



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0166332
(43) 공개일자 2022년12월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B32B 27/28 (2006.01) B32B 15/08 (2006.01)
B32B 17/10 (2006.01) B32B 27/08 (2006.01)
B32B 37/00 (2006.01) B32B 7/022 (2019.01)
B32B 9/00 (2006.01) B32B 9/04 (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B32B 27/281 (2013.01)
B32B 15/08 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-7039210

(22) 출원일자(국제) 2021년05월25일

심사청구일자 2022년11월09일

(85) 번역문제출일자 2022년11월09일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/019786

(87) 국제공개번호 WO 2021/241570

국제공개일자 2021년12월02일

(30) 우선권주장

JP-P-2020-094845 2020년05월29일 일본(JP)

JP-P-2020-186386 2020년11월09일 일본(JP)

(71) 출원인

도요보 가부시카이가이사

일본 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1초메 13
반 1고

(72) 발명자

오쿠야마 데츠오

일본 520-0292 시가켄 오츠시 가타타 2-1-1 도요
보 가부시카이가이사 나이

나카무라 마코토

일본 520-0292 시가켄 오츠시 가타타 2-1-1 도요
보 가부시카이가이사 나이

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 8 항

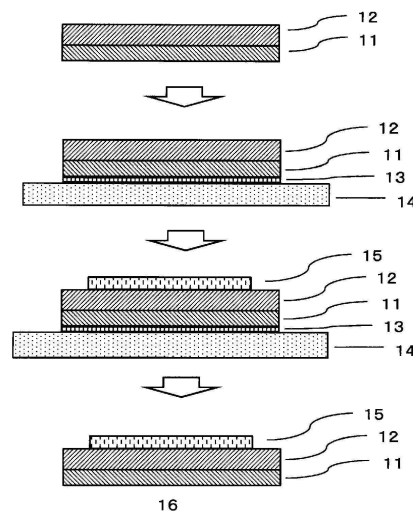
(54) 발명의 명칭 투명 고내열 필름을 포함하는 적층체

(57) 요약

충분한 내열성을 갖고, 또한, 투명 고내열 필름과 무기 기판의 접착력이 적당히 약하기 때문에, 무기 기판 상에서 각종 프로세스를 행하고, 그 후에 무기 기판과 기계적으로 박리할 수 있는 투명 고내열 필름과 무기 기판의 적층체를 제공하는 것.

투명 고내열 필름과 무기 기판의 접착제를 실질적으로 사용하지 않는 적층체로서, 상기 투명 고내열 필름과 상기 무기 기판의 박리 강도가 0.3 N/cm 이하이고, 상기 투명 고내열 필름의 CTE가 50 ppm/K 이하인 적층체.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

B32B 17/101 (2021.01)

B32B 27/08 (2021.01)

B32B 7/022 (2022.08)

B32B 9/005 (2013.01)

B32B 9/045 (2013.01)

C08G 73/10 (2013.01)

B32B 2037/0092 (2013.01)

B32B 2309/105 (2013.01)

B32B 2379/08 (2013.01)

(72) 발명자

미즈구치 덴이치로

일본 520-0292 시가켄 오츠시 가타타 2-1-1 도요보
가부시키키가이샤 나이

요네무시 하루미

일본 520-0292 시가켄 오츠시 가타타 2-1-1 도요보
가부시키키가이샤 나이

와쿠이 히로유키

일본 520-0292 시가켄 오츠시 가타타 2-1-1 도요보
가부시키키가이샤 나이

도쿠다 가야

일본 520-0292 시가켄 오츠시 가타타 2-1-1 도요보
가부시키키가이샤 나이

명세서

청구범위

청구항 1

투명 고내열 필름과 무기 기관의 접착제를 실질적으로 사용하지 않는 적층체로서,
상기 투명 고내열 필름과 상기 무기 기관의 박리 강도가 0.3 N/cm 이하이고, 상기 투명 고내열 필름의 CTE가 50 ppm/K 이하인 적층체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 투명 고내열 필름이 2층 이상의 적층 구성이고, 상기 무기 기관과 접촉하는 제1 투명 고내열 필름층과, 무기 기관에는 접촉하지 않고 상기 제1 투명 고내열 필름층과 인접하는 제2 투명 고내열 필름층의 계면의 혼합의 두께가 800 nm 이하인 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 투명 고내열 필름이 2층 이상의 적층 구성이고, 상기 무기 기관과 접촉하는 제1 투명 고내열 필름층 단독에서의 CTE가 20 ppm/K 이하인 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 4

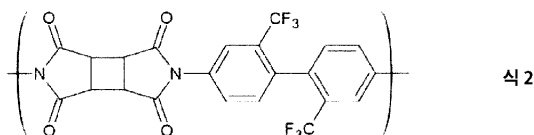
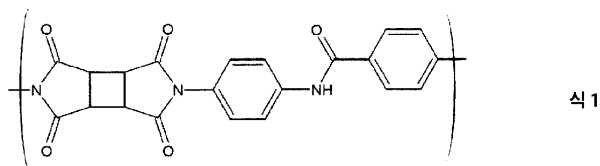
제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 투명 고내열 필름이 2층 이상의 적층 구성이고, 상기 무기 기관과 접촉하는 제1 투명 고내열 필름층이 투명 폴리이미드인 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 투명 고내열 필름이 2층 이상의 적층 구성이고, 상기 무기 기관과 접촉하지 않는 제2 투명 고내열 필름층 중 적어도 1층이 투명 폴리이미드인 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 투명 고내열 필름이 2층 이상의 적층 구성이고, 상기 무기 기관과 접촉하는 제1 투명 고내열 필름층이 식 1의 구조 및/또는 식 2의 구조를 함유하는 적층체.



청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 무기 기관의 장변이 300 mm 이상인 적층체.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 적층체의 투명 고내열 필름 상에 전자 디바이스를 형성하고, 계속해서 무기 기관으로부터 박리하는 전자 디바이스 부착 필름의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 투명 고내열 필름을 포함하는 적층체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 복수의 디바이스가 간격을 두고 탑재된 시트로서, 플렉시블성과 신축성을 겸비한 것의 수요가 높아지고 있다. 이러한 시트는, 예컨대, 신체와 같은 곡면에 장착하여 사용하는 것이 상정되고 있다. 또한, 절곡부를 갖는 전자 기기나, 권취하는 것이 가능한 전자 기기에 사용하는 것이 상정되고 있다. 이들 시트가 투명하면 디스플레이 용도를 중심으로 다양한 사용법이 유망하여, 활발히 검토되고 있다.

[0003] 특허문헌 1에는, 박형·경량·플렉시블화가 가능하고, 열응력에 의한 크랙이나 박리의 문제가 없으며, 치수 안정성 등이 우수한 유기 EL 장치를 제조하는 데 있어서 이용하는 지지 기재(基材)용 폴리이미드 필름을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 베이스 기판 상에, 폴리이미드 또는 폴리이미드 전구체의 수지 용액을 폴리이미드 필름의 두께가 50 μm 이하가 되도록 도포하고, 가열 처리를 완료시켜 베이스 기판 상에 폴리이미드 필름을 형성하며, 베이스 기판으로부터 폴리이미드 필름을 분리하는 표시 장치 지지 기재용 폴리이미드 필름의 제조 방법으로서, 폴리이미드 필름은, 440 nm 내지 780 nm의 파장 영역에서의 투과율이 80% 이상이고, 400 nm에서의 투과율이 80% 이하이며, 폴리이미드 필름과 베이스 기판을 분리하기 위해서, 베이스 기판을 통해 폴리이미드 필름의 바닥면에 레이저광을 조사하여 표시 장치 지지 기재용 폴리이미드 필름을 제조하는 방법이다.

[0004] 또한, 특허문헌 2에는, 무기층과 폴리이미드 필름층 사이에 실란 커플링층을 갖는 적층체로서, 내열성, 플렉시블성을 보다 높은 레벨로 구비한 폴리이미드의 필름과 유리판, 세라믹판, 실리콘 웨이퍼, 금속에서 선택된 1종의 무기층이 적층된 내열성과 절연성이 우수한 적층체가, 전자 디바이스, 광학 기능 부품, 전자 부품 제작 등에 사용될 때에 매우 유의하다고 하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특허 공개 제2018-132768호 공보
(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 특허 제5304490호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그러나, 특허문헌 1에 기재되어 있는 바와 같은 회로 기판의 제조 방법에서는, 베이스 기판을 통해, 폴리이미드 필름의 바닥면 전면에 레이저광을 조사할 필요가 있어, 생산성이 뒤떨어진다. 특히, 대면적이 되면, 레이저 가공에 고도의 정밀도가 필요해져, 대량 생산에는 적합하지 않다. 또한, 레이저 가공에 따라 스미어(smear)가 발생하기 때문에, 이 스미어는 파티클이 되어 디바이스에 장애를 발생시키거나, 배선을 단선시키는 원인으로도 된다. 또한, 특허문헌 2에 기재된 적층체는, 무기층과 폴리이미드 필름의 180도 박리 강도가 1 N/cm 이상으로 강하여, 폴리이미드 필름층 상에 디바이스를 형성하고, 그 후에 상기 디바이스 형성 폴리이미드 필름을 기계적으로 박리하는 것이 곤란하였다.

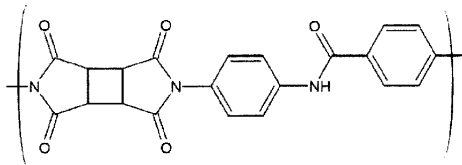
[0007] 본 발명은 전술한 과제를 감안하여 이루어진 것이며, 그 목적은, 투명 고내열 필름 상에 디바이스를 형성한 후, 상기 투명 고내열 필름과 무기 기판의 박리가 매우 용이하기 때문에, 전자 디바이스 부착 필름의 제조가 용이하고, 대량 생산이 가능한 디바이스 연결체의 제조 방법을 제공하는 것에 있다. 또한, 본 발명은 상기 디바이스 제작을 위한, 투명 고내열성 필름과 무기 기판의 적층체를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

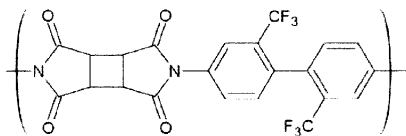
[0008] 본 발명자들은, 투명 고내열 필름 상의 디바이스의 제조에 대해 예의 검토를 행하였다. 그 결과, 하기 구성물을 채용하면, 투명 고내열 필름 상의 디바이스의 제조가 용이하고, 대량 생산이 가능한 것을 발견하고, 본 발명을

완성하기에 이르렀다. 즉, 본 발명에 따른 적층체는 이하의 구성을 포함한다.

- [0009] 투명 고내열 필름과 무기 기판의 접착제를 실질적으로 사용하지 않는 적층체로서,
- [0010] 상기 투명 고내열 필름과 상기 무기 기판의 박리 강도가 0.3 N/cm 이하이고, 상기 투명 고내열 필름의 CTE가 50 ppm/K 이하인 적층체.
- [0011] 상기 투명 고내열 필름이 2층 이상의 적층 구성이고, 상기 무기 기판과 접촉하는 제1 투명 고내열 필름층과, 무기 기판에는 접촉하지 않고 상기 제1 투명 고내열 필름층과 인접하는 제2 투명 고내열 필름층의 계면의 혼합의 두께가 800 nm 이하인 것이 바람직하다.
- [0012] 상기 투명 고내열 필름이 2층 이상의 적층 구성이고, 상기 무기 기판과 접촉하는 제1 투명 고내열 필름층 단독에서의 CTE가 20 ppm/K 이하인 것이 바람직하다.
- [0013] 상기 투명 고내열 필름이 2층 이상의 적층 구성이고, 상기 무기 기판과 접촉하는 제1 투명 고내열 필름층이 투명 폴리이미드인 것이 바람직하다.
- [0014] 상기 투명 고내열 필름이 2층 이상의 적층 구성이고, 상기 무기 기판과 접촉하지 않는 제2 투명 고내열 필름층 중 적어도 1층이 투명 폴리이미드인 것이 바람직하다.
- [0015] 상기 투명 고내열 필름이 2층 이상의 적층 구성이고, 상기 무기 기판과 접촉하는 제1 투명 고내열 필름층이 식 1의 구조 및/또는 식 2의 구조를 함유하는 것이 바람직하다.



식 1



식 2

- [0016]
- [0017]
- [0018] 상기 무기 기판의 장변은 300 mm 이상인 것이 바람직하다.
- [0019] 상기 적층체의 투명 고내열 필름 상에 전자 디바이스를 형성하고, 계속해서 무기 기판으로부터 박리하는 전자 디바이스 부착 필름의 제조 방법.

발명의 효과

- [0020] 본 발명에 의하면, 디바이스 형성 후의 투명 고내열 필름과 무기 기판의 박리가 매우 용이하기 때문에, 전자 디바이스 부착 필름의 제조가 용이하고, 대량 생산이 가능한 디바이스 연결체의 제조 방법을 제공할 수 있다. 또한, 상기 투명 고내열 필름과 무기 기판의 적층체를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 본 특허에 따른 실란 커플링제 도포 방법을 설명하기 위한 모식도이다.
- 도 2는 본 특허에 따른 전자 디바이스 부착 필름의 제조 방법을 설명하기 위한 모식적 단면도예이다.
- 도 3은 본 특허에 따른 전자 디바이스 부착 필름의 제조 방법을 설명하기 위한 다른 모식적 단면도예이다.
- 도 4는 본 특허에 따른 투명 고내열 필름과 무기 기판의 적층체의 휨의 측정을 설명하기 위한 모식적 단면도예이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하, 본 발명의 실시형태에 대해 설명한다.
- [0023] <투명 고내열 필름>

- [0024] 본 명세서에 있어서, 투명 고내열 필름이란, 바람직하게는 용점이 250℃ 이상이고, 보다 바람직하게는 300℃ 이상이며, 더욱 바람직하게는 400℃ 이상의 필름이다. 또한, 유리 전이 온도가 200℃ 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 320℃ 이상이며, 더욱 바람직하게는 380℃ 이상의 고분자에 의해 만들어져 있는 필름이다. 이하, 번잡함을 피하기 위해서 간단히 고분자라고도 칭한다. 본 명세서에 있어서, 용점, 및, 유리 전이 온도는, 시차 열분석(DSC)에 의해 구하는 것이다. 또한, 용점이 500℃를 초과하는 경우에는, 해당 온도에서 가열했을 때의 열변형 거동을 육안 관찰함으로써 용점에 도달하고 있는지의 여부를 판단해도 좋다.
- [0025] 또한, 투명성으로서는, 전체 광선 투과율이 75% 이상인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 80% 이상이고, 더욱 바람직하게는 85% 이상이며, 보다 한층 바람직하게는 87% 이상이고, 특히 바람직하게는 88% 이상이다. 상기 투명 고내열 필름의 전체 광선 투과율의 상한은 특별히 제한되지 않으나, 전자 디바이스 부착 필름(이하, 플렉시블 전자 디바이스라고도 한다.)으로서 이용하기 위해서는 98% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 97% 이하이다.
- [0026] 상기 투명 고내열 필름(이하, 간단히 고분자 필름이라고도 칭함)으로서는, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르이미드, 불소화폴리이미드와 같은 폴리이미드계 수지(예컨대, 방향족 폴리이미드 수지, 지환족 폴리이미드 수지); 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌-2,6-나프탈레이트와 같은 공중합 폴리에스테르(예컨대, 전방향족 폴리에스테르, 반방향족 폴리에스테르); 폴리메틸메타크릴레이트로 대표되는 공중합 (메트)아크릴레이트; 폴리카보네이트; 폴리아미드; 폴리술폰; 폴리에테르술폰; 폴리에테르케톤; 아세트산셀룰로오스; 질산셀룰로오스; 방향족 폴리아미드; 폴리염화비닐; 폴리페놀; 폴리아릴레이트; 폴리아세탈; 변성 폴리페닐렌에테르; 폴리페닐렌술폰; 폴리페닐렌옥사이드; 폴리스티렌; 폴리벤조옥사졸; 폴리벤조티아졸; 폴리벤조이미다졸; 환상(環狀) 폴리올레핀; 액정 폴리머 등의 필름을 예시할 수 있다. 또한 이들을, 유리 필러, 유리 섬유 등으로 보강한 것을 예시할 수 있다.
- [0027] 단, 상기 고분자 필름은, 250℃ 이상의 열처리를 수반하는 프로세스에 이용되는 것이 전체이기 때문에, 예시된 고분자 필름 중에서 실제로 적용할 수 있는 것은 한정된다. 상기 고분자 필름 중에서도 바람직하게는, 소위 수퍼 엔지니어링 플라스틱을 이용한 필름이며, 보다 구체적으로는, 방향족 폴리이미드 필름, 지환족 폴리이미드 필름, 방향족 아미드 필름, 방향족 아미드이미드 필름, 아미드이미드 필름, 방향족 벤조옥사졸 필름, 방향족 벤조티아졸 필름, 방향족 벤조이미다졸 필름, 환상 폴리올레핀, 액정 폴리머 등을 들 수 있다.
- [0028] 이하에 상기 고분자 필름의 일례인 폴리이미드계 수지 필름(폴리이미드 필름이라고 칭하는 경우도 있음)에 대한 상세한 내용을 설명한다. 일반적으로 폴리이미드계 수지 필름은, 용매 중에서 디아민류와 테트라카르복실산류를 반응시켜 얻어지는 폴리아미드산(폴리이미드 전구체) 용액을, 폴리이미드 필름 제작용 지지체에 도포, 건조시켜 그린 필름(이하에서는 「전구체 필름」 또는 「폴리아미드산 필름」이라고도 함)으로 하고, 또한 폴리이미드 필름 제작용 지지체 상에서, 혹은 상기 지지체로부터 박리한 상태에서 그린 필름을 고온 열처리하여 탈수 폐환 반응을 행하게 함으로써 얻어진다. 여기서, 그린 필름이란, 용매를 함유하고, 자기 지지성을 갖는 폴리아미드산의 필름이다. 그린 필름의 용매 함유량은, 자기 지지성을 갖고 있으면 특별히 한정되지 않으나, 1 질량% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5 질량% 이상이며, 더욱 바람직하게는 10 질량% 이상이고, 보다 더 바람직하게는 20 질량% 이상이며, 특히 바람직하게는 30 질량% 이상이다. 또한, 80 질량% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 70 질량% 이하이며, 더욱 바람직하게는 60 질량% 이하이고, 특히 바람직하게는 50 질량% 이하이다.
- [0029] 폴리아미드산(폴리이미드 전구체) 용액의 도포는, 예컨대, 스핀 코트, 닥터 블레이드, 어플리케이션, 콤팩터, 스크린 인쇄법, 슬릿 코트, 리버스 코트, 딥 코트, 커튼 코트, 슬릿 다이 코트 등 종래 공지된 용액의 도포 수단을 적절히 이용할 수 있다. 폴리아미드산 용액을 도포하여 필름을 만드는 방법에서는 재료 선택의 폭이 넓기 때문에, 용이하게 박리하기에 바람직한 재료를 찾아내기 위해서는 검토하기 쉬운 반면, 이미드화 반응의 제어의 필요가 있다. 이에 대해, 이미드화 반응을 수반하지 않는 필름 제막(製膜)에서는, 제막하기 쉬운 이점이 있기 때문에, 적절히 구별해서 사용하는 것이 필요해진다.
- [0030] 본 발명에 있어서의 폴리이미드 필름은, 주쇄에 이미드 결합을 갖는 고분자의 필름이고, 바람직하게는 폴리이미드 필름, 폴리아미드이미드 필름이며, 보다 바람직하게는 폴리이미드 필름이다. 또한, 폴리아미드 필름도 바람직하다.
- [0031] 일반적으로, 폴리이미드 필름은, 전술한 바와 같이, 용매 중에서 디아민류와 테트라카르복실산류를 반응시켜 얻어지는 폴리아미드산(폴리이미드 전구체) 용액을, 폴리이미드 필름 제작용 지지체에 도포, 건조시켜 그린 필름으로 하고, 또한 폴리이미드 필름 제작용 지지체 상에서, 혹은 상기 지지체로부터 박리한 상태에서 그린 필름을

고온 열처리하여 탈수 폐환 반응을 행하게 함으로써 얻어진다. 또한, 다른 방법으로서, 용매 중에서 디아민류와 테트라카르복실산류의 탈수 폐환 반응에 의해 얻어지는 폴리이미드 용액을 폴리이미드 필름 제작용 지지체에 도포, 건조시켜, 예컨대 1~50 질량%의 용매를 포함하는 폴리이미드 필름으로 하고, 또한 폴리이미드 필름 제작용 지지체 상에서, 혹은 상기 지지체로부터 박리한 상태에서 1~50 질량%의 용매를 포함하는 폴리이미드 필름을 고온 처리하여 건조시킴으로써 얻어진다.

