



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0052308
(43) 공개일자 2020년05월14일

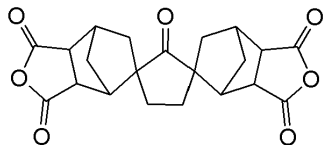
- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 73/10 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08L 79/08 (2006.01) C09J 179/08 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C08G 73/1042 (2013.01)
C08J 5/18 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-7008744</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2018년09월21일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2020년03월26일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/035129</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2019/065523
국제공개일자 2019년04월04일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2017-191918 2017년09월29일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
미쯔비시 가스 케미칼 컴파니, 인코포레이티드
일본 도쿄 100-8324 지요다구 마루노우찌 2-쵸메 5-2</p> <p>(72) 발명자
아비코, 요헤이
일본국, 카나가와 2540016, 히라츠카-시, 히가시야와타 5-쵸메, 6-2, 미쯔비시 가스 케미칼 컴파니 인코포레이티드 히라츠카 연구소내</p> <p>사토, 사에코
일본국, 카나가와 2540016, 히라츠카-시, 히가시야와타 5-쵸메, 6-2, 미쯔비시 가스 케미칼 컴파니 인코포레이티드 히라츠카 연구소내
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
특허법인씨엔에스</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 7 항

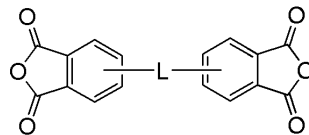
(54) 발명의 명칭 폴리이미드 수지, 폴리이미드 바니시 및 폴리이미드 필름

(57) 요약

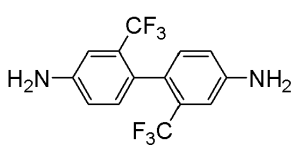
테트라카르본산이무수물에서 유래하는 구성단위A와, 디아민에서 유래하는 구성단위B를 포함하는 폴리이미드 수지로서, 구성단위A가 하기 식(a-1)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A-1)와, 하기 식(a-2)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A-2)를 포함하고, 구성단위B가 하기 식(b-1)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(B-1)와, 하기 식(b-2)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(B-2)를 포함하는, 폴리이미드 수지.



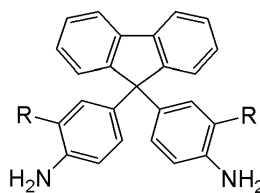
(a-1)



(a-2)



(b-1)



(b-2)

(식(a-2) 중, L은 단결합 또는 2가의 연결기이고, 식(b-2) 중, R은 각각 독립적으로, 수소원자, 불소원자 또는 메틸기이다.)

(52) CPC특허분류

C08L 79/08 (2013.01)

C09J 179/08 (2013.01)

C08J 2379/08 (2013.01)

(72) 발명자

다이토, 아오이

일본국, 카나가와 2540016, 히라츠카-시, 히가시야
와타 5-쵸메, 6-2, 미쯔비시 가스 케미칼 컴파니
인코포레이티드 히라츠카 연구소내

세키구치, 신지

일본국, 카나가와 2540016, 히라츠카-시, 히가시야
와타 5-쵸메, 6-2, 미쯔비시 가스 케미칼 컴파니
인코포레이티드 히라츠카 연구소내

명세서

청구범위

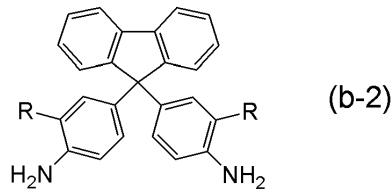
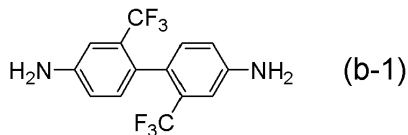
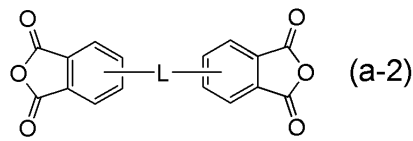
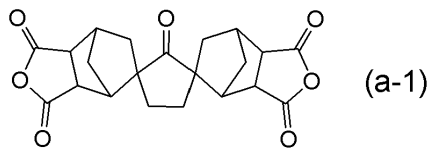
청구항 1

테트라카르본산이무수물에서 유래하는 구성단위A와, 디아민에서 유래하는 구성단위B를 포함하는 폴리이미드 수지로서,

구성단위A가 하기 식(a-1)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A-1)와, 하기 식(a-2)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A-2)를 포함하고,

구성단위B가 하기 식(b-1)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(B-1)와, 하기 식(b-2)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(B-2)를 포함하는, 폴리이미드 수지.

[화학식 1]



(식(a-2) 중, L은 단결합 또는 2가의 연결기이고,

식(b-2) 중, R은 각각 독립적으로, 수소원자, 불소원자 또는 메틸기이다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

구성단위A 중에 있어서의 구성단위(A-1)의 비율이 50~95몰%이고,

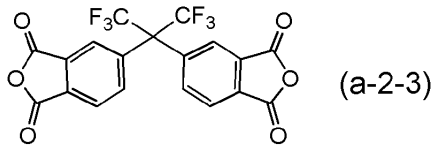
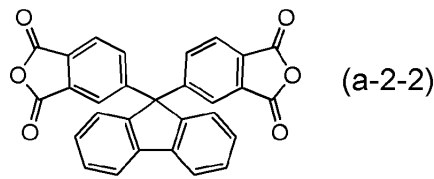
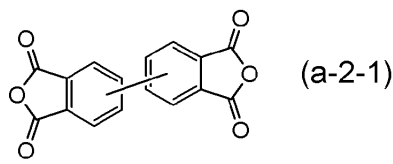
구성단위A 중에 있어서의 구성단위(A-2)의 비율이 5~50몰%인, 폴리이미드 수지.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

구성단위(A-2)가, 하기 식(a-2-1)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A-2-1), 하기 식(a-2-2)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A-2-2) 및 하기 식(a-2-3)으로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A-2-3)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개인, 폴리이미드 수지.

[화학식 2]



청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,
 구성단위B 중에 있어서의 구성단위(B-1)의 비율이 20~90몰%이고,
 구성단위B 중에 있어서의 구성단위(B-2)의 비율이 10~80몰%인, 폴리이미드 수지.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,
 R이 수소원자를 나타내는, 폴리이미드 수지.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 폴리이미드 수지가 유기용매에 용해되어 이루어지는 폴리이미드 바니시.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 폴리이미드 수지를 포함하는, 폴리이미드 필름.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리이미드 수지, 폴리이미드 바니시 및 폴리이미드 필름에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리이미드 수지는, 우수한 기계적 특성 및 내열성을 갖는 점으로부터, 전기·전자부품 등 분야에 있어서 다양한 이용이 검토되고 있다. 예를 들어, 액정 디스플레이나 OLED디스플레이 등의 화상표시장치에 이용되는 유리기판을, 디바이스의 경량화나 플렉서블화를 목적으로, 플라스틱기판으로 대체하는 것이 요망되고 있으며, 해당 플라스틱재료로서 적합한 폴리이미드 수지의 연구도 진행되고 있다. 이러한 용도의 폴리이미드 수지에는, 투명성도 요구되며, 나아가, 화상표시장치의 제조공정의 고온프로세스에 대응할 수 있도록, 열에 대한 높은 치수안정성(즉, 낮은 선열팽창계수)도 요구된다.

[0003] 낮은 선열팽창계수를 갖는 폴리이미드 수지로는, 예를 들어, 특허문헌 1에는 무수피로멜리트산 등의 제1의 테트라카르본산성분과, 3,3',4,4'-디페닐설포네트트라카르본산이무수물 등의 제2의 테트라카르본산성분과, 톨리딘설포닐글리디아민성분으로부터 합성되는 폴리이미드 수지가 기재되어 있으며, 특허문헌 2에는 벤조옥사졸기를 포함하는 디아민 화합물과 방향족 테트라카르본산이무수물로부터 합성되는 폴리이미드 수지가 기재되어 있다.

[0004] 또한, 최근, 마이크로일렉트로닉스의 분야에 있어서, 수지필름이 적층된 지지체에 있어서의 해당 지지체와 해당 수지필름을 박리하는 방법으로서, 레이저리프트오프(LLO)라 불리는 레이저박리가공이 주목을 받고 있다. 따라서, 폴리이미드 필름을 레이저박리가공에 대응가능하게 하기 위해서는, 폴리이미드 필름에는 레이저박리성도 요

구된다. 파장 308nm의 XeCl 엑시머레이저에 의한 박리가공에 대응가능하게 하기 위해서는, 폴리이미드 필름은 파장 308nm의 광을 흡수하는 특성이 우수할 것(즉, 파장 308nm에 있어서의 광선투과율이 작을 것)이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 일본특허공개 2010-053336호 공보
- (특허문헌 0002) 일본특허공개 2015-093915호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 일반적으로 폴리이미드 수지는, 기계적 특성 및 내열성이 우수한 것인데, 투명성의 향상, 더 나아가서는 열에 대한 치수안정성 및 레이저박리성의 향상을 목적으로 폴리이미드 수지의 구조를 변경한 결과로, 이들 특성이 손상될 가능성이 있어, 기계적 특성, 내열성, 투명성, 열에 대한 치수안정성 및 레이저박리성의 밸런스가 좋은 폴리이미드 수지의 개발은 충분하지 않다.

