(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0089738
(43) 공개일자 2024년06월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 73/10 (2006.01) *B32B 27/34* (2006.01)
G09F 9/30 (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 73/1042 (2013.01)
B32B 27/34 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7015967
(22) 출원일자(국제) 2022년10월11일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년05월14일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/037866
(87) 국제공개번호 WO 2023/074350
국제공개일자 2023년05월04일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-173740 2021년10월25일 일본(JP)

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

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **폴리아미드산, 폴리아미드산 조성물, 폴리이미드, 폴리이미드막, 적층체, 적층체의 제조 방법 및 전자 디바이스**

(57) 요 약

폴리아미드산은, 테트라카르복실산 이무수물 잔기 및 디아민 잔기를 갖는다. 테트라카르복실산 이무수물 잔기는, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물 잔기, 9,9-비스(3,4-디카르복시페닐)플루오렌 이무수물 잔기, 4,4'-옥시디프탈산 무수물 잔기 및 스피로[11H-디프로[3,4-b:3',4'-i]크산텐-11,9'-[9H]플루오렌]-1,3,7,9-테트론 잔기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 잔기와, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물 잔기를 포함한다. 디아민 잔기는, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘 잔기를 포함한다. 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물 잔기의 함유율이 5몰% 이상 90몰% 이하이다. 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘 잔기의 함유율이 50몰% 이상이다.

(52) CPC특허분류
C08G 73/1039 (2013.01)
C08G 73/1067 (2013.01)
C08L 79/08 (2013.01)
G09F 9/301 (2013.01)
H05K 1/03 (2019.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

테트라카르복실산 이무수물 잔기 및 디아민 잔기를 갖는 폴리아미드산이며,

상기 테트라카르복실산 이무수물 잔기는, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물 잔기, 9,9-비스(3,4-디카르복시페닐)플루오렌 이무수물 잔기, 4,4'-옥시디프탈산 무수물 잔기 및 스피로[11H-디프로[3,4-b:3',4'-i]크산텐-11,9'-[9H]플루오렌]-1,3,7,9-테트론 잔기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 잔기와, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물 잔기를 포함하고,

상기 디아민 잔기는, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘 잔기를 포함하고,

상기 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물 잔기의 함유율이, 상기 테트라카르복실산 이무수물 잔기의 전량에 대하여 5몰% 이상 90몰% 이하이고,

상기 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘 잔기의 함유율이, 상기 디아민 잔기의 전량에 대하여 50몰% 이상인, 폴리아미드산.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 디아민 잔기가 상기 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘 잔기와는 다른 디아민 잔기를 포함하는 경우, 상기 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘 잔기와는 다른 디아민 잔기는, 최고 피점 궤도 준위가 -5.20eV 이하인 디아민 유래의 잔기인, 폴리아미드산.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘 잔기와는 다른 디아민 잔기는, 4-아미노페닐-4-아미노벤조에이트 잔기, 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌 잔기 및 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노디페닐에테르 잔기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 잔기인, 폴리아미드산.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘 잔기와는 다른 디아민 잔기의 함유율이, 상기 디아민 잔기의 전량에 대하여 1몰% 이상 50몰% 이하인, 폴리아미드산.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물 잔기의 함유율이, 상기 테트라카르복실산 이무수물 잔기의 전량에 대하여 30몰% 이상 50몰% 이하인, 폴리아미드산.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 테트라카르복실산 이무수물 잔기를 형성하는 테트라카르복실산 이무수물의 최저 공궤도 준위의 평균값과, 상기 디아민 잔기를 형성하는 디아민의 최고 피점 궤도 준위의 평균값의 차가 2.25eV 이상인, 폴리아미드산.

청구항 7

제1항에 기재된 폴리아미드산과, 유기 용매를 함유하는, 폴리아미드산 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 가소제를 더 함유하는, 폴리아미드산 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 가소제의 양이, 상기 폴리아미드산 100중량부에 대하여 0.001중량부 이상 10중량부 이하

인, 폴리아미드산 조성물.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 가소제가 인을 포함하는, 폴리아미드산 조성물.

청구항 11

제1항에 기재된 폴리아미드산의 이미드화물인, 폴리이미드.

청구항 12

제11항에 있어서, 1% 중량 감소 온도가 500℃ 이상인, 폴리이미드.

청구항 13

제11항에 기재된 폴리이미드를 포함하는, 폴리이미드막.

청구항 14

제13항에 있어서, 파장 400㎚의 광의 투과율이 40% 이상인, 폴리이미드막.

청구항 15

제13항에 있어서, 헤이즈가 1.0% 이하인, 폴리이미드막.

청구항 16

지지체와, 제13항에 기재된 폴리이미드막을 갖는, 적층체.

청구항 17

지지체와 폴리이미드막을 갖는 적층체의 제조 방법이며,

제7항에 기재된 폴리아미드산 조성물을 지지체 상에 도포함으로써, 상기 폴리아미드산을 포함하는 도포막을 형성하고, 상기 도포막을 가열하여 상기 폴리아미드산을 이미드화하는, 적층체의 제조 방법.

청구항 18

제13항에 기재된 폴리이미드막과, 상기 폴리이미드막 상에 배치된 전자 소자를 갖는, 전자 디바이스.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 폴리아미드산, 폴리아미드산 조성물, 폴리이미드, 폴리이미드막, 적층체, 적층체의 제조 방법 및 전자 디바이스에 관한 것이다. 본 발명은, 또한 폴리이미드를 사용한 전자 디바이스 재료, 박막 트랜지스터(TFT) 기판, 플렉시블 디스플레이 기판, 컬러 필터, 인쇄물, 광학 재료, 화상 표시 장치(더 구체적으로는, 액정 표시 장치, 유기 EL, 전자 페이퍼 등), 3D 디스플레이, 태양 전지, 터치 패널, 투명 도전막 기판 및 현재 유리가 사용되고 있는 부재의 대체 재료에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 액정 디스플레이, 유기 EL, 전자 페이퍼 등의 디스플레이나, 태양 전지, 터치 패널 등의 일렉트로닉스 디바이스의 급속적인 진보에 수반하여, 디바이스의 박형화나 경량화, 플렉시블화가 진행되고 있다. 이들 디바이스에서는 유리 기판 대신에 폴리이미드가 기판 재료로서 사용되고 있다.

[0003] 이들 디바이스에서는, 기판 상에 다양한 전자 소자, 예를 들어 박막 트랜지스터나 투명 전극 등이 형성되어 있고, 이들 전자 소자의 형성에는 고온 프로세스가 필요하다. 폴리이미드는, 고온 프로세스에 적응할 수 있는 만큼의 충분한 내열성을 갖고 있고, 열팽창 계수(CTE)도 유리 기판이나 전자 소자와 가깝기 때문에, 내부 응력이 발생하기 어려워, 플렉시블 디스플레이 등의 기판 재료에 적합하다.

[0004] 일반적으로 방향족 폴리이미드는 분자 내 공액이나 전하 이동(CT) 착체의 형성에 의해 황갈색으로 착색되어 있지만, 톱 에미션형의 유기 EL 등에서는, 기판의 반대측으로부터 광을 취출하기 때문에, 기판에 투명성은 요구되지 않고, 종전의 방향족 폴리이미드가 사용되어 왔다. 그러나, 투명 디스플레이나 보텀 에미션형의 유기 EL, 액정 디스플레이와 같이 표시 소자로부터 발해지는 광이 기판을 통해 출사되는 경우나, 스마트폰 등을 전체면 디스플레이(노치리스)로 하기 위해 센서나 카메라 모듈을 기판의 배면에 배치하는 경우에는, 기판에도 높은 광학 특성(더 구체적으로는, 투명성 등)이 요구되어 왔다.

[0005] 이러한 배경으로부터, 기존의 방향족 폴리이미드와 동등한 내열성을 가지면서, 착색이 저감되어, 투명성이 우수한 재료가 요구되고 있다.

[0006] 폴리이미드의 착색을 저감시키기 위해, 지방족계 모노머를 사용하여 CT 착체의 형성을 억제하는 기술(특허문헌 1 및 2) 및 불소 원자를 갖는 모노머를 사용함으로써 투명성을 높이는 기술(특허문헌 3)이 알려져 있다. 또한, 저CTE의 폴리이미드를 얻기 위해, 평면성이 높은 나프탈렌 골격을 갖는 폴리이미드가 검토되고 있다(특허문헌 4).

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2016-29177호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2012-41530호 공보

(특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2014-70139호 공보

(특허문헌 0004) 국제 공개 제2016/166961호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 특허문헌 1 및 2에 기재된 폴리이미드는, 투명성이 높고, CTE도 낮지만, 지방족 구조를 갖기 때문에 열분해 온도가 낮아, 전자 소자를 형성할 때의 고온 프로세스에 적용하는 것은 어렵다.

[0009] 또한, 투명성이 요구되는 용도에 있어서는, 색 재현성 등의 관점에서, 특히 청색광(파장 470㎚ 부근의 광)의 투과율이 높은 것이 요구되고, 실용적으로는 파장 400㎚의 광의 투과율이 높은 것이 요구된다. 본 발명자의 검토에 의해, 특허문헌 3 및 4에 기재된 폴리이미드는, 파장 400㎚의 광의 투과율이 비교적 낮은 것이 판명되었다.

[0010] 특허문헌 1 내지 4에 기재된 기술에서는, 내열성이 우수하면서, 파장 400㎚의 광의 투과율이 높은 폴리이미드를 얻는 것은 어렵다.

[0011] 본 발명은 상기 실정을 감안하여 이룩된 것이고, 내열성이 우수하면서, 파장 400㎚의 광의 투과율이 높은 폴리이미드 및 그 전구체로서의 폴리아미드산을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 당해 폴리이미드 및 폴리아미드산을 사용하여 제조된, 내열성 및 투명성이 요구되는 제품 또는 부재를 제공하는 것도 목적으로 한다. 특히, 본 발명의 폴리이미드막이, 유리, 금속, 금속 산화물, 단결정 실리콘 등의 무기물 표면에 형성된 제품 또는 부재를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] <본 발명의 양태>

[0013] 본 발명에는, 이하의 양태가 포함된다.

[0014] [1] 테트라카르복실산 이무수물 잔기 및 디아민 잔기를 갖는 폴리아미드산이며,

[0015] 상기 테트라카르복실산 이무수물 잔기는, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물 잔기, 9,9-비스(3,4-디카르복시페닐)플루오렌 이무수물 잔기, 4,4'-옥시디프탈산 무수물 잔기 및 스피로[11H-디프로[3,4-b:3',4'-i]크산텐-11,9'-[9H]플루오렌]-1,3,7,9-테트론 잔기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 잔기와, 2,3,6,7-나프

탈렌테트라카르복실산 이무수물 잔기를 포함하고,

[0016] 상기 디아민 잔기는, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘 잔기를 포함하고,

[0017] 상기 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물 잔기의 함유율이, 상기 테트라카르복실산 이무수물 잔기의 전량에 대하여 5몰% 이상 90몰% 이하이고,

[0018] 상기 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘 잔기의 함유율이, 상기 디아민 잔기의 전량에 대하여 50몰% 이상인, 폴리아미드산.

[0019] [2] 상기 디아민 잔기가 상기 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘 잔기와는 다른 디아민 잔기를 포함하는 경우, 상기 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘 잔기와는 다른 디아민 잔기는, 최고 피점 궤도 준위가 -5.20eV 이하인 디아민 유래의 잔기인, 상기 [1]에 기재된 폴리아미드산.

[0020] [3] 상기 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘 잔기와는 다른 디아민 잔기는, 4-아미노페닐-4-아미노벤조에이트 잔기, 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌 잔기 및 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노디페닐에테르 잔기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 잔기인, 상기 [2]에 기재된 폴리아미드산.