[0032] 또한, 일반적으로, 폴리아미드이미드 필름은, 용매 중에서 디이소시아네이트류와 트리카르복실산류를 반응시켜 얻어지는 폴리아미드이미드 용액을, 폴리아미드이미드 필름 제작용 지지체에 도포, 건조시켜, 예컨대 1~50 질량%의 용매를 포함하는 폴리아미드이미드 필름으로 하고, 또한 폴리아미드이미드 제작용 지지체 상에서, 혹은 상기 지지체로부터 박리한 상태에서 1~50 질량%의 용매를 포함하는 폴리아미드이미드 필름을 고온 처리하여 건조시킴으로써 얻어진다.

[0033] 또한, 일반적으로, 폴리아미드 필름은, 용매 중에서 디아민류와 디카르복실산류를 반응시켜 얻어지는 폴리아미드 용액을 폴리아미드 필름 제작용 지지체에 도포, 건조시켜 예컨대 1~50 질량%의 용매를 포함하는 폴리아미드 필름으로 하고, 또한 폴리아미드 제작용 지지체 상에서, 혹은 상기 지지체로부터 박리한 상태에서 1~50 질량%의 용매를 포함하는 폴리아미드 필름을 고온 처리하여 건조시킴으로써 얻어진다.

[0034] 상기 테트라카르복실산류, 트리카르복실산류, 디카르복실산류로서는, 폴리이미드 합성, 폴리아미드이미드 합성, 폴리아미드 합성에 통상 이용되는 방향족 테트라카르복실산류(그 산 무수물을 포함함), 지방족 테트라카르복실산류(그 산 무수물을 포함함), 지환식 테트라카르복실산류(그 산 무수물을 포함함), 방향족 트리카르복실산류(그 산 무수물을 포함함), 지방족 트리카르복실산류(그 산 무수물을 포함함), 지환식 트리카르복실산류(그 산 무수물을 포함함), 방향족 디카르복실산류, 지방족 디카르복실산류, 지환식 디카르복실산류 등을 이용할 수 있다. 그 중에서도, 방향족 테트라카르복실산 무수물류, 지방족 테트라카르복실산 무수물류가 바람직하고, 내열성의 관점에서는 방향족 테트라카르복실산 무수물류가 보다 바람직하며, 광 투과성의 관점에서는 지환식 테트라카르복실산류가 보다 바람직하다. 테트라카르복실산류가 산 무수물인 경우, 분자 내에 무수물 구조는 1개여도 좋고 2개여도 좋으나, 바람직하게는 2개의 무수물 구조를 갖는 것(이무수물)이 좋다. 테트라카르복실산류, 트리카르복실산류, 디카르복실산류는 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0035] 본 발명에 있어서의 무색 투명성이 높은 폴리이미드를 얻기 위한 방향족 테트라카르복실산류로서는, 4,4'-(2,2-헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산, 4,4'-옥시디프탈산, 비스(1,3-디옥소-1,3-디히드로-2-벤조푸란-5-카르복실산) 1,4-페닐렌, 비스(1,3-디옥소-1,3-디히드로-2-벤조푸란-5-일)벤젠-1,4-디카르복실레이트, 4,4'-[4,4'-(3-옥소-1,3-디히드로-2-벤조푸란-1,1-디일)비스(벤젠-1,4-디일옥시)]디벤젠-1,2-디카르복실산, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산, 4,4'-[(3-옥소-1,3-디히드로-2-벤조푸란-1,1-디일)비스(톨루엔-2,5-디일옥시)]디벤젠-1,2-디카르복실산, 4,4'-[(3-옥소-1,3-디히드로-2-벤조푸란-1,1-디일)비스(1,4-크실렌-2,5-디일옥시)]디벤젠-1,2-디카르복실산, 4,4'-[4,4'-(3-옥소-1,3-디히드로-2-벤조푸란-1,1-디일)비스(4-이소프로필-톨루엔-2,5-디일옥시)]디벤젠-1,2-디카르복실산, 4,4'-[4,4'-(3-옥소-1,3-디히드로-2-벤조푸란-1,1-디일)비스(나프탈렌-1,4-디일옥시)]디벤젠-1,2-디카르복실산, 4,4'-[4,4'-(3H-2,1-벤조사티올-1,1-디옥시드-3,3-디일)비스(벤젠-1,4-디일옥시)]디벤젠-1,2-디카르복실산, 4,4'-벤조페논테트라카르복실산, 4,4'-[(3H-2,1-벤조사티올-1,1-디옥시드-3,3-디일)비스(톨루엔-2,5-디일옥시)]디벤젠-1,2-디카르복실산, 4,4'-[(3H-2,1-벤조사티올-1,1-디옥시드-3,3-디일)비스(1,4-크실렌-2,5-디일옥시)]디벤젠-1,2-디카르복실산, 4,4'-[4,4'-(3H-2,1-벤조사티올-1,1-디옥시드-3,3-디일)비스(4-이소프로필-톨루엔-2,5-디일옥시)]디벤젠-1,2-디카르복실산, 4,4'-[4,4'-(3H-2,1-벤조사티올-1,1-디옥시드-3,3-디일)비스(나프탈렌-1,4-디일옥시)]디벤젠-1,2-디카르복실산, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산, 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산, 2,2',3,3'-비페닐테트라카르복실산, 2,2'-디페녹시-4,4',5,5'-비페닐테트라카르복실산, 피로멜리트산, 4,4'-[스피로(크산텐-9,9'-플루오렌)-2,6-디일비스(옥시카르보닐)]디프탈산, 4,4'-[스피로(크산텐-9,9'-플루오렌)-3,6-디일비스(옥시카르보닐)]디프탈산 등의 테트라카르복실산 및 이들의 산 무수물을 들 수 있다. 이들 중에서도, 2개의 산 무수물 구조를 갖는 이무수물이 적합하고, 특히, 4,4'-(2,2-헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 이무수물, 4,4'-옥시디프탈산 이무수물이 바람직하다. 또한, 방향족 테트라카르복실산류는 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다. 방향족 테트라카르복실산류의 공중합량은, 내열성을 증시하는 경우에는, 예컨대, 전체 테트라카르복실산류의 50 질량% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 60 질량% 이상이며, 더욱 바람직하게는 70 질량% 이상이고, 더욱더 바람직하게는 80 질량% 이상이다.

[0036] 지환식 테트라카르복실산류로서는, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산, 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복실산,

1,2,3,4-시클로헥산테트라카르복실산, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복실산, 3,3',4,4'-비시클로헥실테트라카르복실산, 비시클로[2,2,1]헵탄-2,3,5,6-테트라카르복실산, 비시클로[2,2,2]옥탄-2,3,5,6-테트라카르복실산, 비시클로[2,2,2]옥탄-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복실산, 테트라히드로안트라센-2,3,6,7-테트라카르복실산, 테트라데카히드로-1,4:5,8:9,10-트리메타노안트라센-2,3,6,7-테트라카르복실산, 데카히드로나프탈렌-2,3,6,7-테트라카르복실산, 데카히드로-1,4:5,8-디메타노나프탈렌-2,3,6,7-테트라카르복실산, 데카히드로-1,4-에타노-5,8-메타노나프탈렌-2,3,6,7-테트라카르복실산, 노르보르난-2-스피로- α -시클로펜타논- α '-스피로-2''-노르보르난-5,5'',6,6''-테트라카르복실산(별명 「노르보르난-2-스피로-2''-시클로펜타논-5'-스피로-2''-노르보르난-5,5'',6,6''-테트라카르복실산」), 메틸노르보르난-2-스피로- α -시클로펜타논- α '-스피로-2''-(메틸노르보르난)-5,5'',6,6''-테트라카르복실산, 노르보르난-2-스피로- α -시클로헥사논- α '-스피로-2''-노르보르난-5,5'',6,6''-테트라카르복실산(별명 「노르보르난-2-스피로-2''-시클로헥사논-6'-스피로-2''-노르보르난-5,5'',6,6''-테트라카르복실산」), 메틸노르보르난-2-스피로- α -시클로헥사논- α '-스피로-2''-(메틸노르보르난)-5,5'',6,6''-테트라카르복실산, 노르보르난-2-스피로- α -시클로프로파논- α '-스피로-2''-노르보르난-5,5'',6,6''-테트라카르복실산, 노르보르난-2-스피로- α -시클로부타논- α '-스피로-2''-노르보르난-5,5'',6,6''-테트라카르복실산, 노르보르난-2-스피로- α -시클로헵타논- α '-스피로-2''-노르보르난-5,5'',6,6''-테트라카르복실산, 노르보르난-2-스피로- α -시클로옥타논- α '-스피로-2''-노르보르난-5,5'',6,6''-테트라카르복실산, 노르보르난-2-스피로- α -시클로노나논- α '-스피로-2''-노르보르난-5,5'',6,6''-테트라카르복실산, 노르보르난-2-스피로- α -시클로데카논- α '-스피로-2''-노르보르난-5,5'',6,6''-테트라카르복실산, 노르보르난-2-스피로- α -시클로운데카논- α '-스피로-2''-노르보르난-5,5'',6,6''-테트라카르복실산, 노르보르난-2-스피로- α -시클로도데카논- α '-스피로-2''-노르보르난-5,5'',6,6''-테트라카르복실산, 노르보르난-2-스피로- α -시클로트리데카논- α '-스피로-2''-노르보르난-5,5'',6,6''-테트라카르복실산, 노르보르난-2-스피로- α -시클로테트라데카논- α '-스피로-2''-노르보르난-5,5'',6,6''-테트라카르복실산, 노르보르난-2-스피로- α -시클로펜타데카논- α '-스피로-2''-노르보르난-5,5'',6,6''-테트라카르복실산, 노르보르난-2-스피로- α -(메틸시클로펜타논)- α '-스피로-2''-노르보르난-5,5'',6,6''-테트라카르복실산, 노르보르난-2-스피로- α -(메틸시클로헥사논)- α '-스피로-2''-노르보르난-5,5'',6,6''-테트라카르복실산 등의 테트라카르복실산 및 이들의 산 무수물을 들 수 있다. 이들 중에서도, 2개의 산 무수물 구조를 갖는 이무수물이 적합하고, 특히, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,3,4-시클로헥산테트라카르복실산 이무수물, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복실산 이무수물이 바람직하며, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복실산 이무수물이 보다 바람직하고, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물이 더욱 바람직하다. 또한, 이들은 단독으로 이용해도 좋고, 2중 이상을 병용해도 좋다. 지환식 테트라카르복실산류의 공중합량은, 투명성을 중시하는 경우에는, 예컨대, 전체 테트라카르복실산류의 50 질량% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 60 질량% 이상이며, 더욱 바람직하게는 70 질량% 이상이고, 더욱더 바람직하게는 80 질량% 이상이다.

[0037] 트리카르복실산류로서는, 트리멜리트산, 1,2,5-나프탈렌트리카르복실산, 디페닐에테르-3,3',4'-트리카르복실산, 디페닐술폰-3,3',4'-트리카르복실산 등의 방향족 트리카르복실산, 혹은 헥사히드로트리멜리트산 등의 상기 방향족 트리카르복실산의 수소 첨가물, 에틸렌글리콜비스트리멜리테이트, 프로필렌글리콜비스트리멜리테이트, 1,4-부탄디올비스트리멜리테이트, 폴리에틸렌글리콜비스트리멜리테이트 등의 알킬렌글리콜비스트리멜리테이트, 및 이들의 일무수물, 에스테르화물을 들 수 있다. 이들 중에서도, 1개의 산 무수물 구조를 갖는 일무수물이 적합하고, 특히, 트리멜리트산 무수물, 헥사히드로트리멜리트산 무수물이 바람직하다. 또한, 이들은 단독으로 사용해도 좋고 복수를 조합하여 사용해도 좋다.

[0038] 디카르복실산류로서는, 테레프탈산, 이소프탈산, 오르토프탈산, 나프탈렌디카르복실산, 4,4'-옥시디벤젠카르복실산 등의 방향족 디카르복실산, 혹은 1,6-시클로헥산디카르복실산 등의 상기 방향족 디카르복실산의 수소 첨가물, 옥살산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 헵타산, 옥탄산, 아젤라산, 세바산, 운데카산, 도데칸산, 2-메틸숙신산, 및 이들의 산염화물 혹은 에스테르화물 등을 들 수 있다. 이들 중에서 방향족 디카르복실산 및 그 수소 첨가물이 적합하고, 특히, 테레프탈산, 1,6-시클로헥산디카르복실산, 4,4'-옥시디벤젠카르복실산이 바람직하다. 또한, 디카르복실산류는 단독으로 사용해도 좋고 복수를 조합하여 사용해도 좋다.

[0039] 본 발명에 있어서의 무색 투명성이 높은 폴리이미드를 얻기 위한 디아민류 혹은 이소시아네이트류로서는, 특별히 제한은 없고, 폴리이미드 합성, 폴리이미드이미드 합성, 폴리이미드 합성에 통상 이용되는 방향족 디아민류, 지방족 디아민류, 지환식 디아민류, 방향족 디이소시아네이트류, 지방족 디이소시아네이트류, 지환식 디이소시아네이트류 등을 이용할 수 있다. 내열성의 관점에서는, 방향족 디아민류가 바람직하고, 투명성의 관점에서는 지환식 디아민류가 바람직하다. 또한, 벤조옥사졸 구조를 갖는 방향족 디아민류를 이용하면, 높은 내열성과 함께, 높은 탄성률, 낮은 열수축성, 낮은 선팅창 계수를 발현시키는 것이 가능해진다. 디아민류 및 이소시아네이

트류는, 단독으로 이용해도 좋고 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0040]

방향족 디아민류로서는, 예컨대, 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 1,4-비스[2-(4-아미노페닐)-2-프로필]벤젠, 1,4-비스(4-아미노-2-트리플루오로메틸페녹시)벤젠, 2,2'-디트리플루오로메틸-4,4'-디아미노비페닐, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 4,4'-비스(3-아미노페녹시)비페닐, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]케톤, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술퍼드, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술폰, 2,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, m-페닐렌디아민, o-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, m-아미노벤질아민, p-아미노벤질아민, 4-아미노-N-(4-아미노페닐)벤즈아미드, 3,3'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 2,2'-트리플루오로메틸-4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,3'-디아미노디페닐술퍼드, 3,4'-디아미노디페닐술퍼드, 4,4'-디아미노디페닐술퍼드, 3,3'-디아미노디페닐술폰, 3,4'-디아미노디페닐술폰, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 3,3'-디아미노벤조페논, 3,4'-디아미노벤조페논, 4,4'-디아미노벤조페논, 3,3'-디아미노디페닐메탄, 3,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]메탄, 1,1-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]에탄, 1,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]에탄, 1,1-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 1,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 1,3-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 1,1-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]부탄, 1,3-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]부탄, 1,4-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]부탄, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]부탄, 2,3-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]부탄, 2-[4-(4-아미노페녹시)페닐]-2-[4-(4-아미노페녹시)-3-메틸페닐]프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)-3-메틸페닐]프로판, 2-[4-(4-아미노페녹시)페닐]-2-[4-(4-아미노페녹시)-3,5-디메틸페닐]프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)-3,5-디메틸페닐]프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 1,4-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]케톤, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술퍼드, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폰, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]에테르, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]에테르, 1,3-비스[4-(4-아미노페녹시)벤조일]벤젠, 1,3-비스[4-(3-아미노페녹시)벤조일]벤젠, 1,4-비스[4-(3-아미노페녹시)벤조일]벤젠, 4,4'-비스[(3-아미노페녹시)벤조일]벤젠, 1,1-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]프로판, 1,3-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]프로판, 3,4'-디아미노디페닐술퍼드, 2,2-비스[3-(3-아미노페녹시)페닐]-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]메탄, 1,1-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]에탄, 1,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]에탄, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술폰, 4,4'-비스[3-(4-아미노페녹시)벤조일]디페닐에테르, 4,4'-비스[3-(3-아미노페녹시)벤조일]디페닐에테르, 4,4'-비스[4-(4-아미노- α , α -디메틸벤질)페녹시]벤조페논, 4,4'-비스[4-(4-아미노- α , α -디메틸벤질)페녹시]디페닐술폰, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폰, 1,4-비스[4-(4-아미노페녹시)페녹시- α , α -디메틸벤질]벤젠, 1,3-비스[4-(4-아미노페녹시)페녹시- α , α -디메틸벤질]벤젠, 1,3-비스[4-(4-아미노-6-트리플루오로메틸페녹시)- α , α -디메틸벤질]벤젠, 1,3-비스[4-(4-아미노-6-플루오로페녹시)- α , α -디메틸벤질]벤젠, 1,3-비스[4-(4-아미노-6-메틸페녹시)- α , α -디메틸벤질]벤젠, 1,3-비스[4-(4-아미노-6-시아노페녹시)- α , α -디메틸벤질]벤젠, 3,3'-디아미노-4,4'-디페녹시벤조페논, 4,4'-디아미노-5,5'-디페녹시벤조페논, 3,4'-디아미노-4,5'-디페녹시벤조페논, 3,3'-디아미노-4-페녹시벤조페논, 4,4'-디아미노-5-페녹시벤조페논, 3,4'-디아미노-4-페녹시벤조페논, 3,4'-디아미노-5'-페녹시벤조페논, 3,3'-디아미노-4,4'-디비페녹시벤조페논, 4,4'-디아미노-5,5'-디비페녹시벤조페논, 3,4'-디아미노-4,5'-디비페녹시벤조페논, 3,3'-디아미노-4-비페녹시벤조페논, 4,4'-디아미노-5-비페녹시벤조페논, 3,4'-디아미노-4-비페녹시벤조페논, 3,4'-디아미노-5'-비페녹시벤조페논, 1,3-비스(3-아미노-4-페녹시벤조일)벤젠, 1,4-비스(3-아미노-4-페녹시벤조일)벤젠, 1,3-비스(4-아미노-5-페녹시벤조일)벤젠, 1,4-비스(4-아미노-5-페녹시벤조일)벤젠, 1,3-비스(3-아미노-4-비페녹시벤조일)벤젠, 1,4-비스(3-아미노-4-비페녹시벤조일)벤젠, 1,3-비스(4-아미노-5-비페녹시벤조일)벤젠, 1,4-비스(4-아미노-5-비페녹시벤조일)벤젠, 2,6-비스[4-(4-아미노- α , α -디메틸벤질)페녹시]벤조니트릴, 4,4'-[9H-플루오렌-9,9-디일]비스아닐린(별명 「9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌」), 스피로(크산텐-9,9'-플루오렌)-2,6-디일비스(옥시카르보닐)]비스아닐린, 4,4'-[스피로(크산텐-9,9'-플루오렌)-2,6-디일비스(옥시카르보닐)]비스아닐린, 4,4'-[스피로(크산텐-9,9'-플루오렌)-3,6-디일비스(옥시카르보닐)]비스아닐린 등을 들 수 있다. 또한, 상기 방향족 디아민의 방향환 상의 수소 원자의 일부 혹은 전부가, 할로젠 원자, 탄소수 1~3의 알킬기 혹은 알콕실기, 또는 시아노기로 치환되어도 좋고, 또한 상기 탄소수 1~3의 알킬기 혹은 알콕실기의 수소 원자의 일부 혹은 전부가 할로젠 원자로 치환되어도 좋다. 또한, 상기 벤조옥사졸 구조를 갖는 방향족 디아민류로서는, 특별히 한정된 것은 없고, 예컨대, 5-아미노-2-(p-아미노페닐)벤조옥사졸, 6-아미노-2-(p-아미노페닐)벤조옥사졸, 5-아미노-2-(m-아미노페닐)벤조옥사졸, 6-아미노-2-(m-아미노페닐)벤조옥사졸, 2,2'-p-페닐렌비스(5-아미노벤조옥사졸),

