켜서 폴리이미드산 수지 용액(수지의 농도 20wt%)을 얻었다.
- [0298] 조제예 3; 블랙 매트릭스를 형성하기 위한 흑색 차광제 조성물의 제작
- [0299] 조제예 2의 폴리이미드 전구체 조성물(바니시) 250g에 50g의 카본블랙[MA100; 미쓰비시카가쿠(주) 제] 및 200g의 NMP를 혼합하고, 다이노밀 KDL-A를 이용하고 직경 0.3mm의 지르코니아 비즈를 사용하여, 3200rpm으로 3시간의 분산 처리를 행하여 차광제 분산액 1을 얻었다.
- [0300] 이 차광제 분산액 1을 50g으로, 49.9g의 NMP 및 0.1g의 계면활성제[LC951; 쿠스모토카가쿠(주) 제]를 첨가하여 비감광성의 차광제 조성물을 얻었다.
- [0301] 조제예 4; 적색 착색 화소를 형성하기 위한 감광성 적색 착색제 조성물의 제작
- [0302] 착색제로서, 50g의 PR177[크로모파인(등록상표) 레드 6125 EC; 다이니치세이카 제] 및 50g의 PR254[일가포어(등록상표) 레드 BK-CF; 치바 스페셜리티 케미컬즈(주) 제]를 혼합했다. 이 착색제 중에 100g의 고분자 분산제[BYK 2000; 수지 농도 40wt%; 빅케미재팬(주) 제], 67g의 알칼리 가용성 수지[사이크로머(등록상표) ACA250; 수지 농도 45wt%; 다이셀카가쿠 제], 83g의 프로필렌글리콜모노메틸에테르 및 650g의 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트를 혼합하여 슬러리를 제작했다. 슬러리를 넣은 비이커를 순환식 비즈밀 분산기(다이노밀 KDL-A; 윌리에이 바코펜사 제)와 튜브로 연결하고, 미디어로써 직경 0.3mm의 지르코니아 비즈를 사용하고, 3200rpm, 4시간의 분산 처리를 행하여 착색제 분산액을 얻었다.
- [0303] 이 착색제 분산액 45.7g에 7.8g의 사이크로머 ACA250, 3.3g의 광중합성 모노머[카야라드(등록상표) DPHA; 닛폰

카야쿠 제], 0.2g의 광중합 개시제[일가큐어(등록상표) 907; 치바 스페셜리티 케미컬즈 제], 0.1g의 광중합 개시제[카야큐어(등록상표) DETX-S; 닛폰카야쿠 제], 0.03g의 계면활성제[BYK333; 빅케미재팬(주) 제] 및 42.9g의 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트를 첨가하여 착색제 조성물을 얻었다. 착색제 조성물에 있어서의 전고형분 중의 착색제의 농도는 31wt%이며, 각 착색제의 중량 혼합비는 PR177:PR254=50:50이었다.

[0304] 조제예 5; 녹색의 착색 화소를 형성하기 위한 감광성 녹색 착색제 조성물의 제작

[0305] 착색제로서 65g의 PG7[호스타팜(등록상표) 그린 GNX; 클라리언트재팬사 제] 및 35g의 PY150[E4GNGT; 랑세스(주) 제]을 혼합했다. 이 착색제에 100g의 BYK2000, 67g의 사이크로머 ACA250, 83g의 프로필렌글리콜모노메틸에테르 및 650g의 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트를 혼합하고, 다이노밀 KDL-A를 이용하여 직경 0.3mm의 지르코니아 비즈를 사용하고, 3200rpm, 6시간의 분산 처리를 행하여 착색제 분산액을 얻었다.

[0306] 이 착색제 분산액 51.7g에 6.3g의 사이크로머 ACA250, 2.9g의 카야라드 DPHA, 0.2g의 일가큐어 907, 0.1g의 카야큐어 DETX-S, 0.03g의 BYK333 및 38.8g의 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트를 첨가하여 착색제 조성물을 얻었다. 착색제 조성물에 있어서의 전고형분 중의 착색제의 농도는 35wt%이며, 착색제는 PG7:PY150=65:35(중량비)였다.

[0307] 조제예 6; 청색의 착색 화소를 형성하기 위한 감광성 청색 착색제 조성물의 제작

[0308] 착색제로서 100g의 PB15:6[리오놀(등록상표) 블루 7602; 토요잉크사 제]을 사용하고, 이 착색제 중에 100g의 BYK2000, 67g의 사이크로머 ACA250, 83g의 프로필렌글리콜모노메틸에테르 및 650g의 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트를 혼합하여 슬러리를 제작했다. 슬러리를 분산기 다이노밀 KDL-A를 이용하고, 직경 0.3mm의 지르코니아 비즈를 사용하고, 3200rpm, 3시간의 분산 처리를 행하여 착색제 분산액을 얻었다.

[0309] 이 착색제 분산액 41.3g에 8.9g의 사이크로머 ACA250, 3.5g의 카야라드 DPHA, 0.2g의 일가큐어 907, 0.1g의 카야큐어 DETX-S, 0.03g의 BYK333 및 46g의 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트를 첨가하여 착색제 조성물을 얻었다. 착색제 조성물에 있어서의 전고형분 중의 착색제의 농도는 28wt%이며, 착색제는 PB15:6 단독이었다.

[0310] 조제예 7; 적색 착색 화소를 형성하기 위한 비감광성 적색 착색제 조성물의 제작

[0311] 피그먼트 레드 PR254, 3.6g(80wt%), 피그먼트 레드 PR177, 0.9g(20wt%)과 폴리머 분산제(PD) 22.5g 및 NMP 63g을 혼합하여 슬러리를 제작했다. 슬러리를 분산기 다이노밀 KDL-A를 이용하고, 직경 0.3mm의 지르코니아 비즈를 사용하고, 3200rpm, 3시간의 분산 처리를 행하여 착색제 분산액을 얻었다.

[0312] 이 착색제 분산액 45.6g에 조제예 2에서 제작한 폴리이미드 전구체 바니시 18.2g, 밀착 개량제로서 3-아미노프로필트리에톡시실란을 0.1g, 계면활성제로서 아크릴계 계면활성제를 0.03g, 및 적당량의 NMP를 첨가 혼합하고, 안료/수지 비율이 25/75(wt/wt), 고형분 농도가 6%이며 용제로서 NMP를 94wt% 포함하는 적색 컬러 페이스트(PR-1)를 얻었다.

[0313] 조제예 8; 녹색의 착색 화소를 형성하기 위한 비감광성 녹색 착색제 조성물의 제작

[0314] 피그먼트 그린 PG36, 2.7g(60wt%), 피그먼트 옐로 PY150, 1.8g(40wt%)과 폴리머 분산제(PD) 22.5g 및 NMP 63g을 혼합하여 슬러리를 제작했다. 슬러리를 분산기 다이노밀 KDL-A를 이용하고, 직경 0.3mm의 지르코니아 비즈를 사용하고, 3200rpm, 3시간의 분산 처리를 행하여 착색제 분산액을 얻었다.

[0315] 이 착색제 분산액 45.6g에 조제예 2에서 제작한 폴리이미드 전구체 바니시 18.2g, 밀착 개량제로서 3-아미노프로필트리에톡시실란을 0.1g, 계면활성제로서 아크릴계 계면활성제를 0.03g, 및 적당량의 NMP를 첨가 혼합하고, 안료/수지 비율이 25/75(wt/wt), 고형분 농도가 6%이며 용제로서 NMP를 94wt% 포함하는 녹색 컬러 페이스트(PG-1)를 얻었다.

[0316] 조제예 9; 청색의 착색 화소를 형성하기 위한 비감광성 청색 착색제 조성물의 제작

[0317] 피그먼트 블루 PB15:6, 4.5g과 폴리머 분산제(PD) 22.5g 및 N-메틸피롤리돈 63g을 혼합하여 슬러리를 제작했다. 슬러리를 분산기 다이노밀 KDL-A를 이용하고, 직경 0.3mm의 지르코니아 비즈를 사용하고, 3200rpm, 3시간의 분산 처리를 행하여 착색제 분산액을 얻었다.

[0318] 이 착색제 분산액 45.6g에 조제예 2에서 제작한 폴리이미드 전구체 바니시 18.2g, 밀착 개량제로서 3-아미노프로필트리에톡시실란을 0.1g, 계면활성제로서 아크릴계 계면활성제를 0.03g, 및 적당량의 NMP를 첨가 혼합하고, 안료/수지 비율이 25/75(wt/wt), 고형분 농도가 6wt%이며 용제로서 NMP를 94wt% 포함하는 청색 컬러 페이스트

(PB-1)를 얻었다.