[0007] 본 발명의 과제는, 기계적 특성, 내열성 및 투명성이 양호하며, 열에 대한 치수안정성 및 레이저박리성이 우수한 폴리이미드 수지를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자들은, 특정의 구성단위의 조합을 포함하는 폴리이미드 수지가 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하여, 발명을 완성시켰다.

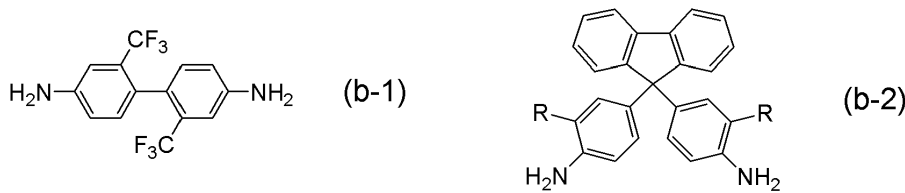
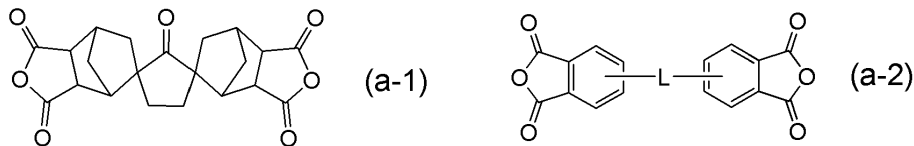
[0009] 즉, 본 발명은, 하기의 [1]~[7]에 관한 것이다.

[0010] [1] 테트라카르본산이무수물에서 유래하는 구성단위A와, 디아민에서 유래하는 구성단위B를 포함하는 폴리이미드 수지로서,

[0011] 구성단위A가 하기 식(a-1)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A-1)와, 하기 식(a-2)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A-2)를 포함하고,

[0012] 구성단위B가 하기 식(b-1)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(B-1)와, 하기 식(b-2)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(B-2)를 포함하는, 폴리이미드 수지.

[0013] [화학식 1]



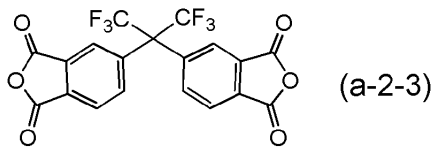
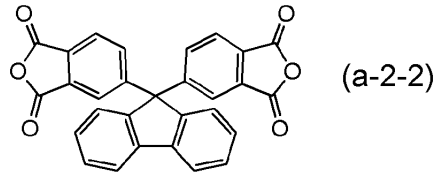
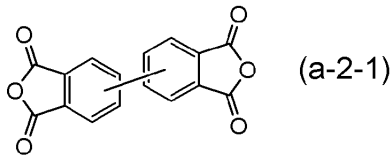
- [0014]
- [0015] (식(a-2) 중, L은 단결합 또는 2가의 연결기이고,
- [0016] 식(b-2) 중, R은 각각 독립적으로, 수소원자, 불소원자 또는 메틸기이다.)

[0017] [2] 구성단위A 중에 있어서의 구성단위(A-1)의 비율이 50-95몰%이고,

[0018] 구성단위A 중에 있어서의 구성단위(A-2)의 비율이 5~50몰%인, 상기 [1]에 기재된 폴리이미드 수지.

[0019] [3] 구성단위(A-2)가, 하기 식(a-2-1)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A-2-1), 하기 식(a-2-2)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A-2-2) 및 하기 식(a-2-3)으로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A-2-3)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개인, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 폴리이미드 수지.

[0020] [화학식 2]



[0021]

[0022] [4] 구성단위B 중에 있어서의 구성단위(B-1)의 비율이 20~90몰%이고,

[0023] 구성단위B 중에 있어서의 구성단위(B-2)의 비율이 10~80몰%인, 상기 [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 폴리이미드 수지.

[0024] [5] R이 수소원자를 나타내는, 상기 [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 폴리이미드 수지.

[0025] [6] 상기 [1]~[5] 중 어느 하나에 기재된 폴리이미드 수지가 유기용매에 용해되어 이루어지는 폴리이미드 바니시.

[0026] [7] 상기 [1]~[5] 중 어느 하나에 기재된 폴리이미드 수지를 포함하는, 폴리이미드 필름.

발명의 효과

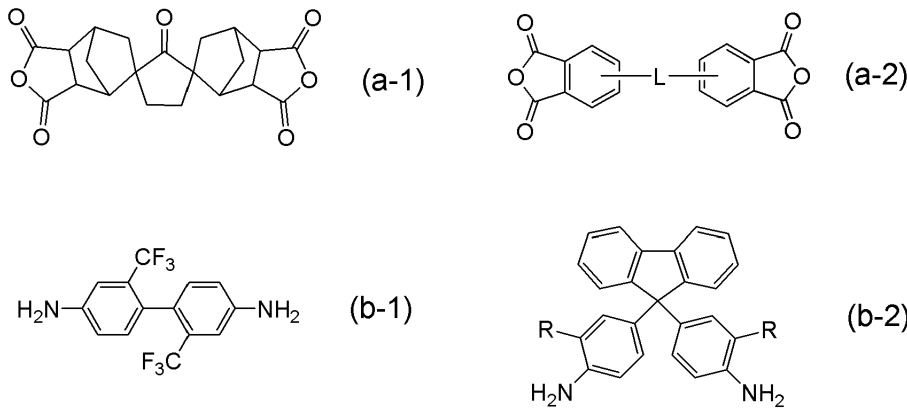
[0027] 본 발명의 폴리이미드 수지는, 기계적 특성, 내열성 및 투명성이 양호하며, 열에 대한 치수안정성 및 레이저박리성이 우수하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] [폴리이미드 수지]

[0029] 본 발명의 폴리이미드 수지는, 테트라카르본산이무수물에서 유래하는 구성단위A와 디아민에서 유래하는 구성단위B를 포함하는 것으로서, 구성단위A가 하기 식(a-1)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A-1)와 하기 식(a-2)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A-2)를 포함하고, 구성단위B가 하기 식(b-1)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(B-1)와 하기 식(b-2)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(B-2)를 포함한다.

[0030] [화학식 3]



[0031]
 [0032] (식(a-2) 중, L은 단결합 또는 2가의 연결기이고,
 [0033] 식(b-2) 중, R은 각각 독립적으로, 수소원자, 불소원자 또는 메틸기이다.)
 [0034] <구성단위A>

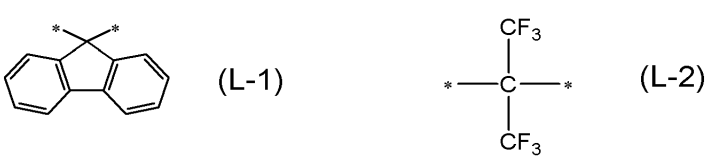
[0035] 구성단위A는, 테트라카르본산이무수물에서 유래하는 구성단위이며, 식(a-1)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A-1) 및 식(a-2)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A-2)를 포함한다. 구성단위(A-1)에 의해, 내열성, 투명성 및 치수안정성이 향상되고, 구성단위(A-2)에 의해, 치수안정성 및 레이저박리성이 향상된다.

[0036] 식(a-1)로 표시되는 화합물은, 노보난-2-스피로- α -시클로펜탄온- α' -스피로-2"-노보난-5,5",6,6"-테트라카르본산이무수물이다.

[0037] 식(a-2) 중에 있어서, L은 단결합 또는 2가의 연결기이다. 상기 2가의 연결기는, 바람직하게는 치환 또는 비치환된 알킬렌기이고, 보다 바람직하게는 $-CR_1R_2-$ (여기서, R_1 및 R_2 는, 각각 독립적으로, 수소원자 또는 치환 혹은 비치환 알킬기이거나, 혹은, R_1 및 R_2 는 서로 결합하여 환을 형성한다.)이다.

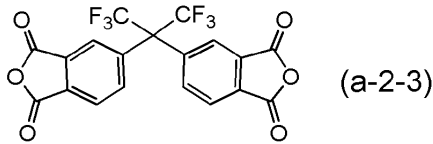
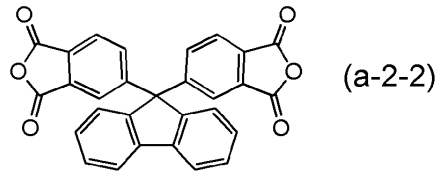
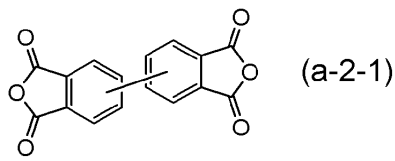
[0038] L은, 단결합, 하기 식(L-1)로 표시되는 기 및 하기 식(L-2)로 표시되는 기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다.