2,2'-p-페닐렌비스(6-아미노벤조옥사졸), 1-(5-아미노벤조옥사졸로)-4-(6-아미노벤조옥사졸로)벤젠, 2,6-(4,4'-디아미노디페닐)벤조[1,2-d:5,4-d']비스옥사졸, 2,6-(4,4'-디아미노디페닐)벤조[1,2-d:4,5-d']비스옥사졸, 2,6-(3,4'-디아미노디페닐)벤조[1,2-d:5,4-d']비스옥사졸, 2,6-(3,4'-디아미노디페닐)벤조[1,2-d:4,5-d']비스옥사졸, 2,6-(3,3'-디아미노디페닐)벤조[1,2-d:5,4-d']비스옥사졸, 2,6-(3,3'-디아미노디페닐)벤조[1,2-d:4,5-d']비스옥사졸 등을 들 수 있다. 이들 중에서, 특히, 2,2'-디트리플루오로메틸-4,4'-디아미노비페닐, 4-아미노-N-(4-아미노페닐)벤즈아미드, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 3,3'-디아미노벤조페논이 바람직하다. 또한, 방향족 디아민류는 단독으로 사용해도 좋고 복수를 조합하여 사용해도 좋다.

[0041] 지환식 디아민류로서는, 예컨대, 1,4-디아미노시클로헥산, 1,4-디아미노-2-메틸시클로헥산, 1,4-디아미노-2-에틸시클로헥산, 1,4-디아미노-2-n-프로필시클로헥산, 1,4-디아미노-2-이소프로필시클로헥산, 1,4-디아미노-2-n-부틸시클로헥산, 1,4-디아미노-2-이소부틸시클로헥산, 1,4-디아미노-2-sec-부틸시클로헥산, 1,4-디아미노-2-tert-부틸시클로헥산, 4,4'-메틸렌비스(2,6-디메틸시클로헥실아민) 등을 들 수 있다. 이들 중에서, 특히, 1,4-디아미노시클로헥산, 1,4-디아미노-2-메틸시클로헥산이 바람직하고, 1,4-디아미노시클로헥산이 보다 바람직하다. 또한, 지환식 디아민류는 단독으로 사용해도 좋고 복수를 조합하여 사용해도 좋다.

[0042] 디이소시아네이트류로서는, 예컨대, 디페닐메탄-2,4'-디이소시아네이트, 3,2'- 또는 3,3'- 또는 4,2'- 또는 4,3'- 또는 5,2'- 또는 5,3'- 또는 6,2'- 또는 6,3'-디메틸디페닐메탄-2,4'-디이소시아네이트, 3,2'- 또는 3,3'- 또는 4,2'- 또는 4,3'- 또는 5,2'- 또는 5,3'- 또는 6,2'- 또는 6,3'-디에틸디페닐메탄-2,4'-디이소시아네이트, 3,2'- 또는 3,3'- 또는 4,2'- 또는 4,3'- 또는 5,2'- 또는 5,3'- 또는 6,2'- 또는 6,3'-디메톡시디페닐메탄-2,4'-디이소시아네이트, 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트, 디페닐메탄-3,3'-디이소시아네이트, 디페닐메탄-3,4'-디이소시아네이트, 디페닐에테르-4,4'-디이소시아네이트, 벤조페논-4,4'-디이소시아네이트, 디페닐술폰-4,4'-디이소시아네이트, 톨릴렌-2,4'-디이소시아네이트, 톨릴렌-2,6'-디이소시아네이트, m-크실릴렌디이소시아네이트, p-크실릴렌디이소시아네이트, 나프탈렌-2,6'-디이소시아네이트, 4,4'-(2,2-비스(4-페녹시페닐)프로판)디이소시아네이트, 3,3'- 또는 2,2'-디메틸비페닐-4,4'-디이소시아네이트, 3,3'- 또는 2,2'-디에틸비페닐-4,4'-디이소시아네이트, 3,3'-디메톡시비페닐-4,4'-디이소시아네이트, 3,3'-디에톡시비페닐-4,4'-디이소시아네이트 등의 방향족 디이소시아네이트류, 및 이들 중 어느 하나를 수소 첨가한 디이소시아네이트(예컨대, 이소포론디이소시아네이트, 1,4-시클로헥산디이소시아네이트, 1,3-시클로헥산디이소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실메탄디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트) 등을 들 수 있다. 이들 중에서는, 저흡습성, 치수 안정성, 가격 및 중합성의 점에서 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트, 톨릴렌-2,4'-디이소시아네이트, 톨릴렌-2,6'-디이소시아네이트, 3,3'-디메틸비페닐-4,4'-디이소시아네이트나 나프탈렌-2,6'-디이소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실메탄디이소시아네이트, 1,4-시클로헥산디이소시아네이트가 바람직하다. 또한, 디이소시아네이트류는 단독으로 사용해도 좋고 복수를 조합하여 사용해도 좋다.

[0043] 본 발명의 투명 고내열 필름은, 단층 구성이어도 상관없고, 2층 이상의 적층 구성이어도 상관없다. 투명 고내열 필름의 물리적 강도나 무기 기판과의 박리 용이성에서, 2층 이상의 적층 구성인 것이 바람직하고, 3층 이상의 적층 구성이어도 상관없다. 또한, 본 명세서에서는, 투명 고내열 필름이 2층 이상의 적층 구성인 경우의 물성(황색도 지수, 전체 광선 투과율, 헤이즈 등)은, 특별히 언급이 없는 한, 투명 고내열 필름 전체의 값을 말한다.

[0044] 본 발명에 있어서의 투명 고내열 필름의 황색도 지수(이하, 「옐로우 인덱스」 또는 「YI」라고도 한다.)는 10 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 7 이하이며, 더욱 바람직하게는 5 이하이고, 보다 한층 바람직하게는 3 이하이다. 상기 투명 고내열 필름의 황색도 지수의 하한은 특별히 제한되지 않으나, 플렉시블 전자 디바이스로서 이용하기 위해서는 0.1 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.2 이상이며, 더욱 바람직하게는 0.3 이상이다.

[0045] 본 발명에 있어서의 투명 고내열 필름의 파장 400 nm에 있어서의 광선 투과율은 70% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 72% 이상이며, 더욱 바람직하게는 75% 이상이고, 보다 한층 바람직하게는 80% 이상이다. 상기 투명 고내열 필름의 파장 400 nm의 광선 투과율의 상한은 특별히 제한되지 않으나, 플렉시블 전자 디바이스로서 이용하기 위해서는 99% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 98% 이하이며, 더욱 바람직하게는 97% 이하이다.

[0046] 본 발명에 있어서의 투명 고내열 필름의 전체 광선 투과율은 75% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 85% 이상이며, 더욱 바람직하게는 87% 이상이고, 보다 한층 바람직하게는 88% 이상이다. 상기 투명 고내열 필름의 전체 광선 투과율의 상한은 특별히 제한되지 않으나, 플렉시블 전자 디바이스로서 이용하기 위해서는 98% 이하인

것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 97% 이하이다.

- [0047] 본 발명에 있어서의 투명 고내열 필름의 헤이즈는 1.0 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.8 이하이며, 더욱 바람직하게는 0.5 이하이고, 보다 한층 바람직하게는 0.3 이하이다.
- [0048] 본 발명에 있어서의 투명 고내열 필름의 두께 방향 위상차(Rth)는 500 nm 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 300 nm 이하이며, 더욱 바람직하게는 200 nm 이하이고, 보다 한층 바람직하게는 100 nm 이하이다. 상기 투명 고내열 필름의 Rth의 하한은 특별히 제한되지 않으나, 플렉시블 전자 디바이스로서 이용하기 위해서는 0.1 nm 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5 nm 이상이다.
- [0049] 본 발명에 있어서의 투명 고내열 필름의 두께는 5 μ m 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 8 μ m 이상이며, 더욱 바람직하게는 15 μ m 이상이고, 보다 한층 바람직하게는 20 μ m 이상이다. 상기 투명 고내열 필름의 두께의 상한은 특별히 제한되지 않으나, 플렉시블 전자 디바이스로서 이용하기 위해서는 200 μ m 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 150 μ m 이하이며, 더욱 바람직하게는 90 μ m 이하이다. 지나치게 얇으면 필름 제작, 반송이 곤란하고, 지나치게 두꺼우면 롤 반송 등이 곤란해져 온다.
- [0050] 또한, 본 발명의 선팅창 계수(CTE)를 나타내는 무색 투명성이 높은 폴리이미드 필름은, 폴리이미드 필름의 성막(成膜) 과정에 있어서, 연신을 행함으로써 실현할 수 있다. 이러한 연신 조작은, 폴리이미드 용액을 폴리이미드 필름 제작용 지지체에 도포, 건조시켜 1~50 질량%의 용매를 포함하는 폴리이미드 필름으로 하고, 또한 폴리이미드 필름 제작용 지지체 상에서, 혹은 상기 지지체로부터 박리한 상태에서 1~50 질량%의 용매를 포함하는 폴리이미드 필름을 고온 처리하여 건조시키는 과정에 있어서, MD 방향으로 1.5배 내지 4.0배로, TD 방향으로 1.4배 내지 3.0배로 연신함으로써 실현할 수 있다. 이때에 폴리이미드 필름 제작용 지지체에 미연신의 열가소성 고분자 필름을 이용하여, 열가소성 고분자 필름과 폴리이미드 필름을 동시에 연신한 후에 열가소성 고분자 필름으로부터 연신 후의 폴리이미드 필름을 박리함으로써, 특히 MD 방향의 연신 시에 폴리이미드 필름에 생기는 상처를 방지할 수 있고, 보다 고품위의 무색 투명성이 높은 폴리이미드 필름을 얻을 수 있다.
- [0051] 상기 투명 고내열 필름의 30℃에서 300℃ 사이의 평균의 선팅창 계수(CTE)는, 50 ppm/K 이하이다. 바람직하게는 45 ppm/K 이하이고, 보다 바람직하게는 40 ppm/K 이하이며, 더욱 바람직하게는 30 ppm/K 이하이고, 특히 바람직하게는 20 ppm/K 이하이다. 또한 -5 ppm/K 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 -3 ppm/K 이상이며, 더욱 바람직하게는 1 ppm/K 이상이다. CTE가 상기 범위이면, 일반적인 지지체(무기 기판)와의 선팅창 계수의 차를 작게 유지할 수 있고, 열을 가하는 프로세스에 제공해도 투명 고내열 필름과 무기 기판이 박리되거나 혹은, 지지체째 휘는 것을 회피할 수 있다. 여기서 CTE란 온도에 대해 가역적인 신축을 나타내는 팩터이다. 또한, 상기 투명 고내열 필름의 CTE란, 투명 고내열 필름의 유동 방향(MD 방향)의 CTE 및 폭 방향(TD 방향)의 CTE의 평균값을 가리킨다. 상기 투명 고내열 필름의 CTE의 측정 방법은, 실시예에 기재된 방법에 의한다.
- [0052] 상기 투명 고내열 필름에는, 필러를 함유할 수 있다. 필러로서는, 특별히 한정되지 않고, 실리카, 카본, 세라믹 등을 들 수 있으며, 그 중에서도 실리카인 것이 바람직하다. 이들 필러를 단독으로 사용해도 좋고, 2종류 이상을 병용해도 좋다. 필러를 첨가함으로써, 투명 고내열 필름 표면에 돌기가 부여되고, 이에 의해 투명 고내열 필름 표면의 미끄럼성이 높아진다. 또한, 필러를 첨가함으로써, 투명 고내열 필름의 CTE 및 Rth를 낮게 억제할 수도 있다. 필러의 평균 입자 직경은 1 nm 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5 nm 이상이며, 더욱 바람직하게는 10 nm 이상이고, 특히 바람직하게는 30 nm 이상이다. 또한, 1 μ m 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 500 nm 이하이며, 더욱 바람직하게는 100 nm 이하이다.
- [0053] 투명 고내열 필름에 있어서의 필러의 함유량은, 필러의 평균 입자 직경에 따라 조정하는 것이 바람직하다. 필러의 입자 직경이 30 nm 이상인 경우에는, 바람직하게는 0.01~5 질량%이고, 보다 바람직하게는 0.02~3 질량%이며, 더욱 바람직하게는 0.05~2 질량%이고, 특히 바람직하게는 0.1~1 질량%이다. 한편, 평균 입자 직경이 30 nm 미만인 경우에는, 바람직하게는 1~50 질량%이고, 보다 바람직하게는 3~40 질량%이며, 더욱 바람직하게는 5~30 질량%이고, 특히 바람직하게는 10~20 질량%이다. 함유량을 상기 범위에서 조정함으로써, 투명 고내열 필름의 투명성을 손상시키지 않고, 투명 고내열 필름 표면의 미끄럼성을 높게 유지할 수 있고, 또한 투명 고내열 필름의 CTE 및 Rth를 낮게 억제할 수 있다.
- [0054] 투명 고내열 필름에 있어서의 필러를 첨가하는 방법으로서, 특별히 한정되지 않으나, 전술한 폴리이미드산(폴리이미드 전구체) 용액, 폴리이미드 용액, 폴리이미드/폴리이미드 용액, 폴리이미드 용액을 제작할 때, 혹은 제작한 후에, 분체로 첨가하는 방법, 필러/용매의 형태(슬러리)로 첨가하는 방법 등을 들 수 있고, 그 중에서도 특히, 슬러리로 첨가하는 방법이 바람직하다. 슬러리로서는 특별히 한정되지 않으나, 평균 입자 직경 10 nm의 실리카

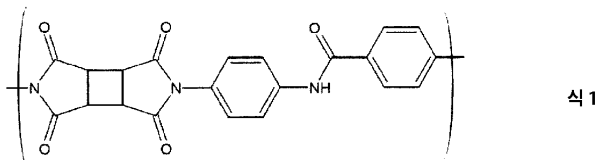
가 20 질량%의 농도로 N,N-디메틸아세트아미드(DMAC)에 분산된 슬러리(예컨대, 닛산 가가쿠 고교 제조 「스노우텍스(등록 상표) DMAC-ST」 나, 평균 입자 직경 80 nm의 실리카가 20 질량%의 농도로 N,N-디메틸아세트아미드(DMAC)에 분산된 슬러리(예컨대, 닛산 가가쿠 고교 제조 「스노우텍스(등록 상표) DMAC-ST-ZL」) 등을 들 수 있다.

[0055] 또한, 투명 고내열 필름이 2층 이상의 적층 구성을 갖는 경우, 각 층 단독의 CTE의 차가 상이하면 휨의 원인이 되기 때문에, 바람직하지 않다. 그 때문에 무기 기판과 접촉하는 제1 투명 고내열 필름층과, 상기 무기 기판과 접촉하지 않고 상기 제1 투명 고내열 필름과 인접하는 제2 투명 고내열 필름층의 CTE차는 바람직하게는, 40 ppm/K 이하이고, 보다 바람직하게는, 30 ppm/K 이하이며, 더욱 바람직하게는, 15 ppm/K 이하이다. 특히, 상기 제2 투명 고내열 필름 중, 가장 막 두께가 두꺼운 층이 상기 범위 내인 것이 바람직하다. 또한, 투명 고내열 필름은 막 두께 방향으로 대칭 구조로 되어 있으면, 휨이 발생하기 어려워 바람직하다.

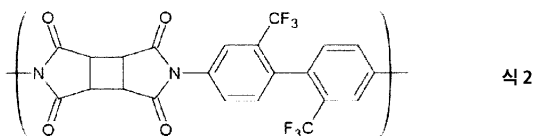
[0056] 상기 제1 투명 고내열 필름 단독의 CTE는 20 ppm/K 이하인 것이 바람직하다. 무기 기판과의 CTE차가 작아지는 점에서, 보다 바람직하게는 15 ppm/K 이하이고, 더욱 바람직하게는 10 ppm/K 이하이다. 또한 하한은 한정되지 않으나, 플렉시블 전자 디바이스로서 이용하기 위해서는 -10 ppm/K 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 -5 ppm/K 이상이며, 더욱 바람직하게는 1 ppm/K 이상이다. 제1 투명 고내열 필름의 CTE는, 투명 고내열 필름의 유동 방향(MD 방향)의 CTE 및 폭 방향(TD 방향)의 CTE의 평균값을 가리키며, 측정 방법은 실시예에 기재된 방법에 의한다.

[0057] 상기 제1 투명 고내열 필름이 투명 폴리이미드인 것이 바람직하다. 또한, 상기 제2 투명 고내열 필름이, 또한 복수의 적층 구성을 갖는 경우, 제2 투명 고내열 필름 중 적어도 1층이 투명 폴리이미드인 것이 바람직하고, 제2 투명 고내열 필름 중, 가장 막 두께가 두꺼운 층이 투명 폴리이미드인 것이 보다 바람직하다. 더욱 바람직하게는 제2 투명 고내열 폴리이미드의 전층이 투명 폴리이미드이다.