- [0319] 조제예 10; 투명 보호막을 형성하기 위한 수지 조성물의 제작
- [0320] 65.05g의 트리멜리트산에 280g의 GBL 및 74.95g의 γ -아미노프로필트리메톡시실란을 첨가하고, 120℃에서 2시간 가열했다. 얻어진 용액 20g에 7g의 비스페녹시에탄올플루오렌디글리시딜에테르 및 15g의 디에틸렌글리콜디메틸에테르를 첨가하여 수지 조성물을 얻었다.
- [0321] 조제예 11; 폴리실록산 용액의 합성
- [0322] 500ml의 3구 플라스크에 메틸트리메톡시실란을 81.72g(0.60mol), 페닐트리메톡시실란을 59.49g(0.30mol), (2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란을 24.64g(0.10mol), 디아세톤알콜을 163.1g 투입하고, 실온에서 교반하면서 물 55.8g에 인산 0.54g(투입 모노머에 대하여 0.3wt%)을 녹인 인산 수용액을 10분에 걸쳐서 첨가했다. 그 후, 플라스크를 40℃의 오일 배스에 침지하여 30분 교반한 후, 오일 배스를 30분에 걸쳐서 115℃까지 승온시켰다. 승온 개시 1시간 후에 용액의 내부 온도가 100℃에 도달하고, 거기에서 1.5시간 가열 교반하여(내부 온도는 100~110℃) 폴리실록산 용액을 얻었다. 또한, 가열 교반 중 질소를 0.05 l (리터)/min 흐르게 했다. 반응 중에 부생성물인 메탄올, 물이 함께 131g 유출(留出)됐다.
- [0323] 얻어진 폴리실록산 용액의 고형분 농도는 43wt%, 폴리실록산의 중량 평균 분자량은 4200이었다. 또한, 폴리실록산 중의 페닐기 치환 실란의 함유비는 Si 원자 몰비로 30mol%였다.
- [0324] 조제예 12; 감광성 포지티브형 투명 레지스트의 제작
- [0325] 상기 합성에서 얻어진 폴리실록산 용액 15.43g, 퀴논디아지드 화합물 0.59g, 용제로서 디아세톤알콜 3.73g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 9.84g을 황색등 하에서 혼합, 교반하여 균일 용액으로 한 후, 0.45 μ m의 필터로 여과해서 감광성 포지티브형 투명 레지스트를 조제했다.
- [0326] (실시예 1)
- [0327] 건조 질소 기류 하, 200ml 4구 플라스크에 CHDA 3.1495g(27.51mmol), FDA 1.0651g(3.06mmol), BPDA 7.1951g(24.45mmol), 6FDA 2.7159g(6.11mmol), NMP 80g을 넣고 65℃에서 가열 교반했다. 6시간 후, 냉각시켜 폴리이미드 전구체 조성물(바니시)로 했다. 이때, 모노머의 몰비는 BPDA/6FDA/CHDA/FDA=80/20/90/10이었다. 얻어진 폴리이미드 전구체로부터 상술의 (1)~(4) 기재의 각 방법으로 폴리이미드 수지막을 제작하고, (5)~(11) 기재의 방법으로 광 투과율, 복굴절, CTE, 크랙 평가, 기관 휨, BM 위치 정밀도, EL 소자의 색 좌표의 각도 의존성의 측정을 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0328] (실시예 2)
- [0329] 건조 질소 기류 하, 200ml 4구 플라스크에 CHDA 3.4068g(29.83mmol), FDA 0.5471g(1.57mmol), BPDA 8.0387g(27.32mmol), BSAA 2.1250g(4.08mmol), NMP 80g을 넣고 65℃에서 가열 교반했다. 6시간 후, 냉각시켜서 폴리이미드 전구체 조성물(바니시)로 했다. 이때, 모노머의 몰비는 BPDA/BSAA/CHDA/FDA=87/13/95/5였다. 실시예 1과 마찬가지로, 폴리이미드 수지막을 제작하여 광 투과율, 복굴절, CTE, 크랙 평가, 기관 휨, BM 위치 정밀도, EL 소자의 색 좌표의 각도 의존성의 측정을 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0330] (실시예 3)
- [0331] 건조 질소 기류 하, 200ml 4구 플라스크에 CHDA 3.4463g(30.18mmol), FDA 0.9145g(2.62mmol), BPDA 7.7216g(26.24mmol), ODPA 2.0353g(6.56mmol), NMP 80g을 넣고 65℃에서 가열 교반했다. 6시간 후, 냉각시켜서 폴리이미드 전구체 조성물(바니시)로 했다. 이때, 모노머의 몰비는 BPDA/ODPA/CHDA/FDA=80/20/92/8이었다. 실시예 1과 마찬가지로, 경화막을 제작하여 투과율, 복굴절 및 선팅창계수의 측정을 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다. 실시예 1과 마찬가지로, 폴리이미드 수지막을 제작하여 광 투과율, 복굴절, CTE, 크랙 평가, 기관 휨, BM 위치 정밀도, EL 소자의 색 좌표의 각도 의존성의 측정을 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0332] (실시예 4)
- [0333] 건조 질소 기류 하, 200ml 4구 플라스크에 CHDA 3.7100g(32.49mmol), FDA 0.7226g(2.62mmol), BPDA 8.1354g(27.65mmol), PMDA-HS 1.5496g(6.91mmol), NMP 80g을 넣고 65℃에서 가열 교반했다. 6시간 후, 냉각시켜서 폴리이미드 전구체 조성물(바니시)로 했다. 이때, 모노머의 몰비는 BPDA/PMDA-HS/CHDA/FDA=80/20/94/6이었다. 실시예 1과 마찬가지로, 폴리이미드 수지막을 제작하여 광 투과율,

복굴절, CTE, 크랙 평가, 기관 휨, BM 위치 정밀도, EL 소자의 색 좌표의 각도 의존성의 측정을 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0334] (실시에 5)

[0335] 건조 질소 기류 하, 200ml 4구 플라스크에 CHDA 3.5082g(30.72mmol), FDA 0.5634g(1.62mmol), BPDA 8.5635g(29.11mmol), BPAF 1.4825g(3.23mmol), NMP 80g을 넣고 65℃에서 가열 교반했다. 6시간 후, 냉각시켜서 폴리아미드 전구체 조성물(바니시)로 했다. 이때, 모노머의 몰비는 BPDA/BPAF/CHDA/FDA=90/10/95/5였다. 실시예 1과 마찬가지로, 폴리아미드 수지막을 제작하여 광 투과율, 복굴절, CTE, 크랙 평가, 기관 휨, BM 위치 정밀도, EL 소자의 색 좌표의 각도 의존성의 측정을 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0336] (실시에 6)

[0337] 건조 질소 기류 하, 200ml 4구 플라스크에 CHDA 3.3253g(29.12mmol), FDA 0.5340g(1.53mmol), BPDA 8.1168g(27.59mmol), BPF-EPA 2.1415g(3.07mmol), NMP 80g을 넣고 65℃에서 가열 교반했다. 6시간 후, 냉각시켜서 폴리아미드 전구체 조성물(바니시)로 했다. 이때, 모노머의 몰비는 BPDA/BPF-EPA/CHDA/FDA=90/10/95/5였다. 실시예 1과 마찬가지로, 폴리아미드 수지막을 제작하여 광 투과율, 복굴절, CTE, 크랙 평가, 기관 휨, BM 위치 정밀도, EL 소자의 색 좌표의 각도 의존성의 측정을 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0338] (실시에 7)

[0339] 건조 질소 기류 하, 200ml 4구 플라스크에 CHDA 3.3662g(29.48mmol), FDA 0.5406g(1.55mmol), BPDA 8.2168g(27.93mmol), BPF-PA 1.9940g(3.10mmol), NMP 80g을 넣고 65℃에서 가열 교반했다. 6시간 후, 냉각시켜서 폴리아미드 전구체 조성물(바니시)로 했다. 이때, 모노머의 몰비는 BPDA/BPF-PA/CHDA/FDA=90/10/95/5였다. 실시예 1과 마찬가지로, 폴리아미드 수지막을 제작하여 광 투과율, 복굴절, CTE, 크랙 평가, 기관 휨, BM 위치 정밀도, EL 소자의 색 좌표의 각도 의존성의 측정을 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0340] (실시에 8)

[0341] 건조 질소 기류 하, 200ml 4구 플라스크에 CHDA 3.3209g(29.08mmol), FDA 0.5333g(1.53mmol), BPDA 6.7551g(22.96mmol), BPAF 3.5083g(7.65mmol), NMP 80g을 넣고 65℃에서 가열 교반했다. 6시간 후, 냉각시켜서 폴리아미드 전구체 조성물(바니시)로 했다. 이때, 모노머의 몰비는 BPDA/BPAF/CHDA/FDA=75/25/95/5였다. 실시예 1과 마찬가지로, 폴리아미드 수지막을 제작하여 광 투과율, 복굴절, CTE, 크랙 평가, 기관 휨, BM 위치 정밀도, EL 소자의 색 좌표의 각도 의존성의 측정을 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0342] (실시에 9)

[0343] 건조 질소 기류 하, 200ml 4구 플라스크에 CHDA 3.1226g(27.35mmol), MFDA 1.1439g(3.04mmol), BPDA 7.1516g(24.31mmol), 6FDA 2.6995g(6.08mmol), NMP 80g을 넣고 65℃에서 가열 교반했다. 6시간 후, 냉각시켜서 폴리아미드 전구체 조성물(바니시)로 했다. 이때, 모노머의 몰비는 BPDA/6FDA/CHDA/MFDA=80/20/90/10이었다. 실시예 1과 마찬가지로, 폴리아미드 수지막을 제작하여 광 투과율, 복굴절, CTE, 크랙 평가, 기관 휨, BM 위치 정밀도, EL 소자의 색 좌표의 각도 의존성의 측정을 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0344] (실시에 10)