[0039] [화학식 4]



[0040]
 [0041] 구성단위(A-2)는, 바람직하게는 하기 식(a-2-1)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A-2-1), 하기 식(a-2-2)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A-2-2) 및 하기 식(a-2-3)으로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(A-2-3)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이고, 보다 바람직하게는 구성단위(A-2-1) 및 구성단위(A-2-2)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개이다.

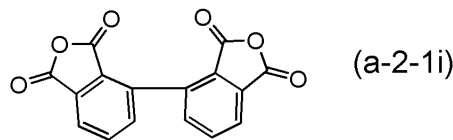
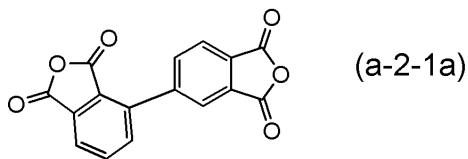
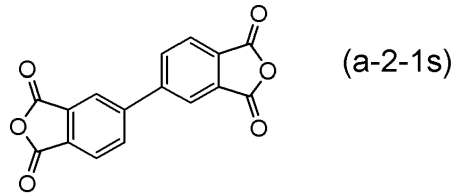
[0042] [화학식 5]



[0043]

[0044] 식(a-2-1)로 표시되는 화합물은, 비페닐테트라카르본산이무수물(BPDA)이며, 그 구체예로는, 하기 식(a-2-1s)로 표시되는 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산이무수물(s-BPDA), 하기 식(a-2-1a)로 표시되는 2,3,3',4'-비페닐테트라카르본산이무수물(a-BPDA), 하기 식(a-2-1i)로 표시되는 2,2',3,3'-비페닐테트라카르본산이무수물(i-BPDA)을 들 수 있다.

[0045] [화학식 6]



[0046]

[0047] 식(a-2-2)로 표시되는 화합물은, 9,9'-비스(3,4-디카르복시페닐)플루오렌이무수물이다.

[0048] 식(a-2-3)으로 표시되는 화합물은, 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산이무수물이다.

[0049] 구성단위A 중에 있어서의 구성단위(A-1)의 비율은, 바람직하게는 50~95몰%이고, 보다 바람직하게는 55~95몰%이고, 더욱 바람직하게는 60~95몰%이고, 특히 바람직하게는 75~95몰%이다.

[0050] 구성단위A 중에 있어서의 구성단위(A-2)의 비율은, 바람직하게는 5~50몰%이고, 보다 바람직하게는 5~45몰%이고, 더욱 바람직하게는 5~40몰%이고, 특히 바람직하게는 5~25몰%이다.

[0051] 구성단위A 중에 있어서의 구성단위(A-1)와 구성단위(A-2)의 합계의 함유비율은, 바람직하게는 55몰% 이상이고, 보다 바람직하게는 60몰% 이상이고, 더욱 바람직하게는 65몰% 이상이고, 특히 바람직하게는 80몰% 이상이다. 구성단위(A-1)와 구성단위(A-2)의 합계의 함유비율의 상한값은 특별히 한정되지 않고, 즉, 100몰%이다. 구성단위A는 구성단위(A-1)와 구성단위(A-2)만으로 이루어져 있어도 된다.

[0052] 구성단위A는, 구성단위(A-1) 및 (A-2) 이외의 구성단위를 포함하고 있을 수도 있다. 이러한 구성단위를 형성하는 테트라카르본산이무수물로는, 특별히 한정되지 않으나, 피로멜리트산이무수물 등의 방향족 테트라카르본산이무수물(단, 식(a-2)로 표시되는 화합물을 제외한다); 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르본산이무수물 및 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르본산이무수물 등의 지환식 테트라카르본산이무수물(단, 식(a-1)로 표시되는 화합물을 제외한다)

다); 그리고 1,2,3,4-부탄테트라카르본산이무수물 등의 지방족 테트라카르본산이무수물을 들 수 있다.

- [0053] 한편, 본 명세서에 있어서, 방향족 테트라카르본산이무수물이란 방향환을 1개 이상 포함하는 테트라카르본산이무수물을 의미하고, 지환식 테트라카르본산이무수물이란 지환을 1개 이상 포함하며, 또한 방향환을 포함하지 않는 테트라카르본산이무수물을 의미하고, 지방족 테트라카르본산이무수물이란 방향환도 지환도 포함하지 않는 테트라카르본산이무수물을 의미한다.
- [0054] 구성단위A에 임의로 포함되는 구성단위(즉, 구성단위(A-1) 및 (A-2) 이외의 구성단위)는, 1종이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.
- [0055] <구성단위B>
- [0056] 구성단위B는, 디아민에서 유래하는 구성단위로서, 식(b-1)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(B-1) 및 식(b-2)로 표시되는 화합물에서 유래하는 구성단위(B-2)를 포함한다. 구성단위(B-1)에 의해, 기계적 특성 및 치수안정성이 향상되고, 구성단위(B-2)에 의해, 내열성이 향상된다.
- [0057] 식(b-1)로 표시되는 화합물은, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘이다.
- [0058] 식(b-2) 중에 있어서, R은, 각각 독립적으로, 수소원자, 불소원자, 및 메틸기로 이루어지는 군으로부터 선택되며, 수소원자인 것이 바람직하다. 식(b-2)로 표시되는 화합물로는, 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌, 9,9-비스(3-플루오로-4-아미노페닐)플루오렌, 및 9,9-비스(3-메틸-4-아미노페닐)플루오렌 등을 들 수 있고, 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌이 바람직하다.
- [0059] 구성단위B 중에 있어서의 구성단위(B-1)의 비율은, 바람직하게는 20~90몰%이고, 보다 바람직하게는 45~85몰%이고, 더욱 바람직하게는 50~80몰%이다.
- [0060] 구성단위B 중에 있어서의 구성단위(B-2)의 비율은, 바람직하게는 10~80몰%이고, 보다 바람직하게는 15~55몰%이고, 더욱 바람직하게는 20~50몰%이다.
- [0061] 구성단위B 중에 있어서의 구성단위(B-1)와 구성단위(B-2)의 합계의 함유비율은, 바람직하게는 30몰% 이상인데, 보다 바람직하게는 60몰% 이상이고, 더욱 바람직하게는 70% 이상이다. 구성단위(B-1)와 구성단위(B-2)의 합계의 함유비율의 상한값은 특별히 한정되지 않고, 즉, 100몰%이다. 구성단위B는 구성단위(B-1)와 구성단위(B-2)만으로 이루어져 있어도 된다.
- [0062] 구성단위B는 구성단위(B-1) 및 (B-2) 이외의 구성단위를 포함하고 있을 수도 있다. 이러한 구성단위를 형성하는 디아민으로는, 특별히 한정되지 않으나, 1,4-페닐렌디아민, p-자일릴렌디아민, 3,5-디아미노안식향산, 2,2'-디메틸비페닐-4,4'-디아민, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판, 비스(4-아미노페닐)설펜, 4,4'-디아미노벤즈아닐리드, 1-(4-아미노페닐)-2,3-디하이드로-1,3,3-트리메틸-1H-인덴-5-아민, α, α'-비스(4-아미노페닐)-1,4-디소프로필벤젠, N,N'-비스(4-아미노페닐)테레프탈아미드, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 및 2,2-비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)헥사플루오로프로판 등의 방향족 디아민(단, 식(b-1)로 표시되는 화합물 및 식(b-2)로 표시되는 화합물을 제외한다); 1,3-비스(아미노메틸)시클로hex산 및 1,4-비스(아미노메틸)시클로hex산 등의 지환식 디아민; 그리고 에틸렌디아민 및 헥사메틸렌디아민 등의 지방족 디아민을 들 수 있다.
- [0063] 한편, 본 명세서에 있어서, 방향족 디아민이란 방향환을 1개 이상 포함하는 디아민을 의미하고, 지환식 디아민이란 지환을 1개 이상 포함하며, 또한 방향환을 포함하지 않는 디아민을 의미하고, 지방족 디아민이란 방향환도 지환도 포함하지 않는 디아민을 의미한다.
- [0064] 구성단위B에 임의로 포함되는 구성단위(즉, 구성단위(B-1) 및 (B-2) 이외의 구성단위)는, 1종이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.
- [0065] 본 발명의 폴리이미드 수지의 수평균분자량은, 얻어지는 폴리이미드 필름의 기계적 강도의 관점으로부터, 바람직하게는 5,000~100,000이다. 한편, 폴리이미드 수지의 수평균분자량은, 예를 들어, 겔여과크로마토그래피 측정에 의한 표준폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 환산값으로부터 구할 수 있다.
- [0066] 본 발명의 폴리이미드 수지는, 기계적 특성, 내열성 및 투명성이 양호하며, 열에 대한 치수안정성 및 레이저박리성이 우수한 것이므로, 이하와 같은 물성값을 가질 수 있다.
- [0067] 본 발명의 폴리이미드 수지의 인장강도는, 바람직하게는 70MPa 이상이고, 보다 바람직하게는 85MPa 이상이고,

더욱 바람직하게는 90MPa 이상이고, 특히 바람직하게 105MPa 이상이다.