[0021] [4] 상기 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘 잔기와는 다른 디아민 잔기의 함유율이, 상기 디아민 잔기의 전량에 대하여 1몰% 이상 50몰% 이하인, 상기 [2] 또는 [3]에 기재된 폴리아미드산.

[0022] [5] 상기 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물 잔기의 함유율이, 상기 테트라카르복실산 이무수물 잔기의 전량에 대하여 30몰% 이상 50몰% 이하인, 상기 [4]에 기재된 폴리아미드산.

[0023] [6] 상기 테트라카르복실산 이무수물 잔기를 형성하는 테트라카르복실산 이무수물의 최저 공궤도 준위의 평균값과, 상기 디아민 잔기를 형성하는 디아민의 최고 피점 궤도 준위의 평균값의 차가 2.25eV 이상인, 상기 [1] 내지 [5]의 어느 하나에 기재된 폴리아미드산.

[0024] [7] 상기 [1] 내지 [6]의 어느 하나에 기재된 폴리아미드산과, 유기 용매를 함유하는, 폴리아미드산 조성물.

[0025] [8] 가소제를 더 함유하는, 상기 [7]에 기재된 폴리아미드산 조성물.

[0026] [9] 상기 가소제의 양이, 상기 폴리아미드산 100중량부에 대하여 0.001중량부 이상 10중량부 이하인, 상기 [8]에 기재된 폴리아미드산 조성물.

[0027] [10] 상기 가소제가 인을 포함하는, 상기 [8] 또는 [9]에 기재된 폴리아미드산 조성물.

[0028] [11] 상기 [1] 내지 [6]의 어느 하나에 기재된 폴리아미드산의 이미드화물인 폴리이미드.

[0029] [12] 1% 중량 감소 온도가 500℃ 이상인, 상기 [11]에 기재된 폴리이미드.

[0030] [13] 상기 [11] 또는 [12]에 기재된 폴리이미드를 포함하는 폴리이미드막.

[0031] [14] 파장 400㎚의 광의 투과율이 40% 이상인, 상기 [13]에 기재된 폴리이미드막.

[0032] [15] 헤이즈가 1.0% 이하인, 상기 [13] 또는 [14]에 기재된 폴리이미드막.

[0033] [16] 지지체와, 상기 [13] 내지 [15]의 어느 하나에 기재된 폴리이미드막을 갖는 적층체.

[0034] [17] 지지체와 폴리이미드막을 갖는 적층체의 제조 방법이며,

[0035] 상기 [7] 내지 [10]의 어느 하나에 기재된 폴리아미드산 조성물을 지지체 상에 도포함으로써, 상기 폴리아미드산을 포함하는 도포막을 형성하고, 상기 도포막을 가열하여 상기 폴리아미드산을 이미드화하는, 적층체의 제조 방법.

[0036] [18] 상기 [13] 내지 [15]의 어느 하나에 기재된 폴리이미드막과, 상기 폴리이미드막 상에 배치된 전자 소자를 갖는 전자 디바이스.

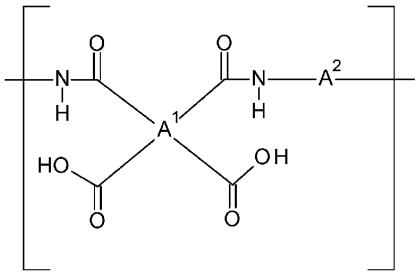
발명의 효과

[0037] 본 발명에 관한 폴리아미드산을 사용하여 제조되는 폴리이미드는, 내열성이 우수하면서, 파장 400㎚의 광의 투과율이 높다. 그 때문에, 본 발명에 관한 폴리아미드산을 사용하여 제조되는 폴리이미드는, 내열성 및 투명성이 요구되는 전자 디바이스의 재료로서 적합하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 이하, 본 발명의 적합한 실시 형태에 대하여 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이것들에 한정되는 것은 아니다.

[0039] 먼저, 본 명세서 중에서 사용되는 용어에 대하여 설명한다. 「구조 단위」란, 중합체를 구성하는 반복 단위를 말한다. 「폴리아미드산」은, 하기 일반식 (1)로 표시되는 구조 단위(이하, 「구조 단위 (1)」이라고 기재하는 경우가 있음)를 포함하는 중합체이다.



(1)

[0040]

[0041] 일반식 (1) 중, A^1은, 테트라카르복실산 이무수물 잔기(테트라카르복실산 이무수물 유래의 4가의 유기기)를 나타내고, A^2는, 디아민 잔기(디아민 유래의 2가의 유기기)를 나타낸다.

[0042] 폴리아미드산을 구성하는 전체 구조 단위에 대한 구조 단위 (1)의 함유율은, 예를 들어 50몰% 이상 100몰% 이하이고, 바람직하게는 60몰% 이상 100몰% 이하이고, 보다 바람직하게는 70몰% 이상 100몰% 이하이고, 더욱 바람직하게는 80몰% 이상 100몰% 이하이고, 보다 더욱 바람직하게는 90몰% 이상 100몰% 이하이고, 100몰%여도 된다.

[0043] 「1% 중량 감소 온도」는, 측정 온도 150℃에 있어서의 폴리이미드의 중량을 기준(100중량%)으로 하여, 상기 기준의 중량에 대하여 1중량% 감소했을 때의 측정 온도이다. 1% 중량 감소 온도의 측정 방법은, 후술하는 실시예와 동일한 방법 또는 그것에 준하는 방법이다.

[0044] 「가소제」란, 폴리아미드산의 적어도 일부의 이미드화 시에 액체로 존재하는 재료를 가리킨다.

[0045] 이하, 화합물명의 뒤에 「계」를 붙이고, 화합물 및 그의 유도체를 포괄적으로 총칭하는 경우가 있다. 화합물명의 뒤에 「계」를 붙여 중합체명을 나타내는 경우에는, 중합체의 반복 단위가 화합물 또는 그의 유도체에서 유래되는 것을 의미한다. 또한, 테트라카르복실산 이무수물을 「산 이무수물」이라고 기재하는 경우가 있다. 또한, 본 명세서에 예시된 성분이나 관능기 등은, 특기하지 않는 한, 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0046] <본 발명의 적합한 실시 형태>

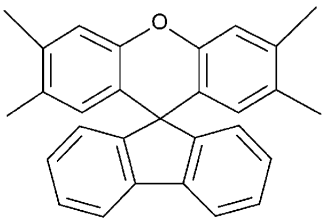
[0047] 본 실시 형태에 관한 폴리아미드산(이하, 「폴리아미드산 (1)」이라고 기재하는 경우가 있음)은 테트라카르복실산 이무수물 잔기 및 디아민 잔기를 갖는다.

[0048] 폴리아미드산 (1)에 있어서, 테트라카르복실산 이무수물 잔기는, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물 잔기, 9,9-비스(3,4-디카르복시페닐)플루오렌 이무수물 잔기, 4,4'-옥시디프탈산 무수물 잔기 및 스피로[11H-디프로[3,4-b:3',4'-i]크산텐-11,9'-[9H]플루오렌]-1,3,7,9-테트론 잔기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 잔기와, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물 잔기를 포함한다. 즉, 폴리아미드산 (1)은, 테트라카르복실산 이무수물 잔기로서, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물 잔기, 9,9-비스(3,4-디카르복시페닐)플루오렌 이무수물 잔기, 4,4'-옥시디프탈산 무수물 잔기 및 스피로[11H-디프로[3,4-b:3',4'-i]크산텐-11,9'-[9H]플루오렌]-1,3,7,9-테트론 잔기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 잔기와, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물 잔기를 포함한다.

[0049] 또한, 폴리아미드산 (1)에 있어서, 디아민 잔기는, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘 잔기를 포함한다. 즉, 폴리아미드산 (1)은, 디아민 잔기로서, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘 잔기를 포함한다.

[0050] 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물 잔기는, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물(이하, 「BPDA」라고 기재하는 경우가 있음) 유래의 부분 구조이다. 9,9-비스(3,4-디카르복시페닐)플루오렌 이무수물

잔기는, 9,9-비스(3,4-디카르복시페닐)플루오렌 이무수물(이하, 「BPAF」라고 기재하는 경우가 있음) 유래의 부분 구조이다. 4,4'-옥시디프탈산 무수물 잔기는, 4,4'-옥시디프탈산 무수물(이하, 「ODPA」라고 기재하는 경우가 있음) 유래의 부분 구조이다. 스피로[11H-디프로[3,4-b:3',4'-i]크산텐-11,9'-[9H]플루오렌]-1,3,7,9-테트론 잔기는, 스피로[11H-디프로[3,4-b:3',4'-i]크산텐-11,9'-[9H]플루오렌]-1,3,7,9-테트론(이하, 「SFDA」라고 기재하는 경우가 있음) 유래의 부분 구조이다. 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물 잔기는, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물(이하, 「NTCDA」라고 기재하는 경우가 있음) 유래의 부분 구조이다. 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘 잔기는, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(이하, 「TFMB」라고 기재하는 경우가 있음) 유래의 부분 구조이다. 또한, SFDA 잔기는, 하기 화학식 (2)로 표시되는 4가의 유기기이다.



(2)

[0051]

[0052] 또한, 폴리아미드산 (1)에 있어서, NTCDA 잔기의 함유율은, 테트라카르복실산 이무수물 잔기의 전량에 대하여 5몰% 이상 90몰% 이하이다. 또한, 폴리아미드산 (1)에 있어서, TFMB 잔기의 함유율은, 디아민 잔기의 전량에 대하여 50몰% 이상이다.

[0053] 일반적으로, NTCDA 잔기와 TFMB 잔기를 갖는 폴리아미드산으로부터 얻어지는 폴리이미드는, 그것들의 강직한 구조에서 유래하고, 1% 중량 감소 온도(TD1)가 높고(내열성이 우수하고), CTE가 낮은 데다가, 지지체 상에 폴리이미드막을 형성하여 적층체를 얻을 때 발생하는 내부 응력(이하, 간단히 「내부 응력」이라고 기재하는 경우가 있음)을 저감시킬 수 있다. NTCDA를 산 이무수물 모노머로서 사용한 폴리이미드는, 피로멜리트산 이무수물을 산 이무수물 모노머로서 사용한 폴리이미드에 비해, 파장 400nm의 광의 투과율(이하, 「400nm 투과율」이라고 기재하는 경우가 있음)이 높아지는 경향이 있다. 그러나, 테트라카르복실산 이무수물 잔기로서 NTCDA 잔기만을 갖고, 또한 디아민 잔기로서 TFMB 잔기만을 갖는 폴리아미드산으로부터 얻어지는 폴리이미드의 400nm 투과율은, 높은 투명성이 요구되는 용도로서는 불충분하다.

[0054] 본 발명자는, 예의 검토한 결과, BPDA 잔기, BPAF 잔기, ODPA 잔기 및 SFDA 잔기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 잔기(이하, 「특정 산 이무수물 잔기」라고 기재하는 경우가 있음)와, NTCDA 잔기와, TFMB 잔기를 갖고, 또한 NTCDA 잔기 및 TFMB 잔기의 함유율이 특정 범위의 폴리아미드산(폴리아미드산 (1))으로부터 얻어지는 폴리이미드가, 내열성이 우수하면서, 400nm 투과율이 높아지는 것을 알아냈다. 구체적으로는, 폴리아미드산 (1)에서는, NTCDA 잔기의 함유율이, 테트라카르복실산 이무수물 잔기의 전량에 대하여 5몰% 이상 90몰% 이하이고, TFMB 잔기의 함유율이, 디아민 잔기의 전량에 대하여 50몰% 이상이다.