[0058] 상기 무기 기판과 접촉하는 제1 투명 고내열 필름층은, 하기 식 1 및/또는 하기 식 2의 구조를 갖는 폴리이미드를 함유하는 것이 바람직하다. 제1 투명 고내열 필름층 중, 식 1 및 식 2의 구조를 갖는 폴리이미드의 합계량이 70 질량% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 80 질량% 이상이며, 더욱 바람직하게는 90 질량% 이상이고, 특히 바람직하게는 95 질량% 이상이며, 100 질량% 이상이어도 상관없다. 식 1 및/또는 식 2의 구조를 갖는 폴리이미드를 상기 범위 내에서 함유함으로써, 제1 투명 고내열 필름이 우수한 CTE를 발현할 수 있다.



[0059]



[0060]

[0061] 상기 투명 고내열 필름의 30℃에서 500℃ 사이의 열수축률은, $\pm 0.9\%$ 인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 $\pm 0.6\%$ 이다. 열수축률은 온도에 대해 비가역적인 신축을 나타내는 팩터이다.

[0062] 상기 투명 고내열 필름의 인장 파단 강도는, 60 MPa 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 120 MPa 이상이며, 더욱 바람직하게는 240 MPa 이상이다. 인장 파단 강도의 상한은 특별히 제한되지 않으나, 사실상 1000 MPa 정도 미만이다. 상기 인장 파단 강도가 60 MPa 이상이면, 무기 기판으로부터 박리할 때에 상기 투명 고내열 필름이 파단되어 버리는 것을 방지할 수 있다. 또한, 상기 투명 고내열 필름의 인장 파단 강도란, 투명 고내열 필름의 유동 방향(MD 방향)의 인장 파단 강도 및 폭 방향(TD 방향)의 인장 파단 강도의 평균값을 가리킨다. 상기 투명 고내열 필름의 인장 파단 강도의 측정 방법은, 실시예에 기재된 방법에 의한다. 또한 캐스팅 어플리케이션을 이용하여 유리 기판 상에 도포하고 나서 제작한 경우에도 캐스팅 어플리케이션 도포에 평행 방향과 수직 방향의 직교하는 2방향을 각각 (MD 방향), (TD 방향)으로 하였다. 이하 인장 파단 신도, 인장 탄성률도 마찬가지이다.

[0063] 상기 투명 고내열 필름의 인장 파단 신도는, 1% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5% 이상이며, 더욱 바람직하게는 20% 이상이다. 상기 인장 파단 신도가, 1% 이상이면, 취급성이 우수하다. 또한, 상기 투명 고내열 필

름의 인장 파단 신도란, 투명 고내열 필름의 유동 방향(MD 방향)의 인장 파단 신도 및 폭 방향(TD 방향)의 인장 파단 신도의 평균값을 가리킨다. 상기 투명 고내열 필름의 인장 파단 신도의 측정 방법은, 실시예에 기재된 방법에 의한다.

[0064] 상기 투명 고내열 필름의 인장 탄성률은, 2 GPa 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 3 GPa 이상이며, 더욱 바람직하게는 4 GPa 이상이다. 상기 인장 탄성률이, 3 GPa 이상이면, 무기 기관으로부터 박리할 때의 상기 투명 고내열 필름의 신장 변형이 적고, 취급성이 우수하다. 상기 인장 탄성률은, 20 GPa 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 12 GPa 이하이며, 더욱 바람직하게는 10 GPa 이하이다. 상기 인장 탄성률이, 20 GPa 이하이면, 상기 투명 고내열 필름을 플렉시블한 필름으로서 사용할 수 있다. 또한, 상기 투명 고내열 필름의 인장 탄성률이란, 고내열 필름의 유동 방향(MD 방향)의 인장 탄성률 및 폭 방향(TD 방향)의 인장 탄성률의 평균값을 가리킨다. 상기 투명 고내열 필름의 인장 탄성률의 측정 방법은, 실시예에 기재된 방법에 의한다.

[0065] 상기 투명 고내열 필름의 두께 불균일은, 20% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 12% 이하이며, 더욱 바람직하게는 7% 이하이고, 특히 바람직하게는 4% 이하이다. 두께 불균일이 20%를 초과하면, 협소부에 적용하기 어려워지는 경향이 있다. 또한, 투명 고내열 필름의 두께 불균일은, 예컨대 접촉식의 막후계로 피측정 필름으로부터 무작위로 10점 정도의 위치를 추출하여 필름 두께를 측정하고, 하기 식에 기초하여 구할 수 있다.

[0066] 필름의 두께 불균일(%)

[0067]
$$=100 \times (\text{최대 필름 두께} - \text{최소 필름 두께}) \div \text{평균 필름 두께}$$

[0068] 상기 투명 고내열 필름은, 그 제조 시에 있어서 폭이 300 mm 이상, 길이가 10 m 이상인 장척(長尺) 투명 고내열 필름으로서 권취된 형태로 얻어지는 것이 바람직하고, 권취 코어에 권취된 롤형 투명 고내열 필름의 형태의 것이 보다 바람직하다. 상기 투명 고내열 필름이 롤형으로 감겨 있으면, 롤형으로 감긴 투명 고내열 필름이라고 하는 형태의로의 수송이 용이해진다.

[0069] 상기 투명 고내열 필름에 있어서는, 핸들링성 및 생산성을 확보하기 위해서, 투명 고내열 필름 중에 입자 직경이 10~1000 nm 정도인 활체(滑材)(입자)를, 0.03~3 질량% 정도, 첨가·함유시켜, 투명 고내열 필름 표면에 미세한 요철을 부여하여 미끄럼성을 확보하는 것이 바람직하다.

[0070] 상기 2층 이상의 적층 구성의 투명 고내열 필름에 있어서는, 특히 상기 무기 기관과 접촉하는 제1 투명 고내열 필름층과, 상기 제1 투명 고내열 필름층과 인접하는 제2 투명 고내열 필름층(이하, 간단히 「제2 투명 고내열 필름층」이라고도 한다.)의 계면에서 혼합이 적은 것이 바람직하다. 혼합의 두께가 작으면 투명 고내열 필름을 박막화하기 쉬워지기 때문에, 혼합의 두께는 800 nm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 500 nm 이하이며, 더욱 바람직하게는 200 nm 이하이고, 보다 더 바람직하게는 100 nm 이하이며, 특히 바람직하게는 50 nm 이하이다. 혼합의 두께가 지나치게 크면, 혼합이 투명 고내열 필름의 최표면에 발생할 가능성이 있어, 박막화하기 어려워지는 경우가 있다. 하한은 특별히 한정되지 않으나, 공업적으로는, 10 nm 이상이면 문제없고, 20 nm 이상이어도 상관없다.

[0071] 혼합이 적은 층을 형성하는 수단은 특별히 한정되지 않으나, 제1 투명 고내열 필름층과, 제2 투명 고내열 필름층의 2층을 동시에 용액 제막으로 제작하는 것보다, 제1 투명 고내열 필름층 또는 제2 투명 고내열 필름층 중 어느 1층을 제작하고, 가열 공정을 거친 후에 다음 층을 제작하는 것이 바람직하다. 가열 공정이 도중 단계, 완료하는 경우의 양방을 포함한다. 가열 공정이 완료되고 나서 다음 층을 만드는 것이, 혼합이 적은 것이 가능하지만, 완성된 필름 표면은 이미 반응성을 잃고 있는 경우가 많고, 표면에 작용기가 적기 때문에, 2개의 층의 접착력이 약하여 실용상 문제가 발생하는 경우도 있다. 이 때문에, 혼합이 적은 경우에도, 10 nm 이상은 혼합이 발생하는 계면이 바람직하다.

[0072] 물성이 상이한 재료(수지)를 2층 구성의 필름으로 함으로써, 여러 가지 특성을 겸비하는 필름을 제작할 수도 있다. 또한, 두께 방향으로 대칭 구조로 적층(예컨대, 제1 투명 고내열 필름층/제2 투명 고내열 필름층/제1 투명 고내열 필름층)시킴으로써, 필름 전체의 CTE의 밸런스가 양호해져, 휨이 발생하기 어려운 필름으로 할 수 있다. 또한, 어느 1층을 자외나 적외에 흡수를 갖는 층으로 함으로써, 분광 특성에 특징을 갖게 하는 것이나, 굴절률이 상이한 층에 의해 광의 입사 출사를 제어하는 것 등이 생각된다.

[0073] 2층 이상의 층 구성의 필름을 제작하는 수단으로서, 2층 동시 도출 가능한 T 다이에 의한 동시 도공, 1층 도포한 후에 다음 층을 도포하는 축차 도공, 1층 도포한 후에 건조를 진행시키고 나서 다음 층을 도공하는 방법, 1층의 필름화를 끝내고 나서 다음 층을 도공하는 방법, 혹은 열가소성의 층을 넣는 것에 의한, 가열 라미네이트로의 다층화 등 여러 가지 방법이 생각되지만, 본 특허에서는, 기존의 여러 가지 도포 방법, 다층화 수법을 적

절히 도입할 수 있다.

- [0074] 상기 제1 투명 고내열 필름의 두께는 0.1 μm 이상이 바람직하다. 혼합의 영향을 받기 어려워지는 점에서, 보다 바람직하게는 0.4 μm 이상이고, 더욱 바람직하게는 1 μm 이상이며, 보다 더 바람직하게는 2 μm 이상이고, 특히 바람직하게는 3 μm 이상이다. 또한, 투명 고내열 필름 전체의 박막화의 관점에서, 10 μm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 8 μm 이하이며, 더욱 바람직하게는 5 μm 이하이다.
- [0075] <무기 기판>
- [0076] 상기 무기 기판으로서 무기물을 포함하는 기판으로서 이용할 수 있는 판형의 것이면 되고, 예컨대, 유리판, 세라믹판, 반도체 웨이퍼, 금속 등을 주체로 하고 있는 것, 및, 이들 유리판, 세라믹판, 반도체 웨이퍼, 금속의 복합체로서, 이들을 적층한 것, 이들이 분산되어 있는 것, 이들의 섬유가 함유되어 있는 것 등을 들 수 있다.
- [0077] 상기 유리판으로서, 석영 유리, 고규산 유리(96% 실리카), 소다석회 유리, 납 유리, 알루미늄붕규산 유리, 붕규산 유리(파이렉스(등록 상표)), 붕규산 유리(무알칼리), 붕규산 유리(마이크로 시트), 알루미늄규산염 유리 등이 포함된다. 이들 중에서도, 선팽창 계수가 5 ppm/K 이하인 것이 바람직하고, 시판품이면, 액정용 유리인 코닝사 제조의 「코닝(등록 상표) 7059」나 「코닝(등록 상표) 1737」, 「EAGLE」, 아사히 가라스사 제조의 「AN100」, 닛폰 덴키 가라스사 제조의 「OA10, OA11G」, SCHOTT사 제조의 「AF32」 등이 바람직하다.
- [0078] 상기 반도체 웨이퍼로서는, 특별히 한정되지 않으나, 실리콘 웨이퍼, 게르마늄, 실리콘-게르마늄, 갈륨-비소, 알루미늄-갈륨-인듐, 질소-인-비소-안티몬, SiC, InP(인듐인), InGaAs, GaInNAs, LT, LN, ZnO(산화아연)나 CdTe(카드뮴텔루르), ZnSe(셀렌화아연) 등의 웨이퍼를 들 수 있다. 그 중에서도, 바람직하게 이용되는 웨이퍼는 실리콘 웨이퍼이고, 특히 바람직하게는 8인치 이상의 사이즈의 경면 연마 실리콘 웨이퍼이다.
- [0079] 상기 금속으로서, W, Mo, Pt, Fe, Ni, Au와 같은 단일 원소 금속이나, 인코넬, 모넬, 니모닉, 탄소구리, Fe-Ni계 인바 합금, 수퍼 인바 합금과 같은 합금 등이 포함된다. 또한, 이들 금속에, 다른 금속층, 세라믹층을 부가하여 이루어지는 다층 금속판도 포함된다. 이 경우, 부가층과의 전체의 선팽창 계수(CTE)가 낮으면, 주(主) 금속층에 Cu, Al 등도 이용된다. 부가 금속층으로서 사용되는 금속으로서, 고내열 필름과의 밀착성을 강고하게 하는 것, 확산이 없는 것, 내약품성이나 내열성이 좋은 것 등의 특성을 갖는 것이면 한정되는 것은 아니지만, Cr, Ni, TiN, Mo 함유 Cu 등을 적합한 예로서 들 수 있다.
- [0080] 본 발명에 있어서의 세라믹판으로서, Al_2O_3 , Mullite, AlN, SiC, 결정화 유리, Cordierite, Spodumene, Pb-BSG+CaZrO₃+Al₂O₃, Crystallized glass+Al₂O₃, Crystallized Ca-BSG, BSG+Quartz, BSG+Al₂O₃, Pb-BSG+Al₂O₃, Glass-ceramic, 제로듀어재 등의 기반용 세라믹스가 포함된다.
- [0081] 상기 무기 기판의 평면 부분은, 충분히 평탄한 것이 바람직하다. 구체적으로는, 표면 거칠기의 P-V값이 50 nm 이하, 보다 바람직하게는 20 nm 이하, 더욱 바람직하게는 5 nm 이하이다. 이것보다 거칠면, 투명 고내열 필름층과 무기 기판의 박리 강도가 불충분해지는 경우가 있다.
- [0082] 상기 무기 기판의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 취급성의 관점에서 10 mm 이하의 두께가 바람직하고, 3 mm 이하가 보다 바람직하며, 1.3 mm 이하가 더욱 바람직하다. 두께의 하한에 대해서는 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는 0.07 mm 이상, 보다 바람직하게는 0.15 mm 이상, 더욱 바람직하게는 0.3 mm 이상이다. 지나치게 얇으면 파손되기 쉬워 핸들링이 곤란해진다. 또한 지나치게 두꺼우면 무거워져 핸들링이 곤란해진다.
- [0083] <적층체>
- [0084] 본 발명의 적층체는, 상기 투명 고내열 필름과 상기 무기 기판을 접착제를 실질적으로 사용하지 않고 적층한 것이다. 투명 고내열 필름이 2층 이상의 적층 구성을 갖는 경우에는, 무기 기판과 접촉하는 상기 제1 투명 고내열 필름과, 상기 무기 기판에는 접촉하지 않고 상기 제1 투명 고내열 필름층과 인접하는 제2 투명 고내열 필름층을 함유하는 것이 바람직하다. 상기 제2 투명 고내열 필름은, 또한 복수의 적층 구성을 갖고 있어도 좋다. 또한, 적층체의 두께 방향에 있어서, 양단부가 무기 기판이 되는 구성(예컨대, 무기 기판/제1 투명 고내열 필름/제2 투명 고내열 필름/제1 투명 고내열 필름/무기 기판)이어도 상관없다. 이 경우, 양단부에 있어서의 투명 고내열 필름과 무기 기판은 실질적으로 접착제를 사용하지 않는다.
- [0085] 적층체의 형상은, 특별히 한정되지 않고, 정사각형이어도 직사각형이어도 상관없다. 바람직하게는 직사각형이며, 장변의 길이가 300 mm 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 500 mm 이상이며, 더욱 바람직하게는 1000 mm 이상이다. 상한은 특별히 한정되지 않으나, 공업적으로 사용되고 있는, 사이즈, 재질의 기판

을 치환할 수 있는 것이 바람직하다. 20000 nm 이하이면 충분하고, 10000 nm 이하여도 상관없다.

[0086] 본 발명의 적층체는 300℃ 가열 시의 휨량이 10 mm 이하인 것이 바람직하다. 내열성이 양호해지기 때문에, 보다 바람직하게는 8 mm 이하이고, 더욱 바람직하게는 6 mm 이하이다. 휨량의 하한은 특별히 한정되지 않으나, 공업적으로는 0.01 mm 이상이면 충분하고, 0.1 mm 이상이어도 상관없다.

[0087] <접착제>

[0088] 본 발명의 무기 기판과 투명 고내열 필름 사이에는 실질적으로 접착제층이 개재되지 않는다. 여기서 본 발명에서 말하는 접착제층이란 Si(규소) 성분이 질량비로 10% 미만(10 질량% 미만)인 것을 가리킨다. 또한, 실질적으로 사용하지 않는다(개재하지 않는다)란, 무기 기판과 투명 고내열 필름 사이에 개재되는 접착제층의 두께가, 0.4 μm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 μm 이하이며, 더욱 바람직하게는 0.05 μm 이하이고, 특히 바람직하게는 0.03 μm 이하이며, 가장 바람직하게는 0 μm이다.

[0089] <실란 커플링제(SCA)>

[0090] 적층체에 있어서, 투명 고내열 필름과 무기 기판 사이에 실란 커플링제의 층을 갖는 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서, 실란 커플링제란, Si(규소)의 성분을 10 질량% 이상 함유하는 화합물을 말한다. 또한 구조 중에 알콕시기를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 메틸기가 들어가 있지 않은 것이 바람직하다. 실란 커플링제층을 이용함으로써 투명 고내열 필름과 무기 기판의 중간층을 얇게 할 수 있기 때문에 가열 중의 탈가스 성분이 적고, 웨트 프로세스에 있어서도 용출되기 어려우며, 만일 용출이 발생해도 미량에 그친다고 하는 효과가 나타난다. 실란 커플링제는, 내열성이 향상되기 위해서 산화규소 성분을 많이 포함하는 것이 바람직하고, 특히 400℃ 정도의 온도에서의 내열성을 갖는 것이 바람직하다. 실란 커플링제층의 두께는 0.2 μm 미만인 것이 바람직하다. 플렉시블 전자 디바이스로서 사용하는 범위로서는, 100 nm 이하(0.1 μm 이하)가 바람직하고, 보다 바람직하게는 50 nm 이하이며, 더욱 바람직하게는 10 nm이다. 통상적으로 제작하면, 0.10 μm 이하 정도가 된다. 또한, 최대한 실란 커플링제가 적은 것을 요망하는 프로세스에서는, 5 nm 이하에서도 사용 가능하다. 1 nm 이하에서는, 박리 강도가 저하 혹은, 부분적으로 붙지 않는 부분이 발생할 우려가 있기 때문에, 1 nm 이상인 것이 바람직하다.

[0091] 본 발명에 있어서의 실란 커플링제는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 아미노기 혹은 에폭시기를 가진 것이, 바람직하다. 실란 커플링제의 구체예로서는, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-트리메톡시실릴-N-(1,3-디메틸-부틸리덴)프로필아민, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 비닐트리클로로실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, p-스티릴트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(비닐벤질)-2-아미노에틸-3-아미노프로필트리메톡시실란염산염, 3-우레이도프로필트리메톡시실란, 3-클로로프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필메틸디메톡시실란, 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 비스(트리메톡시실릴프로필)테트라소피드, 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란, 트리스-(3-트리메톡시실릴프로필)이소시아누레이드, 클로로메틸페닐트리메톡시실란, 클로로메틸트리메톡시실란 등을 들 수 있다. 이 중 바람직한 것으로서는, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-트리메톡시실릴-N-(1,3-디메틸-부틸리덴)프로필아민, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 아미노페닐트리메톡시실란, 아미노페닐트리메톡시실란, 아미노페닐아미노메틸페닐트리메톡시실란 등을 들 수 있다. 프로세스에서 내열성을 요구하는 경우, Si와 아미노기 등의 사이를 방향족으로 연결한 것이 바람직하다.