- [0068] 본 발명의 폴리이미드 수지의 인장탄성률은, 바람직하게는 2.2GPa 이상이고, 보다 바람직하게는 2.4GPa 이상이고, 더욱 바람직하게는 2.8GPa 이상이고, 특히 바람직하게 3.0GPa 이상이다.
- [0069] 본 발명의 폴리이미드 수지의 유리전이온도(Tg)는, 바람직하게는 350℃ 이상이고, 보다 바람직하게는 380℃ 이상이고, 더욱 바람직하게는 400℃ 이상이고, 특히 바람직하게 430℃ 이상이다.
- [0070] 본 발명의 폴리이미드 수지는, 두께 10 μm의 폴리이미드 필름으로 했을 때에 전광선투과율이, 바람직하게는 85% 이상이고, 보다 바람직하게는 88% 이상이고, 더욱 바람직하게는 90% 이상이고, 특히 바람직하게 91% 이상이다.
- [0071] 본 발명의 폴리이미드 수지의 선열팽창계수(CTE)는, 100~200℃의 CTE로는, 바람직하게는 30ppm/℃ 이하이고, 보다 바람직하게는 20ppm/℃ 이하이고, 더욱 바람직하게는 15ppm/℃ 이하이고, 특히 바람직하게는 10ppm/℃ 이하이고; 100~350℃의 CTE로는, 바람직하게는 35ppm/℃ 이하이고, 보다 바람직하게는 30ppm/℃ 이하이고, 더욱 바람직하게는 25ppm/℃ 이하이고, 특히 바람직하게는 20ppm/℃ 이하이고, 가장 바람직하게는 15ppm/℃ 이하이다.
- [0072] 본 발명의 폴리이미드 수지는, 두께 10 μm의 폴리이미드 필름으로 했을 때에 파장 308nm에 있어서의 광선투과율이, 바람직하게는 2.5% 이하이고, 보다 바람직하게는 1.5% 이하이고, 더욱 바람직하게는 1.0% 이하이고, 특히 바람직하게 0.5% 이하이다. 파장 308nm에 있어서의 광선투과율이 작을수록, 파장 308nm의 XeCl 엑시머레이저에 의한 레이저박리성이 우수하다.
- [0073] 한편, 본 발명에 있어서의 인장탄성률, 인장강도, 유리전이온도(Tg), 전광선투과율, 선열팽창계수(CTE), 파장 308nm에 있어서의 광선투과율은, 구체적으로는 실시예에 기재된 방법으로 측정할 수 있다.
- [0074] 또한, 본 발명의 일 태양의 폴리이미드 수지는, 옐로우인덱스(YI)가 작고, 즉, 무색투명성이 우수하다. 그러므로, 두께 10 μm의 폴리이미드 필름으로 했을 때에 옐로우인덱스(YI)가, 바람직하게는 3.5 이하이고, 보다 바람직하게는 2.5 이하이고, 더욱 바람직하게는 2.0 이하이고, 특히 바람직하게는 1.5 이하이다.
- [0075] 한편, 본 발명에 있어서의 옐로우인덱스(YI)는, 구체적으로는 실시예에 기재된 방법으로 측정할 수 있다.
- [0076] [폴리이미드 수지의 제조방법]
- [0077] 본 발명의 폴리이미드 수지는, 상기 서술한 구성단위(A-1)를 부여하는 화합물 및 상기 서술한 구성단위(A-2)를 부여하는 화합물을 함유하는 테트라카르본산성분과, 상기 서술한 구성단위(B-1)를 부여하는 화합물 및 상기 서술한 구성단위(B-2)를 부여하는 화합물을 포함하는 디아민성분을 반응시킴으로써 제조할 수 있다.
- [0078] 구성단위(A-1)를 부여하는 화합물로는, 식(a-1)로 표시되는 화합물을 들 수 있는데, 이것으로 한정되지 않고, 같은 구성단위를 형성할 수 있는 범위에서 그의 유도체여도 된다. 해당 유도체로는, 식(a-1)로 표시되는 테트라카르본산이무수물에 대응하는 테트라카르본산(즉, 노보난-2-스피로-α-시클로펜탄온-α'-스피로-2"-노보난-5,5",6,6"-테트라카르본산), 및 해당 테트라카르본산의 알킬에스테르를 들 수 있다. 구성단위(A-1)를 부여하는 화합물로는, 식(a-1)로 표시되는 화합물(즉, 이무수물)이 바람직하다.
- [0079] 구성단위(A-2)를 부여하는 화합물로는, 식(a-2)로 표시되는 화합물을 들 수 있는데, 이것으로 한정되지 않고, 같은 구성단위를 형성할 수 있는 범위에서 그의 유도체여도 된다. 해당 유도체로는, 식(a-2)로 표시되는 테트라카르본산이무수물에 대응하는 테트라카르본산 및 해당 테트라카르본산의 알킬에스테르를 들 수 있다. 구성단위(A-2)를 부여하는 화합물로는, 식(a-2)로 표시되는 화합물(즉, 이무수물)이 바람직하다.
- [0080] 구성단위(B-1)를 부여하는 화합물로는, 식(b-1)로 표시되는 화합물을 들 수 있는데, 이것으로 한정되지 않고, 같은 구성단위를 형성할 수 있는 범위에서 그의 유도체여도 된다. 해당 유도체로는, 식(b-1)로 표시되는 디아민에 대응하는 디이소시아네이트를 들 수 있다. 구성단위(B-1)를 부여하는 화합물로는, 식(b-1)로 표시되는 화합물(즉, 디아민)이 바람직하다.
- [0081] 구성단위(B-2)를 부여하는 화합물로는, 식(b-2)로 표시되는 화합물을 들 수 있는데, 이것으로 한정되지 않고, 같은 구성단위를 형성할 수 있는 범위에서 그의 유도체여도 된다. 해당 유도체로는, 식(b-2)로 표시되는 디아민에 대응하는 디이소시아네이트를 들 수 있다. 구성단위(B-2)를 부여하는 화합물로는, 식(b-2)로 표시되는 화합물(즉, 디아민)이 바람직하다.
- [0082] 테트라카르본산성분은, 구성단위(A-1)를 부여하는 화합물을, 바람직하게는 50~95몰% 포함하고, 보다 바람직하게는 55~95몰% 포함하고, 더욱 바람직하게는 60~95몰% 포함하고, 특히 바람직하게는 75~95몰% 포함한다. 또한,

테트라카르본산성분은, 구성단위(A-2)를 부여하는 화합물을, 바람직하게는 5~50몰% 포함하고, 보다 바람직하게는 5~45몰% 포함하고, 더욱 바람직하게는 5~40몰% 포함하고, 특히 바람직하게는 5~25몰% 포함한다.