[0345] 건조 질소 기류 하, 200ml 4구 플라스크에 CHDA 3.0978g(27.13mmol), FHA 1.4594g(2.36mmol), BPDA 6.9406g(23.59mmol), 6FDA 2.6199g(5.90mmol), NMP 80g을 넣고 65℃에서 가열 교반했다. 6시간 후, 냉각시켜서 폴리아미드 전구체 조성물(바니시)로 했다. 이때, 모노머의 몰비는 BPDA/6FDA/CHDA/FHA=80/20/92/8이었다. 실시예 1과 마찬가지로, 폴리아미드 수지막을 제작하여 광 투과율, 복굴절, CTE, 크랙 평가, 기관 휨, BM 위치 정밀도, EL 소자의 색 좌표의 각도 의존성의 측정을 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0346] (실시에 11)

[0347] 건조 질소 기류 하, 200ml 4구 플라스크에 CHDA 3.0211g(26.46mmol), BPF-AN 1.5657g(2.94mmol), BPDA 6.9191g(23.52mmol), 6FDA 2.6118g(5.88mmol), NMP 80g을 넣고 65℃에서 가열 교반했다. 6시간 후, 냉각시켜서 폴리아미드 전구체 조성물(바니시)로 했다. 이때, 모노머의 몰비는 BPDA/6FDA/CHDA/BPF-AN=80/20/90/10이었다. 실시예 1과 마찬가지로, 폴리아미드 수지막을 제작하여 광 투과율, 복굴절, CTE, 크랙 평가, 기관 휨, BM 위치 정밀도, EL 소자의 색 좌표의 각도 의존성의 측정을 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

- [0348] (실시예 12)
- [0349] 건조 질소 기류 하, 200ml 4구 플라스크에 CHDA 3.3598g(29.42mmol), FDA 1.1391g(3.27mmol), BPDA 9.6187g(32.69mmol), NMP 80g을 넣고 65℃에서 가열 교반했다. 6시간 후, 냉각시켜서 폴리아미드 전구체 조성물(바니시)로 했다. 이때, 모노머의 몰비는 BPDA/CHDA/FDA=100/90/10이었다. 실시예 1과 마찬가지로, 폴리아미드 수지막을 제작하여 광 투과율, 복굴절, CTE, 크랙 평가, 기판 휨, BM 위치 정밀도, EL 소자의 색 좌표의 각도 의존성의 측정을 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0350] (실시예 13)
- [0351] 건조 질소 기류 하, 200ml 4구 플라스크에 CHDA 3.3381g(29.23mmol), MFDA 1.2229g(3.25mmol), BPDA 9.5566g(32.48mmol), NMP 80g을 넣고 65℃에서 가열 교반했다. 6시간 후, 냉각시켜서 폴리아미드 전구체 조성물(바니시)로 했다. 이때, 모노머의 몰비는 BPDA/CHDA/MFDA=100/90/10이었다. 실시예 1과 마찬가지로, 폴리아미드 수지막을 제작하여 광 투과율, 복굴절, CTE, 크랙 평가, 기판 휨, BM 위치 정밀도, EL 소자의 색 좌표의 각도 의존성의 측정을 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0352] (실시예 14)
- [0353] 건조 질소 기류 하, 200ml 4구 플라스크에 CHDA 3.1619g(27.69mmol), FHA 1.9035g(3.08mmol), BPDA 9.0522g(30.77mmol), NMP 80g을 넣고 65℃에서 가열 교반했다. 6시간 후, 냉각시켜서 폴리아미드 전구체 조성물(바니시)로 했다. 이때, 모노머의 몰비는 BPDA/CHDA/FHA=100/92/8이었다. 실시예 1과 마찬가지로, 폴리아미드 수지막을 제작하여 광 투과율, 복굴절, CTE, 크랙 평가, 기판 휨, BM 위치 정밀도, EL 소자의 색 좌표의 각도 의존성의 측정을 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0354] (실시예 15)
- [0355] 건조 질소 기류 하, 200ml 4구 플라스크에 CHDA 3.2224g(28.22mmol), BPF-AN 1.6701g(3.14mmol), BPDA 9.2252g(31.35mmol), NMP 80g을 넣고 65℃에서 가열 교반했다. 6시간 후, 냉각시켜서 폴리아미드 전구체 조성물(바니시)로 했다. 이때, 모노머의 몰비는 BPDA/CHDA/BPF-AN=100/90/10이었다. 실시예 1과 마찬가지로, 폴리아미드 수지막을 제작하여 광 투과율, 복굴절, CTE, 크랙 평가, 기판 휨, BM 위치 정밀도, EL 소자의 색 좌표의 각도 의존성의 측정을 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0356] (비교예 1)
- [0357] 건조 질소 기류 하, 200ml 4구 플라스크에 CHDA 3.9472g(34.57mmol), BPDA 10.1704g(34.57mmol), NMP 80g을 넣고 65℃에서 가열 교반했다. 6시간 후, 냉각시켜서 폴리아미드 전구체 조성물(바니시)로 했다. 실시예 1과 마찬가지로, 폴리아미드 수지막을 제작하여 광 투과율, 복굴절, CTE, 기판 휨, BM 위치 정밀도, EL 소자의 색 좌표의 각도 의존성의 측정을 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0358] (비교예 2)
- [0359] 건조 질소 기류 하, 200ml 4구 플라스크에 TFMB 5.9138g(18.47mmol), 6FDA 8.2039g(18.47mmol), NMP 80g을 넣고 65℃에서 가열 교반했다. 6시간 후, 냉각시켜서 폴리아미드 전구체 조성물(바니시)로 했다. 실시예 1과 마찬가지로, 폴리아미드 수지막을 제작하여 광 투과율, 복굴절, CTE, 기판 휨, BM 위치 정밀도, EL 소자의 색 좌표의 각도 의존성의 측정을 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0360] (비교예 3)
- [0361] 건조 질소 기류 하, 100ml 4구 플라스크에 CHDA 3.9014g(34.17mmol), BPDA 7.0366g(23.92mmol), ODPA 3.1796(10.25), NMP 80g을 넣고 65℃에서 가열 교반했다. 6시간 후, 냉각시켜서 폴리아미드 전구체 조성물(바니시)로 했다. 이때, 모노머의 몰비는 BPDA/ODPA/CHDA=70/30/100이었다. 실시예 1과 마찬가지로, 폴리아미드 수지막을 제작하여 광 투과율, 복굴절, CTE, 기판 휨, BM 위치 정밀도, EL 소자의 색 좌표의 각도 의존성의 측정을 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0362] (비교예 4)
- [0363] 건조 질소 기류 하, 200ml 4구 플라스크에 CHDA 1.8178g(15.92mmol), FDA 3.6978(10.61mmol), BPDA 6.2448g(21.22mmol), 6FDA 2.3572g(5.31mmol), NMP 80g을 넣고 65℃에서 가열 교반했다. 6시간 후, 냉각해서 폴리아미드 전구체 조성물(바니시)로 했다. 이때, 모노머의 몰비는 BPDA/6FDA/CHDA/FDA=80/20/60/40이었다. 실시

예 1과 마찬가지로, 폴리이미드 수지막을 제작하여 광 투과율, 복굴절, CTE, 기판 휨, BM 위치 정밀도, EL 소자의 색 좌표의 각도 의존성의 측정을 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0364] (비교예 5)

[0365] 건조 질소 기류 하, 200ml 4구 플라스크에 FDA 7.6544g(21.97mmol), BPDA 6.4633g(21.97mmol), NMP 80g을 넣고 65℃에서 가열 교반했다. 6시간 후, 냉각시켜서 폴리이미드 전구체 조성물(바니시)로 했다. 실시예 1과 마찬가지로, 폴리이미드 수지막을 제작한 결과, 막 전면에 크랙이 발생했다.

[0366] (실시예 16) 컬러 필터의 제작(도 4)

[0367] [1] 폴리이미드 수지막의 제작

[0368] 300mm×400mm×0.7mm 두께의 유리 기판{AN100[아사히가라스(주) 제]}(도시 생략)에 140℃×20분의 프리베이킹 후의 두께가 15±0.5μm가 되도록 실시예 1에서 합성한 바니시를 스핀 도포했다. 그 후, 핫플레이트를 이용하여 140℃×4분의 프리베이킹 처리를 행하였다. 프리베이킹 처리 후의 도막을 이너트 오븐을 이용하여 질소 기류 하(산소 농도 20ppm 이하), 3.5℃/min으로 300℃까지 승온시켜서 30분간 유지하고, 5℃/min으로 50℃까지 냉각시켜 폴리이미드 수지막(2)(유리 기판 상)을 제작했다.

[0369] [2] 블랙 매트릭스의 제작

[0370] 상기 방법으로 제작한 유리 기판 상 폴리이미드 수지막에 조제예 3에서 제작한 블랙 페이스트를 스핀 도포하고, 핫플레이트에서 130℃, 10분간 건조하여 흑색의 수지 도막을 형성했다. 포지티브형 포토레지스트(시플레사 제, "SRC-100")를 스핀 도포, 핫플레이트에서 120℃, 5분간 프리베이킹했다. 이어서, 마스크를 통해서 초고압 수은등을 이용하여 100mJ/cm²로 자외선 조사한 후, 2.38%의 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액을 사용하여 포토레지스트의 현상과 수지 도막의 에칭을 동시에 행하여 패턴을 형성했다. 또한, 메틸셀로솔브아세테이트로 레지스트 박리한 후, 핫플레이트에서 280℃, 10분간 가열시킴으로써 이미드화시켜 블랙 매트릭스(4)를 형성했다. 블랙 매트릭스의 두께를 측정한 결과, 1.4μm였다.