[0055] 유리 전이 온도(Tg)를 높임으로써 내열성이 우수한 폴리이미드를 얻기 위해서는, NTCDA 잔기의 함유율이, 폴리아미드산 (1)을 구성하는 테트라카르복실산 이무수물 잔기의 전량에 대하여 10몰% 이상인 것이 바람직하고, 15몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 20몰% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 내부 응력을 저감시킬 수 있는 폴리이미드를 얻기 위해서는, NTCDA 잔기의 함유율이, 폴리아미드산 (1)을 구성하는 테트라카르복실산 이무수물 잔기의 전량에 대하여 85몰% 이하인 것이 바람직하고, 80몰% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0056] 내열성이 우수하면서, 400nm 투과율이 더 높은 폴리이미드를 얻기 위해서는, 특정 산 이무수물 잔기의 함유율이, 폴리아미드산 (1)을 구성하는 테트라카르복실산 이무수물 잔기의 전량에 대하여 10몰% 이상 95몰% 이하인 것이 바람직하고, 10몰% 이상 90몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 10몰% 이상 80몰% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 폴리아미드산 (1)이 특정 산 이무수물 잔기를 복수종 갖는 경우, 「특정 산 이무수물 잔기의 함유율」이란, 복수종의 특정 산 이무수물 잔기의 합계 함유율을 나타낸다.

[0057] 내열성이 더 우수한 폴리이미드를 얻기 위해서는, 특정 산 이무수물 잔기로서는, BPDA 잔기가 바람직하다. 투명성이 더 우수한 폴리이미드를 얻기 위해서는, 특정 산 이무수물 잔기로서는, BPAF 잔기, ODPA 잔기 및 SFDA 잔기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 잔기가 바람직하다.

[0058] 400nm 투과율이 더 높은 폴리이미드를 얻기 위해서는, 특정 산 이무수물 잔기로서는, BPAF 잔기 및 SFDA 잔기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 잔기가 바람직하다. 또한, 400nm 투과율이 더 높은 폴리이미드를 얻기

위해서는, BPAF 잔기 및 SFDA 잔기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 잔기의 함유율(BPAF 잔기 및 SFDA 잔기의 양쪽을 갖는 경우는, 그것들의 합계 함유율)이 폴리아미드산 (1)을 구성하는 테트라카르복실산 이무수물 잔기의 전량에 대하여 10몰% 이상 50몰% 이하인 것이 바람직하고, 20몰% 이상 50몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 30몰% 이상 50몰% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0059] 폴리아미드산 (1)이 BPDA 잔기를 갖는 경우, 투명성을 높이면서, 내열성이 더 우수한 폴리이미드를 얻기 위해서는, BPDA 잔기의 함유율이, 폴리아미드산 (1)을 구성하는 테트라카르복실산 이무수물 잔기의 전량에 대하여 5몰% 이상 90몰% 이하인 것이 바람직하고, 5몰% 이상 70몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 5몰% 이상 50몰% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0060] 폴리아미드산 (1)이 BPAF 잔기를 갖는 경우, 내열성을 높이면서, 투명성이 더 우수한 폴리이미드를 얻기 위해서는, BPAF 잔기의 함유율이, 폴리아미드산 (1)을 구성하는 테트라카르복실산 이무수물 잔기의 전량에 대하여 1몰% 이상 50몰% 이하인 것이 바람직하고, 1몰% 이상 40몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 1몰% 이상 30몰% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0061] 폴리아미드산 (1)이 ODPA 잔기를 갖는 경우, 내열성을 높이면서, 투명성이 더 우수한 폴리이미드를 얻기 위해서는, ODPA 잔기의 함유율이, 폴리아미드산 (1)을 구성하는 테트라카르복실산 이무수물 잔기의 전량에 대하여 5몰% 이상 30몰% 이하인 것이 바람직하고, 5몰% 이상 20몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 5몰% 이상 10몰% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0062] 폴리아미드산 (1)이 SFDA 잔기를 갖는 경우, 내열성을 높이면서, 투명성이 더 우수한 폴리이미드를 얻기 위해서는, SFDA 잔기의 함유율이, 폴리아미드산 (1)을 구성하는 테트라카르복실산 이무수물 잔기의 전량에 대하여 1몰% 이상 50몰% 이하인 것이 바람직하고, 1몰% 이상 40몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 1몰% 이상 30몰% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0063] 내열성이 더 우수하면서, 400㎚ 투과율이 더 높은 폴리이미드를 얻기 위해서는, TFMB 잔기의 함유율이, 폴리아미드산 (1)을 구성하는 디아민 잔기의 전량에 대하여 55몰% 이상인 것이 바람직하고, 60몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 65몰% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 70몰% 이상인 것이 보다 더욱 바람직하고, 75몰% 이상, 80몰% 이상, 85몰% 이상, 90몰% 이상, 95몰% 이상 또는 100몰%여도 된다.

[0064] 폴리아미드산 (1)을 합성할 때는, 그 성능을 손상시키지 않는 범위에서, NTCDA 및 특정 산 이무수물 이외의 산 이무수물을 모노머로서 사용해도 된다. NTCDA 및 특정 산 이무수물 이외의 산 이무수물로서는, 예를 들어 피로멜리트산 이무수물, p-페닐렌비스(트리멜리테이트 무수물), 1,2,5,6-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 2,2',3,3'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 4,4'-디옥시디프탈산 무수물, 디시클로헥실-3,3',4,4'-테트라카르복실산 이무수물, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복실산 이무수물, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 이무수물, 2'-옥소디스피로[비시클로[2.2.1]헵탄-2,1'-시클로펜탄-3',2''-비시클로[2.2.1]헵탄]-5,6:5'',6''-테트라카르복실산 이무수물 및 이것들의 유도체를 들 수 있고, 이것들을 단독 또는 2종류 이상 사용해도 된다.

[0065] 내열성이 더 우수하면서, 400㎚ 투과율이 더 높은 폴리이미드를 얻기 위해서는, NTCDA 잔기 및 특정 산 이무수물 잔기의 합계 함유율이, 폴리아미드산 (1)을 구성하는 테트라카르복실산 이무수물 잔기의 전량에 대하여 70몰% 이상인 것이 바람직하고, 75몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 80몰% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 85몰% 이상인 것이 보다 더욱 바람직하고, 90몰% 이상, 95몰% 이상 또는 100몰%여도 된다.

[0066] 폴리아미드산 (1)을 합성할 때는, 그 성능을 손상시키지 않는 범위에서, TFMB 이외의 디아민을 모노머로서 사용해도 된다. TFMB 이외의 디아민으로서는, 예를 들어 p-페닐렌디아민, 4-아미노페닐-4-아미노벤조에이트(이하, 「BAAB」라고 기재하는 경우가 있음), 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌(이하, 「BAFL」이라고 기재하는 경우가 있음), 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노디페닐에테르(이하, 「6FODA」라고 기재하는 경우가 있음), 1,4-시클로헥산디아민, 4,4'-디아미노벤즈아닐리드, m-페닐렌디아민, 4,4'-옥시디아닐린, 3,4'-옥시디아닐린, N,N'-비스(4-아미노페닐)테레프탈아미드, 4,4'-디아미노디페닐술폰, m-톨리딘, o-톨리딘, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 2-(4-아미노페닐)-6-아미노벤조옥사졸, 3,5-디아미노벤조산, 4,4'-디아미노-3,3'-디히드록시비페닐, 4,4'-메틸렌비스(시클로헥산아민), 1,3-비스(3-아미노프로필)테트라메틸디실록산 및 이것들의 유도체를 들 수 있고, 이것들을 단독 또는 2종류 이상 사용해도 된다.

[0067] 폴리아미드산 (1)이, TFMB 잔기와는 다른 디아민 잔기(이하, 「임의 디아민 잔기」라고 기재하는 경우가 있음)를 갖는 경우, 400㎚ 투과율이 더 높은 폴리이미드를 얻기 위해서는, 임의 디아민 잔기로서는, 최고 피점 궤도

준위(이하, 「HOMO」라고 기재하는 경우가 있음)가 -5.20eV 이하인 디아민 유래의 잔기가 바람직하고, -5.30eV 이하인 디아민 유래의 잔기가 보다 바람직하고, -5.40eV 이하인 디아민 유래의 잔기가 더욱 바람직하고, -5.50eV 이하인 디아민 유래의 잔기가 보다 더욱 바람직하다. 또한, 폴리아미드산 (1)이 임의 디아민 잔기를 갖는 경우, 400nm 투과율이 더 높은 폴리이미드를 얻기 위해서는, 폴리아미드산 (1)이, 임의 디아민 잔기로서, HOMO가 -5.20eV 이하인 디아민 유래의 잔기만을 갖는 것이 바람직하다. 폴리아미드산 (1)을 합성할 때의 모노머의 반응성을 높이기 위해서는, 임의 디아민 잔기로서는, HOMO가 -6.20eV 이상인 디아민 유래의 잔기가 바람직하다.

[0068] HOMO가 -5.20eV 이하인 디아민 유래의 잔기로서는, 예를 들어 BAAB 잔기, BAFL 잔기, 6FODA 잔기 등을 들 수 있다. 즉, 폴리아미드산 (1)이 임의 디아민 잔기를 갖는 경우, 400nm 투과율이 더 높은 폴리이미드를 얻기 위해서는, 임의 디아민 잔기로서는, BAAB 잔기, BAFL 잔기 및 6FODA 잔기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 잔기가 바람직하다. 또한, 폴리아미드산 (1)이 임의 디아민 잔기를 갖는 경우, 400nm 투과율이 더 높은 폴리이미드를 얻기 위해서는, 폴리아미드산 (1)이, 임의 디아민 잔기로서, BAAB 잔기, BAFL 잔기 및 6FODA 잔기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 잔기만을 갖는 것이 바람직하다.

[0069] 폴리아미드산 (1)이 임의 디아민 잔기를 갖는 경우, 내열성이 우수하면서, 400nm 투과율이 더 높은 폴리이미드를 얻기 위해서는, 임의 디아민 잔기의 함유율(임의 디아민 잔기를 복수종 갖는 경우에는, 합계 함유율)이 폴리아미드산 (1)을 구성하는 디아민 잔기의 전량에 대하여, 1몰% 이상 50몰% 이하인 것이 바람직하고, 1몰% 이상 40몰% 이하인 것이 보다 바람직하고, 1몰% 이상 30몰% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 1몰% 이상 20몰% 이하인 것이 보다 더욱 바람직하고, 1몰% 이상 15몰% 이하 또는 5몰% 이상 15몰% 이하여도 된다.

[0070] 폴리아미드산 (1)이 임의 디아민 잔기를 갖고, 또한 임의 디아민 잔기의 함유율(임의 디아민 잔기를 복수종 갖는 경우에는, 합계 함유율)이, 폴리아미드산 (1)을 구성하는 디아민 잔기의 전량에 대하여 1몰% 이상 50몰% 이하인 경우, 내열성이 더 우수한 폴리이미드를 얻기 위해서는, BPDA 잔기의 함유율이, 폴리아미드산 (1)을 구성하는 테트라카르복실산 이무수물 잔기의 전량에 대하여 30몰% 이상 50몰% 이하인 것이 바람직하다.

[0071] 400nm 투과율이 더 높은 폴리이미드를 얻기 위해서는, 폴리아미드산 (1) 중의 테트라카르복실산 이무수물 잔기를 형성하는 테트라카르복실산 이무수물의 최저 공궤도 준위(이하, 「LUMO」라고 기재하는 경우가 있음)의 평균값과, 폴리아미드산 (1) 중의 디아민 잔기를 형성하는 디아민의 HOMO의 평균값의 차(이하, 「평균 준위차」라고 기재하는 경우가 있음)가 2.25eV 이상인 것이 바람직하고, 2.30eV 이상인 것이 보다 바람직하고, 2.35eV 이상인 것이 더욱 바람직하고, 2.40eV 이상이어도 된다. 또한, 상기 테트라카르복실산 이무수물의 LUMO 및 디아민의 HOMO는, 모두 밀도 범함수법(DFT)에 의해 산출된 값이다. 또한, 평균 준위차는, 식 「평균 준위차=테트라카르복실산 이무수물의 LUMO 평균값-디아민의 HOMO의 평균값」에 따라 산출되는 값이다.