- [0083] 테트라카르본산성분은, 구성단위(A-1)를 부여하는 화합물과 구성단위(A-2)를 부여하는 화합물을 합계로, 바람직하게는 55몰% 이상 포함하고, 보다 바람직하게는 60몰% 이상 포함하고, 더욱 바람직하게는 65몰% 이상 포함하고, 특히 바람직하게는 80몰% 이상 포함한다. 구성단위(A-1)를 부여하는 화합물과 구성단위(A-2)를 부여하는 화합물의 합계의 함유비율의 상한값은 특별히 한정되지 않고, 즉, 100몰%이다. 테트라카르본산성분은 구성단위(A-1)를 부여하는 화합물과 구성단위(A-2)를 부여하는 화합물만으로 이루어져 있어도 된다.
- [0084] 테트라카르본산성분은, 구성단위(A-1)를 부여하는 화합물 및 구성단위(A-2)를 부여하는 화합물 이외의 화합물을 포함해도 되고, 해당 화합물로는, 상기 서술한 방향족 테트라카르본산이무수물, 지환식 테트라카르본산이무수물, 및 지방족 테트라카르본산이무수물, 그리고 이들의 유도체(테트라카르본산, 테트라카르본산의 알킬에스테르 등)를 들 수 있다.
- [0085] 테트라카르본산성분에 임의로 포함되는 화합물(즉, 구성단위(A-1)를 부여하는 화합물 및 구성단위(A-2)를 부여하는 화합물 이외의 화합물)은, 1종이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.
- [0086] 디아민성분은, 구성단위(B-1)를 부여하는 화합물을, 바람직하게는 20~90몰% 포함하고, 보다 바람직하게는 45~85몰% 포함하고, 더욱 바람직하게는 50~80몰% 포함한다. 또한, 디아민성분은, 구성단위(B-2)를 부여하는 화합물을, 바람직하게는 10~80몰% 포함하고, 보다 바람직하게는 15~55몰% 포함하고, 더욱 바람직하게는 20~50몰% 포함한다.
- [0087] 디아민성분은, 구성단위(B-1)를 부여하는 화합물과 구성단위(B-2)를 부여하는 화합물을 합계로, 바람직하게는 30몰% 이상 포함하고, 보다 바람직하게는 60몰% 이상 포함하고, 더욱 바람직하게는 70몰% 이상 포함한다. 구성단위(B-1)를 부여하는 화합물과 구성단위(B-2)를 부여하는 화합물의 합계의 함유비율의 상한값은 특별히 한정되지 않고, 즉, 100몰%이다. 디아민성분은 구성단위(B-1)를 부여하는 화합물과 구성단위(B-2)를 부여하는 화합물만으로 이루어져 있어도 된다.
- [0088] 디아민성분은 구성단위(B-1)를 부여하는 화합물 및 구성단위(B-2)를 부여하는 화합물 이외의 화합물을 포함해도 되고, 해당 화합물로는, 상기 서술한 방향족 디아민, 지환식 디아민, 및 지방족 디아민, 그리고 이들의 유도체(디이소시아네이트 등)를 들 수 있다.
- [0089] 디아민성분에 임의로 포함되는 화합물(즉, 구성단위(B-1)를 부여하는 화합물 및 구성단위(B-2)를 부여하는 화합물 이외의 화합물)은, 1종이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.
- [0090] 본 발명에 있어서, 폴리이미드 수지의 제조에 이용하는 테트라카르본산성분과 디아민성분의 투입량비는, 테트라카르본산성분 1몰에 대해 디아민성분이 0.9~1.1몰인 것이 바람직하다.
- [0091] 또한, 본 발명에 있어서, 폴리이미드 수지의 제조에는, 상기 서술한 테트라카르본산성분 및 디아민성분 외에, 말단봉지제를 이용해도 된다. 말단봉지제로는 모노아민류 혹은 디카르본산류가 바람직하다. 도입되는 말단봉지제의 투입량으로는, 테트라카르본산성분 1몰에 대해 0.0001~0.1몰이 바람직하고, 특히 0.001~0.06몰이 바람직하다. 모노아민류말단봉지제로는, 예를 들어, 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 벤질아민, 4-메틸벤질아민, 4-에틸벤질아민, 4-도데실벤질아민, 3-메틸벤질아민, 3-에틸벤질아민, 아닐린, 3-메틸아닐린, 4-메틸아닐린 등이 주장된다. 이들 중, 벤질아민, 아닐린을 호적하게 사용할 수 있다. 디카르본산류 말단봉지제로는, 디카르본산류가 바람직하고, 그 일부를 개환하고 있어도 된다. 예를 들어, 프탈산, 무수프탈산, 4-클로로프탈산, 테트라플루오로프탈산, 2,3-벤조페논디카르본산, 3,4-벤조페논디카르본산, 시클로헥산-1,2-디카르본산, 시클로헥탄-1,2-디카르본산, 4-시클로헥센-1,2-디카르본산 등이 주장된다. 이들 중, 프탈산, 무수프탈산을 호적하게 사용할 수 있다.
- [0092] 상기 서술한 테트라카르본산성분과 디아민성분을 반응시키는 방법에는 특별히 제한은 없고, 공지된 방법을 이용할 수 있다.
- [0093] 구체적인 반응방법으로는, (1)테트라카르본산성분, 디아민성분, 및 반응용제를 반응기에 투입하고, 실온~80℃에서 0.5~30시간 교반하고, 그 후에 승온하여 이미드화반응을 행하는 방법, (2)디아민성분 및 반응용제를 반응기에 투입하여 용해시킨 후, 테트라카르본산성분을 투입하고, 필요에 따라 실온~80℃에서 0.5~30시간 교반하고, 그 후에 승온하여 이미드화반응을 행하는 방법, (3)테트라카르본산성분, 디아민성분, 및 반응용제를 반응기에 투입하고, 즉시 승온하여 이미드화반응을 행하는 방법 등을 들 수 있다.

- [0094] 폴리이미드 수지의 제조에 이용되는 반응용제는, 이미드화반응을 저해하지 않고, 생성되는 폴리이미드를 용해할 수 있는 것이면 된다. 예를 들어, 비프로톤성 용제, 페놀계 용제, 에테르계 용제, 카보네이트계 용제 등을 들 수 있다.
- [0095] 비프로톤성 용제의 구체예로는, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, N-메틸카프로락탐, 1,3-디메틸이미다졸리디논, 테트라메틸요소 등의 아미드계 용제, γ -부티로락톤, γ -발레로락톤 등의 락톤계 용제, 헥사메틸포스포리야미드, 헥사메틸포스핀트리아미드 등의 함인계 아미드계 용제, 디메틸설포, 디메틸설포사이드, 설포란 등의 함황계 용제, 아세톤, 시클로헥사논, 메틸시클로헥사논 등의 케톤계 용제, 피콜린, 피리딘 등의 아민계 용제, 아세트산(2-메톡시-1-메틸에틸) 등의 에스테르계 용제 등을 들 수 있다.
- [0096] 페놀계 용제의 구체예로는, 페놀, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 2,3-자일레놀, 2,4-자일레놀, 2,5-자일레놀, 2,6-자일레놀, 3,4-자일레놀, 3,5-자일레놀 등을 들 수 있다.
- [0097] 에테르계 용제의 구체예로는, 1,2-디메톡시에탄, 비스(2-메톡시에틸)에테르, 1,2-비스(2-메톡시에톡시)에탄, 비스[2-(2-메톡시에톡시)에틸]에테르, 테트라하이드로푸란, 1,4-디옥산 등을 들 수 있다.
- [0098] 또한, 카보네이트계 용제의 구체적인 예로는, 디에틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트 등을 들 수 있다.
- [0099] 상기 반응용제 중에서도, 아미드계 용제 또는 락톤계 용제가 바람직하다. 또한, 상기의 반응용제는 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 이용할 수도 있다.
- [0100] 이미드화반응에서는, 디스타크장치 등을 이용하여, 제조시에 생성되는 물을 제거하면서 반응을 행하는 것이 바람직하다. 이와 같은 조작을 행함으로써, 중합도 및 이미드화율을 보다 상승시킬 수 있다.
- [0101] 상기의 이미드화반응에 있어서는, 공지의 이미드화촉매를 이용할 수 있다. 이미드화촉매로는, 염기촉매 또는 산촉매를 들 수 있다.
- [0102] 염기촉매로는, 피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, α -피콜린, β -피콜린, 2,4-루티딘, 2,6-루티딘, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, 트리에틸렌디아민, 이미다졸, N,N-디메틸아닐린, N,N-디에틸아닐린 등의 유기염기촉매, 수산화칼륨이나 수산화나트륨, 탄산칼륨, 탄산나트륨, 탄산수소칼륨, 탄산수소나트륨 등의 무기염기촉매를 들 수 있다.
- [0103] 또한, 산촉매로는, 크로톤산, 아크릴산, 트랜스-3-헥세노익산, 계피산, 안식향산, 메틸안식향산, 옥시안식향산, 테레프탈산, 벤젠설포산, 파라톨루엔설포산, 나프탈렌설포산 등을 들 수 있다. 상기의 이미드화촉매는 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수도 있다.
- [0104] 상기 중, 취급성의 관점으로부터, 염기촉매를 이용하는 것이 바람직하고, 유기염기촉매를 이용하는 것이 보다 바람직하고, 트리에틸아민을 이용하는 것이 더욱 바람직하고, 트리에틸아민과 트리에틸렌디아민을 조합하여 이용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0105] 이미드화반응의 온도는, 반응물 및 겔화 등의 역제의 관점으로부터, 바람직하게는 120~250℃, 보다 바람직하게는 160~200℃이다. 또한, 반응시간은, 생성수의 유출 개시 후, 바람직하게는 0.5~10시간이다.
- [0106] [폴리이미드 바니시]
- [0107] 본 발명의 폴리이미드 바니시는, 본 발명의 폴리이미드 수지가 유기용매에 용해되어 이루어지는 것이다. 즉, 본 발명의 폴리이미드 바니시는, 본 발명의 폴리이미드 수지 및 유기용매를 포함하고, 해당 폴리이미드 수지는 해당 유기용매에 용해되어 있다.
- [0108] 유기용매는 폴리이미드 수지가 용해되는 것이면 되고, 특별히 한정되지 않으나, 폴리이미드 수지의 제조에 이용되는 반응용제로서 상기 서술한 화합물을, 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 이용하는 것이 바람직하다.
- [0109] 본 발명의 폴리이미드 수지는 용매용해성을 갖고 있으므로, 실온에서 안정적인 고농도의 바니시로 할 수 있다. 본 발명의 폴리이미드 바니시는, 본 발명의 폴리이미드 수지를 5~40질량% 포함하는 것이 바람직하고, 10~30질량% 포함하는 것이 보다 바람직하다. 폴리이미드 바니시의 점도는 1~200Pa·s가 바람직하고, 5~150Pa·s가 보다 바람직하다.
- [0110] 또한, 본 발명의 폴리이미드 바니시는, 폴리이미드 필름의 요구특성을 손상시키지 않는 범위에서, 무기필러, 점착촉진제, 박리제, 난연제, 자외선안정제, 계면활성제, 레벨링제, 소포제, 형광증백제, 가교제, 중합개시제, 감

광제 등 각종 첨가제를 포함하고 있을 수도 있다.