[0371] [3] 착색 화소의 제작

[0372] 블랙 매트릭스가 패턴 가공된 유리 기판 상 폴리이미드 수지막 상에 열 처리 후의 블랙 매트릭스 개구부에서의 두께가 2.0μm가 되도록 스피너의 회전수를 조정하고, 조제예 4에서 제작한 감광성 적색 레지스트를 폴리이미드 막 상에 도포했다. 이어서, 핫플레이트에서 100℃, 10분간 프리베이킹함으로써 적색 착색 화소를 얻었다. 이어서, 캐논(주) 제, 자외선 노광기 "PLA-5011"을 사용하여 블랙 매트릭스 개구부와 블랙 매트릭스 상의 일부 영역에 대해서 아일랜드상으로 광이 투과되는 크롬 제 포토마스크를 통해서 100mJ/cm²(365nm에서의 자외선 강도)로 노광했다. 노광 후에 0.2wt%의 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액으로 이루어지는 현상액에 침지해서 현상하고, 계속해서 순수로 세정했다. 그 후, 230℃의 오븐에서 30분간 가열 처리하여 적색 화소(5R)를 제작했다.

[0373] 마찬가지로 해서, 조제예 5에서 제작한 감광성 녹색 레지스트로 이루어지는 녹색 화소(5G), 조제예 6에서 제작한 감광성 청색 레지스트로 이루어지는 청색 화소(5B)를 제작했다. 계속해서, 열 처리 후의 착색 화소부에서의 두께가 2.5μm가 되도록 스피너의 회전수를 조정하고, 조제예 10에서 제작한 수지 조성물을 도포했다. 그 후, 230℃의 오븐에서 30분간 가열 처리하여 오버코트층(6)을 제작했다.

[0374] [4] 컬러 필터의 유리 기판으로부터의 박리

[0375] 상기 방법으로 유리 기판 상에 제작한 컬러 필터의 주변에 칼집을 내고, 물에 12시간 침지시킴으로써 컬러 필터를 유리 기판으로부터 박리했다. 또한, 광학 현미경을 이용하여 화소 패턴 형상을 확인한 결과, 박리 전후에 패턴 형상에 변화는 없었다. 또한, 얻어진 컬러 필터의 외관에 대해서는 유리 기판 컬러 필터와 비교하여 손색이 없는 것이었다.

[0376] (실시예 17) 컬러 필터의 제작

[0377] 착색 화소의 제작에 조제예 7~9에 기재된 비감광성 착색제 조성물을 이용하여 하기 기재의 방법으로 착색 화소를 제작한 것 이외에는, 실시예 16과 마찬가지로 해서 컬러 필터를 제작했다.

[0378] 블랙 매트릭스(4)가 패턴 가공된 유리 기판 상 폴리이미드 수지막(2) 상에 열 처리 후의 블랙 매트릭스 개구부에서의 두께가 2.0μm가 되도록 스피너의 회전수를 조정하고, 조제예 7에서 제작한 비감광성 착색제 조성물을 풀

리이미드막 상에 도포했다. 이어서, 핫플레이트에서 130℃, 10분간 건조하여 적색의 수지 도막을 형성했다. 적색의 수지 도막 상에 포지티브형 포토레지스트(시플레사 제, "SRC-100")를 스핀 도포하고, 핫플레이트에서 120℃, 5분간 프리베이킹했다. 이어서, 초고압 수은등을 이용하여 100mJ/cm² 자외선 조사해서 마스크 노광한 후, 2.38%의 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액을 사용하여 포토레지스트의 현상과 수지 도막의 에칭을 동시에 행하여 패턴을 형성했다. 메틸셀로솔브아세테이트로 레지스트를 박리하고, 핫플레이트에서 280℃, 10분간 가열시킴으로써 이미드화시켜 적색 화소(5R)를 형성했다.

[0379] 마찬가지로 해서, 조제예 8에서 제작한 비감광성 녹색 착색제 조성물로 이루어지는 녹색 화소(5G), 조제예 9에서 제작한 비감광성 청색 착색제 조성물로 이루어지는 청색 화소(5B)를 제작했다. 계속해서, 열 처리 후의 착색 화소부에서의 두께가 2.5μm가 되도록 스피너의 회전수를 조정하고, 조제예 10에서 제작한 수지 조성물을 도포했다. 그 후, 230℃의 오븐에서 30분간 가열 처리하여 오버코트층(6)을 제작했다.

[0380] 광학 현미경을 이용하여, 얻어진 컬러 필터의 화소 패턴 형상을 확인한 결과, 박리 전후에 패턴 형상에 변화는 없었다. 또한, 얻어진 컬러 필터의 외관에 대해서는 유리 기판 컬러 필터와 비교하여 손색이 없는 것이었다.

[0381] (실시예 18) 컬러 필터의 제작(도 5)

[0382] 산화규소로 이루어지는 타겟을 이용하여, 아르곤 분위기 하에서 스퍼터링을 행하여 두께 300nm의 산화규소막으로 이루어지는 가스 배리어층(3)을 폴리이미드 수지막(2) 상에 형성하고, 그 적층막 상에 블랙 매트릭스(4), 착색 화소(5R, 5G, 5B), 오버코트층(6)을 형성한 것 이외에는 실시예 17과 마찬가지로 해서 컬러 필터를 제작했다. 가스 배리어층 형성은 압력 2×10^{-1} Pa, 기판 온도 300℃, 교류 전원 13.56MHz의 조건에서 스퍼터링을 행하였다. 광학 현미경을 이용하여 화소 패턴 형상을 확인한 결과, 박리 전후에 패턴 형상에 변화는 없었다. 또한, 얻어진 컬러 필터의 외관에 대해서는 유리 기판 컬러 필터와 비교하여 손색이 없는 것이었다.

[0383] (실시예 19) 컬러 필터의 제작(도 6)

[0384] 산화아연과 이산화규소와 산화알루미늄의 비율이 62/35/3(mol)인 혼합 소결 타겟을 이용하여, 10vol% 산소를 포함하는 아르곤 분위기 하에서 스퍼터링을 행하여 두께 200nm의 산화규소/산화아연/산화알루미늄막으로 이루어지는 가스 배리어층(하층)(3')을 폴리이미드 수지막(2) 상에 형성하고, 그 후 진공을 유지한 상태로 산화규소로 이루어지는 타겟을 이용하여 아르곤 분위기 하에서 스퍼터링을 행하여, 두께 100nm의 산화규소막으로 이루어지는 가스 배리어층(상층)(3'')을 얻었다. 그 적층막 상에 블랙 매트릭스(4), 착색 화소(5R, 5G, 5B), 오버코트층(6)을 형성한 것 이외에는 실시예 17과 마찬가지로 해서 컬러 필터를 제작했다. 가스 배리어막(하층)의 형성은 압력 3×10^{-1} Pa, 기판 온도 300℃, 직류 전원 3kW의 조건에서 스퍼터링에 의해 행하였다. 가스 배리어층(상층) 형성은 압력 2×10^{-1} Pa, 기판 온도 300℃, 교류 전원 13.56MHz의 조건에서 스퍼터링에 의해 행하였다. 광학 현미경을 이용하여 화소 패턴 형상을 확인한 결과, 박리 전후에 패턴 형상에 변화는 없었다. 또한, 얻어진 컬러 필터의 외관에 대해서는 유리 기판 컬러 필터와 비교하여 손색이 없는 것이었다.

[0385] (실시예 20) 액티브 매트릭스형 유기 EL 소자의 제작(도 7)

[0386] [1] 폴리이미드 수지막의 제작

[0387] 300mm×400mm×0.7mm 두께의 유리 기판{AN100[아사히가라스(주) 제]}(도시 생략)에 140℃×10분의 프리베이킹 후의 두께가 $15 \pm 0.5\mu\text{m}$ 가 되도록 실시예 1에서 조제한 바니시를 스핀 도포했다. 그 후, 송풍 건조기를 이용하여 140℃×10분의 프리베이킹 처리를 행하였다. 프리베이킹 처리 후의 도막을 이너트 오븐을 이용하여 질소 기류 하(산소 농도 20ppm 이하), 3.5℃/min으로 300℃까지 승온시켜서 30분간 유지하고, 5℃/min으로 50℃까지 냉각시켜서 폴리이미드 수지막(2)(유리 기판 상)을 제작했다.

[0388] [2] TFT 기판의 제작

[0389] 상기 방법으로 제작한 폴리이미드 수지막(유리 기판 상)에 플라즈마 CVD법을 이용하여 SiO₂로 이루어지는 가스 배리어층(9)을 제작했다. 그 후, 바텀 게이트형의 TFT(10)를 형성하고, 이 TFT를 덮은 상태에서 Si₃N₄로 이루어지는 절연막(도시 생략)을 형성했다. 이어서, 이 절연막에 콘택트홀을 형성한 후, 이 콘택트홀을 통해서 TFT에 접속되는 배선(높이 1.0μm, 도시 생략)을 절연막 상에 형성했다. 이 배선은 TFT간, 또는 뒤의 공정에서 형성되는 유기 EL 소자와 TFT를 접속시키기 위한 것이다.