[0072] 「테트라카르복실산 이무수물의 LUMO 평균값」은, NTCDA의 LUMO에 NTCDA의 몰 분율을 곱한 수치와, 특정 산 이무수물의 LUMO에 특정 산 이무수물의 몰 분율을 곱한 수치(복수종의 특정 산 이무수물을 사용한 경우는, 각각의 수치)와, 필요에 따라 사용하는 다른 산 이무수물의 LUMO에 다른 산 이무수물의 몰 분율을 곱한 수치(복수종의 다른 산 이무수물을 사용한 경우는, 각각의 수치)를 합계한 값이다. 예를 들어, 후술하는 실시예 1의 경우, NTCDA(LUMO: -3.80eV)를 90몰% 사용하여, 특정 산 이무수물인 BPAF(LUMO: -3.19eV)를 10몰% 사용하고 있기 때문에, 실시예 1에서 사용한 테트라카르복실산 이무수물의 LUMO 평균값은, (-3.80)×0.9+(-3.19)×0.1=-3.739eV가 된다. 「디아민의 HOMO의 평균값」에 대해서도, 상기 「테트라카르복실산 이무수물의 LUMO의 평균값」의 산출 방법과 마찬가지의 방법으로 산출한다.

[0073] 폴리아미드산 (1)을 합성할 때의 모노머의 반응성을 높이기 위해서는, 상기 평균 준위차가, 2.80eV 이하인 것이 바람직하고, 2.70eV 이하인 것이 보다 바람직하고, 2.60eV 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0074] 내열성이 더 우수하면서, 파장 400nm의 광의 투과율이 더 높은 폴리이미드를 얻기 위해서는, 폴리아미드산 (1)은, 하기 조건 1을 충족시키는 것이 바람직하고, 하기 조건 2를 충족시키는 것이 보다 바람직하고, 하기 조건 3을 충족시키는 것이 더욱 바람직하다.

[0075] 조건 1: NTCDA 잔기의 함유율이, 폴리아미드산 (1)을 구성하는 테트라카르복실산 이무수물 잔기의 전량에 대하여 10몰% 이상 90몰% 이하이고, 또한 TFMB 잔기의 함유율이, 폴리아미드산 (1)을 구성하는 디아민 잔기의 전량에 대하여 90몰% 이상 100몰% 이하이다.

[0076] 조건 2: 상기 조건 1을 충족시키고, 또한 특정 산 이무수물 잔기가, BPAF 잔기 및 SFDA 잔기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상이 잔기이다.

[0077] 조건 3: 상기 조건 2을 충족시키고, 또한 BPAF 잔기 및 SFDA 잔기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 잔기 함유율(BPAF 잔기 및 SFDA 잔기의 양쪽을 갖는 경우에는, 그것들의 합계 함유율)이 폴리아미드산 (1)을 구성하는 테트라카르복실산 이무수물 잔기의 전량에 대하여 10몰% 이상 50몰% 이하이다.

[0078] 폴리아미드산 (1)은, 공지의 일반적인 방법으로 합성할 수 있고, 예를 들어 유기 용매 중에서 디아민과 테트라카르복실산 이무수물을 반응시킴으로써 얻을 수 있다. 폴리아미드산 (1)의 구체적인 합성 방법의 일례에 대하여 설명한다. 먼저, 아르곤, 질소 등의 불활성 가스 분위기 중에 있어서, 디아민을, 유기 용매 중에 용해 또는 슬러리상으로 분산시켜, 디아민 용액을 조제한다. 그리고, 테트라카르복실산 이무수물을, 유기 용매에 용해 또는 슬러리상으로 분산시킨 상태로 한 후, 혹은 고체의 상태에서, 상기 디아민 용액 중에 첨가한다.

[0079] 디아민과 테트라카르복실산 이무수물을 사용하여 폴리아미드산을 합성하는 경우, 디아민의 물질량(디아민을 복수종 사용하는 경우에는, 각 디아민의 물질량)과, 테트라카르복실산 이무수물의 물질량(테트라카르복실산 이무수물을 복수종 사용하는 경우는, 각 테트라카르복실산 이무수물의 물질량)을 조정함으로써, 원하는 폴리아미드산(디아민과 테트라카르복실산 이무수물의 중합체)을 얻을 수 있다. 폴리아미드산 (1) 중의 각 잔기의 몰 분율은, 예를 들어 폴리아미드산 (1)의 합성에 사용하는 각 모노머(디아민 및 테트라카르복실산 이무수물)의 몰 분율과 일치한다. 또한, 2종의 폴리아미드산을 블렌드함으로써, 복수종의 테트라카르복실산 이무수물 잔기 및 복수종의 디아민 잔기를 함유하는 폴리아미드산 (1)을 얻을 수도 있다. 디아민과 테트라카르복실산 이무수물의 반응, 즉, 폴리아미드산 (1)의 합성 반응의 온도 조건은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 20℃ 이상 150℃ 이하의 범위이다. 폴리아미드산 (1)의 합성 반응의 반응 시간은, 예를 들어 10분 이상 30시간 이하의 범위이다.

[0080] 폴리아미드산 (1)의 합성에 사용하는 유기 용매는, 사용하는 테트라카르복실산 이무수물 및 디아민을 용해 가능한 용매가 바람직하고, 생성되는 폴리아미드산 (1)을 용해 가능한 용매가 보다 바람직하다. 폴리아미드산 (1)의 합성에 사용하는 유기 용매로서는, 예를 들어 테트라메틸요소, N,N-디메틸에틸우레아와 같은 우레아계 용매; 디메틸술폭시드와 같은 술폭시드계 용매; 디페닐술폰, 테트라메틸술폰과 같은 술폰계 용매; N,N-디메틸아세트아미드(DMAC), N,N-디메틸포름아미드(DMF), N,N-디에틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 3-메톡시-N,N-디메틸프로판아미드(MPA), 헥사메틸인산트리아미드 등의 아미드계 용매; γ-부티로락톤 등의 에스테르계 용매; 클로로포름, 염화메틸렌 등의 할로겐화 알킬계 용매; 벤젠, 톨루엔 등의 방향족 탄화수소계 용매; 페놀, 크레졸 등의 페놀계 용매; 시클로펜타논 등의 케톤계 용매; 테트라히드로푸란, 1,3-디옥솔란, 1,4-디옥산, 디메틸에테르, 디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, p-크레졸메틸에테르 등의 에테르계 용매를 들 수 있다. 통상 이들 용매를 단독으로 사용하지만, 필요에 따라 2종 이상을 적절히 조합하여 사용해도 된다. 폴리아미드산 (1)의 용해성 및 반응성을 높이기 위해서는, 폴리아미드산 (1)의 합성 반응에 사용하는 유기 용매로서는, 아미드계 용매, 케톤계 용매, 에스테르계 용매 및 에테르계 용매로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 용매가 바람직하고, 아미드계 용매(더 구체적으로는, DMF, DMAC, NMP, MPA 등)가 보다 바람직하다. 또한, 폴리아미드산 (1)의 합성 반응은, 아르곤이나 질소 등의 불활성 가스 분위기 하에서 행하는 것이 바람직하다.

[0081] 폴리아미드산 (1)의 중량 평균 분자량은, 그 용도에 따라 다르지만, 10,000 이상 1,000,000 이하의 범위인 것이 바람직하고, 20,000 이상 500,000 이하의 범위인 것이 보다 바람직하고, 30,000 이상 200,000 이하의 범위인 것이 더욱 바람직하다. 중량 평균 분자량이 10,000 이상이면, 폴리아미드산 (1), 또는 폴리아미드산 (1)을 사용하여 얻어지는 폴리이미드를, 도포막 또는 폴리이미드막(필름)으로 하는 것이 용이해진다. 한편, 중량 평균 분자량이 1,000,000 이하이면, 용매에 대하여 충분한 용해성을 나타내기 때문에, 후술하는 폴리아미드산 조성물을 사용하여 표면이 평활하고 두께가 균일한 도포막 또는 폴리이미드막이 얻어진다. 여기서 사용하고 있는 중량 평균 분자량이란, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 측정한 폴리에틸렌옥시드 환산값을 말한다.

[0082] 또한, 폴리아미드산 (1)의 분자량을 제어하는 방법으로서, 산 이무수물과 디아민의 어느 쪽을 과잉으로 하는 방법이나, 프탈산 무수물이나 아닐린과 같은 1관능성의 산 무수물이나 아민과 반응시킴으로써 반응을 퀜칭시키는 방법을 들 수 있다. 산 이무수물과 디아민의 어느 쪽을 과잉으로 하여 중합하는 경우, 이들 투입 몰비가 0.95 내지 1.05 사이에 있으면, 충분한 강도를 갖는 폴리이미드막을 얻을 수 있다. 또한, 상기 투입 몰비는, 폴리아미드산 (1)의 합성에 사용한 산 이무수물의 합계 물질량에 대한, 폴리아미드산 (1)의 합성에 사용한 디아민의 합계 물질량의 비(디아민의 합계 물질량/산 이무수물의 합계 물질량)이다. 또한, 프탈산 무수물, 말레산 무수물, 아닐린 등으로 말단 밀봉함으로써, 폴리아미드산 (1)을 사용하여 얻어지는 폴리이미드의 착색을 더 저감시킬 수도 있다.

[0083] 본 실시 형태에 관한 폴리아미드산 조성물은, 폴리아미드산 (1)과, 유기 용매를 함유한다. 본 실시 형태에 관한 폴리아미드산 조성물에 포함되는 유기 용매로서는, 상기 폴리아미드산 (1)의 합성 반응에 사용 가능한 유기 용매로서 예시한 유기 용매를 들 수 있고, 아미드계 용매, 케톤계 용매, 에스테르계 용매 및 에테르계 용매로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 용매가 바람직하고, 아미드계 용매(더 구체적으로는, DMF, DMAC, NMP, MPA 등)가 보다 바람직하다. 상술한 방법으로 폴리아미드산 (1)을 얻은 경우, 반응 용액(반응 후의 용액) 자체를 본 실시 형태에 관한 폴리아미드산 조성물로 해도 된다. 또한, 반응 용액으로부터 용매를 제거하여 얻어진 고체의 폴리아미드산 (1)을, 유기 용매에 용해하고, 본 실시 형태에 관한 폴리아미드산 조성물을 조제해도 된다. 또한, 본 실시 형태에 관한 폴리아미드산 조성물 중의 폴리아미드산 (1)의 함유율은, 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어 폴리아미드산 조성물 전량에 대하여 1중량% 이상 80중량% 이하이다.

[0084] 또한, 본 실시 형태에 관한 폴리아미드산 조성물은, 가열 시간의 단축이나 특성 발현을 위해, 이미드화 촉진제 및/또는 탈수 촉매를 포함하고 있어도 된다.

[0085] 상기 이미드화 촉진제로서는, 특별히 한정되지 않지만, 3급 아민을 사용할 수 있다. 3급 아민으로서는 복소환식의 3급 아민이 바람직하다. 복소환식의 3급 아민의 바람직한 구체예로서는, 피리딘, 피콜린, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 이미다졸류 등을 들 수 있다. 상기 탈수 촉매로서는, 무수 아세트산, 프로피온산 무수물, n-부티르산 무수물, 벤조산 무수물, 트리플루오로아세트산 무수물 등을 바람직한 구체예로서 들 수 있다.