[0092] 투명 고내열 필름과 상기 무기 기판의 박리 강도는 0.3 N/cm 이하인 것이 필요하다. 이에 의해, 투명 고내열 필름 상에 디바이스를 형성한 후, 상기 투명 고내열 필름과 무기 기판의 박리가 매우 용이해진다. 그 때문에, 대량 생산이 가능한 디바이스 연결체를 제조할 수 있고, 플렉시블 전자 디바이스의 제조가 용이해진다. 상기 박리 강도는, 0.25 N/cm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.2 N/cm 이하이며, 더욱 바람직하게는 0.15 N/cm 이하이고, 특히 바람직하게는 0.12 N/cm 이하이다. 또한, 0.03 N/cm 이상인 것이 바람직하다. 투명 고내열 필름 상에 디바이스를 형성할 때에 적층체가 박리되지 않게 되기 때문에, 보다 바람직하게는 0.06 N/cm 이상이

고, 더욱 바람직하게는 0.08 N/cm 이상이며, 특히 바람직하게는 0.1 N/cm 이상이다. 상기 박리 강도는, 투명 고내열 필름과 상기 무기 기판을 접합시킨 후, 대기 분위기하에서 100℃ 10분간 열처리한 후의 적층체의 값이다(초기 박리 강도). 또한, 상기 초기 박리 강도 측정 시의 적층체를 또한 질소 분위기하에서 300℃ 1시간 열처리한 후의 적층체에서도 박리 강도가 상기 범위 내인 것이 바람직하다(300℃ 가열 처리 후 박리 강도).

[0093] 본 발명의 적층체는, 예컨대, 이하의 순서로 제작할 수 있다. 미리 무기 기판의 적어도 일면을 실란 커플링제 처리하여, 실란 커플링제 처리된 면과, 투명 고내열 필름을 중첩시키고, 양자를 가압에 의해 적층하는 적층체를 얻을 수 있다. 또한, 미리 투명 고내열 필름의 적어도 일면을 실란 커플링제 처리하여, 실란 커플링제 처리된 면과, 무기 기판을 중첩시키고, 양자를 가압에 의해 적층해도 적층체를 얻을 수 있다. 또한, 투명 고내열 필름이 2층 이상의 적층 구성을 갖는 경우에는, 제1 투명 고내열 필름을 무기 기판에 중첩시키는 것이 바람직하다. 가압 방법으로는, 대기 중에서의 통상의 프레스 혹은 라미네이트 혹은 진공 중에서의 프레스 혹은 라미네이트를 들 수 있으나, 전면의 안정된 박리 강도를 얻기 위해서는, 큰 사이즈의 적층체(예컨대, 200 mm 초과)에서는 대기 중에서의 라미네이트가 바람직하다. 이에 대해 200 mm 이하 정도의 작은 사이즈의 적층체이면 진공 중에서의 프레스가 바람직하다. 진공도는 통상의 유희전 펌프에 의한 진공으로 충분하며, 10 Torr 이하 정도이면 충분하다. 바람직한 압력으로는, 1 MPa 내지 20 MPa이고, 더욱 바람직하게는 3 MPa 내지 10 MPa이다. 압력이 높으면, 기판을 파손시킬 우려가 있고, 압력이 낮으면, 밀착되지 않는 부분이 발생하는 경우가 있다. 바람직한 온도로서는 90℃ 내지 300℃, 더욱 바람직하게는 100℃ 내지 250℃이고 온도가 높으면, 필름에 손상을 주고, 온도가 낮으면, 밀착력이 약한 경우가 있다.

[0094] <전자 디바이스 부착 필름(플렉시블 전자 디바이스)의 제작>

[0095] 상기 적층체를 이용하면, 기존의 전자 디바이스 제조용의 설비, 프로세스를 이용하여 플렉시블 전자 디바이스를 용이하게 제작할 수 있다. 구체적으로는, 적층체의 투명 고내열 필름 상에 전자 디바이스를 형성하고, 적층체로부터 투명 고내열 필름째 박리함으로써, 플렉시블 전자 디바이스를 제작할 수 있다.

[0096] 본 명세서에 있어서 전자 디바이스란, 전기 배선을 담당하는 편면(片面), 양면, 혹은 다층 구조를 갖는 배선 기판, 트랜지스터, 다이오드 등의 능동 소자나, 저항, 커패시터, 인덕터 등의 수동 디바이스를 포함하는 전자 회로, 그 외, 압력, 온도, 광, 습도 등을 센싱하는 센서 소자, 바이오센서 소자, 발광 소자, 액정 표시, 전기 영동 표시, 자발광 표시 등의 화상 표시 소자, 무선, 유선에 의한 통신 소자, 연산 소자, 기억 소자, MEMS 소자, 태양 전지, 박막 트랜지스터 등을 말한다.

[0097] 또한, 이 배선 기판 중에 폴리이미드를 관통하는 전극인, 인터포저 기능도 포함된다. 대략 관통시킴으로써, 이후에 무기 기판을 박리한 후에 관통 전극을 제작하는 공정은 대폭 생략된다. 관통 구멍의 제작에는 기지의 수법을 사용하면 된다. 예컨대 투명 고내열 필름에, UV 나노레이저에 의해 관통 구멍이 뚫린다. 계속해서, 예컨대 양면 프린트 배선판의 스루홀, 내지는 다층 프린트 배선판에 있어서의 비아홀에 이용되는 정법을 응용함으로써 상기 관통 구멍에 도전성의 금속이 채워지고, 또한 필요에 따른 금속에 의한 배선 패턴이 형성된다고 하는 수법이 있다. 투명 고내열 필름에서는 상기한 바와 같이 관통 전극을 뚫은 후에 무기 기판에 접합시킬 수도 있다. 무기 기판과 투명 고내열 필름을 접합시킨 후에 관통 전극을 제작하는 경우도 있을 수 있다. 투명 고내열 필름을 관통시켜 거기를 금속화할 수도 있으나, 투명 고내열 필름의 한쪽으로부터 구멍을 뚫고 반대 측의 표면에 관통하지 않는 상태에서 거기를 금속화할 수도 있다.

[0098] 본 명세서에 있어서의 플렉시블 전자 디바이스의 제조 방법에서는, 전술한 방법으로 제작된 적층체의 투명 고내열 필름 상에 디바이스를 형성한 후, 상기 투명 고내열 필름을 상기 무기 기판으로부터 박리한다.

[0099] <디바이스 부착 투명 고내열 필름의 무기 기판으로부터의 박리>

[0100] 디바이스가 부착된 투명 고내열 필름을 무기 기판으로부터 박리하는 방법으로는, 특별히 제한되지 않으나, 핀셋 등으로 단(端)으로부터 떼어내는 방법, 투명 고내열 필름에 절입을 넣고, 절입 부분의 1변에 점착 테이프를 접착시킨 후에 그 테이프 부분으로부터 떼어내는 방법, 투명 고내열 필름의 절입 부분의 1변을 진공 흡착한 후에 그 부분으로부터 떼어내는 방법 등을 채용할 수 있다. 또한, 박리 시에, 투명 고내열 필름의 절입 부분에 곡률이 작은 굴곡이 발생하면, 그 부분의 디바이스에 응력이 가해지게 되어 디바이스를 파괴할 우려가 있기 때문에, 최대한 곡률이 큰 상태로 박리하는 것이 바람직하다. 예컨대, 곡률이 큰 물에 권취하면서 떼어내거나, 혹은 곡률이 큰 물이 박리 부분에 위치하는 것과 같은 구성의 기계를 사용하여 떼어내는 것이 바람직하다.

[0101] 상기 투명 고내열 필름에 절입을 넣는 방법으로는, 날붙이 등의 절삭구에 의해 투명 고내열 필름을 절단하는 방법이나, 레이저와 적층체를 상대적으로 스캔시킴으로써 투명 고내열 필름을 절단하는 방법, 워터젯과 적층체

를 상대적으로 스캔시킴으로써 투명 고내열 필름을 절단하는 방법, 반도체 칩의 다이싱 장치에 의해 약간 유리층까지 절입하면서 투명 고내열 필름을 절단하는 방법 등이 있으나, 특별히 방법은 한정되는 것이 아니다. 예컨대, 전술한 방법을 채용할 때에, 절삭구에 초음파를 중첩시키거나, 왕복 동작이나 상하 동작 등을 부가하여 절삭 성능을 향상시키는 등의 수법을 적절히 채용할 수도 있다.

[0102] 또한, 박리하는 부분에 미리 다른 보강 기재를 접착하여, 보강 기재에 박리하는 방법도 유용하다. 박리하는 플렉시블 전자 디바이스가, 표시 디바이스의 백 플레인인 경우, 미리 표시 디바이스의 프론트 플레인을 접착하여, 무기 기판 상에서 일체화한 후에 양자를 동시에 박리하여, 플렉시블한 표시 디바이스를 얻는 것도 가능하다.

[0103] 실시예

[0104] 이하, 본 발명에 관해 실시예를 이용하여 상세히 설명하지만, 본 발명은 그 요지를 넘지 않는 한, 이하의 실시예에 한정되는 것이 아니다.

[0105] [제조예 1(폴리이미드 용액 1의 제조)]

[0106] 질소 도입관, 딥·스타크관 및 환류관, 온도계, 교반 막대를 구비한 반응 용기에, 질소 가스를 도입하면서, 19.86 질량부의 4,4'-디아미노디페닐술폰(4,4'-DDS), 4.97 질량부의 3,3'-디아미노디페닐술폰(3,3'-DDS), 80 질량부의 감마부티로락톤(GBL)을 첨가하였다. 계속해서 31.02 질량부의 4,4'-옥시디프탈산 이무수물(ODPA), 24 질량부의 GBL, 13 질량부의 톨루엔을 실온에서 첨가한 후, 내부 온도 160℃까지 승온하고, 160℃에서 1시간 가열 환류를 행하여, 이미드화를 행하였다. 이미드화 완료 후, 180℃까지 승온하고, 톨루엔을 배출(拔出)하면서 반응을 계속하였다. 12시간 반응 후, 오일 배스를 떼어내어 실온으로 복귀시키고, 고형분이 20 질량% 농도가 되도록 GBL을 첨가하여, 환원 점도 0.70 dL/g의 폴리이미드 용액 1(4,4'-DDS/3,3'-DDS//ODPA의 몰비=0.80/0.20//1.00)을 얻었다.

[0107] [제조예 2(폴리아미드산 용액 2의 제조)]

[0108] 질소 도입관, 환류관, 교반 막대를 구비한 반응 용기 내를 질소 치환한 후, 32.02 질량부의 2,2'-디트리플루오로메틸-4,4'-디아미노비페닐(TFMB), 279.9 질량부의 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc)를 첨가하여 완전히 용해시키고, 계속해서, 9.81 질량부의 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물(CBDA) 및 15.51 질량부의 4,4'-옥시디프탈산 이무수물(ODPA)을 각각 고체인 채로 분할 첨가한 후, 실온에서 24시간 교반하였다. 그 후, 고형분 17 질량%, 환원 점도 3.60 dL/g의 폴리아미드산 용액 2(TFMB/CBDA/ODPA의 몰비=1.00//0.50/0.50)를 얻었다.

[0109] [제조예 3(폴리아미드산 용액 3의 제조)]

[0110] 질소 도입관, 환류관, 교반 막대를 구비한 반응 용기 내를 질소 치환한 후, 22.73 질량부의 4,4'-디아미노벤즈아닐리드(DABAN), 201.1 질량부의 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc)와 황제로서 콜로이달 실리카를 디메틸아세트아미드에 분산하여 이루어지는 분산체(닛산 가가쿠 고교 제조 「스노우텍스(등록 상표) DMAC-ST-ZL」)를 실리카(황제)가 폴리아미드산 용액 중의 폴리머 고형분 총량으로 0.4 질량%가 되도록 첨가하여 완전히 용해시키고, 계속해서, 19.32 질량부의 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물(CBDA)을 고체인 채로 분할 첨가한 후, 실온에서 24시간 교반하였다. 그 후, 173.1 질량부의 DMAc를 첨가하고 희석하여, NV(고형분) 10 질량%, 환원 점도 3.10 dL/g의 폴리아미드산 용액 3을 얻었다(DABAN/CBDA의 몰비=1.00/0.985).

[0111] [제조예 4(폴리아미드산 용액 4의 제조)]

[0112] 질소 도입관, 환류관, 교반 막대를 구비한 반응 용기 내를 질소 치환한 후, 32.02 질량부의 2,2'-디트리플루오로메틸-4,4'-디아미노비페닐(TFMB), 252.1 질량부의 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc)와 황제로서 콜로이달 실리카를 디메틸아세트아미드에 분산하여 이루어지는 분산체(닛산 가가쿠 고교 제조 「스노우텍스(등록 상표) DMAC-ST-ZL」)를 실리카(황제)가 폴리아미드산 용액 중의 폴리머 고형분 총량으로 0.4 질량%가 되도록 첨가하여 완전히 용해시키고, 계속해서, 19.61 질량부의 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물(CBDA)을 고체인 채로 분할 첨가한 후, 실온에서 24시간 교반하였다. 그 후, 165.7 질량부의 DMAc를 첨가하고 희석하여, NV 11 질량%, 환원 점도 3.50 dL/g의 폴리아미드산 용액 4를 얻었다(TFMB/CBDA의 몰비=1.00/1.00).

[0113] [제조예 5]

[0114] 1,4-비스(4-아미노-2-트리플루오로메틸페녹시)벤젠(p-6FAPB) 205.8 질량부와 N,N-디메틸아세트아미드 1200 질량부를 투입하여 용해시킨 후, 반응 용기를 냉각하면서 시클로부탄테트라카르복실산 이무수물(CBDA) 93.8 질량부를 고체인 채로 분할 첨가하여, 실온에서 12시간 교반하였다. 그 후 4-메틸시클로헥산-1,2-디카르복실산 무수물

(MHHPA) 1.0 질량부를 첨가하여 4시간 교반한 후, N,N-메틸아세트아미드 1000 질량부로 희석하여, 환원 점도 5.28 dl/g의 폴리아미드산 용액 5를 얻었다(p-6FAPB//CBDA/MHHPA의 몰비=0.480//0.478/0.0059).

[0115] [제조예 6(폴리아미드산 용액 6의 제조)]

[0116] 질소 도입관, 환류관, 교반 막대를 구비한 반응 용기 내를 질소 치환한 후, 22.0 질량부의 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(TFMB), 252.1 질량부의 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc)와 활제로서 콜로이달 실리카를 디메틸아세트아미드에 분산하여 이루어지는 분산체(닛산 가가쿠 고교 제조 「스노우텍스(등록 상표) DMAC-ST-ZL」)를 실리카(활제)가 폴리아미드산 용액 중의 폴리머 고형분 총량으로 0.4 질량%가 되도록 첨가하여 완전히 용해시키고, 계속해서, 22.0 질량부의 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물(BPDA)을 고체인 채로 분할 첨가한 후, 실온에서 24시간 교반하였다. 그 후, 165.7 질량부의 DMAc를 첨가하고 희석하여, 고형분(NV) 11 질량%, 환원 점도 3.5 dl/g의 폴리아미드산 용액 6을 얻었다(TFMB/BPDA의 몰비=0.075/0.069).

[0117] [제조예 7(폴리아미드산 용액 7의 제조)]

[0118] 질소 도입관, 환류관, 교반 막대를 구비한 반응 용기 내를 질소 치환한 후, 22.00 질량부의 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(TFMB), 252.1 질량부의 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc)와 활제로서 콜로이달 실리카를 디메틸아세트아미드에 분산하여 이루어지는 분산체(닛산 가가쿠 고교 제조 「스노우텍스(등록 상표) DMAC-ST-ZL」)를 실리카(활제)가 폴리아미드산 용액 중의 폴리머 고형분 총량으로 0.4 질량%가 되도록 첨가하여 완전히 용해시키고, 계속해서, 11.01 질량부의 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물(BPDA), 10.98 질량부의 4,4'-옥시디프탈산 이무수물(ODPA)을 고체인 채로 분할 첨가한 후, 실온에서 24시간 교반하였다. 그 후, 165.7 질량부의 DMAc를 첨가하고 희석하여, 고형분(NV) 11 질량%, 환원 점도 3.5 dl/g의 폴리아미드산 용액 7을 얻었다(TFMB/ODPA/BPDA의 몰비=0.068/0.035/0.037).

[0119] [제조예 8(폴리아미드산 용액 8의 제조)]

[0120] 질소 도입관, 환류관, 교반 막대를 구비한 반응 용기 내를 질소 치환한 후, 33.36 질량부의 2,2'-디트리플루오로메틸-4,4'-디아미노비페닐(TFMB), 336.31 질량부의 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 첨가하여 완전히 용해시키고, 계속해서, 9.81 질량부의 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물(CBDA), 11.34 질량부의 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물(BPDA), 4.85 질량부의 4,4'-옥시디프탈산 이무수물(ODPA)을 각각 고체인 채로 분할 첨가한 후, 실온에서 24시간 교반하였다. 그 후, 고형분 15 질량%, 환원 점도 3.50 dl/g의 폴리아미드산 용액 8(TFMB//CBDA/BPDA/ODPA의 몰비=1.00//0.48/0.37/0.15)을 얻었다.

[0121] [제조예 9(폴리아미드산 용액 9의 제조)]

[0122] 질소 도입관, 환류관, 교반 막대를 구비한 반응 용기 내를 질소 치환한 후, 33.36 질량부의 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(TFMB), 270.37 질량부의 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)과 콜로이달 실리카를 디메틸아세트아미드에 분산하여 이루어지는 분산체(닛산 가가쿠 고교 제조 「스노우텍스(등록 상표) DMAC-ST」)를 실리카가 폴리아미드산 용액 중의 폴리머 고형분 총량으로 0.14 질량%가 되도록 첨가하여 완전히 용해시키고, 계속해서, 9.81 질량부의 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물(CBDA), 11.34 질량부의 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물(BPDA), 4.85 질량부의 4,4'-옥시디프탈산 이무수물(ODPA)을 고체인 채로 분할 첨가한 후, 실온에서 24시간 교반하였다. 그 후, 165.7 질량부의 DMAc를 첨가하고 희석하여, 고형분 18 질량%, 환원 점도 2.7 dl/g의 폴리아미드산 용액 9(TFMB//CBDA/BPDA/ODPA의 몰비=1.00//0.48/0.37/0.15)를 얻었다.