[0390] 또한, 배선의 형성에 의한 요철을 평탄화하기 위해서 배선에 의한 요철을 매입한 상태에서 절연막 상에 평탄화

층(11)을 형성했다. 평탄화층의 형성은 감광성 폴리이미드 바니시를 기판 상에 스핀 코트하고, 핫플레이트 상에서 프리베이킹(120℃×3분간)한 후, 소망의 패턴의 마스크를 통해서 노광, 현상하여 공기 플로우 하에 있어서 230℃에서 60분간 가열 처리함으로써 행하였다. 바니시를 도포할 때의 도포성은 양호해서, 노광, 현상, 가열 처리의 후에 얻어진 평탄화층에는 주름이나 크랙의 발생은 확인되지 않았다. 또한, 배선의 평균 단차는 500nm, 제작된 평탄화층에는 5 μ m 사방의 콘택트홀이 형성되며, 두께는 약 2 μ m였다.

[0391] [3] 바텀 에미션형 유기 EL 소자의 제작

[0392] 얻어진 평탄화층(11) 상에 이하의 각 부위를 형성하여 바텀 에미션형의 유기 EL 소자를 제작했다. 우선, 평탄화층 상에 ITO로 이루어지는 제 1 전극(12)을 콘택트홀을 통해서 배선(도시 생략)에 접속시켜서 형성했다. 그 후, 레지스트를 도포, 프리베이킹하고, 소망의 패턴의 마스크를 통해서 노광하고, 현상했다. 이 레지스트 패턴을 마스크로 해서, ITO 에칭트를 사용한 웨트 에칭에 의해 제 1 전극의 패턴 가공을 행하였다. 그 후, 레지스트 박리액(모노에탄올아민과 디에틸렌글리콜모노부틸에테르의 혼합액)을 이용하여 상기 레지스트 패턴을 박리했다. 박리 후의 기판을 수세하고, 200℃에서 30분간 가열 탈수해서 평탄화층 부착 전극 기판을 얻었다. 평탄화층의 두께 치수 변화는 박리액 처리 전에 대하여 가열 탈수 후에 1% 미만이었다. 이와 같이 해서 얻어진 제 1 전극은 유기 EL 소자의 양극에 상당한다.

[0393] 이어서, 제 1 전극의 단부를 덮는 형상의 절연층(13)을 형성했다. 절연층에는 마찬가지로 감광성 폴리이미드 바니시를 사용했다. 이 절연층을 형성함으로써 제 1 전극과 이후의 공정에서 형성하는 제 2 전극(15) 사이의 쇼트를 방지할 수 있다.

[0394] 또한, 진공 증착 장치 내에서 소망의 패턴 마스크를 통해서 정공 수송층, 유기 발광층, 전자 수송층을 순차 증착하고, 적색 유기 EL 발광층(14R), 녹색 유기 EL 발광층(14G), 청색 유기 EL 발광층(14B)을 형성했다. 이어서, 기판 상방의 전면에서 Al/Mg(Al: 반사 전극)로 이루어지는 제 2 전극(15)을 형성했다. 또한, CVD 성막에 의해 SiON 밀봉막(16)을 형성했다. 얻어진 상기 기판을 증착기로부터 인출하고, 엑시머 레이저(파장 308nm)를 유리 기판측에서 조사함으로써 유리 기판으로부터 유기 EL 소자를 박리했다. 얻어진 액티브 매트릭스형의 유기 EL 소자에 구동 회로를 통해서 전압을 인가한 결과, 양호한 발광을 나타냈다. 또한, 얻어진 유기 EL 소자는 유리 기판을 이용하여 제작한 유기 EL 소자와 비교하여 손색이 없는 것이었다.

[0395] (실시예 21) 유기 EL 디스플레이(액티브 매트릭스형)의 제작(도 8)

[0396] [1] 폴리이미드 수지막의 제작

[0397] 300mm×400mm×0.7mm 두께의 유리 기판{AN100[아사히가라스(주) 제]}에 140℃×10분의 프리베이킹 후의 두께가 15±0.5 μ m가 되도록 실시예 1에서 조제한 바니시를 스핀 도포했다. 그 후, 송풍 건조기를 이용하여 140℃×10분의 프리베이킹 처리를 행하였다. 프리베이킹 처리 후의 도막을 이너트 오븐을 이용하여 질소 기류 하(산소 농도 20ppm 이하), 3.5℃/min으로 300℃까지 승온시켜서 30분간 유지하고, 5℃/min으로 50℃까지 냉각시켜서 폴리이미드 수지막(2)(유리 기판 상)을 제작했다.

[0398] [2] TFT 기판의 제작

[0399] 상기 방법으로 제작한 폴리이미드 수지막(유리 기판 상)에 플라즈마 CVD법을 이용하여 SiO₂로 이루어지는 가스 배리어층(9)을 제막했다. 그 후, 바텀 게이트형의 TFT(10)를 형성하고, 이 TFT(10)을 덮은 상태에서 Si₃N₄로 이루어지는 절연막(도시 생략)을 형성했다. 이어서, 이 절연막에 콘택트홀을 형성한 후, 이 콘택트홀을 통해서 TFT에 접속되는 배선(높이 1.0 μ m, 도시 생략)을 절연막 상에 형성했다. 이 배선은 TFT간, 또는 뒤의 공정에서 형성되는 유기 EL 소자와 TFT를 접속시키기 위한 것이다.

[0400] 또한, 배선의 형성에 의한 요철을 평탄화하기 위해서, 배선에 의한 요철을 매입한 상태에서 절연막 상에 평탄화층(11)을 형성했다. 평탄화층의 형성은 감광성 폴리이미드 바니시를 기판 상에 스핀 코트하고, 핫플레이트 상에서 프리베이킹(120℃×3분간)한 후, 소망의 패턴의 마스크를 통해서 노광, 현상하고, 공기 플로우 하에 있어서 230℃에서 60분간 가열 처리함으로써 행하였다. 바니시를 도포할 때의 도포성은 양호해서, 노광, 현상, 가열 처리의 후에 얻어진 평탄화층에는 주름이나 크랙의 발생은 확인되지 않았다. 또한, 배선의 평균 단차는 500nm, 제작한 평탄화층에는 5 μ m 사방의 콘택트홀이 형성되며, 두께는 약 2 μ m였다.

[0401] [3] 컬러 필터층의 제작

[0402] 상기 평탄화층(11) 상에 열 처리 후의 두께가 1.9 μ m가 되도록 스핀너의 회전수를 조정하여 조제에 7에서 제작한

비감광성 적색 착색제 조성물 PR-1을 도포하고, 120℃의 핫플레이트에서 10분간 가열함으로써 적색 착색 화소를 얻었다. 포지티브형 포토레지스트(롬 앤드 허스 덴시사이료사 제, "LC-100A")를 슬릿 코터로 프리베이킹 후의 두께가 1.0 μ m가 되도록 도포하고, 100℃의 핫플레이트에서 5분간 건조하여 프리베이킹을 행하였다. 캐논(주) 제 자외선 노광기 PLA-501F를 사용하고, 포토마스크를 통해서 100mJ/cm²(365nm의 자외선 강도)로 마스크 노광했다. 이어서, 2.0%의 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액을 사용하여 포토레지스트의 현상과 수지 도막의 에칭을 동시에 행하여 패턴을 형성했다. 계속해서 메틸셀로솔브아세테이트로 레지스트를 박리했다. 이어서, 270℃의 오븐에서 30분간 열 처리함으로써 경화를 행하여 두께 1.9 μ m의 적색 착색 화소(5R)를 제작했다.

[0403] 마찬가지로 해서 조제예 8에서 제작한 비감광성 녹색 착색제 조성물 PG-1을 사용해서 녹색 착색 화소(5G)를, 조제예 9에서 제작한 비감광성 청색 착색제 조성물 PB-1을 사용해서 청색 착색 화소(5B)를 형성했다.

[0404] [3] 오버코트층의 제작

[0405] 조제예 12에서 제작한 감광성 포지티브형 투명 레지스트를 컬러 필터층을 형성한 기판에 스핀 코팅[미카사(주) 제 1H-360S]를 이용하여 임의의 회전수로 스핀 코팅한 후, 핫플레이트[다이닛폰스크린세이조(주) 제 SCW-636]를 사용해서 90℃에서 2분간 프리베이킹하여 두께 3 μ m의 막을 제작했다. 제작한 막을 패럴렐 라이트 마스크 얼라이너(이하, PLA로 약기함)[캐논(주) 제 PLA-501F]를 이용하여 초고압 수은등을 감도 측정용의 그레이 스케일 마스크를 통해서 패턴 노광한 후, 자동 현상 장치[타키자와산교(주) 제 AD-2000]를 사용해서 2.38중량% 수산화테트라메틸암모늄 수용액인 ELM-D[상품명, 미쓰비시카가쿠(주) 제]로 60초간 샤워 현상하고, 이어서 물로 30초간 린스했다. 그 후, 블리칭 노광으로서 PLA[캐논(주) 제 PLA-501F]를 이용하여 막 전면에 초고압 수은등을 3000J/m²(파장 365nm 노광량 환산) 노광했다.

[0406] 그 후, 핫플레이트를 이용하여 110℃에서 2분간 소프트베이킹하고, 이어서 오븐[타마이에스팩(주) 제 IHPS-222]을 이용해서 공기 중 230℃에서 1시간 경화해서 오버코트층(도시 생략)을 제작했다.