[0086] 가열 시간의 단축 관점 및 특성 발현의 관점에서, 이미드화 촉진제의 양은, 100중량부의 폴리아미드산 (1)에 대하여 0.1중량부 이상 10중량부 이하인 것이 바람직하고, 0.5중량부 이상 5중량부 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 가열 시간의 단축 관점 및 특성 발현의 관점에서, 탈수 촉매의 양은, 100중량부의 폴리아미드산 (1)에 대하여, 0.1중량부 이상 10중량부 이하인 것이 바람직하고, 0.5중량부 이상 5중량부 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0087] 이미드화 촉진제로서는, 이미다졸류가 바람직하다. 또한, 본 명세서 중에 있어서 이미다졸류란, 1,3-디아졸환(1,3-디아졸환 구조)을 갖는 화합물을 가리킨다. 본 실시 형태에 관한 폴리아미드산 조성물에 첨가할 수 있는 이미다졸류로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 1H-이미다졸, 2-메틸이미다졸, 2-운데실이미다졸, 2-헵타데실이미다졸, 1,2-디메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-페닐-4-메틸이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 1-벤질-2-페닐이미다졸 등을 들 수 있다. 이것들 중에서는, 1,2-디메틸이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 1-벤질-2-페닐이미다졸이 바람직하고, 1,2-디메틸이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸이 보다 바람직하다.

[0088] 이미다졸류의 함유량은, 폴리아미드산 (1)의 아미드기 1몰에 대하여, 0.005몰 이상 0.1몰 이하인 것이 바람직하고, 0.01몰 이상 0.08몰 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.015몰 이상 0.050몰 이하인 것이 더욱 바람직하다. 이미다졸류를 0.005몰 이상 함유시킴으로써 폴리이미드의 막 강도 및 투명성을 향상시킬 수 있고, 이미다졸류의 함유량을 0.1몰 이하로 함으로써, 폴리아미드산 (1)의 보존 안정성을 유지하면서, 내열성을 향상시킬 수 있다. 또한, 본 명세서 중에 있어서, 「폴리아미드산 (1)의 아미드기」란, 디아민과 테트라카르복실산 이무수물의 중합 반응에 의해 생성된 아미드기를 가리킨다.

[0089] 폴리아미드산 (1)과 이미다졸류의 혼합 방법은 특별히 제한되지 않는다. 폴리아미드산 (1)의 분자량 제어의 용이성의 관점에서, 중합 후의 폴리아미드산 (1)에 이미다졸류를 첨가하는 것이 바람직하다. 이때, 이미다졸류를 그대로 폴리아미드산 (1)에 첨가해도 되고, 미리 이미다졸류를 용매에 용해해 두고, 이 용액을 폴리아미드산 (1)에 첨가해도 되고, 첨가 방법은 특별히 제한되지 않는다. 중합 후의 폴리아미드산 (1)을 포함하는 용액(반응 후의 용액)에 이미다졸류를 첨가하고, 본 실시 형태에 관한 폴리아미드산 조성물을 조제해도 된다.

[0090] 본 실시 형태에 관한 폴리아미드산 조성물에는, 첨가제로서, 다양한 유기 혹은 무기의 저분자 화합물, 또는 고분자 화합물을 배합해도 된다. 첨가제로서는, 예를 들어 가소제, 산화 방지제, 염료, 계면 활성제, 레벨링제, 실리콘, 미립자, 증감제 등을 사용할 수 있다. 미립자에는, 폴리스티렌, 폴리테트라플루오로에틸렌 등을 포함하는 유기 미립자나, 콜로이달 실리카, 카본, 층상 규산염 등을 포함하는 무기 미립자 등이 포함되고, 그것들은 다공질 구조나 중공 구조여도 된다. 또한, 미립자의 기능 및 형태는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 안료여도 되고, 필러여도 되고, 섬유상 입자여도 된다.

[0091] 본 실시 형태에 관한 폴리아미드산 조성물에 배합할 수 있는 상기 가소제의 효과에 대하여 설명한다. 일반적으로, 투명한 폴리이미드막을 얻고자 하는 경우, 원리적으로는 HOMO와 LUMO의 밴드 갭이 큰 폴리이미드를 설계하면 되기 때문에, 전자 공여성이 낮은 TFMB는 투명한 폴리이미드막을 얻기 위해 효과적이다. 한편, 전자 공여성

이 낮은 TFMB는, 친핵성이 낮아지기 때문에 반응 속도가 느리고, 이미드화 속도도 느릴 것이 예상된다. 이미드화율에 관하여 본 발명자가 검토한바, 이하의 지견이 얻어졌다. 즉, BPDA와 p-페닐렌디아민으로부터 얻어지는 일반적인 유색 폴리이미드와, PMDA나 BPDA와 TFMB로부터 얻어지는 투명 폴리이미드의 이미드화율을 비교한바, 유색 폴리이미드는, 이미드화 반응 온도 300℃에서 90% 이상, 이미드화 반응 온도 350℃에서 100% 가깝게 이미드화되어 있었지만, 투명 폴리이미드에서는, 이미드화 반응 온도 300℃에서 75% 정도, 이미드화 반응 온도 350℃에서도 80% 정도밖에 이미드화되어 있지 않아, 이미드화 속도에 명확한 차가 보였다.

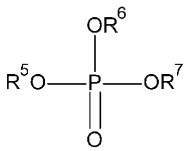
[0092] 일반적으로, 열이미드화에 의해 폴리아미드산으로부터 폴리이미드로 탈수 폐환할 때의 드라이빙 포스는, 열에 의한 분자 운동과 용매에 의한 가소 효과에 의한 것이 크고, 완전히 이미드화시키기 위해서는, 폴리이미드의 유리 전이 온도 이상에서 처리하는 것이 바람직하다. 그러나, NTCDA 등의 강직한 산 이무수물과 TFMB의 조합에서는, 얻어지는 폴리이미드의 유리 전이 온도가 400℃를 초과하고, 유리 전이 온도가 필름화 시의 열처리 온도보다도 높은 경우도 있다. 따라서, NTCDA 등의 강직한 산 이무수물과 TFMB의 이미드화 반응에서는, 이미드화가 완전히 진행되어 있지 않을 가능성이 있다. 이 때문에, 예를 들어 폴리이미드막을 사용한 고온 프로세스(예를 들어, TFT 소자의 탈수소화 처리 등)에 있어서, 폴리이미드막 중의 미반응 개소의 이미드화가 진행되어, 폴리이미드막으로부터의 저분자량 성분의 생성에 의한 아웃 가스(예를 들어, 불화수소 등)가 발생하고, 배리어막의 박리나 TFT의 부식 등이 발생할 가능성이 있다. 이에 반해, 폴리아미드산 조성물에 가소제를 배합함으로써 폴리아미드산 (1)의 이미드화 시에 충분한 분자 운동이 부여되어, 이미드화가 완전히 진행될뿐만 아니라, 폴리아미드산 (1)의 해중합도 억제되어, 아웃 가스(특히, 불화수소)의 발생을 억제할 수 있다. 또한, 폴리아미드산 조성물에 가소제를 배합함으로써, 폴리아미드산 (1)에 분자 운동이 부여됨으로써 용매도 제거되기 쉬워져, 필름(폴리이미드막) 중의 잔존 용매량이 감소하고, 필름의 착색도 저감된다.

[0093] 본 실시 형태에서 사용 가능한 가소제로서는, 폴리아미드산 (1)의 이미드화 시에 사용하는 용매에 용해되는 재료가 바람직하다. 또한, 가소제는, 이미드화 시, 폴리아미드산 (1)에 충분한 분자 운동성을 부여시키기 위해, 저온에서 휘발되지 않는 것이 바람직하다. 따라서, 가소제의 비점은, 50℃ 이상인 것이 바람직하고, 100℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, 150℃ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 가소제는, 이미드화 시, 폴리아미드산 (1)에 충분한 분자 운동성을 부여시키기 위해, 비점 이하에 있어서 분해 온도를 갖지 않는 것이 바람직하다.

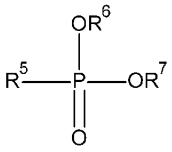
[0094] 가소제의 양은, 가소제 자신의 분해를 피하는 관점에서, 100중량부의 폴리아미드산 (1)에 대하여 10중량부 이하인 것이 바람직하다. 또한, 가소제의 양은, 폴리아미드산 (1)에 충분한 분자 운동성을 부여하면서 가소제 자신의 분해를 피하는 관점에서, 100중량부의 폴리아미드산 (1)에 대하여 0.001중량부 이상 10중량부 이하인 것이 바람직하고, 0.01중량부 이상 10중량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.01중량부 이상 8중량부 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.1중량부 이상 6중량부 이하인 것이 보다 더욱 바람직하다.

[0095] 고온 프로세스에서 사용할 때의 불화수소의 발생을 더 억제하기 위해서는, 가소제로서는, 인을 포함하는 화합물(인 함유 화합물), 폴리알킬렌글리콜 및 지방족 이염기산에스테르로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상이 바람직하다.

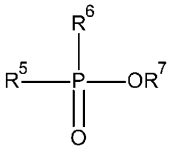
[0096] 인 함유 화합물로서는, 하기 일반식 (3-1) 내지 (3-10)으로 표시되는 화합물을 들 수 있다. 하기 일반식 (3-1) 내지 (3-10)에 있어서, R^5, R^6 및 R^7은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 1가의 유기기 또는 다가의 유기기를 나타내고, R^8은 다가의 유기기를 나타내고, n은 중합도를 나타낸다.



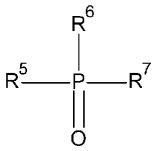
(3-1)



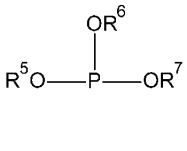
(3-2)



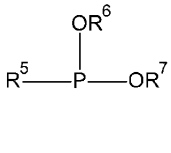
(3-3)



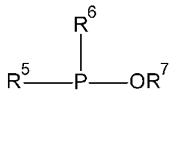
(3-4)



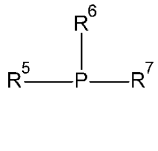
(3-5)



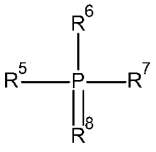
(3-6)



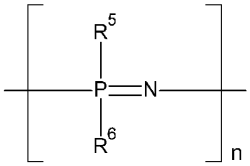
(3-7)



(3-8)



(3-9)



(3-10)

[0097]

[0098] 인 함유 화합물의 바람직한 예로서는, 인산계 화합물, 아인산계 화합물, 포스폰산계 화합물, 포스핀산계 화합물, 포스핀계 화합물, 포스핀옥시드계 화합물, 포스폴란계 화합물, 포스파젠계 화합물 등을 들 수 있다. 인 함유 화합물은, 상기 열거한 화합물의 에스테르체나 그의 축합체여도 되고, 환상 구조를 포함하고 있어도 되고, 아민 등과 염을 형성하고 있어도 된다. 또한, 이들 인 함유 화합물 중에는, 아인산계 화합물과 포스폰산계 화합물과 같이 호변 이성의 관계에 있는 것도 존재하지만, 어떤 상태로 존재하고 있어도 된다.