[0123] [제조예 10(폴리아미드산 용액 10의 제조)]

[0124] 질소 도입관, 환류관, 교반 막대를 구비한 반응 용기 내를 질소 치환한 후, 33.36 질량부의 2,2'-디트리플루오로메틸-4,4'-디아미노비페닐(TFMB), 336.31 질량부의 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)과 활제로서 콜로이달 실리카를 디메틸아세트아미드에 분산하여 이루어지는 분산체(닛산 가가쿠 고교 제조 「스노우텍스(등록 상표) DMAC-ST-ZL」)를 실리카(활제)가 폴리아미드산 용액 중의 폴리머 고형분 총량으로 0.3 질량%가 되도록 첨가하여 완전히 용해시키고, 계속해서, 9.81 질량부의 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물(CBDA), 11.34 질량부의 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물(BPDA), 4.85 질량부의 4,4'-옥시디프탈산 이무수물(ODPA)을 각각 고체인 채로 분할 첨가한 후, 실온에서 24시간 교반하였다. 그 후, 고형분 15 질량%, 환원 점도 3.50 dl/g의 폴리아미드산 용액 10(TFMB//CBDA/BPDA/ODPA의 몰비=1.00//0.48/0.37/0.15)을 얻었다.

[0125] [제작예 1(폴리아미드 필름 A와 A2와 A3의 제작)]

[0126] 제조예 3에서 얻은 폴리아미드산 용액 3을, 폴리에틸렌테레프탈레이트제 필름 A4100(도요보 가부시기가이샤 제

조)의 무활재면 상에 콤팩트 코터를 이용하여 최종 막 두께가 3 μm 가 되도록 조정하여 코팅하였다. 폴리에틸렌테레프탈레이트제 필름 A4100은, 열풍로 내에 통과하여, 권취되어 가고, 이때에 100℃에서 10분간 건조시켰다. 이것을 권취한 후에 콤팩트 코터 측에 다시 세트하고 계속해서 제조에 1에서 얻은 폴리아미드 용액 1을 폴리아미드산 용액 3의 건조물 상에 최종 막 두께가 15 μm 가 되도록 도포하였다. 이것을 100℃에서 10분간 건조시켰다. 건조 후에 자기 지지성을 얻은 폴리아미드산 필름을 지지체로부터 박리하고, 핀을 배치한 핀 시트를 갖는 핀 텐터에 통과시키며, 필름 단부를 핀에 끼움으로써 파지(把持)하고, 필름이 파단되지 않도록, 또한 불필요한 늘어짐이 발생하지 않도록 핀 시트 간격을 조정하여 반송하며, 200℃에서 3분, 250℃에서 3분, 300℃에서 6분의 조건으로 가열하여, 이미드화 반응을 진행시켰다. 그 후, 2분간 실온으로까지 냉각하고, 필름의 양단의 평면성이 나쁜 부분을 슬리터로 잘라내며, 롤형으로 감아올려, 폭 450 mm의 폴리아미드 필름 A1을 500 m 얻었다.

[0127] [제작예 2]

[0128] 제조에 3에서 얻은 폴리아미드산 용액 3을, 콤팩트 코터를 이용하여 폴리에틸렌테레프탈레이트제 필름 A4100(도요보 가부시킴이샤 제조)의 무활재면 상에 최종 막 두께가 3 μm 가 되도록 도포하고, 계속해서 제조에 1에서 얻은 폴리아미드 용액 1을 폴리아미드산 용액 3 위에 최종 막 두께가 15 μm 가 되도록 다이 코터에 의해 도포하였다. 이것을 110℃에서 10분간 건조시켰다. 건조 후에 자기 지지성을 얻은 폴리아미드산 필름을 지지체로 해 온 A4100 필름으로부터 박리하고, 핀을 배치한 핀 시트를 갖는 핀 텐터에 통과시키며, 필름 단부를 핀에 끼움으로써 파지하고, 필름이 파단되지 않도록, 또한 불필요한 늘어짐이 발생하지 않도록 핀 시트 간격을 조정하여 반송하며, 200℃에서 3분, 250℃에서 3분, 300℃에서 6분의 조건으로 가열하여, 이미드화 반응을 진행시켰다. 그 후, 2분간 실온으로까지 냉각하고, 필름의 양단의 평면성이 나쁜 부분을 슬리터로 잘라내며, 롤형으로 감아올려, 폭 450 mm의 폴리아미드 필름 A2를 500 m 얻었다.

[0129] [제작예 3]

[0130] 폴리아미드 필름 A2의 일부를 폴리에틸렌테레프탈레이트제 필름 A4100(도요보 가부시킴이샤 제조)의 무활재면 상에 폴리아미드제의 점착 테이프를 개시단을 임시 고정해 두고, 그 위에 제조에 3에서 얻은 폴리아미드산 용액 3을, 다이 코터를 이용하여 최종 막 두께가 3 μm 가 되도록 도포하였다. 이때, 폴리아미드 필름 A2의 폴리아미드산 용액 3 측이 폴리에틸렌테레프탈레이트제 필름 A4100과 접하고, 폴리아미드 용액 1 측에 도포를 행하였다. 폴리아미드 필름 A2의 이것을 90℃에서 10분간 건조시켰다. 건조 후에 폴리에틸렌테레프탈레이트제 필름 A4100과는, 폴리아미드 테이프를 박리하여 분리하고, 핀을 배치한 핀 시트를 갖는 핀 텐터에 통과시키며, 필름 단부를 핀에 끼움으로써 파지하고, 필름이 파단되지 않도록, 또한 불필요한 늘어짐이 발생하지 않도록 핀 시트 간격을 조정하여 반송하며, 200℃에서 3분, 250℃에서 3분, 300℃에서 6분의 조건으로 가열하여, 이미드화 반응을 진행시켰다. 그 후, 2분간 실온으로까지 냉각하고, 필름의 양단의 평면성이 나쁜 부분을 슬리터로 잘라내며, 롤형으로 감아올려, 폭 400 mm의 폴리아미드 필름 A3을 200 m 얻었다.

[0131] [제작예 4(폴리아미드 필름 B의 제작)]

[0132] 제조에 3에서 얻은 폴리아미드산 용액 3을, 제조에 4에서 얻은 폴리아미드산 용액 4로 변경한 것 이외에는, 제작예 1의 폴리아미드 필름 A1과 동일한 조작으로 하여, 폴리아미드 필름 B를 얻었다.

[0133] [제작예 5(폴리아미드 필름 C의 제작)]

[0134] 제조에 1에서 얻은 폴리아미드 용액 1을, 제조에 2에서 얻은 폴리아미드산 용액 2로 변경하고, 또한 최종 막 두께가 1 μm 가 되도록 조정한 것 이외에는 제작예 1의 폴리아미드 필름 A1 제작 시와 동일한 조작으로 하여, 폴리아미드 필름 C를 얻었다.

[0135] [제작예 6(폴리아미드 필름 D의 제작)]

[0136] 제조에 3에서 얻은 폴리아미드산 용액 3을, 폴리에틸렌테레프탈레이트제 필름 A4100(도요보 가부시킴이샤 제조)의 무활재면 상에 콤팩트 코터를 이용하여 최종 막 두께가 3 μm 가 되도록 조정하여 코팅하였다. 이것을 90~110℃에서 10분간 건조시켰다. 이것을 권취한 후에 콤팩트 코터 측에 다시 세트하고 계속해서 제조에 1에서 얻은 폴리아미드 용액 1을 폴리아미드산 용액 3의 건조물 상에 최종 막 두께가 15 μm 가 되도록 도포하였다. 이것을 90~110℃에서 10분간 건조시켰다. 이것을 권취한 후에 콤팩트 코터 측에 다시 세트하고 계속해서 제조에 3에서 얻은 폴리아미드 용액 3을 폴리아미드산 용액 1의 건조물 상에 최종 막 두께가 3 μm 가 되도록 도포하였다. 이것을 90~110℃에서 10분간 건조시켰다. 건조 후에 자기 지지성을 얻은 폴리아미드산 필름을 지지체로부터 박리하고, 핀을 배치한 핀 시트를 갖는 핀 텐터에 통과시키며, 필름 단부를 핀에 끼움으로써 파지하고, 필름이 파단되지 않도록, 또한 불필요한 늘어짐이 발생하지 않도록 핀 시트 간격을 조정하여 반송하며, 200℃에서 3분, 250℃

에서 3분, 300℃에서 6분의 조건으로 가열하여, 이미드화 반응을 진행시켰다. 그 후, 2분간 실온으로까지 냉각하고, 필름의 양단의 평면성이 나쁜 부분을 슬리터로 잘라내며, 롤형으로 감아올려, 폭 450 mm의 폴리이미드 필름 D1을 500 m 얻었다.

[0137] [제작예 7(폴리이미드 필름 D2의 제작)]

[0138] 폴리이미드 용액 1의 최종 막 두께가 19 μm 가 되도록 도포 두께를 조정한 것 이외에는 제작예 6과 동일한 조작으로 하여, 폴리이미드 필름 D2를 얻었다.

[0139] [제작예 8(폴리이미드 필름 E의 제작)]

[0140] 제조예 1에서 얻은 폴리이미드 용액 1을, 캐스팅 어플리케이터를 이용하여 유리 기판 상에 도포하고, 질소 분위기하에서 실온으로부터 300℃까지 가열하고 1시간 300℃를 킵(keep)하여 열적으로 이미드화를 행하여, 폴리이미드 필름/유리 적층체를 얻었다. 계속해서 얻어진 적층체를 물에 침지한 후에 박리하고, 건조시켜 막 두께 15 μm 의 폴리이미드 필름 E를 얻었다.

[0141] [제작예 9(폴리이미드 필름 F의 제작)]

[0142] 제조예 1에서 얻은 폴리이미드 용액 1을, 제조예 2에서 얻은 폴리아미드산 용액 2로 변경한 것 이외에는 제작예 8과 동일한 조작으로 하여, 폴리이미드 필름 F를 얻었다.

[0143] [제작예 10(폴리이미드 필름 G의 제작)]

[0144] 폴리아미드산 용액 3을 폴리아미드산 용액 2로 변경한 것 이외에는 제작예 1과 동일하게 조작하여, 폴리이미드 필름 G를 얻었다.

[0145] [제작예 11(폴리이미드 필름 H의 제작)]

[0146] 제조예 1에서 얻은 폴리이미드 용액 1을, 폴리아미드산 용액 3으로 변경한 것 이외에는 제작예 8과 동일하게 조작하여, 폴리이미드 필름 H를 얻었다.

[0147] [제작예 12(폴리이미드 필름 I의 제작)]

[0148] 제조예 1에서 얻은 폴리이미드 용액 1을, 폴리아미드산 용액 4로 변경한 것 이외에는 제작예 8과 동일하게 조작하여, 폴리이미드 필름 I를 얻었다.

[0149] [제작예 13(폴리이미드 필름 J의 제작)]

[0150] 제조예 1에서 얻은 폴리이미드 용액 1을, 폴리아미드산 용액 2로 변경하고, 설계 막 두께를 25 μm 로 변경한 것 이외에는 제작예 8과 동일하게 조작하여, 폴리이미드 필름 J를 얻었다.

[0151] [제작예 14(폴리이미드 필름 K의 제작)]

[0152] 제조예 1에서 얻은 폴리이미드 용액 1을, 폴리아미드산 용액 5로 변경한 것 이외에는 제작예 8과 동일하게 조작하여, 폴리이미드 필름 K를 얻었다.

[0153] [제작예 15(폴리이미드 필름 L의 제작)]

[0154] 폴리이미드 용액 1을 폴리아미드산 용액 5로 변경한 것 이외에는 제작예 1의 폴리이미드 필름 A와 동일하게 조작하여, 폴리이미드 필름 L을 얻었다.

[0155] [제작예 16(폴리이미드 필름 M의 제작)]

[0156] 제조예 6에서 얻은 폴리아미드산 용액 6을, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 A4100(도요보 가부시기가이샤 제조)의 무활재면 상에 콤팩트 코터를 이용하여 최종 막 두께가 0.5 μm 가 되도록 조정하여 코팅하였다. 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 A4100은, 열풍로 내에 통과하여, 권취되어 가고, 이때에 100℃에서 10분간 건조시켰다. 이것을 권취한 후에 콤팩트 코터 측에 다시 세트하고 계속해서 제조예 1에서 얻은 폴리이미드 용액 1을 폴리아미드산 용액 6의 건조물 상에 최종 막 두께가 15 μm 가 되도록 도포하였다. 이것을 100℃에서 10분간 건조시켰다. 건조 후에 자기 지지성을 얻은 폴리아미드산 필름을 지지체로부터 박리하고, 핀을 배치한 핀 시트를 갖는 핀 텐터에 통과시키며, 필름 단부를 핀에 끼움으로써 파지하고, 필름이 파단되지 않도록, 또한 불필요한 늘어짐이 발생하지 않도록 핀 시트 간격을 조정하여 반송하며, 200℃에서 3분, 250℃에서 3분, 300℃에서 6분의 조건으로 가열하여, 이미드화 반응을 진행시켰다. 그 후, 2분간 실온으로까지 냉각하고, 필름의 양단의 평면성이 나쁜 부

분을 슬리터로 잘라내며, 롤형으로 감아올려, 폭 450 mm의 폴리이미드 필름 M을 500 m 얻었다.

[0157] [제작예 17(폴리이미드 필름 N의 제작)]

[0158] 폴리이미드산 용액 6을 폴리이미드산 용액 7로 변경한 것 이외에는 제작예 16과 동일하게 하여 폴리이미드 필름 N을 얻었다.

[0159] [제작예 18(폴리이미드 필름 O의 제작)]

[0160] 제조예 1에서 얻은 폴리이미드 용액 1을, 콤팩트 코터를 이용하여 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 A4100(도요보 가부시기가이샤 제조)의 무활재면 상에 최종 막 두께가 15 μm 가 되도록 도포하고, 계속해서 제조예 3에서 얻은 폴리이미드 용액 3을 폴리이미드산 용액 1 위에 최종 막 두께가 0.5 μm 가 되도록 다이 코터에 의해 도포하였다. 이것을 110℃에서 10분간 건조시켰다. 건조 후에 자기 지지성을 얻은 폴리이미드산 필름을 지지체로 해 온 A4100 필름으로부터 박리하고, 핀을 배치한 핀 시트를 갖는 핀 텐터에 통과시키며, 필름 단부를 핀에 끼움으로써 파지하고, 필름이 파단되지 않도록, 또한 불필요한 늘어짐이 발생하지 않도록 핀 시트 간격을 조정하여 반송하며, 200℃에서 3분, 250℃에서 3분, 300℃에서 6분의 조건으로 가열하여, 이미드화 반응을 진행시켰다. 그 후, 2분간 실온으로까지 냉각하고, 필름의 양단의 평면성이 나쁜 부분을 슬리터로 잘라내며, 롤형으로 감아올려, 폭 450 mm의 폴리이미드 필름 O를 500 m 얻었다.

[0161] [제작예 19(폴리이미드 필름 P의 제작)]

[0162] 폴리이미드산 용액 6을 폴리이미드산 용액 3, 폴리이미드 용액 1을 폴리이미드산 용액 8, 이미드화 반응의 가열 조건을 200℃에서 3분, 250℃에서 3분, 300℃에서 3분, 350℃에서 3분으로 변경한 것 이외에는 제작예 16과 동일하게 하여 폴리이미드 필름 P를 얻었다.

[0163] [제작예 20(폴리이미드 필름 Q의 제작)]

[0164] 폴리이미드산 용액 6을 폴리이미드산 용액 3, 폴리이미드 용액 1을 폴리이미드산 용액 9, 이미드화 반응의 가열 조건을 200℃에서 3분, 250℃에서 3분, 300℃에서 3분, 350℃에서 3분으로 변경한 것 이외에는 제작예 16과 동일하게 하여 폴리이미드 필름 Q를 얻었다.

[0165] [제작예 21(폴리이미드 필름 R의 제작)]

[0166] 폴리이미드 용액 1을 폴리이미드산 용액 9로 변경한 것 이외에는 제작예 16과 동일하게 하여 폴리이미드 필름 R을 얻었다.

[0167] [제작예 22(폴리이미드 필름 S의 제작)]

[0168] 폴리이미드 용액 1을 폴리이미드산 용액 8로 변경한 것 이외에는 제작예 8과 동일하게 하여 폴리이미드 필름 S를 얻었다.

[0169] [제작예 23(폴리이미드 필름 T의 제작)]

[0170] 폴리이미드 용액 1을 폴리이미드산 용액 9로 변경한 것 이외에는 제작예 8과 동일하게 하여 폴리이미드 필름 T를 얻었다.

[0171] [제작예 24(폴리이미드 필름 U의 제작)]

[0172] 폴리이미드산 용액 6을 폴리이미드산 용액 10, 폴리이미드 용액 1을 폴리이미드산 용액 8, 이미드화 반응의 가열 조건을 200℃에서 3분, 250℃에서 3분, 300℃에서 3분, 350℃에서 3분으로 변경한 것 이외에는 제작예 16과 동일하게 하여 폴리이미드 필름 U를 얻었다.

[0173] <폴리이미드 필름의 두께 측정>

[0174] 폴리이미드 필름 A~U의 두께를, 마이크로미터(파인류프사 제조, 밀리트론 1245D)를 이용하여 측정하였다. 결과를 표 1, 2에 나타낸다.

[0175] <폴리이미드 필름의 인장 탄성률, 인장 파단 강도, 및, 인장 파단 신도>

[0176] 폴리이미드 필름 A~U를, 유동 방향(MD 방향) 및 폭 방향(TD 방향)으로 각각 100 mm×10 mm의 직사각형으로 잘라낸 것을 시험편으로 하였다. 인장 시험기(시마즈 세이사쿠쇼 제조, 오토그래프(R) 기종명 AG-5000A)를 이용하여, 인장 속도 50 mm/분, 척 사이 거리 40 mm의 조건으로, MD 방향, TD 방향 각각에 대해, 인장 탄성률, 인장

파단 강도 및 인장 파단 신도를 측정하였다. 결과를 표 1, 2에 나타낸다.

[0177] <폴리이미드 필름의 선팅창 계수(CTE)>

[0178] 폴리이미드 필름 A~U를, 유동 방향(MD 방향) 및 폭 방향(TD 방향)에 있어서, 하기 조건으로 신축률을 측정하고, 30℃~45℃, 45℃~60℃와 같이 15℃의 간격에서의 신축률/온도를 측정하며, 이 측정을 300℃까지 행하고, 전체 측정값의 평균값을 CTE로서 산출하였다. 결과를 표 1, 2에 나타낸다.

[0179] 기기명 ; MAC 사이언스사 제조 TMA4000S

[0180] 시료 길이 ; 20 mm

[0181] 시료 폭 ; 2 mm

[0182] 승온 개시 온도 ; 25℃

[0183] 승온 종료 온도 ; 300℃

[0184] 승온 속도 ; 5℃/min

[0185] 분위기 ; 아르곤

[0186] <폴리이미드 필름의 두께 방향 위상차(Rth)>

[0187] 폴리이미드 필름 A~U의 X축 방향의 굴절률 n_x 와 Y축 방향의 굴절률 n_y 와, Z축 방향의 굴절률 n_z 를, 오즈카 텐시사 제조 광학 재료 검사 장치(형식 RETS-100)로, 실온(20~25℃), 파장 550 nm의 광으로 측정하였다. 광축을 검출하여, 진상 지상 보정을 가한 후에, 리타레이션 측정 방법은 회전 검광자법에 의해 측정하였다. 여기서 X축, Y축은, 필름의 면 방향에서 가장 굴절률이 큰 방향의 굴절률(n_x), 필름의 면 방향에서 N_x 방향의 수직 방향의 굴절률(n_y)을 나타낸다. 그리고, X축 방향의 굴절률 n_x , Y축 방향의 굴절률 n_y , 및 Z축 방향의 굴절률 n_z 와 필름의 두께(d)로부터, 이하의 식에 기초하여, Rth를 산출하였다. 결과를 표 1, 2에 나타낸다.