[0407] [4] 바텀 에미션형 유기 EL 소자의 제작

[0408] 얻어진 오버코트층 상에 이하의 각 부위를 형성하여 바텀 에미션형의 유기 EL 소자를 제작했다. 우선, 오버코트층 상에 ITO로 이루어지는 제 1 전극(12)을 컨택트홀을 통해서 배선(도시 생략)에 접속시켜서 형성했다. 그 후, 레지스트를 도포, 프리베이킹하고, 소망의 패턴의 마스크를 통해서 노광하고, 현상했다. 이 레지스트 패턴을 마스크로 해서, ITO 에천트를 사용한 웨트 에칭에 의해 제 1 전극(12)의 패턴 가공을 행하였다. 그 후, 레지스트 박리액(모노에탄올아민과 디에틸렌글리콜모노부틸에테르의 혼합액)을 이용하여 상기 레지스트 패턴을 박리했다. 박리 후의 기판을 수세하고, 200℃에서 30분간 가열 탈수해서 컬러 필터층 부착 전극 기판을 얻었다. 컬러 필터층의 두께 치수 변화는 박리액 처리 전에 대하여 가열 탈수 후에 1% 미만이었다. 이와 같이 해서 얻어진 제 1 전극은 유기 EL 소자의 양극에 상당한다.

[0409] 이어서, 제 1 전극(12)의 단부를 덮는 형상의 절연층(13)을 형성했다. 절연층(13)에는 마찬가지로 감광성 폴리이미드 바니시를 사용했다. 이 절연층(13)을 형성함으로써 제 1 전극과 이후의 공정에서 형성하는 제 2 전극(15) 사이의 쇼트를 방지할 수 있다.

[0410] 또한, 진공 증착 장치 내에서 소망의 패턴 마스크를 통해서 정공 수송층, 유기 발광층, 전자 수송층을 순차 증착하여 백색 유기 EL 발광층(14W)을 형성했다. 이어서, 기판 상방의 전면에 Al/Mg(Al: 반사 전극)로 이루어지는 제 2 전극(15)을 형성했다. 또한, CVD 성막에 의해 SiON 밀봉막(16)을 형성했다. 얻어진 상기 기판을 증착기로부터 인출하고, 엑시머 레이저(파장 308nm)를 유리 기판측에서 조사함으로써 유리 기판으로부터 유기 EL 소자를 박리했다. 얻어진 액티브 매트릭스형의 유기 EL 소자에 구동 회로를 통해서 전압을 인가한 결과, 양호한 발광을 나타냈다. 또한, 얻어진 유기 EL 소자는 유리 기판을 사용하여 제작한 유기 EL 소자와 비교하여 손색이 없는 것이었다.

[0411] (실시예 22)

[0412] 유기 EL 디스플레이(액티브 매트릭스형)의 제작(도 9)

[0413] [1] 폴리이미드 수지막의 제작

[0414] 300mm×400mm×0.7mm 두께의 유리 기판{AN100[아사히가라스(주) 제]}에 140℃×10분의 프리베이킹 후의 두께가 15±0.5 μ m가 되도록 실시예 1에서 조제한 바니시를 스핀 도포했다. 그 후, 송풍 건조기를 이용하여 140℃×10분의 프리베이킹 처리를 행하였다. 프리베이킹 처리 후의 도막을 이너트 오븐을 이용하여 질소 기류 하(산소 농도 20ppm 이하), 3.5℃/min으로 300℃까지 승온시켜서 30분간 유지하고, 5℃/min으로 50℃까지 냉각시켜서 폴리이

미드 수지막(2)(유리 기판상)을 제작했다.

[0415] [2] TFT 기관의 제작

[0416] 상기 방법으로 제작한 폴리이미드 수지막(2)(유리 기판 상)에 플라즈마 CVD법을 이용하여 SiO로 이루어지는 가스 배리어층(9)을 제작했다. 그 후, 바텀 게이트형의 TFT(10)를 형성하고, 이 TFT를 덮은 상태에서 Si₃N₄로 이루어지는 절연막(도시 생략)을 형성했다. 이어서, 이 절연막에 콘택트홀을 형성한 후, 이 콘택트홀을 통해서 TFT에 접속되는 배선(높이 1.0 μ m, 도시 생략)을 절연막 상에 형성했다. 이 배선은 TFT간, 또는 뒤의 공정에서 형성되는 유기 EL 소자와 TFT를 접속시키기 위한 것이다.

[0417] 또한, 배선의 형성에 의한 요철을 평탄화하기 위해서, 배선에 의한 요철을 매입한 상태에서 절연막 상에 평탄화층(11)을 형성했다. 평탄화층의 형성은 감광성 폴리이미드 바니시를 기판 상에 스핀 코팅하고, 핫플레이트 상에서 프리베이킹(120℃×3분간)한 후, 소망의 패턴의 마스크를 통해서 노광, 현상하고, 공기 플로우 하에 있어서 230℃에서 60분간 가열 처리함으로써 행하였다. 바니시를 도포할 때의 도포성은 양호해서, 노광, 현상, 가열 처리 후에 얻어진 평탄화층에는 주름이나 크랙의 발생은 확인되지 않았다. 또한, 배선의 평균 단차는 500nm, 제작한 평탄화층에는 5 μ m 사방의 콘택트홀이 형성되며, 두께는 약 2 μ m였다.

[0418] [3] 톱 에미션형 유기 EL 소자의 제작

[0419] 상기 방법으로 얻어진 TFT의 평탄화층(11) 상에 이하의 각 부위를 형성하여, 톱 에미션형의 유기 EL 소자를 제작했다. 우선, 평탄화층(11) 상에 Al/ITO(Al: 반사 전극)로 이루어지는 제 1 전극(12)을 콘택트홀을 통해서 배선에 접속시켜서 형성했다. 그 후, 레지스트를 도포, 프리베이킹하고, 소망의 패턴의 마스크를 통해서 노광하고, 현상했다. 이 레지스트 패턴을 마스크로 해서, ITO 에천트를 사용한 웨트 에칭에 의해 제 1 전극의 패턴 가공을 행하였다. 그 후, 레지스트 박리액(모노에탄올아민과 디에틸렌글리콜모노부틸에테르의 혼합액)을 이용하여 상기 레지스트 패턴을 박리했다. 박리 후의 기판을 수세하고, 200℃에서 30분간 가열 탈수해서 평탄화층 부착 전극 기판을 얻었다. 평탄화층의 두께의 변화는 박리액 처리 전에 대하여 가열 탈수 후에 1% 미만이었다. 이와 같이 해서 얻어진 제 1 전극(12)은 유기 EL 소자의 양극에 상당한다.

[0420] 이어서, 제 1 전극(12)의 단부를 덮는 형상의 절연층(13)을 형성했다. 절연층에는 마찬가지로 감광성 폴리이미드 바니시를 사용했다. 이 절연층을 형성함으로써 제 1 전극(12)과 이후의 공정에서 형성하는 제 2 전극(15) 간의 쇼트를 방지할 수 있다.

[0421] 또한, 진공 증착 장치 내에서 소망의 패턴 마스크를 통해서 정공 수송층, 유기 발광층, 전자 수송층을 순차 증착하여 적색 유기 EL 발광층(14R), 녹색 유기 EL 발광층(14G), 청색 유기 EL 발광층(14B)을 형성했다. 이어서, 기판 상방의 전면에 Mg/ITO로 이루어지는 제 2 전극(15)을 형성했다. 또한, CVD 성막에 의해 SiON 밀봉막(16)을 형성했다. 얻어진 상기 기판을 증착기로부터 인출하고, 엑시머 레이저(파장 308nm)를 유리 기판측에서 조사함으로써 유리 기판으로부터 유기 EL 소자를 박리했다. 얻어진 액티브 매트릭스형의 유기 EL 소자에 구동 회로를 통해서 전압을 인가한 결과, 양호한 발광을 나타냈다. 또한, 얻어진 유기 EL 소자는 유리 기판을 이용하여 제작한 유기 EL 소자와 비교하여 손색이 없는 것이었다.

[0422] (실시예 23) 유기 EL 디스플레이(액티브 매트릭스형)의 제작(도 3)

[0423] [1] 유리 기판 부착 컬러 필터의 제작

[0424] 실시예 18에 기재된 방법으로, 유리 기판 상에 컬러 필터를 제작했다.

[0425] [2] 유리 기판 부착 TFT의 제작

[0426] 조제예 1에서 제작한 폴리이미드 전구체 바니시를 사용한 것 이외에는, 실시예 20에 기재된 방법으로 폴리이미드 수지막(8), 가스 배리어층(9), TFT(10), 평탄화층(11)을 순차 제작했다.

[0427] [3] 톱 에미션형 유기 EL 소자의 제작

[0428] 상기 방법에서 얻어진 TFT의 평탄화층(11) 상에 이하의 각 부위를 형성하여 톱 에미션형의 유기 EL 소자를 제작했다. 우선, 평탄화층(11) 상에 Al/ITO(Al: 반사 전극)로 이루어지는 제 1 전극(12)을, 콘택트홀을 통해서 배선에 접속시켜서 형성했다. 그 후, 레지스트를 도포, 프리베이킹하고, 소망의 패턴의 마스크를 통해서 노광하고, 현상했다. 이 레지스트 패턴을 마스크로 해서, ITO 에천트를 사용한 웨트 에칭에 의해 제 1 전극(12)의 패턴 가공을 행하였다. 그 후, 레지스트 박리액(모노에탄올아민과 디에틸렌글리콜모노부틸에테르의 혼합액)을 이용하여 상기 레지스트 패턴을 박리했다. 박리 후의 기판을 수세하고, 200℃에서 30분간 가열 탈수해서 평탄화층 부착

전극 기판을 얻었다. 평탄화층의 두께의 변화는 박리액 처리 전에 대하여 가열 탈수 후에 1% 미만이었다. 이와 같이 해서 얻어진 제 1 전극(12)은 유기 EL 소자의 양극에 상당한다.