[0099] 인산계 화합물의 구체예로서는, 트리메틸포스페이트, 트리에틸포스페이트, 트리부틸포스페이트, 트리(2-에틸헥실)포스페이트, 트리부톡시에틸포스페이트, 트리페닐포스페이트, 트리크레실포스페이트, 트리크실레닐포스페이트, 트리스(이소프로필페닐)포스페이트, 트리나프틸포스페이트, 크레실디페닐포스페이트, 크실레닐디페닐포스페이트, 디페닐(2-에틸헥실)포스페이트, 디(이소프로필페닐)페닐포스페이트, 모노이소데실포스페이트, 2-아크릴로일옥시에틸애시드포스페이트, 2-메타크릴로일옥시에틸애시드포스페이트, 디페닐-2-아크릴로일옥시에틸포스페이트, 디페닐-2-메타크릴로일옥시에틸포스페이트, 멜라민포스페이트, 디멜라민포스페이트, 비스페놀 A 비스(디페닐포스페이트), 트리스(β-클로로프로필)포스페이트 등을 들 수 있다.

[0100] 아인산계 화합물의 구체예로서는, 트리페닐포스파이트, 트리스노닐페닐포스파이트, 트리크레실포스파이트, 트리에틸포스파이트, 트리이소부틸포스파이트, 트리스(2-에틸헥실)포스파이트, 트리데실포스파이트, 트리라우릴포스파이트, 트리스(트리데실)포스파이트, 디페닐포스파이트, 디에틸포스파이트, 디부틸포스파이트, 디메틸포스파이트, 디페닐모노(2-에틸헥실)포스파이트, 디페닐모노데실포스파이트, 디페닐모노(트리데실)포스파이트, 트리라우릴트리티오포스파이트, 디에틸하이드로겐포스파이트, 비스(2-에틸헥실)히드로겐포스파이트, 디라우릴하이드로겐포스파이트, 디올레일하이드로겐포스파이트, 디페닐하이드로겐포스파이트, 테트라페닐디프로필렌글리콜디포스파이트, 비스(데실)펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(트리데실)펜타에리트리톨디포스파이트, 트리스테아릴포스파이트, 디스테아릴펜타에리트리톨디포스파이트, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트, 트리이소데실포스파이트, 3,9-비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페녹시)-2,4,8,10-테트라옥사-3,9-디포스파스피로[5.5]운데칸 등을 들 수

있다.

[0101] 상기 축합체로서는, 축합 인산에스테르를 들 수 있다. 축합 인산에스테르의 구체예로서는, 트리알킬폴리포스페이트, 레조르시놀폴리페닐포스페이트, 레조르시놀폴리(디-2,6-크실릴)포스페이트, 하이드로퀴논폴리(2,6-크실릴)포스페이트 등을 들 수 있다. 축합 인산에스테르의 시판품으로서는, 예를 들어 다이하치 가가쿠 고교사제 「CR-733S」, 다이하치 가가쿠 고교사제 「CR-741」, 다이하치 가가쿠 고교사제 「PX-200」,ADEKA사제 「FP-600」 등을 들 수 있다.

[0102] 포스파젠계 화합물의 구체예로서는, 페녹시시클로포스파젠(후시미 세이야쿠소사제 「FP-110」), 환상 시아노페녹시포스파젠(후시미 세이야쿠소사제 「FP-300」) 등을 들 수 있다.

[0103] 폴리알킬렌글리콜의 구체예로서는, 폴리프로필렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜 등을 들 수 있다.

[0104] 지방족 이염기산에스테르의 구체예로서는, 디부틸아디페이트, 디이소부틸아디페이트, 비스(2-에틸헥실)아디페이트, 디이소노닐아디페이트, 디이소데실아디페이트, 비스[2-(2-부톡시에톡시)에틸]아디페이트, 비스(2-에틸헥실)아젤레이트, 디부틸세바케이트, 비스(2-에틸헥실)세바케이트, 디에틸숙시네이트 등을 들 수 있다.

[0105] 또한, 가소제는, 가소화 효과를 발휘하는 것이면, 저분자 유기 화합물이나 열가소성 수지여도 상관없다. 상기 저분자 유기 화합물로서는, 분자량이 1,000 이하 정도의 유기 화합물을 들 수 있고, 예를 들어 페놀계 화합물; 프탈이미드, N-페닐프탈이미드, N-글리시딜프탈이미드, N-히드록시프탈이미드, 시클로헥실티오프탈이미드 등의 프탈이미드계 화합물; N,N-p-페닐렌비스말레이미드, 2,2'-(에틸렌디옥시)비스(에틸말레이미드) 등의 말레이미드계 화합물을 들 수 있다. 상기 열가소성 수지로서는, 비대칭 구조를 갖는 폴리이미드나 폴리아미드 등을 들 수 있다.

[0106] 또한, 본 실시 형태에 관한 폴리아미드산 조성물에는, 지지체와의 적절한 밀착성을 발현시키기 위해, 실란 커플링제를 함유시킬 수 있다. 실란 커플링제의 종류는, 공지된 것을 특별히 제한없이 사용할 수 있지만, 폴리아미드산 (1)과의 반응성의 관점에서 아미노기를 함유하는 화합물이 특히 바람직하다.

[0107] 100중량부의 폴리아미드산 (1)에 대한 실란 커플링제의 배합 비율은, 0.01중량부 이상 0.50중량부 이하인 것이 바람직하고, 0.01중량부 이상 0.10중량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.01중량부 이상 0.05중량부 이하인 것이 더욱 바람직하다. 실란 커플링제의 배합 비율을 0.01중량부 이상으로 함으로써, 지지체에 대한 박리 억제 효과가 충분히 발휘되어, 실란 커플링제의 배합 비율을 0.50중량부 이하로 함으로써, 폴리아미드산 (1)의 분자량 저하가 억제되기 때문에, 폴리이미드막의 취화를 억제할 수 있다.

[0108] 본 실시 형태에 관한 폴리이미드는, 상술한 폴리아미드산 (1)의 이미드화물이다. 본 실시 형태에 관한 폴리이미드는, 공지된 방법으로 얻을 수 있고, 그 제조 방법은, 특별히 제한되지 않는다. 이하, 폴리아미드산 (1)을 이미드화하여 본 실시 형태에 관한 폴리이미드를 얻는 방법의 일례에 대하여 설명한다. 이미드화는, 폴리아미드산 (1)을 탈수 폐환함으로써 행해진다. 이 탈수 폐환은, 공비 용매를 사용한 공비법, 열적 방법 또는 화학적 방법에 의해 행할 수 있다. 또한, 폴리아미드산 (1)로부터 폴리이미드로의 이미드화는, 1% 이상 100% 이하의 임의의 비율을 취할 수 있다. 즉, 일부가 이미드화된 폴리아미드산 (1)을 합성해도 된다. 특히 가열 승온에 의해 이미드화하는 경우에는, 폴리아미드산 (1)로부터 폴리이미드로의 폐환 반응과 폴리아미드산 (1)의 가수 분해가 동시에 진행되고 있어, 폴리이미드로 했을 때의 분자량이 폴리아미드산 (1)의 분자량보다도 낮아질 가능성이 있기 때문에, 후술하는 폴리이미드막을 형성하기 전에, 폴리아미드산 조성물 중의 폴리아미드산 (1)의 일부를 미리 이미드화해 두는 것이 기계 특성 향상의 관점에서 바람직하다. 본 명세서에서는, 일부가 이미드화된 폴리아미드산도, 「폴리아미드산」이라고 기재하는 경우가 있다.

[0109] 폴리아미드산 (1)의 탈수 폐환은, 폴리아미드산 (1)을 가열하여 행하면 된다. 폴리아미드산 (1)을 가열하는 방법은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어 유리 기판, 금속판, PET 필름(폴리에틸렌테레프탈레이트 필름) 등의 지지체 상에, 상술한 본 실시 형태에 관한 폴리아미드산 조성물을 도포한 후, 온도 40℃ 이상 500℃ 이하의 범위 내에서 폴리아미드산 (1)의 열처리를 행하면 된다. 이 방법에 의하면, 지지체와, 이 지지체 상에 배치된 폴리이미드막(상세하게는, 폴리아미드산 (1)의 이미드화물을 포함하는 폴리이미드막)을 갖는 본 실시 형태에 관한 적층체가 얻어진다. 혹은, 불소계 수지에 의한 코팅 등의 이형 처리를 실시한 용기에 직접 폴리아미드산 조성물을 넣고, 당해 폴리아미드산 조성물을 감압 하에서 가열·건조시킴으로써, 폴리아미드산 (1)의 탈수 폐환을 행할 수도 있다. 이들 방법에 의한 폴리아미드산 (1)의 탈수 폐환에 의해, 폴리이미드를 얻을 수 있다. 또한, 상기 각 처리의 가열 시간은, 탈수 폐환을 행하는 폴리아미드산 조성물의 처리량이나 가열 온도에 따라 다르지만, 일반적으로는, 처리 온도가 최고 온도에 도달하고 나서 1분 이상 300분 이하의 범위로 하는 것이 바람직하

다.

[0110] 본 실시 형태에 관한 폴리이미드막(상세하게는, 폴리아미드산 (1)의 이미드화물을 포함하는 폴리이미드막)은 무색 투명이고 황색도가 낮고, TFT 제작 공정에 견딜 수 있는 유리 전이 온도(내열성)를 갖고 있는 점에서, 플렉시블 디스플레이의 투명 기판 재료에 적합하다. 본 실시 형태에 관한 폴리이미드막 중의 폴리이미드(상세하게는, 폴리아미드산 (1)의 이미드화물)의 함유율은, 폴리이미드막 전량에 대하여, 예를 들어 70중량% 이상이고, 80중량% 이상인 것이 바람직하고, 90중량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 100중량%여도 된다. 폴리이미드막 중의 폴리이미드 이외의 성분으로서는, 예를 들어 상술한 첨가제(더 구체적으로는, 미립자 등)를 들 수 있다.

[0111] 본 실시 형태에 관한 전자 디바이스(더 구체적으로는, 플렉시블 디바이스 등)는 본 실시 형태에 관한 폴리이미드막과, 이 폴리이미드막 상에 직접적 또는 간접적으로 배치된 전자 소자를 갖는다. 플렉시블 디스플레이용으로서 본 실시 형태에 관한 전자 디바이스를 제조하는 경우, 먼저, 유리 등의 무기 기재를 지지체로 하고, 그 위에 폴리이미드막을 형성한다. 그리고, 폴리이미드막 상에 TFT 등의 전자 소자를 배치(형성)함으로써, 지지체 상에 전자 디바이스를 형성한다. TFT를 형성하는 공정은, 일반적으로 150℃ 이상 650℃ 이하의 넓은 온도 영역에서 실시되지만, 실제로 원하는 성능을 달성하기 위해서는 300℃ 이상에서 산화물 반도체층이나 a-Si층을 형성하고, 경우에 따라서는 다시 레이저 등으로 a-Si 등을 결정화시키는 경우도 있다.

[0112] 이때, 폴리이미드막의 열분해 온도가 낮은 경우, 전자 소자 형성 중에 아웃 가스가 발생하여, 승화물로서 오븐 내에 부착되어, 노내 오염의 원인이 되거나, 폴리이미드막 상에 형성한 무기막(후술하는 배리어막 등)이나 전자 소자가 박리되거나 할 가능성이 있기 때문에, 폴리이미드의 1% 중량 감소 온도는 500℃ 이상인 것이 바람직하다. 폴리이미드의 1% 중량 감소 온도의 상한은, 높으면 높을수록 좋지만, 예를 들어 600℃이다. 1% 중량 감소 온도는, 예를 들어 강직한 구조를 갖는 잔기(더 구체적으로는, NTCDA 잔기, BPDA 잔기 등)의 함유율을 변경함으로써, 조정할 수 있다. 더 상세하게 설명하면, TFT 형성 전에, 폴리이미드막 상에 배리어막으로서 산화실리콘막(SiOx막)이나 질화실리콘막(SiNx막) 등의 무기막을 형성한다. 이때, 폴리이미드의 내열성이 낮은 경우나 이미드화가 완전히 진행되어 있지 않은 경우, 혹은 잔존 용매가 많은 경우에는, 무기막 적층 후의 고온 프로세스에서 폴리이미드의 분해 가스 등의 휘발 성분에 기인하여 폴리이미드와 무기막이 박리되는 경우가 있다. 이 때문에, 폴리이미드의 1% 중량 감소 온도가 500℃ 이상인 것에 더하여, 폴리이미드를 400℃ 이상 450℃ 이하의 범위 내의 온도에서 등온 유지했을 때의 중량 감소율이 1% 미만인 것이 바람직하다.