[0188] $Rth(nm) = |n_z - (n_x + n_y)/2| \times d$

[0189] <폴리이미드 필름의 열수축>

[0190] 상기한 폴리이미드 필름의 선팅창 계수(CTE)의 측정 시에 300℃ 승온 후에 80℃까지 강온하고, 최초의 승온 중의 100℃일 때의 길이와 강온 중의 100℃일 때의 길이의 비의 백분율을 열수축률로서 산출하였다. 결과를 표 1, 2에 나타낸다.

[0191] <층간 혼합 측정>

[0192] 층간의 혼합은, SAICAS DN-20S형(다이플라·윈테스사)에 의해 폴리이미드 필름의 경사 절삭면을 제작한다. 계속해서 이 경사 절삭면을 현미 IR Cary 620 FTIR(Agilent사)에 의해, 게르마늄 결정(입사각 30°)을 이용한 현미 ATR법으로 측정하였다. 이에 의해, 필름 A2 이외의 필름에서의 혼합층은 0.8 μm (800 nm) 이하인 것을 확인하였다. 또한, 필름 A2에서는 1.5 μm 였다.

표 1

제각예		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
필름 NO.		A1	A2	A3	B	C	D1	D2	E	F	G	H	I
사용한 폴리이미드산		1	1	1	1	2	1	1	1	2	1	3	4
		3	3	3	4	3	3	3	—	—	2	—	—
	두께	17.7	18.2	21.1	16.1	15.6	21.5	16.2	23.1	15.5	18.7	16.8	13
인장 파단 강도	MD	141	143	147	142	144	146	141	136	146	113	128	123
	TD	141	145	149	145	136	132	143	137	143	123	118	127
	평균	141	144	148	144	140	139	142	137	145	118	123	125
인장 탄성률	MD	3.5	3.4	3.4	3.5	3.4	3.4	3.6	3.2	3.4	3.3	4.3	4.4
	TD	3.3	3.6	3.7	3.4	3.5	3.5	3.5	3.3	3.5	2.9	4.1	4.3
	평균	3.4	3.5	3.6	3.4	3.5	3.5	3.5	3.3	3.5	3.1	4.2	4.4
인장 파단 신도	MD	12.3	9.0	10.1	9.7	14.5	10.5	11.0	13.7	19.5	9.1	5.2	8.2
	TD	10.8	13.3	10.5	7.4	9.5	11.4	9.7	15.1	16.0	5.6	6.3	7.2
	평균	11.6	11.2	10.3	8.6	12.0	11.0	10.4	14.4	17.8	7.4	5.8	7.7
신장률 계수 (CTE)	MD	43.5	45.3	44.5	43.4	34.3	38.4	35.2	48.8	38.4	38.2	16.7	19.4
	TD	44.5	46.3	45.1	44.7	34.1	42.0	36.0	48.5	39.5	39.2	17.6	15.8
	평균	44.0	45.8	44.8	44.1	34.2	40.2	35.6	48.7	39.0	38.7	17.2	17.6
두께 방향 위상차(nm)		nm	247	249	255	179	278	256	244	52	78	50	1200
총의 중합		nm	520	1530	420	670	650	590	710	—	—	630	—

II 2

색채계		시용화물리비트산											
		J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U
필름 NO.		1	3	5	1	1	3	8	9	9	8	9	10
		2	5	5	1	1	3	8	9	9	8	9	8
두께		μm											
		24.8	14.7	17.8	15.2	15.7	18.1	16.1	17.3	17.8	15.1	15.7	17.6
인장 파단 강도		MPa											
		114	168	146	144	142	142	151	175	215	195	221	156
		TD	114	165	147	143	144	141	143	176	213	151	180
		평균	114	167	147	144	143	142	152	177	214	153	220
인장 탄성률		GPa											
		3.7	3.2	3.3	4.5	4.1	3.4	4.6	6.1	5.7	4.4	6.2	4.1
		TD	2.6	3.3	3.5	4.8	4.5	3.3	4.8	6.4	6.0	4.2	6.0
		평균	3.2	3.3	3.4	4.7	4.3	3.4	4.7	6.3	5.9	4.3	4.2
인장 파단 시도		%											
		5.7	9.10	10.0	12.3	13.1	12.4	12.5	4.2	5.5	12.8	5.8	13.9
		TD	4.9	9.6	13.0	12.5	11.1	11.3	4.1	5.4	12.5	5.7	12.9
		평균	5.3	9.65	11.5	12.4	12.1	12.3	11.9	4.1	5.5	12.7	5.8
신축계수 (CTE)		ppm/K											
		37.4	57.3	52.4	38.5	38.4	43.2	37.3	28.5	30.1	28.8	39.1	37.9
		TD	38.0	58.2	52.1	38.3	38.3	44.5	35.1	27.9	29.7	37.1	28.6
		평균	37.7	57.8	52.1	38.4	38.4	43.9	36.7	28.2	29.9	37.5	28.7
두께 방향 인장치(Rth)		mm											
		125	23	488	62	59	1258	334	191	185	289	145	252
중의 혼합		mm											
		—	—	590	230	180	180	250	180	240	—	—	250

[0194]

[0195] (실시예 1)

[0196] 유리 기관에의 실란 커플링제의 도포 방법은, 도 1에 도시된 실험 장치를 이용하여 행하였다. 도 1은 유리 기관에 실란 커플링제를 도포하는 실험 장치의 모식도이다. 유리 기관 1(100 mm×100 mm 사이즈로 절단한, 두께 0.7 mm의 OA11G 유리(NEG사 제조))을 사용하였다. 또한 유리 기관 1은, 순수(純水) 세정, 건조 후에 UV/O3 조사기(LAN 테크니컬 제조 SKR1102N-03)로 1분간 조사하여 드라이 세정한 것을 이용하였다. 용량 1 L의 약액 탱크 중에 3-아미노프로필트리메톡시실란(실란 커플링제 신에츠 가가쿠 KBM903) 150 g을 넣고, 이 외측의 중탕을 43℃로 따뜻하게 하였다. 그리고 나오는 증기를 클린 드라이 에어와 함께 챔버에 보내었다. 가스 유량은 25 L/min, 기관 온도는 42℃로 하였다. 클린 드라이 에어의 온도는 23℃, 습도는 1.2% RH였다. 배기는 부압의 배기구에 접속했기 때문에, 챔버는 10 Pa 정도의 부압으로 되어 있는 것을 차압계에 의해 확인하고 있다. 얻어진 실란 커플링제층의 두께는, 표 3에 나타내는 바와 같다.

[0197] 다음으로, 상기 실란 커플링제층 상에, 폴리아미드 필름 A1(70 mm×70 mm 사이즈)을 접합시켜, 적층체를

얻었다. 이때 접합면은 폴리아미드산 용액 3으로 이루어진 폴리이미드면이다. 접합에는, MCK사 제조 라미네이터를 이용하고, 접합 조건은, 압축 공기의 압력: 0.6 MPa, 온도: 22℃, 습도: 55% RH, 라미네이트 속도: 50 mm/sec로 하였다. 이 적층체를 측정한 결과는 표 3에 나타내는 바와 같다.

- [0198] (실시예 2)
- [0199] 사용하는 투명 고내열 필름을 필름 A1로부터 필름 B로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 적층체를 얻었다. 이때 접합면은 폴리아미드산 용액 4로 이루어진 폴리이미드면이다. 이 적층체를 측정한 결과는 표 3에 나타내는 바와 같다.
- [0200] (실시예 3)
- [0201] 사용하는 투명 고내열 필름을 필름 A1로부터 필름 C로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 적층체를 얻었다. 이때 접합면은 폴리아미드산 용액 3으로 이루어진 폴리이미드면이다. 이 적층체를 측정한 결과는 표 3에 나타내는 바와 같다.
- [0202] (실시예 4)
- [0203] 사용하는 투명 고내열 필름을 필름 A1로부터 필름 D1로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 적층체를 얻었다. 이때 접합면은 폴리아미드산 용액 3으로 이루어진 폴리이미드면이다. 이 적층체를 측정한 결과는 표 3에 나타내는 바와 같다.
- [0204] (실시예 5)
- [0205] 사용하는 투명 고내열 필름을 필름 A1로부터 필름 D2로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 적층체를 얻었다. 이때 접합면은 폴리아미드산 용액 3으로 이루어진 폴리이미드면이다. 이 적층체를 측정한 결과는 표 3에 나타내는 바와 같다.
- [0206] (실시예 6)
- [0207] 실란 커플링제의 도포 방법을 이하로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 적층체를 얻었다. 이 도포 방법은, 유리 기판 1(100 mm×100 mm 사이즈로 절단한, 두께 0.7 mm의 0A11G 유리(NEG사 제조))을 스핀 코터(채판 크리에이트사 제조, MSC-500S)에 설치하였다. 상기 유리 기판 1에 이소프로필알코올(IPA)을 적하시키고 나서, 500 rpm으로 회전시켜 유리 기판 전면으로 확산시키고, 건조시킨 후, 실란 커플링제 3-아미노프로필트리메톡시실란(신에츠 가가쿠 KBM903)의 1% IPA 용액을 유리 상에 적하하며, 2000 rpm으로 회전시킴으로써, 실란 커플링제 희석액의 털기와 건조를 행하였다. 적하 후 30초 후에 회전을 정지시켰다. 이상에 의해, 유리 기판에 실란 커플링제층을 형성하였다. 이 적층체를 측정한 결과는 표 3에 나타내는 바와 같다.
- [0208] (실시예 7)
- [0209] 사용하는 투명 고내열 필름을 필름 D2로부터 필름 A1로 변경한 것 이외에는 실시예 6과 동일하게 하여 적층체를 얻었다. 이때 접합면은 폴리아미드산 용액 3으로 이루어진 폴리이미드면이다. 이 적층체를 측정한 결과는 표 4에 나타내는 바와 같다.
- [0210] (실시예 8)
- [0211] SCA 도포를 위해서, 실시예 1에서는 유리 기판 1을 도 1의 장치에 넣었으나, 유리 기판 1에 필름 A1을 테이프 고정된 것을 도 1의 장치에 넣어 필름 A1에 SCA를 도포한 후에 유리 기판 1로부터 박리하고, SCA 도포면을 이때 사용한 유리와는 다른 유리 기판 1의 유리 측에 접촉시켜, 접착을 행한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 적층체를 얻었다. 또한 유리 기판은, 순수 세정, 건조 후에 UV/03 조사기(LAN 테크니컬 제조 SKR1102N-03)로 1분간 조사하여 드라이 세정한 것을 이용하였다. 이때 접합면은 폴리아미드산 용액 3으로 이루어진 폴리이미드면이다. 이 적층체를 측정한 결과는 표 4에 나타내는 바와 같다.
- [0212] (실시예 9)
- [0213] 사용하는 투명 고내열 필름을 필름 A1로부터 필름 A3으로 변경한 것과 도 1의 장치에서의 SCA 도포 시간을 5분으로 변경한 것 이외에는 실시예 3과 동일하게 하여 적층체를 얻었다. 이때 접합면은 마지막으로 도포한 폴리아미드산 용액 3으로 이루어진 폴리이미드면이다. 이 적층체를 측정한 결과는 표 4에 나타내는 바와 같다.
- [0214] (실시예 10)

- [0215] 사용하는 투명 고내열성 필름을 필름 D2로부터 필름 A3으로 변경한 것 이외에는 실시예 5와 동일하게 하여 적층체를 얻었다. 이때 접합면은 마지막으로 도포한 폴리아미드산 용액 3으로 이루어진 폴리이미드면이다. 얻어진 적층체의 평가는, 표 4에 나타내는 바와 같다.
- [0216] (실시예 11)
- [0217] 사용하는 투명 고내열성 필름을 필름 D2로부터 필름 A2로 변경한 것 이외에는 실시예 5와 동일하게 하여 적층체를 얻었다. 얻어진 적층체의 평가는, 표 4에 나타내는 바와 같다.
- [0218] (실시예 12)
- [0219] 기관을 유리 기관 1로부터 유리 기관 2(730×920 mm)로 변경하였다. 이 때문에, 실란 커플링제의 도포, 라미네이터를 대형의 장치로 변경한 것 이외에는 실시예 5와 동일하게 하여 적층체를 얻었다. 이때 접합면은 폴리아미드산 용액 3으로 이루어진 폴리이미드면이다. 이 적층체를 측정된 결과는 표 4에 나타내는 바와 같다.
- [0220] (실시예 13)
- [0221] 기관을 유리 기관 1로부터 실리콘 웨이퍼(터미 그레이드의 8인치 웨이퍼)를 4분할한 것으로 변경한 것 이외에는 실시예 3과 동일하게 하여 적층체를 얻었다. 이 적층체를 측정된 결과는 표 4에 나타내는 바와 같다.
- [0222] (실시예 14)
- [0223] 사용하는 투명 내열성 필름을 필름 M으로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 유리 기재에 접합시키는 면은 폴리아미드 용액 6을 이용한 면으로 하였다. 이 적층체를 측정된 결과는 표 5에 나타내는 바와 같다.
- [0224] (실시예 15)
- [0225] 사용하는 투명 내열성 필름을 필름 N으로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 유리 기재에 접합시키는 면은 폴리아미드 용액 7을 이용한 면으로 하였다. 이 적층체를 측정된 결과는 표 5에 나타내는 바와 같다.
- [0226] (실시예 16)
- [0227] 사용하는 투명 내열성 필름을 필름 O로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 유리 기재에 접합시키는 면은 폴리아미드 용액 3을 이용한 면으로 하였다. 이 적층체를 측정된 결과는 표 5에 나타내는 바와 같다.
- [0228] (실시예 17)
- [0229] 사용하는 투명 내열성 필름을 필름 P로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 유리 기재에 접합시키는 면은 폴리아미드 용액 3을 이용한 면으로 하였다. 이 적층체를 측정된 결과는 표 5에 나타내는 바와 같다.
- [0230] (실시예 18)
- [0231] 사용하는 투명 내열성 필름을 필름 Q로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 유리 기재에 접합시키는 면은 폴리아미드 용액 3을 이용한 면으로 하였다. 이 적층체를 측정된 결과는 표 5에 나타내는 바와 같다.
- [0232] (실시예 19)
- [0233] 사용하는 투명 내열성 필름을 필름 R로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 유리 기재에 접합시키는 면은 폴리아미드 용액 6을 이용한 면으로 하였다. 이 적층체를 측정된 결과는 표 5에 나타내는 바와 같다.
- [0234] (실시예 20)
- [0235] 사용하는 투명 내열성 필름을 필름 U로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 유리 기재에 접합시키는 면은 폴리아미드 용액 10을 이용한 면으로 하였다. 이 적층체를 측정된 결과는 표 5에 나타내는 바와 같다.
- [0236] (회로 제작예 1)

- [0237] 상기에서 얻어진 각 필름을 50 cm 폭의 롤 사이즈로 슬릿하고, 롤로부터의 권출/권취부를 갖는 연속식의 진공 장치로 이하의 조건으로 플라즈마 처리하였다.
- [0238] 플라즈마 처리 조건은 산소 가스 중에서, 주파수 13.56 MHz, 출력 150 W, 가스압 0.7 Pa의 조건이며, 처리 시의 온도는 25℃, 처리 시간은 5분간이었다. 계속해서, 주파수 13.56 MHz, 출력 500 W, 가스압 0.7 Pa의 조건, 니켈-크롬(15 질량%) 합금의 타겟을 이용하여, 아르곤 분위기하에서 RF 스퍼터법에 의해, 10 Å/초의 레이트로 두께 120 Å의 니켈-크롬 합금 피막(하지층(下地層))을 형성하고, 계속해서, 150 Å/초의 레이트로 구리를 증착하여, 두께 0.25 μm의 구리 박막을 형성시켜 진공 중에서 권취하였다. 이렇게 해서 편면 금속화 필름으로 하였다. 이 필름의 금속층 측에 파장 355 nm의 나노레이저에 의해 시간을 조절하여, 관통하지 않는 구멍을 뚫었다.
- [0239] 얻어진 편면 금속 박막 부착 비관통 구멍을 포함한 필름을 롤 투 롤 방식의 세로형의 연속식 전기 도금 장치를 이용하여, 황산구리 도금욕을 이용하여, 두께 3 μm의 두께 부여 구리 도금층(두께 부여층)을 형성하여, 목적으로 하는 금속화 폴리이미드 필름을 얻었다. 얻어진 금속화 폴리이미드 필름을, 폭 48 mm로 슬릿하여, 스프로킷 구멍을 형성한 후, 무전해 도금 후에 최대 두께 6 μm가 되도록 양면 스트루홀 도금을 행하였다. 그 후, 포토레지스트: FR-200, 쉬플리사 제조를 도포·건조 후에 유리 포토마스크로 밀착 노광하고, 또한 1.2 질량% KOH 수용액으로 현상하였다. 다음으로, HCl과 과산화수소를 포함하는 염화제2구리의 에칭 라인으로, 40℃, 2 kgf/cm²의 스프레이압으로 에칭하여, 필름간 접속용 전극 부착 투명 내열성 필름을 제작하였다. 이후에, 실시예와 동일하게 하여, 무기 기판과의 적층체를 제작하였다.
- [0240] (비교예 1)
- [0241] 사용하는 투명 고내열성 필름을 필름 A1로부터 필름 E로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 적층체를 얻었다. 이때 접합면은 폴리아미드산 용액을 도포했을 때에 지지체와 접하고 있던 폴리이미드면이다. 얻어진 적층체의 평가는, 표 6에 나타내는 바와 같다.
- [0242] (비교예 2)
- [0243] 사용하는 투명 고내열성 필름을 필름 A1로부터 필름 E로 변경한 것 이외에는 실시예 7과 동일하게 하여 적층체를 얻었다. 이때 접합면은 폴리아미드산 용액을 도포했을 때에 지지체와 접하고 있던 폴리이미드면이다. 얻어진 적층체의 평가는, 표 6에 나타내는 바와 같다.
- [0244] (비교예 3)
- [0245] 사용하는 투명 고내열성 필름을 필름 A1로부터 필름 F로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 적층체를 얻었다. 이때 접합면은 폴리아미드산 용액을 도포했을 때에 지지체와 접하고 있던 폴리이미드면이다. 얻어진 적층체의 평가는, 표 6에 나타내는 바와 같다.
- [0246] (비교예 4)
- [0247] 사용하는 투명 고내열성 필름을 필름 A1로부터 필름 G로 변경한 것 이외에는 실시예 5와 동일하게 하여 적층체를 얻었다. 이때 접합면은 폴리아미드산 용액 2로 이루어진 폴리이미드면이다. 얻어진 적층체의 평가는, 표 6에 나타내는 바와 같다.
- [0248] (비교예 5)
- [0249] 사용하는 투명 고내열성 필름을 필름 A1로부터 필름 K로 변경한 것 이외에는 실시예 5와 동일하게 하여 적층체를 얻었다. 이때 접합면은 폴리아미드산 용액을 도포했을 때에 지지체와 접하고 있던 폴리이미드면이다. 얻어진 적층체의 평가는, 표 6에 나타내는 바와 같다.
- [0250] (비교예 6)
- [0251] 사용하는 투명 고내열성 필름을 필름 A1로부터 필름 L로 변경한 것 이외에는 실시예 5와 동일하게 하여 적층체를 얻었다. 이때 접합면은 폴리아미드산 용액 3으로 이루어진 폴리이미드면이다. 얻어진 적층체의 평가는, 표 6에 나타내는 바와 같다.
- [0252] <90° 초기 박리 강도의 측정>
- [0253] 상기 적층체의 제작에서 얻어진 적층체를, 대기 분위기하, 100℃ 10분간 열처리하였다. 그 후, 무기 기판(유리 기판, 또는, 실리콘 웨이퍼)과 폴리이미드 필름 사이의 90° 초기 박리 강도를 측정하였다. 결과를 표 2~표 6에 나타낸다.