- [0111] 본 발명의 폴리이미드 바니시의 제조방법은 특별히 한정되지 않고, 공지 방법을 적용할 수 있다.
- [0112] [폴리이미드 필름]
- [0113] 본 발명의 폴리이미드 필름은, 본 발명의 폴리이미드 수지를 포함한다. 따라서, 본 발명의 폴리이미드 필름은, 기계적 특성, 내열성 및 투명성이 양호하며, 열에 대한 치수안정성 및 레이저박리성이 우수하다.
- [0114] 본 발명의 폴리이미드 필름의 제작방법에는 특별히 제한은 없고, 공지 방법을 이용할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 폴리이미드 바니시를 필름상으로 도포 또는 성형한 후, 유기용매를 제거하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0115] 본 발명의 폴리이미드 필름은, 기계적 특성, 내열성 및 투명성이 양호하며, 열에 대한 치수안정성 및 레이저박리성도 우수한 것이므로, 컬러필터, 플렉서블디스플레이, 반도체부품, 광학부재 등의 각종 부재용의 필름으로서 호적하게 이용된다. 본 발명의 폴리이미드 필름은, 액정 디스플레이나 OLED디스플레이 등의 화상표시장치의 기판으로서, 특히 호적하게 이용된다.
- [0116] 실시예
- [0117] 이하에, 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명한다. 단, 본 발명은 이들 실시예에 의해 제한되는 것은 전혀 아니다.
- [0118] 실시예 및 비교예에서 얻은 바니시의 고흡분농도 및 폴리이미드 필름의 각 물성은 이하에 나타내는 방법에 의해 측정하였다.
- [0119] (1) 고흡분농도
- [0120] 바니시의 고흡분농도의 측정은, 애즈윈주식회사제의 소형 전기로 「MMF-1」로 시료를 320℃×120min로 가열하고, 가열 전후의 시료의 질량차로부터 산출하였다.
- [0121] (2) 필름두께
- [0122] 필름두께는, 주식회사 미쓰도요제의 마이크로미터를 이용하여 측정하였다.
- [0123] (3) 인장강도, 인장탄성률
- [0124] 측정은 JIS K7127에 준거하고, 토요정기주식회사제의 인장시험기 「스트로그래프 VG-1E」를 이용하여 행하였다.
- [0125] (4) 유리전이온도(Tg)
- [0126] 주식회사 히타치하이테크사이언스제의 열기계적 분석장치 「TMA/SS6100」을 이용하여, 인장모드에서 시료사이즈 2mm×20mm, 하중 0.1N, 승온속도 10℃/min의 조건으로 Tg 이상까지 승온하여 잔류응력을 제거하고, 그 후 동일 조건으로 50℃부터 500℃까지 TMA측정을 행하여, Tg를 구하였다.
- [0127] (5) 전광선투과율, 옐로우인덱스(YI)
- [0128] 측정은 JIS K7361-1 준거하고, 일본전색공업주식회사제의 색채·탁도 동시측정기 「COH400」을 이용하여 행하였다.
- [0129] (6) 선열팽창계수(CTE)
- [0130] 주식회사 히타치하이테크사이언스제의 열기계적 분석장치 「TMA/SS6100」을 이용하여, 인장모드에서 시료사이즈 2mm×20mm, 하중 0.1N, 승온속도 10℃/min의 조건으로 TMA측정을 행하여, 100~200℃의 CTE 및 100~350℃의 CTE를 구하였다.
- [0131] (7) 파장 308nm에 있어서의 광선투과율
- [0132] 주식회사 시마즈제작소제의 자외가시근적외 분광광도계 「UV-3100PC」를 이용하여 측정하였다.
- [0133] <실시예 1>
- [0134] 스테인리스제 반월형 교반날개, 질소도입관, 냉각관을 부착한 덤스타크, 온도계, 유리제 엔드캡을 구비한 500mL의 5개구 둥근바닥 플라스크에, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(와카야마세이카공업주식회사제) 16.012g(0.050몰), 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌(타오카화학공업주식회사제) 17.423g(0.050몰), γ-부티로락톤(미쯔비시화학주식회사제) 87.573g을 투입하고, 계내온도 70℃, 질소분위기하, 회전수 200rpm으로 교반하여

용액을 얻었다.

- [0135] 이 용액에, 노보난-2-스피로- α -시클로펜탄온- α' -스피로-2"-노보난-5,5",6,6"-테트라카르본산이무수물(JX에너지주식회사제) 34.594g(0.090몰), 9,9'-비스(3,4-디카르복시페닐)플루오렌이무수물(JFE케미칼주식회사제) 4.584g(0.010몰), 및 γ -부티로락톤(미쯔비시화학주식회사제) 21.893g을 일괄로 첨가한 후, 이미드화촉매로서 트리에틸아민(관동화학주식회사제) 0.506g 및 트리에틸렌디아민(동경화성공업주식회사제) 0.056g을 투입하고, 맨틀히터로 가열하고, 약 20분에 걸쳐 반응계내온도를 190℃까지 올렸다. 유지되는 성분을 포집하고, 회전수를 점도상승에 맞춰 조정하면서, 반응계내온도를 190℃로 유지하여 5시간 환류하였다.
- [0136] 그 후, γ -부티로락톤(미쯔비시화학주식회사제) 193.524g을 첨가하여, 반응계내온도를 120℃까지 냉각한 후, 다시 약 3시간 교반하여 균일화하여, 고형분농도 20질량%의 폴리이미드 바니시를 얻었다. 계속해서 유리판 상에, 얻어진 폴리이미드 바니시를 도포하고, 핫플레이트에서 80℃, 20분간 유지하고, 그 후, 질소분위기하, 열풍건조기 중 400℃에서 30분 가열해 용매를 증발시켜, 두께 10 μ m의 필름을 얻었다. 결과를 표 1-1에 나타낸다.
- [0137] <실시예 2>
- [0138] 9,9'-비스(3,4-디카르복시페닐)플루오렌이무수물(JFE케미칼주식회사제)을 동일몰량의 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산이무수물(s-BPDA)(미쯔비시화학주식회사제)로 변경한 것 이외는, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 폴리이미드 바니시를 제작하여, 고형분농도 20질량%의 폴리이미드 바니시를 얻었다. 얻어진 폴리이미드 바니시를 이용하여, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 필름을 제작하여, 두께 11 μ m의 필름을 얻었다. 결과를 표 1-1에 나타낸다.
- [0139] <실시예 3>
- [0140] 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(와카야마세이카공업주식회사제)의 양을 16.012g(0.050몰)으로부터 25.619g(0.080몰)으로 변경하고, 9,9'-비스(4-아미노페닐)플루오렌(타오카화학공업주식회사제)의 양을 17.423g(0.050몰)으로부터 6.969g(0.020몰)으로 변경한 것 이외는, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 폴리이미드 바니시를 제작하여, 고형분농도 20질량%의 폴리이미드 바니시를 얻었다. 얻어진 폴리이미드 바니시를 이용하여, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 필름을 제작하여, 두께 10 μ m의 필름을 얻었다. 결과를 표 1-1에 나타낸다.
- [0141] <실시예 4>
- [0142] 9,9'-비스(3,4-디카르복시페닐)플루오렌이무수물(JFE케미칼주식회사제)을 동일몰량의 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산이무수물(s-BPDA)(미쯔비시화학주식회사제)로 변경한 것 이외는, 실시예 3과 동일한 방법에 의해 폴리이미드 바니시를 제작하여, 고형분농도 20질량%의 폴리이미드 바니시를 얻었다. 얻어진 폴리이미드 바니시를 이용하여, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 필름을 제작하여, 두께 10 μ m의 필름을 얻었다. 결과를 표 1-1에 나타낸다.
- [0143] <실시예 5>
- [0144] 노보난-2-스피로- α -시클로펜탄온- α' -스피로-2"-노보난-5,5",6,6"-테트라카르본산이무수물(JX에너지주식회사제)의 양을 34.594g(0.090몰)으로부터 30.750g(0.080몰)으로 변경하고, 9,9'-비스(3,4-디카르복시페닐)플루오렌이무수물(JFE케미칼주식회사제)의 양을 4.584g(0.010몰)으로부터 9.169g(0.020몰)으로 변경한 것 이외는, 실시예 3과 동일한 방법에 의해 폴리이미드 바니시를 제작하여, 고형분농도 20질량%의 폴리이미드 바니시를 얻었다. 얻어진 폴리이미드 바니시를 이용하여, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 필름을 제작하여, 두께 10 μ m의 필름을 얻었다. 결과를 표 1-1에 나타낸다.
- [0145] <실시예 6>
- [0146] 9,9'-비스(3,4-디카르복시페닐)플루오렌이무수물(JFE케미칼주식회사제)을 동일몰량의 4,4'-(헥사플루오로이소프로필렌)디프탈산무수물로 변경한 것 이외는, 실시예 5와 동일한 방법에 의해 폴리이미드 바니시를 제작하여, 고형분농도 20질량%의 폴리이미드 바니시를 얻었다. 얻어진 폴리이미드 바니시를 이용하여, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 필름을 제작하여, 두께 11 μ m의 필름을 얻었다. 결과를 표 1-1에 나타낸다.
- [0147] <실시예 7>
- [0148] 9,9'-비스(3,4-디카르복시페닐)플루오렌이무수물(JFE케미칼주식회사제)을 동일몰량의 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산이무수물(s-BPDA)(미쯔비시화학주식회사제)로 변경한 것 이외는, 실시예 5와 동일한 방법에 의해 폴

리이미드 바니시를 제작하여, 고형분농도 20질량%의 폴리이미드 바니시를 얻었다. 얻어진 폴리이미드 바니시를 이용하여, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 필름을 제작하여, 두께 11 μm의 필름을 얻었다. 결과를 표 1-1에 나타낸다.