[0113] 또한, 폴리이미드의 유리 전이 온도(Tg)가 프로세스 온도보다도 현저하게 낮은 경우에는, 전자 소자 형성 중에 위치 어긋남 등이 발생할 가능성이 있기 때문에, 폴리이미드의 Tg는, 300℃ 이상인 것이 바람직하고, 350℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, 400℃ 이상인 것이 더욱 바람직하고, 420℃ 이상인 것이 보다 더욱 바람직하다. 폴리이미드의 Tg의 상한은, 높으면 높을수록 좋지만, 예를 들어 500℃이다. 또한, 일반적으로, 유리 기판의 열팽창 계수는 수지에 비교하여 작기 때문에, 유리 기판과 폴리이미드막 사이에 내부 응력이 발생한다. 지지체로서 사용한 유리 기판이나 전자 소자와, 폴리이미드막과의 적층체의 내부 응력이 높으면, 폴리이미드막을 포함하는 적층체가, 고온의 TFT 형성 공정에서 팽창된 후, 상온까지 냉각할 때 수축하여, 유리 기판의 휨이나 파손, 폴리이미드막의 유리 기판으로부터의 박리 등의 문제가 발생한다. 그 때문에, 폴리이미드막과 유리 기판 사이의 내부 응력이, 40㎫ 이하인 것이 바람직하고, 35㎫ 이하인 것이 보다 바람직하고, 30㎫이하인 것이 더욱 바람직하고, 25㎫ 이하인 것이 보다 더욱 바람직하다. 내부 응력의 측정 방법은, 후술하는 실시예와 동일한 방법 또는 그것에 준하는 방법이다.

[0114] 폴리이미드막과 지지체(예를 들어, 유리 기판)의 계면에 들뜸이 있으면, 전자 소자의 형성 중에 폴리이미드막이 박리되거나, 전자 소자를 형성한 후, 폴리이미드막을 박리할 때의 수율 저하를 야기할 우려가 있다. 또한, 「들뜸」이란, 이미드화 시에 발생하는 부성분이나 잔존 용매에 기인하여, 폴리이미드막과 다른 재료층(더 구체적으로는, 유리 기판, 배리어막 등) 사이에서 밀착성 불량이 발생한 상태를 가리킨다. 구체적인 「들뜸」으로서는, 유리 기판으로부터 폴리이미드막이 부상된 상태, 폴리이미드막의 일부가 파괴되어 폴리이미드막과 다른 재료층 사이에 있어서 층간 박리가 발생한 상태, 폴리이미드막으로부터 배리어막이 부상된 상태 등을 들 수 있다. 일반적으로, BPDA 잔기와 BAAB 잔기를 갖는 폴리아미드산으로부터 얻어지는 폴리이미드막은, 분자쇄가 밀하게 패킹되어 있고, 가스 빠짐성이 나쁘기 때문에, 지지체(예를 들어, 유리 기판)와의 계면에 있어서 들뜸이 발생하기 쉽다. 본 발명자의 검토에 의해, 폴리아미드산의 분자쇄 중 또는 말단에, 부피가 큰 구조나 유연한 구조를 도입함으로써, 들뜸을 방지할 수 있는 것이 판명되었다. 그 중에서도 BPAF 잔기나 SFDA 잔기를 갖는 폴리아미드산에 의하면, 그 부피가 큰 구조에서 유래하여, 양호한 가스 빠짐성과 높은 유리 전이 온도를 양립시킬 수 있다.

[0115] 본 실시 형태에 관한 폴리이미드는, TFT 기판이나 터치 패널 기판 등의 디스플레이 기판의 재료로서 적합하게 사용할 수 있다. 폴리이미드를 상기 용도로 사용할 때, 상술한 바와 같이 지지체 상에 전자 디바이스(상세하게는, 폴리이미드막 상에 전자 소자가 형성된 전자 디바이스)를 형성한 후, 폴리이미드막을 지지체로부터 박리하는 방법을 채용하는 경우가 많다. 또한, 지지체의 재료로서는, 무알칼리 유리가 적합하게 사용된다. 이하, 폴리이미드막과 지지체의 적층체의 제조 방법의 일례에 대하여 상세하게 설명한다.

[0116] 먼저, 지지체 상에 본 실시 형태에 관한 폴리아미드산 조성물을 도포(유연)하여, 폴리아미드산 (1)을 포함하는 도포막과, 지지체를 포함하는 도포막 함유 적층체를 형성한다. 이어서, 도포막 함유 적층체를, 예를 들어 온도 40℃ 이상 200℃ 이하의 조건에서 가열한다. 이때의 가열 시간은, 예를 들어 3분 이상 120분 이하이다. 또한, 도포막 함유 적층체를, 온도 50℃에서 30분 가열한 후, 온도 100℃에서 30분 가열하는 것 등과 같이, 다단계의 가열 공정을 마련해도 된다. 이어서, 도포막 중의 폴리아미드산 (1)의 이미드화를 진행시키기 위해, 도포막 함유 적층체를, 예를 들어 최고 온도 200℃ 이상 500℃ 이하의 조건에서 가열한다. 이 때의 가열 시간(최고 온도에서의 가열 시간)은, 예를 들어 1분 이상 300분 이하이다. 이때, 저온으로부터 최고 온도까지 서서히 승온하는 것이 바람직하다. 승온 속도는, 2℃/분 이상 10℃/분 이하인 것이 바람직하고, 4℃/분 이상 10℃/분 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 최고 온도는 250℃ 이상 450℃ 이하의 범위인 것이 바람직하다. 최고 온도가 250℃ 이상이면, 충분히 이미드화가 진행되고, 최고 온도가 450℃ 이하이면, 폴리이미드의 열 열화나 착색을 억제할 수 있다. 또한, 최고 온도에 도달할 때까지 임의의 온도에서 임의의 시간 유지해도 된다. 이미드화 반응은, 공기 하, 감압 하, 또는 질소 등의 불활성 가스 중에서 행할 수 있지만, 더 높은 투명성을 발현시키기 위해서는, 감압 하, 또는 질소 등의 불활성 가스 중에서 행하는 것이 바람직하다. 또한, 가열 장치로서는, 열풍 오븐, 적외 오븐, 진공 오븐, 이너트 오븐, 핫 플레이트 등의 공지된 장치를 사용할 수 있다. 이들 공정을 거쳐서 도포막 중의 폴리아미드산 (1)이 이미드화되어, 지지체와, 폴리이미드막(폴리아미드산 (1)의 이미드화물을 포함하는 막)의 적층체(즉, 본 실시 형태에 관한 적층체)를 얻을 수 있다.

[0117] 얻어진 지지체와 폴리이미드막의 적층체로부터 폴리이미드막을 박리하는 방법은, 공지된 방법을 사용할 수 있다. 예를 들어, 손으로 박리해도 되고, 구동 롤, 로봇 등의 기계 장치를 사용하여 박리해도 된다. 나아가, 지지체와 폴리이미드막 사이에 박리층을 마련하는 방법이나, 다수의 홈을 갖는 지지체 상에 산화실리콘막을 형성하고, 산화실리콘막을 하지층으로 하여 폴리이미드막을 형성하고, 지지체와 산화실리콘막 사이에 산화실리콘의 에칭액을 침윤시킴으로써, 폴리이미드막을 박리하는 방법을 채용할 수도 있다. 또한, 레이저광의 조사에 의해 폴리이미드막을 분리시키는 방법을 채용할 수도 있다.

[0118] 폴리이미드막의 투명성은, JIS K7361-1:1997에 따른 전광선 투과율(TT) 및 JIS K7136-2000에 따른 헤이즈로 평가할 수 있다. 높은 투명성이 요구되는 용도로 폴리이미드막을 사용하는 경우, 폴리이미드막의 전광선 투과율은, 75% 이상인 것이 바람직하고, 80% 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 높은 투명성이 요구되는 용도로 폴리이미드막을 사용하는 경우, 폴리이미드막의 헤이즈는, 1.5% 이하인 것이 바람직하고, 1.2% 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.0% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0%여도 된다. 헤이즈는, 예를 들어 폴리아미드산 (1) 중의 TFMB 잔기의 함유율을 변경함으로써, 조정할 수 있다. 높은 투명성이 요구되는 용도에 있어서는, 폴리이미드막은 전 파장 영역에서 투과율이 높은 것이 요구되지만, 폴리이미드막은 단파장측의 광을 흡수하기 쉬운 경향이 있고, 막 자체가 황색으로 착색되는 경우가 많다. 높은 투명성이 요구되는 용도로 폴리이미드막을 사용하기 위해서는, 폴리이미드막의 착색이 저감되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 높은 투명성이 요구되는 용도로 폴리이미드막을 사용하기 위해서는, 폴리이미드막의 황색도(YI)는 25 이하인 것이 바람직하고, 20 이하인 것이 보다 바람직하고, 0이어도 된다. YI는, JIS K7373-2006에 따라 측정할 수 있다. 이와 같이, 착색이 저감되어, 투명성이 부여된 폴리이미드막은, 유리 대체 용도 등의 투명 기판이나, 배면에 센서나 카메라 모듈이 마련되는 기판에 적합하다.

[0119] 또한, 상술한 바와 같이, 투명성이 요구되는 용도에 있어서는, 색 재현성 등의 관점에서, 특히 청색광(파장 470㎚ 부근의 광)의 투과율이 높은 것이 요구되고, 실용적으로는 파장 400㎚의 광의 투과율(400㎚ 투과율)이 높은 것이 요구된다. 색 재현성 등의 관점에서, 폴리이미드막의 400㎚ 투과율은, 40% 이상인 것이 바람직하고, 45% 이상인 것이 보다 바람직하다. 폴리이미드막의 400㎚ 투과율의 상한은 특별히 한정되지 않고, 100%여도 된다.

[0120] 또한, 플렉시블 디스플레이의 광 취출 방식에는, TFT의 표면측으로부터 광을 취출하는 톱 에미션 방식과 TFT의 이면측으로부터 광을 취출하는 보텀 에미션 방식의 2종류가 있다. 톱 에미션 방식은, TFT에 광이 차단되지 않기 때문에 개구율을 높이기 쉽고, 고정밀의 화질이 얻어진다는 특징이 있고, 보텀 에미션 방식은 TFT와 화소 전극의 위치 정렬이 용이하여 제조하기 쉽다고 특징이 있다. TFT가 투명하면 보텀 에미션 방식에 있어서도, 개구

율을 향상시키는 것이 가능해지기 때문에, 대형 디스플레이에는 제조가 용이한 보텀 에미션 방식이 채용되는 경향이 있다. 본 실시 형태에 관한 폴리이미드막은, YI가 낮고, 내열성도 우수하기 때문에, 상기 어떤 광 취출 방식에도 적용할 수 있다.