[0429] 이어서, 제 1 전극(12)의 단부를 덮는 형상의 절연층(13)을 형성했다. 절연층에는 마찬가지로 감광성 폴리이미드 바니시를 사용했다. 이 절연층을 형성함으로써 제 1 전극과 이후의 공정에서 형성하는 제 2 전극(15) 간의 쇼트를 방지할 수 있다.

[0430] 또한, 진공 증착 장치 내에서 소망의 패턴 마스크를 통해서 정공 수송층, 유기 발광층, 전자 수송층을 순차 증착하고, 백색 유기 EL 발광층(14W)을 형성했다. 이어서, 기판 상방의 전면에 Mg/ITO로 이루어지는 제 2 전극(15)을 형성했다. 또한, CVD 성막에 의해 SiON 밀봉막(16)을 형성했다.

[0431] [4] 유기 EL 디스플레이의 제작

[0432] 상기 [1]에서 얻어진 유리 기판 부착 컬러 필터와 [3]에서 얻어진 유리 기판 부착 톱 에미션형 유기 EL 소자를 점착층(17)을 통해서 접합시켰다. 계속해서, 엑시머 레이저(파장 308nm)를 유리 기판측에서 조사함으로써 유리 기판으로부터 컬러 필터와 유기 EL 소자를 박리하고, 유기 EL 디스플레이를 제작했다. 얻어진 액티브 매트릭스 형의 유기 EL 디스플레이에 구동 회로를 통해서 전압을 인가한 결과, 양호한 발광을 나타냈다. 또한, 얻어진 유기 EL 소자는 유리 기판을 이용하여 제작한 유기 EL 소자와 비교하여 손색이 없는 것이었다.

표 1

	산 2-무수물		다이민		투과율(%) @400nm	CTE (ppm/°C) @633nm	복굴절 @633nm	크랙 평가 (매)	기판 휨 (mm)	BM 위치 정밀도 (μm)	OLED 패널의 색 좌표(x, y)의 각도 의존성	
	모노머	물 비율	모노머	물 비율							0°	70°
실시예 1	BPDA/6FDA	80/20	CHDA/FDA	90/10	92.8	27.9	0.0392	0	0.03	±1.27	(0.48, 0.42)	(0.45, 0.42)
실시예 2	BPDA/BSAA	87/13	CHDA/FDA	95/5	80.7	29.8	0.0397	0	0.05	±1.52	(0.49, 0.39)	(0.45, 0.42)
실시예 3	BPDA/ODPA	80/20	CHDA/FDA	92/8	80.1	29.7	0.0399	0	0.05	±1.48	(0.49, 0.39)	(0.45, 0.42)
실시예 4	BPDA/PMDA-HS	80/20	CHDA/FDA	94/6	81.9	28.6	0.0381	0	0.05	±1.49	(0.49, 0.39)	(0.45, 0.43)
실시예 5	BPDA/BPAF	90/10	CHDA/FDA	89/5	84.5	28.2	0.0329	2	0.05	±1.46	(0.49, 0.39)	(0.45, 0.42)
실시예 6	BPDA/BPF-EPA	90/10	CHDA/FDA	95/5	82.5	28.9	0.0394	1	0.05	±1.48	(0.49, 0.39)	(0.45, 0.43)
실시예 7	BPDA/BPF-PA	90/10	CHDA/FDA	95/5	83.1	28.2	0.0382	1	0.05	±1.50	(0.49, 0.40)	(0.45, 0.42)
실시예 8	BPDA/BPAF	75/25	CHDA/FDA	95/5	89.3	35.4	0.0213	5	0.09	±1.97	(0.49, 0.40)	(0.46, 0.42)
실시예 9	BPDA/6FDA	80/20	CHDA/MFDA	90/10	91.1	28.4	0.0388	0	0.04	±1.43	(0.48, 0.42)	(0.45, 0.43)
실시예 10	BPDA/6FDA	80/20	CHDA/FHA	92/8	89.2	29.4	0.0343	0	0.05	±1.49	(0.48, 0.42)	(0.45, 0.43)
실시예 11	BPDA/6FDA	80/20	CHDA/BPF-AN	90/10	90.3	29.8	0.0341	0	0.05	±1.51	(0.48, 0.38)	(0.46, 0.40)
실시예 12	BPDA	100	CHDA/FDA	90/10	75.2	23.1	0.0567	1	0.02	±0.86	(0.52, 0.38)	(0.44, 0.43)
실시예 13	BPDA	100	CHDA/MFDA	90/10	72.7	23.7	0.0562	1	0.02	±0.91	(0.52, 0.38)	(0.44, 0.44)
실시예 14	BPDA	100	CHDA/FHA	92/8	71.6	24.1	0.0544	0	0.02	±0.85	(0.52, 0.38)	(0.44, 0.44)
실시예 15	BPDA	100	CHDA/BPF-AN	90/10	73.4	23.6	0.0548	0	0.02	±0.85	(0.49, 0.41)	(0.41, 0.41)
비교예 1	BPDA	100	CHDA	100	86.8	13.2	0.1332	0	0.01	±0.85	(0.48, 0.42)	(0.41, 0.43)
비교예 2	6FDA	100	TMB	100	95.1	53.3	0.0048	0	0.3	±3.21	(0.48, 0.42)	(0.41, 0.43)
비교예 3	BPDA/ODPA	70/30	CHDA	100	86.9	23.9	0.0711	0	0.02	±1.02	(0.49, 0.41)	(0.43, 0.43)
비교예 4	BPDA/6FDA	80/20	CHDA/FDA	60/30	50.2	40.3	0.0122	5	0.3	±2.51	(0.55, 0.38)	(0.46, 0.42)
비교예 5	BPDA	100	FDA	100	50.2	40.3	0.0122	100	—	—	—	—

부호의 설명

- [0433]

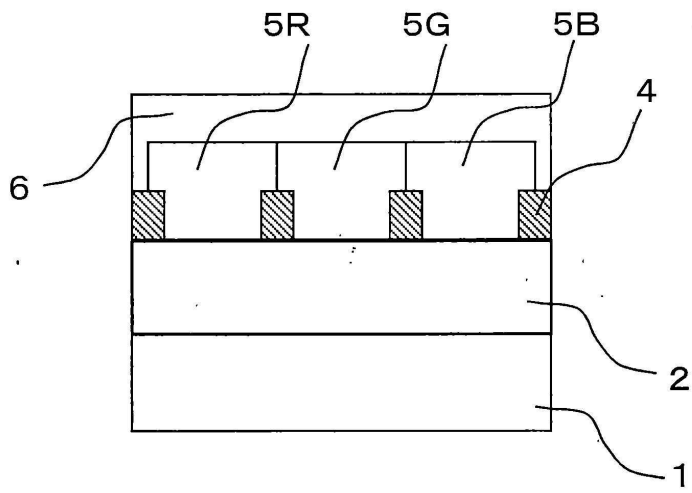
1 : 지지 기판(유리 기판)
2 : 가스 배리어층
3 : 가스 배리어층(상층)
5R : 적색 착색 화소
5B : 청색 착색 화소
7 : 유리 기판
9 : 가스 배리어층
11 : 평탄화층
- [0434]

2 : 폴리이미드 수지막
3' : 가스 배리어층(하층)
4 : 블랙 매트릭스
5G : 녹색 착색 화소
6 : 오버코트층
8 : 폴리이미드 수지막
10 : TFT
12 : 제 1 전극

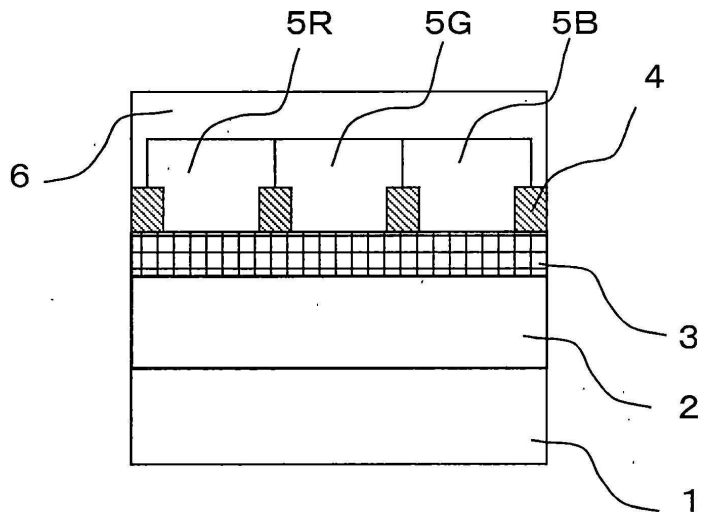
- | | |
|--------------------|--------------------|
| 13 : 절연층 | 14W : 백색 유기 EL 발광층 |
| 14R : 적색 유기 EL 발광층 | 14G : 녹색 유기 EL 발광층 |
| 14B : 청색 유기 EL 발광층 | 15 : 제 2 전극 |
| 16 : 밀봉막 | 17 : 점착층 |
| 20 : CF | 30 : 유기 EL 소자 |