[0149] <실시예 8>

[0150] 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(와카야마세이카공업주식회사제)의 양을 25.619g(0.080몰)으로부터 19.214g(0.060몰)으로 변경하고, 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌(타오카화학공업주식회사제)의 양을 6.969g(0.020몰)으로부터 13.938g(0.040몰)으로 변경한 것 이외는, 실시예 4와 동일한 방법에 의해 폴리이미드 바니시를 제작하여, 고형분농도 20질량%의 폴리이미드 바니시를 얻었다. 얻어진 폴리이미드 바니시를 이용하여, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 필름을 제작하여, 두께 14 μm의 필름을 얻었다. 결과를 표 1-1에 나타낸다.

[0151] <실시예 9>

[0152] 노보난-2-스피로-α-시클로펜탄온-α'-스피로-2"-노보난-5,5",6,6"-테트라카르본산이무수물(JX에너지주식회사제)의 양을 34.594g(0.090몰)으로부터 30.750g(0.080몰)으로 변경하고, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산이무수물(s-BPDA)(미쯔비시화학주식회사제)의 양을 2.942g(0.010몰)을 5.884g(0.020몰)으로 변경한 것 이외는, 실시예 8과 동일한 방법에 의해 폴리이미드 바니시를 제작하여, 고형분농도 20질량%의 폴리이미드 바니시를 얻었다. 얻어진 폴리이미드 바니시를 이용하여, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 필름을 제작하여, 두께 10 μm의 필름을 얻었다. 결과를 표 1-2에 나타낸다.

[0153] <실시예 10>

[0154] 노보난-2-스피로-α-시클로펜탄온-α'-스피로-2"-노보난-5,5",6,6"-테트라카르본산이무수물(JX에너지주식회사제)의 양을 30.750g(0.080몰)으로부터 23.063g(0.060몰)으로 변경하고, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산이무수물(s-BPDA)(미쯔비시화학주식회사제)의 양을 5.884g(0.020몰)으로부터 11.768g(0.040몰)으로 변경한 것 이외는, 실시예 9와 동일한 방법에 의해 폴리이미드 바니시를 제작하여, 고형분농도 20질량%의 폴리이미드 바니시를 얻었다. 얻어진 폴리이미드 바니시를 이용하여, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 필름을 제작하여, 두께 11 μm의 필름을 얻었다. 결과를 표 1-2에 나타낸다.

[0155] <실시예 11>

[0156] 노보난-2-스피로-α-시클로펜탄온-α'-스피로-2"-노보난-5,5",6,6"-테트라카르본산이무수물(JX에너지주식회사제)의 양을 34.594g(0.090몰)으로부터 19.219g(0.050몰)으로 변경하고, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산이무수물(s-BPDA)(미쯔비시화학주식회사제)의 양을 2.942g(0.010몰)으로부터 14.711g(0.050몰)으로 변경하고, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(와카야마세이카공업주식회사제)의 양을 16.012g(0.050몰)으로부터 6.405g(0.020몰)으로 변경하고, 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌(타오카화학공업주식회사제)의 양을 17.423g(0.050몰)으로부터 27.876g(0.080몰)으로 변경한 것 이외는, 실시예 2와 동일한 방법에 의해 폴리이미드 바니시를 제작하여, 고형분농도 20질량%의 폴리이미드 바니시를 얻었다. 얻어진 폴리이미드 바니시를 이용하여, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 필름을 제작하여, 두께 10 μm의 필름을 얻었다. 결과를 표 1-2에 나타낸다.

[0157] <실시예 12>

[0158] 노보난-2-스피로-α-시클로펜탄온-α'-스피로-2"-노보난-5,5",6,6"-테트라카르본산이무수물(JX에너지주식회사제)의 양을 34.594g(0.090몰)으로부터 26.906g(0.070몰)으로 변경하고, 9,9'-비스(3,4-디카르복시페닐)플루오렌이무수물(JFE케미칼주식회사제)의 양을 4.584g(0.010몰)으로부터 13.753g(0.030몰)으로 변경한 것 이외는, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 폴리이미드 바니시를 제작하여, 고형분농도 20질량%의 폴리이미드 바니시를 얻었다. 얻어진 폴리이미드 바니시를 이용하여, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 필름을 제작하여, 두께 10 μm의 필름을 얻었다. 결과를 표 1-2에 나타낸다.

[0159] <실시예 13>

[0160] 노보난-2-스피로-α-시클로펜탄온-α'-스피로-2"-노보난-5,5",6,6"-테트라카르본산이무수물(JX에너지주식회사제)의 양을 34.594g(0.090몰)으로부터 19.219g(0.050몰)으로 변경하고, 9,9'-비스(3,4-디카르복시페닐)플루오렌이무수물(JFE케미칼주식회사제)의 양을 4.584g(0.010몰)으로부터 22.922g(0.050몰)으로 변경한 것 이외는, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 폴리이미드 바니시를 제작하여, 고형분농도 20질량%의 폴리이미드 바니

시를 얻었다. 얻어진 폴리이미드 바니시를 이용하여, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 필름을 제작하여, 두께 10 μm의 필름을 얻었다. 결과를 표 1-2에 나타낸다.

- [0161] <실시예 14>
- [0162] 노보난-2-스피로-α-시클로펜탄온-α'-스피로-2"-노보난-5,5",6,6"-테트라카르본산이무수물(JX에너지주식회사제)의 양을 34.594g(0.090몰)으로부터 19.219g(0.050몰)으로 변경하고, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산이무수물(s-BPDA)(미쯔비시화학주식회사제)의 양을 2.942g(0.010몰)으로부터 14.711g(0.050몰)으로 변경한 것 이외는, 실시예 4와 동일한 방법에 의해 폴리이미드 바니시를 제작하여, 고형분농도 20질량%의 폴리이미드 바니시를 얻었다. 얻어진 폴리이미드 바니시를 이용하여, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 필름을 제작하여, 두께 10 μm의 필름을 얻었다. 결과를 표 1-2에 나타낸다.
- [0163] <실시예 15>
- [0164] 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(와카야마세이카공업주식회사제)의 양을 25.619g(0.080몰)으로부터 17.613g(0.055몰)으로 변경하고, 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌(타오카화학공업주식회사제)의 양을 6.969g(0.020몰)으로부터 15.680g(0.045몰)으로 변경한 것 이외는, 실시예 3과 동일한 방법에 의해 폴리이미드 바니시를 제작하여, 고형분농도 20질량%의 폴리이미드 바니시를 얻었다. 얻어진 폴리이미드 바니시를 이용하여, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 필름을 제작하여, 두께 10 μm의 필름을 얻었다. 결과를 표 1-2에 나타낸다.
- [0165] <비교예 1>
- [0166] 스테인리스제 반월형 교반날개, 질소도입관, 냉각관을 부착한 덤스타크, 온도계, 유리제 엔드캡을 구비한 500mL의 5개구 둥근바닥 플라스크에, 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌(타오카화학공업주식회사제) 34.845g(0.100몰), γ-부티로락톤(미쯔비시화학주식회사제) 88.395g을 투입하고, 계내온도 70℃, 질소분위기하, 회전수 200rpm으로 교반하여 용액을 얻었다.
- [0167] 이 용액에, 노보난-2-스피로-α-시클로펜탄온-α'-스피로-2"-노보난-5,5",6,6"-테트라카르본산이무수물(JX에너지주식회사제) 38.438g(0.100몰) 및 γ-부티로락톤(미쯔비시화학주식회사제) 22.099g을 일괄로 첨가한 후, 이미드화촉매로서 트리에틸아민(관동화학주식회사제) 0.506g 및 트리에틸렌디아민(동경화성공업주식회사제) 0.056g을 투입하고, 맨틀히터로 가열하고, 약 20분에 걸쳐 반응계내온도를 190℃까지 올렸다. 유거되는 성분을 포집하고, 회전수를 점도상승에 맞춰 조정하면서, 반응계내온도를 190℃로 유지하여 5시간 환류하였다.
- [0168] 그 후, γ-부티로락톤(미쯔비시화학주식회사제) 191.840g을 첨가하여, 반응계내온도를 120℃까지 냉각한 후, 다시 약 3시간 교반하여 균일화하여, 고형분농도 20질량%의 폴리이미드 바니시를 얻었다. 계속해서 유리관 상에, 얻어진 폴리이미드 바니시를 도포하고, 핫플레이트에서 80℃, 20분간 유지하고, 그 후, 질소분위기하, 열풍건조기 중 400℃에서 30분 가열해 용매를 증발시켜, 두께 10 μm의 필름을 얻었다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0169] <비교예 2>
- [0170] 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌(타오카화학공업주식회사제)의 양을 34.845g(0.100몰)으로부터 6.969g(0.020몰)으로 변경하고, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(와카야마세이카공업주식회사제)을 25.619g(0.080몰) 추가한 것 이외는, 비교예 1과 동일한 방법에 의해 폴리이미드 바니시를 제작하여, 고형분농도 20질량%의 폴리이미드 바니시를 얻었다. 얻어진 폴리이미드 바니시를 이용하여, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 필름을 제작하여, 두께 10 μm의 필름을 얻었다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0171] <비교예 3>
- [0172] 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(와카야마세이카공업주식회사제)의 양을 25.619g(0.080몰)으로부터 16.012g(0.050몰)으로 변경하고, 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌(타오카화학공업주식회사제)의 양을 6.969g(0.020몰)으로부터 17.423g(0.050몰)으로 변경한 것 이외는, 비교예 2와 동일한 방법에 의해 폴리이미드 바니시를 제작하여, 고형분농도 20질량%의 폴리이미드 바니시를 얻었다. 얻어진 폴리이미드 바니시를 이용하여, 실시예 1과 동일한 방법에 의해 필름을 제작하여, 두께 10 μm의 필름을 얻었다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0173] <비교예 4>
- [0174] 스테인리스제 반월형 교반날개, 질소도입관, 냉각관을 부착한 덤스타크, 온도계, 유리제 엔드캡을 구비한 500mL