- [0254] 90° 초기 박리 강도의 측정 조건은, 하기와 같다.
- [0255] 무기 기판에 대해 필름을 90° 의 각도로 박리한다.
- [0256] 5회 측정을 행하고, 평균값을 측정값으로 한다.
- [0257] 측정 장치 ; 시마즈 세이사쿠쇼사 제조 오토그래프 AG-IS
- [0258] 측정 온도 ; 실온(25℃)
- [0259] 박리 속도 ; 100 mm/min
- [0260] 분위기 ; 대기
- [0261] 측정 샘플 폭; 2.5 cm
- [0262] <300℃ 1시간 가열한 후의 90° 박리 강도의 측정>
- [0263] 상기 적층체의 제작에서 얻어진 적층체를, 대기 분위기하, 100℃ 10분 열처리하였다. 또한, 질소 분위기하에서 300℃ 1시간 가열하였다. 그 후, 무기 기판과 폴리이미드 필름 사이의 90° 박리 강도를 측정하였다. 결과를 표 2~표 6에 나타낸다. 300℃ 1시간 가열한 후의 90° 박리 강도의 측정 조건은, 90° 초기 박리 강도와 동일하게 하였다.
- [0264] <폴리이미드 필름의 헤이즈>
- [0265] HAZEMETER(NDH5000, 닛폰 덴쇼쿠사 제조)를 이용하여 폴리이미드 필름의 헤이즈를 측정하였다. 광원으로서 D65 램프를 사용하였다. 또한, 동일한 측정을 3회 행하고, 그 산술 평균값을 채용하였다.
- [0266] 결과를 표 2~6에 나타낸다.
- [0267] <폴리이미드 필름의 전체 광선 투과율>
- [0268] HAZEMETER(NDH5000, 닛폰 덴쇼쿠사 제조)를 이용하여 폴리이미드 필름의 전체 광선 투과율(TT)을 측정하였다. 광원으로서 D65 램프를 사용하였다. 또한, 동일한 측정을 3회 행하고, 그 산술 평균값을 채용하였다.
- [0269] 결과를 표 2~6에 나타낸다.
- [0270] <폴리이미드 필름의 색>
- [0271] 옐로우 인덱스를 측정하였다. 컬러미터(ZE6000, 닛폰 덴쇼쿠사 제조) 및 C2 광원을 사용하여, ASTM D1925에 준하여 폴리이미드 필름의 삼자극값 XYZ값을 측정하고, 하기 식에 의해 황색도 지수(YI)를 산출하였다. 또한, 동일한 측정을 3회 행하고, 그 산술 평균값을 채용하였다.
- [0272] $YI=100 \times (1.28X-1.06Z)/Y$
- [0273] 결과를 표 2~6에 나타낸다.
- [0274] <투명 고내열 필름과 무기 기판의 적층체의 휨>
- [0275] 투명 고내열 필름과 무기 기판의 적층체의 휨(μm)이란, 하기의 소정의 열처리를 행한 전후의 적층체의 면 방향에 대한 두께 방향으로의 변형 정도를 의미하며, 구체적으로는, 도 4에 도시된 바와 같이, 100 mm×100 mm의 시험편을, 실온에서 정반 상에 시험편을 오목 형상이 되도록 정치(靜置)하고, 네 모퉁이의 평면으로부터의 거리(h1rt, h2rt, h3rt, h4rt: 단위 mm)의 평균값을 원래의 휨량(mm)으로 하며, 300℃에서 1시간 가열 처리한 후에, 평면 상에 시험편을 오목 형상이 되도록 정치하고, 네 모퉁이의 평면으로부터의 거리(h1, h2, h3, h4: 단위 mm)의 평균값을 휨량(mm)으로 하며, 이것의 원래의 휨량으로부터의 차를 300℃에서의 휨량으로 하였다. 측정값은 10점의 평균값으로 한다.
- [0276] 단, 10점의 샘플링을 하기에 충분한 적층체가 없는 경우에도, 3장 이상에서 측정한다. 구체적으로는, 다음 식에 의해 산출된다.
- [0277] 원래의 휨량(μm)=(h1rt+h2rt+h3rt+h4rt)/4
- [0278] 휨량(μm)=(h1+h2+h3+h4)/4
- [0279] 300℃의 휨량(μm)=휨량-원래의 휨량

[0280] 결과를 표 2~6에 나타낸다.

표 3

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
필름	필름 A1	필름 B	필름 C	필름 D1	필름 D2	필름 D2
무기 기판 종류	유리 1	유리 1	유리 1	유리 1	유리 1	유리 1
SCA 도포법	기상법	기상법	기상법	기상법	기상법	스핀 코트
SCA 도포 기재	유리 1	유리 1	유리 1	유리 1	유리 1	유리 1
SCA 도포 시간	5	7	5	5	10	0.5
초기 박리 강도 (N/cm)	0.09	0.08	0.15	0.09	0.19	0.08
300℃ 가열 후 박리 강도 (N/cm)	0.12	0.18	0.12	0.09	0.13	0.12
헤이즈(초기)	0.3	0.5	0.9	0.3	0.7	0.5
헤이즈 (300℃ 가열 후)	0.5	0.6	0.8	0.8	0.9	0.9
전체 광선 투과율 (초기)	87.6	87.6	87.3	85.0	86.6	85.9
전체 광선 투과율 (300℃ 가열 후)	86.9	85.0	85.3	84.1	85.7	85.7
색(초기)	4.7	3.2	3.5	6.5	6.3	5.9
색 (300℃ 가열 후)	5.6	5.9	6.7	7.5	7.2	6.7
황(300℃ 가열 후) (%)	2.7	3.6	2.8	3	4.6	2.5

[0281]

표 4

	실시에 7	실시에 8	실시에 9	실시에 10	실시에 11	실시에 12	실시에 13
필름	필름 A1	필름 A1	필름 A3	필름 A3	필름 A2	필름 D2	필름 D2
무기기판 종류	유리 1	유리 1	유리 1	유리 1	유리 1	유리 2	Si웨이퍼
SCA 도포법	스핀 코트	기상법	기상법	기상법	기상법	기상법	기상법
SCA 도포 기재	유리 1	필름 A	필름 A3	유리 1	유리 1	유리 2	Si
SCA 도포 시간	0.5	10	5	10	10	5	10
초기 박리 강도 (N/cm)	0.10	0.10	0.09	0.1	0.09	0.14	0.16
300℃ 가열 후 박리 강도 (N/cm)	0.14	0.12	0.1	0.14	0.27	0.15	0.08
헤이즈(초기)	0.6	0.7	0.5	1.0	0.7	0.8	0.5
헤이즈 (300℃ 가열 후)	0.5	0.8	1.2	0.9	0.9	0.7	0.6
전체 광선 투과율 (초기)	87.1	87.5	87.5	86.3	87.4	86.4	86.5
전체 광선 투과율 (300℃ 가열 후)	84.8	85.9	86.4	84.2	87.3	86.3	85.9
색(초기)	3.5	3.6	3.5	7.1	5.5	5.2	6.0
색 (300℃ 가열 후)	5.0	5.1	4.2	7.5	8.4	7.4	7.6
컬 (300℃ 가열 후)	0.5	2.3	1.5	2.8	7.2	3.4	3.4

표 5

	실시에 14	실시에 15	실시에 16	실시에 17	실시에 18	실시에 19	실시에 20
필름	필름 M	필름 N	필름 O	필름 P	필름 Q	필름 R	필름 U
무기기판 종류	유리 1	유리 1	유리 1	유리 1	유리 1	유리 1	유리 1
SCA 도포법	기상법	기상법	기상법	기상법	기상법	기상법	기상법
SCA 도포 기재	유리 1	유리 1	유리 1	유리 1	유리 1	유리 1	유리 1
SCA 도포 시간	5	5	5	5	5	5	5
초기 박리 강도 (N/cm)	0.09	0.07	0.1	0.09	0.09	0.09	0.1
300℃ 가열 후 박리 강도 (N/cm)	0.11	0.15	0.17	0.12	0.12	0.11	0.21
헤이즈(초기)	0.4	0.5	0.6	0.6	0.6	0.7	0.4
헤이즈 (300℃ 가열 후)	0.5	0.5	0.5	0.7	0.7	0.8	0.5
전체 광선 투과율 (초기)	86.2	87.1	88.1	88.1	87.2	86.1	89.1
전체 광선 투과율 (300℃ 가열 후)	84.5	84.3	84.4	86.9	85.1	84.4	86.9
색(초기)	3.3	3.7	3.4	3.9	4.1	3.5	3.3
색 (300℃ 가열 후)	4.9	5.2	5.1	4.9	5.3	5.1	4.9
황 (300℃ 가열 후)	2.7	2.9	0.7	0.5	0.4	0.4	2.1

표 6

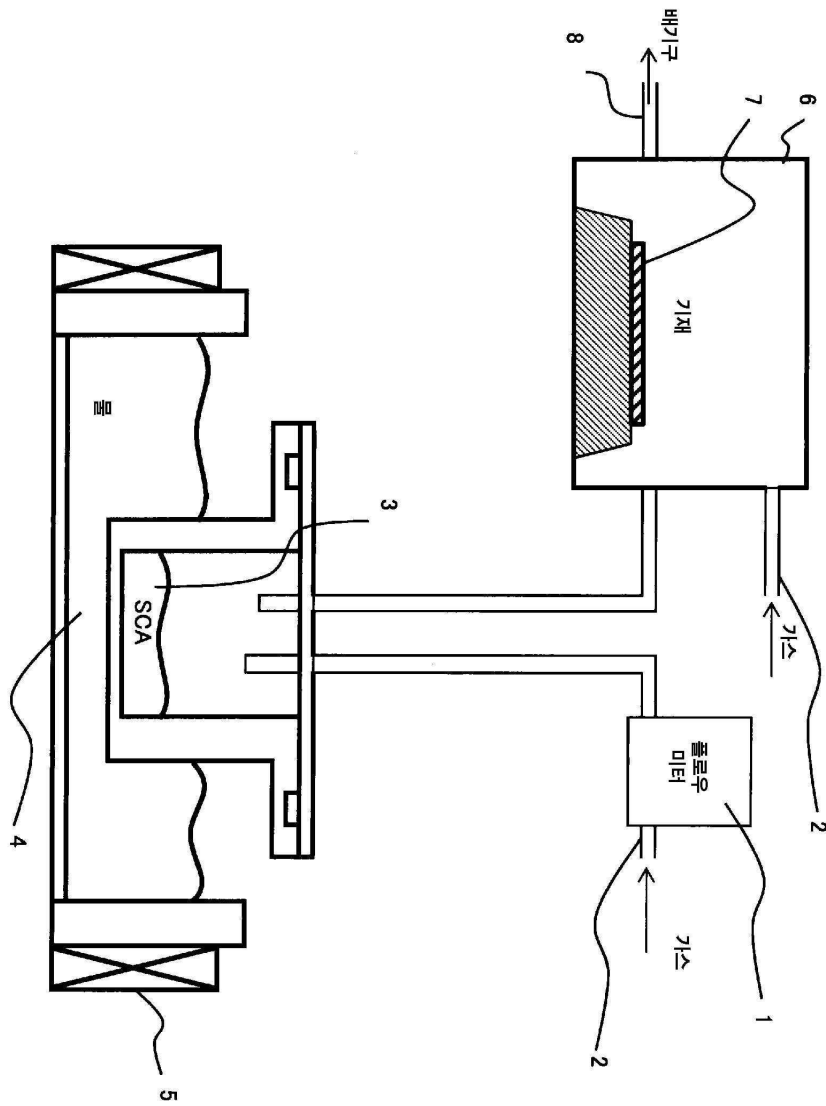
	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6
필름	필름 E	필름 E	필름 F	필름 G	필름 K	필름 L
무기 기관 종류	유리1	유리1	유리1	유리1	유리1	유리1
필름 처리법	기상법	스핀 코트	기상법	기상법	기상법	기상법
SCA 도포 기재	유리1	유리1	유리1	유리1	유리1	유리1
SCA 도포 시간	5	0.5	5	10	10	10
초기 박리 강도 (N/cm)	0.82	0.90	1.60	0.77	1.9	1.2
300°C 가열 후 박리 강도 (N/cm)	2.9	2.5	4.7	3.4	4.1	6.1
헤이즈(초기)	0.3	0.3	0.2	0.6	0.4	0.6
헤이즈 (300°C 가열 후)	0.4	0.4	0.4	0.6	0.5	0.6
전체 광선 투과율 (초기)	87	87	87	88	86	88
전체 광선 투과율 (300°C 가열 후)	86	85	84	86	85	86
색(초기)	2.0	2.0	3.6	2.9	3.3	4.2
색 (300°C 가열 후)	6.3	5.8	5.4	6.2	5.5	5.0
윌 (300°C 가열 후)	6.7	9.6	9.3	10.4	11.4	10.1

부호의 설명

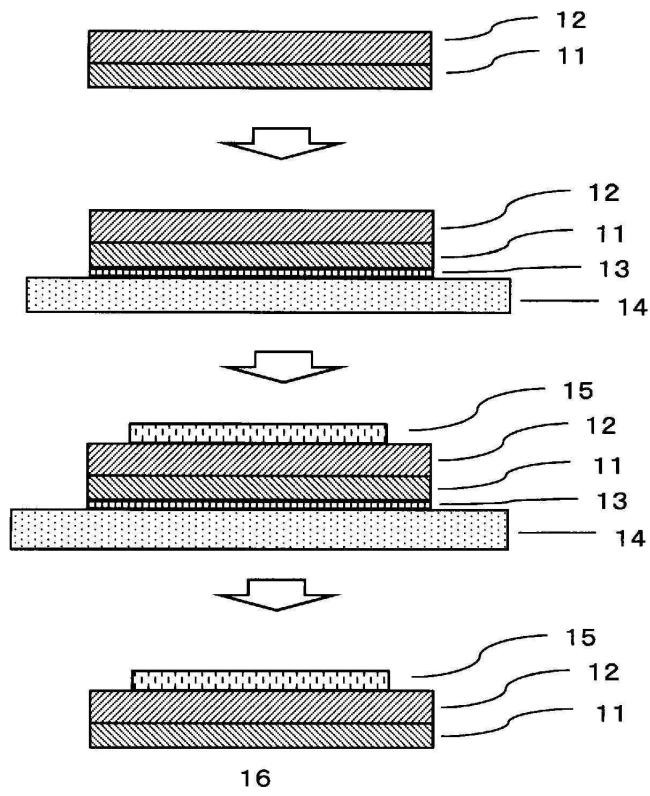
- 1: 플로우미터 2: 가스 도입구
- 3: 약액 탱크(실란 커플링제조) 4: 온수조(중탕)
- 5: 히터 6: 처리실(챔버)
- 7: 기재 8: 배기구
- 11: 제1 투명 고내열 필름층 12: 제2 투명 고내열 필름층
- 13: 실란 커플링제층 14: 무기 기관
- 15: 전자 디바이스 16: 전자 디바이스 부착 필름
- 17: 적층체 18: 정판

도면

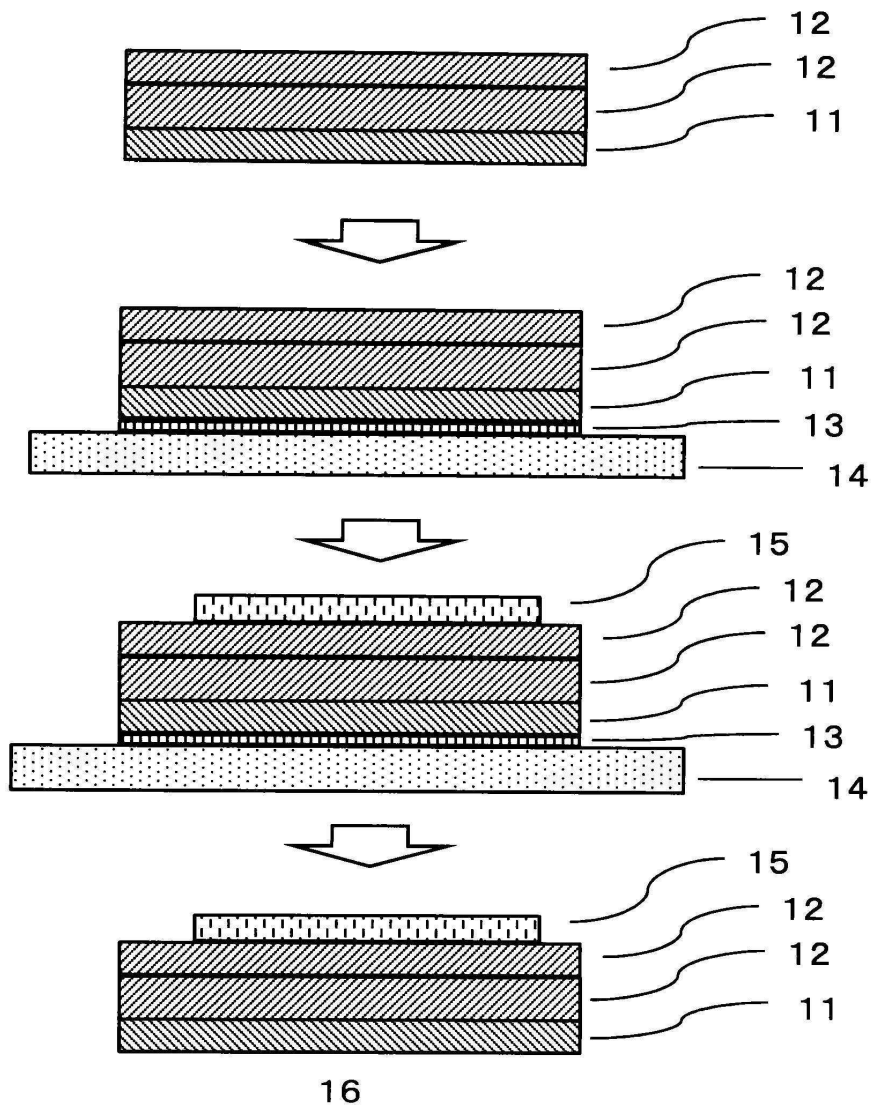
도면1



도면2



도면3



도면4