도면

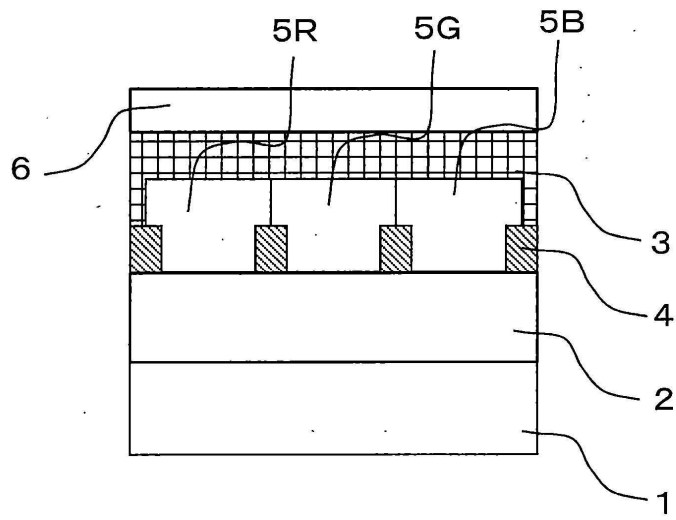
도면1a



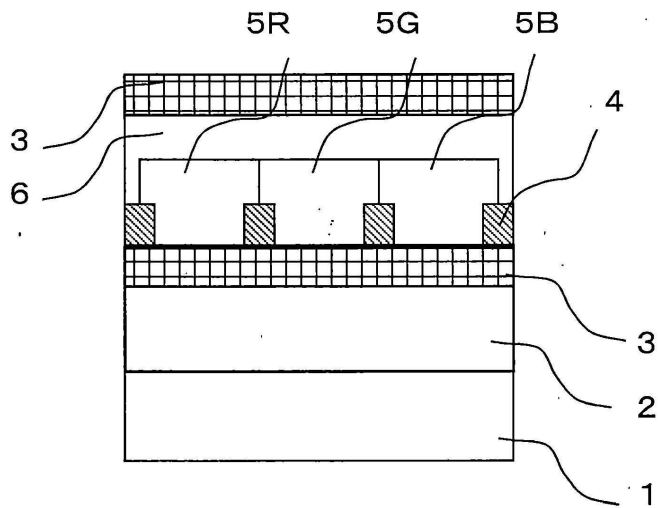
도면1b



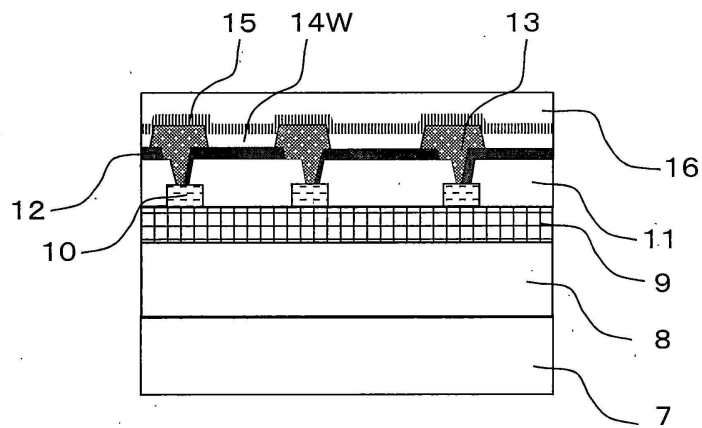
도면1c



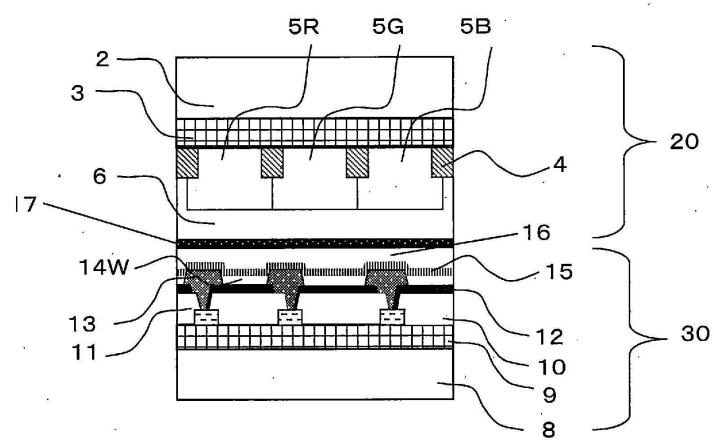
도면1d



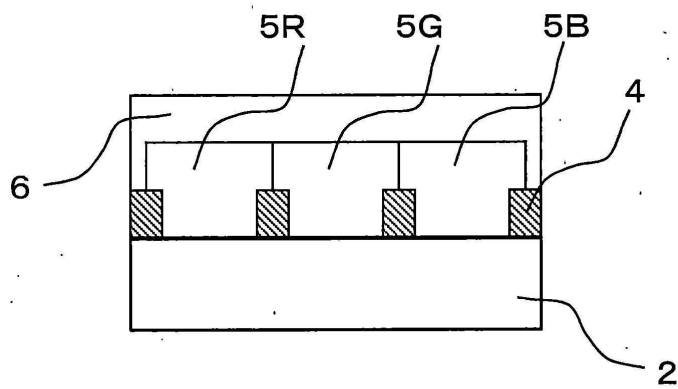
도면2



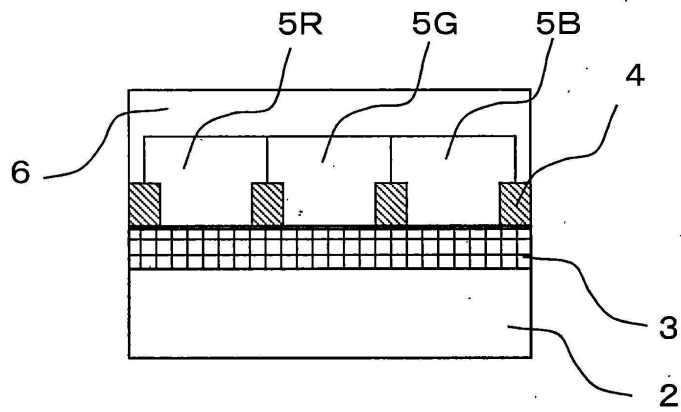
도면3



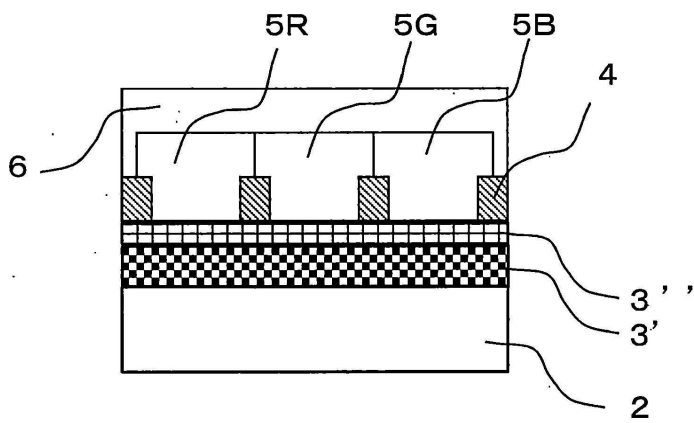
도면4



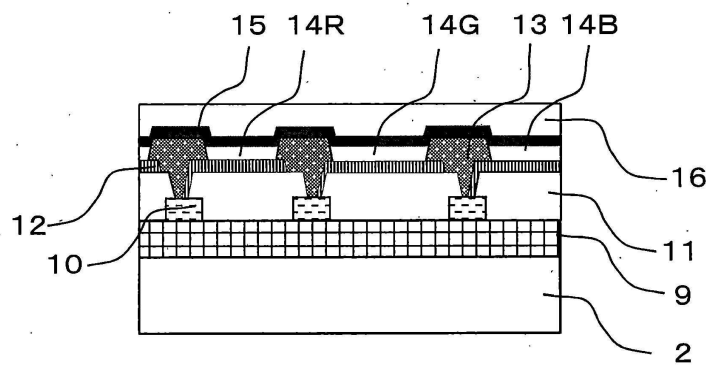
도면5



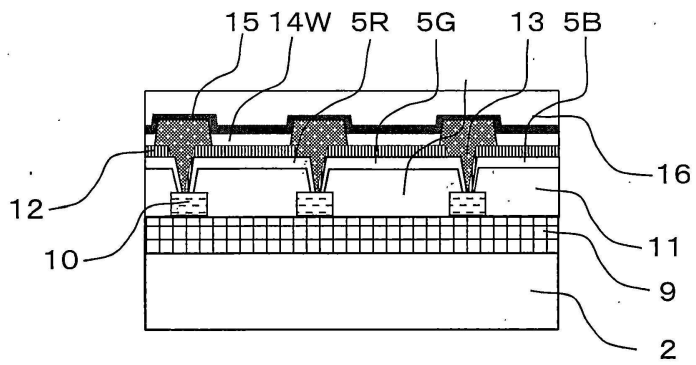
도면6



도면7



도면8



도면9