의 5개구 등근바닥 플라스크에, 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌(타오카화학공업주식회사제) 34.845g(0.100몰), N,N-디메틸포름아미드(미쯔비시가스화학주식회사제) 77.404g을 투입하고, 계내온도 50℃, 질소분위기하, 회전수 200rpm으로 교반하여 용액을 얻었다.

[0175] 이 용액에, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산이무수물(s-BPDA)(미쯔비시화학주식회사제) 29.420g(0.100몰) 및 N,N-디메틸포름아미드(미쯔비시가스화학주식회사제) 19.351g을 일괄로 첨가한 후, 약 20분에 걸쳐 용해하고, 회전수를 점도상승에 맞춰 조정하면서, 실온에서 5시간 교반하였다.

[0176] 그 후, N,N-디메틸포름아미드(미쯔비시가스화학주식회사제) 166.194g을 첨가하여, 약 1시간 교반하여 균일화하여, 고형분농도 20질량%의 폴리아믹산바니시를 얻었다. 계속해서 유리관 상에, 얻어진 폴리아믹산바니시를 도포하고, 핫플레이트에서 80℃, 20분간 유지하고, 그 후, 질소분위기하, 열풍건조기 중 400℃에서 30분 가열함으로써, 폴리아믹산을 이미드화함과 함께, 바니시 중의 용매를 증발시켜, 두께 8μm의 필름을 얻었다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0177] <비교예 5>

[0178] 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌(타오카화학공업주식회사제)을 동일몰량의 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(와카야마세이카공업주식회사제)으로 변경한 것 이외는, 비교예 4와 동일한 방법에 의해 폴리아믹산바니시를 제작하여, 고형분농도 20질량%의 폴리아믹산바니시를 얻었다. 얻어진 폴리아믹산바니시를 이용하여, 비교예 4와 동일한 방법에 의해 필름을 제작하여, 두께 22μm의 필름을 얻었다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0179] [표 1-1]

표 1-1

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8
폴리아미드 조성									
테트라카르본산성분 (숫자는 올비를 나타낸다)	CpODA	90	90	90	90	80	80	80	90
	BPDA	0	10	0	10	0	0	20	10
	BPAF	10	0	10	0	20	0	0	0
	6FDA	0	0	0	0	0	20	0	0
디아민성분 (숫자는 올비를 나타낸다)	TFMB	50	50	80	80	80	80	80	60
	BAFL	50	50	20	20	20	20	20	40
필름 평가									
필름두께 [μm]		10	11	10	10	10	11	11	14
인장강도 [MPa]		88	101	94	110	118	112	105	96
인장탄성률 [GPa]		2.4	2.6	2.8	2.9	3.0	3.0	3.2	2.7
T _g [°C]		464	452	410	423	400	400	417	433
전광선투과율 [%]		90.6	91.3	91.4	91.3	89.7	89.7	90.6	90.8
YI		1.6	1.4	1.4	1.8	1.12	3.24	2.33	1.83
CTE (100~200°C) [ppm/°C]		14	12	6	5	4	5	5	10
CTE (100~350°C) [ppm/°C]		22	17	12	9	15	14	11	19
파장 308nm에 있어서의 광선투과율 [%]		0.60	0.20	0.81	0.39	0.27	2.08	0.19	0.16

[0180]

[0181] [표 1-2]

표 1-2

		실시예 9	실시예10	실시예11	실시예12	실시예13	실시예14	실시예15
폴리이미드 조성								
테트라카르본산성분 (숫자는 몰비를 나타낸다)	CpODA	80	60	50	70	50	50	90
	BPDA	20	40	50	0	0	50	0
	BPAF	0	0	0	30	50	0	10
	6FDA	0	0	0	0	0	0	0
디아민성분 (숫자는 몰비를 나타낸다)	TFMB	60	60	20	50	50	80	55
	BAFL	40	40	80	50	50	20	45
필름 평가								
필름두께 [μm]		10	11	10	10	10	10	10
인장강도 [MPa]		74	114	117	111	109	153	116
인장탄성률 [GPa]		3.0	3.0	3.4	3.3	3.3	4.3	3.6
Tg [$^{\circ}\text{C}$]		433	422	449	432	420	416	452
전광선투과율 [%]		90.9	90.0	89.1	89.6	89.3	89.3	90.6
YI		2.98	3.1	4.8	2.2	2.7	4.3	1.5
CTE (100-200 $^{\circ}\text{C}$) [ppm/ $^{\circ}\text{C}$]		13	10	25	21	18	11	16
CTE (100-350 $^{\circ}\text{C}$) [ppm/ $^{\circ}\text{C}$]		21	19	33	29	32	19	24
파장 308nm에 있어서의 광선투과율 [%]		0.14	0.11	0.05	0.08	0.06	0.15	0.55

[0182]

[0183] [표 2]

표 2

		비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
폴리이미드 조성						
테트라카르본산성분 (숫자는 몰비를 나타낸다)	CpODA	100	100	100	0	0
	BPDA	0	0	0	100	100
	BPAF	0	0	0	0	0
	6FDA	0	0	0	0	0
디아민성분 (숫자는 몰비를 나타낸다)	TFMB	0	80	50	0	100
	BAFL	100	20	50	100	0
필름 평가						
필름두께 [μm]		10	10	10	8	22
인장강도 [MPa]		91	100	90	28	126
인장탄성률 [GPa]		2.6	3.0	2.5	2.8	3.4
Tg [$^{\circ}\text{C}$]		480	409	440	439	340
전광선투과율 [%]		90.9	91.0	91.3	87.7	85.1
YI		1.3	1.1	1.1	10.5	13.78
CTE (100-200 $^{\circ}\text{C}$) [ppm/ $^{\circ}\text{C}$]		41	7	12	39	31
CTE (100-350 $^{\circ}\text{C}$) [ppm/ $^{\circ}\text{C}$]		41	12	17	46	54
파장 308nm에 있어서의 광선투과율 [%]		1.88	5.69	3.52	0.03	0.88

[0184]

[0185] 표 1-1, 표 1-2 및 표 2 중의 약호는 이하와 같다.

[0186] CpODA: 노보난-2-스피로-a-시클로펜탄온-a'-스피로-2"-노보난-5,5",6,6"-테트라카르본산이무수물(식(a-1)로 표시되는 화합물)

[0187] BPDA: 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산이무수물(식(a-2)로 표시되는 화합물)

[0188] BPAF: 9,9'-비스(3,4-디카르복시페닐)플루오렌이무수물(식(a-2)로 표시되는 화합물)

[0189] 6FDA: 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산무수물(식(a-2)로 표시되는 화합물)

- [0190] TFMB: 2,2' -비스(트리플루오로메틸)벤지딘(식(b-1)로 표시되는 화합물)
- [0191] BAFL: 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌(식(b-2)로 표시되는 화합물)
- [0192] 표 1-1 및 표 1-2에 나타내는 바와 같이, 실시예 1~15의 폴리이미드 필름은, 기계적 특성, 내열성 및 투명성이 양호하며, 열에 대한 치수안정성 및 레이저박리성이 우수하다. 또한, 실시예 1~10, 12, 13, 및 15의 폴리이미드 필름은, YI가 작고, 즉, 무색투명성이 우수하다.
- [0193] 한편, 표 2에 나타내는 바와 같이, 비교예 1의 폴리이미드 필름은 열에 대한 치수안정성이 크게 뒤떨어지고, 비교예 2 및 3의 폴리이미드 필름은 레이저박리성이 크게 뒤떨어지고, 비교예 4의 폴리이미드 필름은 열에 대한 치수안정성이 크게 뒤떨어질 뿐만 아니라, 나아가 기계적 특성 또한 뒤떨어지고, 비교예 5의 폴리이미드 필름은 열에 대한 치수안정성이 크게 뒤떨어질 뿐만 아니라, 내열성 또한 뒤떨어진다.