[0121] 또한, 유리 기판 등의 지지체 상에 폴리아미드산 조성물을 도포하고, 가열하여 이미드화하고, 전자 소자 등을 형성한 후, 폴리이미드막을 박리한다는, 배치 타입의 디바이스 제작 프로세스에 있어서는, 지지체와 폴리이미드막 사이의 밀착성이 우수한 것이 바람직하다. 여기서 말하는 밀착성이란, 밀착 강도를 의미한다. 지지체 상의 폴리이미드막에 전자 소자 등을 형성한 후에, 지지체로부터, 전자 소자 등이 형성된 폴리이미드막을 박리하는 제작 프로세스에 있어서, 폴리이미드막과 지지체의 밀착성이 우수하면, 전자 소자 등을 더 정확하게 형성 또는 실장할 수 있다. 지지체 상에 폴리이미드막을 통해 전자 소자 등을 배치하는 제조 프로세스에 있어서, 생산성 향상의 관점에서, 지지체와 폴리이미드막 사이의 필 강도는 높으면 높을수록 좋다. 구체적으로는, 상기 필 강도는, 0.05N/㎝ 이상인 것이 바람직하고, 0.1N/㎝ 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0122] 상술한 바와 같은 제조 프로세스에 있어서, 지지체와 폴리이미드막의 적층체로부터 폴리이미드막을 박리할 때, 레이저 조사에 의해 지지체로부터 폴리이미드막을 박리하는 경우가 많다. 이 경우, 폴리이미드막에 레이저광을 흡수시킬 필요가 있기 때문에, 폴리이미드막의 컷오프 파장은, 박리에 사용하는 레이저광의 파장보다도 장파장인 것이 요구된다. 레이저 박리에는, 파장 308㎚의 XeCl 엑시머 레이저가 사용되는 경우가 많기 때문에, 폴리이미드막의 컷오프 파장은, 312㎚ 이상인 것이 바람직하고, 330㎚ 이상인 것이 보다 바람직하다. 한편, 컷오프 파장이 장파장이면, 폴리이미드막이 황색으로 착색되는 경향이 있기 때문에, 폴리이미드막의 컷오프 파장은, 390㎚ 이하인 것이 바람직하다. 투명성(저황색 정도)과 레이저 박리의 가공성을 양립시키는 관점에서, 폴리이미드막의 컷오프 파장은, 320㎚ 이상 390㎚ 이하인 것이 바람직하고, 330㎚ 이상 380㎚ 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 본 명세서 중에 있어서의 컷오프 파장이란, 자외-가시 분광 광도계에 의해 측정되는, 투과율이 0.1% 이하로 되는 파장을 의미한다.

[0123] 본 실시 형태에 관한 폴리아미드산 조성물 및 폴리이미드는, 그대로 제품이나 부재를 제작하기 위한 코팅이나 성형 프로세스에 사용해도 되지만, 필름 형상으로 성형된 성형물에 다시 코팅 등의 처리를 행하기 위한 재료로서 사용할 수도 있다. 코팅 또는 성형 프로세스에 사용하기 위해, 폴리아미드산 조성물 또는 폴리이미드를, 필요에 따라 유기 용매에 용해 또는 분산시키고, 또한 필요에 따라 광경화성 성분, 열경화성 성분, 비중합성 결합제 수지 및 그밖의 성분을 배합하여, 폴리아미드산 (1) 또는 폴리이미드를 포함하는 조성물을 조제해도 된다.

[0124] 본 실시 형태에 관한 폴리이미드막의 표면에는, 금속 산화물 박막이나 투명 전극 등의 각종 무기 박막을 형성해도 된다. 이들 무기 박막의 제막 방법으로서는, 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들어 스퍼터링법, 진공 증착법, 이온 플레이팅법 등의 PVD법이나, CVD법을 들 수 있다.

[0125] 본 실시 형태에 관한 폴리이미드막은, 내열성, 저열 팽창성, 투명성에 더하여, 유리 기판과 적층체를 형성했을 때 발생하는 내부 응력이 작아, 고온 프로세스 중에서 무기 재료와의 밀착성을 확보할 수 있기 때문에, 이들 특성이 유효해지는 분야 및 제품에 사용되는 것이 바람직하다. 예를 들어, 본 실시 형태에 관한 폴리이미드막은, 액정 표시 장치, 유기 EL, 전자 페이퍼 등의 화상 표시 장치, 인쇄물, 컬러 필터, 플렉시블 디스플레이, 광학 필름, 3D 디스플레이, 터치 패널, 투명 도전막 기판, 태양 전지 등에 사용되는 것이 바람직하고, 나아가 현재 유리가 사용되고 있는 부분의 대체 재료로 하는 것이 보다 바람직하다. 이들 용도에 있어서, 폴리이미드막의 두께는, 예를 들어 1㎛ 이상 200㎛ 이하이고, 5㎛ 이상 100㎛ 이하인 것이 바람직하다. 폴리이미드막의 두께는, 레이저 홀로게이지를 사용하여 측정할 수 있다.

[0126] 또한, 본 실시 형태에 관한 폴리아미드산 조성물은, 지지체 상에 폴리아미드산 조성물을 도포하고, 가열하여 이미드화하여, 전자 소자 등을 형성한 후, 폴리이미드막을 박리한다는, 배치 타입의 디바이스 제작 프로세스에 적합하게 사용할 수 있다. 따라서, 본 실시 형태에는, 지지체 상에 폴리아미드산 조성물을 도포하고, 가열하여 이미드화하여, 지지체 상에 형성된 폴리이미드막 상에 전자 소자 등을 형성하는 공정을 포함하는 전자 디바이스의 제조 방법도 포함된다. 또한, 이러한 전자 디바이스의 제조 방법은, 지지체로부터, 전자 소자 등이 형성된 폴리이미드막을 박리하는 공정을 더 포함하고 있어도 된다.

[0127] **실시예**

[0128] 이하, 본 발명의 실시예에 대하여 설명하지만, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0129] <물성의 측정 방법>

[0130] 먼저, 폴리이미드(폴리이미드막)의 물성의 측정 방법에 대하여 설명한다.

[0131] [400㎚ 투과율]

[0132] 후술하는 실시예 및 비교예에서 얻어진 각 적층체 중의 폴리이미드막에 대하여, 자외 가시 근적외 분광 광도계(니혼 분코사제 「V-650」)를 사용하여 파장 400㎚의 광의 투과율(400㎚ 투과율)을 측정했다. 400㎚ 투과율이 40% 이상인 경우, 「파장 400㎚의 광의 투과율이 높다」라고 평가했다. 한편, 400㎚ 투과율이 40% 미만인 경우, 「파장 400㎚의 광의 투과율이 높지 않다」라고 평가했다.

[0133] [황색도(YI)]

[0134] 후술하는 실시예 및 비교예에서 얻어진 각 적층체 중의 폴리이미드막에 대하여, 자외 가시 근적외 분광 광도계(니혼 분코사제 「V-650」)를 사용하여 파장 200㎚ 이상 800㎚ 이하의 광의 투과율을 측정하여, JIS K7373-2006에 기재된 식으로부터, 폴리이미드막의 황색도(YI)를 산출했다.

[0135] [전광선 투과율(TT)]

[0136] 후술하는 실시예 및 비교예에서 얻어진 각 적층체로부터 박리된 폴리이미드막에 대하여, 적분구식 헤이즈 미터(무라카미 시키사이 기쥬츠 겐큐죠사제 「HM-150N」)을 사용하여, JIS K7361-1: 1997에 기재된 방법에 의해 전광선 투과율(TT)을 측정했다.

[0137] [헤이즈]

[0138] 후술하는 실시예 및 비교예에서 얻어진 각 적층체로부터 박리한 폴리이미드막에 대하여, 적분구식 헤이즈 미터(무라카미 시키사이 기쥬츠 겐큐죠사제 「HM-150N」)를 사용하여, JIS K7136-2000에 기재된 방법에 의해 헤이즈를 측정했다.

[0139] [내부 응력]

[0140] 미리 휨양을 계측하고 있던 코닝사제의 유리 기판(재질: 무알칼리 유리, 두께: 0.7㎜, 사이즈: 100㎜×100㎜) 상에 후술하는 실시예 및 비교예에서 조제한 각 폴리아미드산 조성물을 스핀 코터로 도포하고, 공기 중에 있어서 120℃에서 30분 가열한 후, 질소 분위기 하에서 430℃에서 30분 가열하여, 유리 기판 상에 두께 10㎛의 폴리이미드막을 구비하는 적층체를 얻었다. 폴리이미드막의 흡수의 영향을 배제하기 위해, 적층체를 120℃에서 10분 건조시킨 후, 온도 25℃의 질소 분위기 하에 있어서의 적층체의 휨양을, 박막 응력 측정 장치(케이엘에이 텐코사제 「FLX-2320-S」)를 사용하여 측정했다. 그리고, 폴리이미드막 형성 전의 유리 기판의 휨양 및 적층체의 휨양으로부터, 스토니의 식에 의해 유리 기판과 폴리이미드막 사이에서 발생한 내부 응력을 산출했다.

[0141] [1% 중량 감소 온도(TD1)]

[0142] 후술하는 실시예 및 비교예에서 얻어진 각 폴리이미드막(상세하게는, 중량이 10㎎이 되도록 각 적층체로부터 샘플링한 폴리이미드막)을 측정용의 시료로 하고, 시차열 열중량 동시 측정 장치(히타치 하이테크 사이언스사제 「TG/DTA7200」)를 사용하여, 질소 분위기 하에서, 20℃/분의 조건에서 25℃로부터 650℃까지 승온하고, 측정 온도 150℃에서의 시료 중량을 기준으로 하여, 이 기준의 중량에 대하여 1중량% 감소했을 때의 측정 온도를, 1% 중량 감소 온도(TD1)라고 했다. TD1이 500℃ 이상인 경우, 「내열성이 우수하다」라고 평가했다. 한편, TD1이 500℃ 미만인 경우, 「내열성이 우수하지 않다」라고 평가했다.

[0143] [유리 전이 온도(Tg)]

[0144] 후술하는 실시예 및 비교예에서 얻어진 각 적층체로부터 폭 3㎜이고 또한 길이 10㎜의 크기로 샘플링한 폴리이미드막을, Tg 측정용의 시료로서 사용했다. 열분석 장치(히타치 하이테크 사이언스사제 「TMA/SS7100」)를 사용하여, 시료에 98.0mN의 하중을 가하고, 10℃/분으로 20℃부터 470℃까지 승온하고, 온도와 변형량(신율)을 플롯하여 TMA 곡선을 얻었다. 얻어진 TMA 곡선의 변곡점의 온도(TMA 곡선의 미분 곡선에 있어서의 피크에 대응하는 온도)를 유리 전이 온도(Tg)라고 했다.

[0145] <폴리이미드막의 제작>

[0146] 이하, 실시예 및 비교예의 폴리이미드막(적층체)의 제작 방법에 대하여 설명한다. 이하에 있어서, 화합물 및 시약류를 하기의 약칭으로 기재하고 있다. 또한, 폴리이미드막의 제작에 사용하는 폴리아미드산 조성물의 조제는, 모두 질소 분위기 하에서 행하였다. 또한, 모노머로서 사용한 각 산 이무수물의 LUMO(DFT에 의한 계산값)를 표 1에 나타내고, 모노머로서 사용한 각 디아민의 HOMO(DFT에 의한 계산값)를 표 2에 나타낸다.

[0147] NMP: N-메틸-2-피롤리돈

[0148] NTCDA: 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물

[0149] PMDA: 피로멜리트산 이무수물

[0150] BPDA: 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물

[0151] BPAF: 9,9-비스(3,4-디카르복시페닐)플루오렌 이무수물

[0152] ODPA: 4,4'-옥시디프탈산 무수물

[0153] DODA: 4,4'-디옥시디프탈산 무수물

[0154] SFDA: 스피로[11H-디프로[3,4-b:3',4'-i]크산텐-11,9'-[9H]플루오렌]-1,3,7,9-테트론

[0155] TFMB: 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘

[0156] BAAB: 4-아미노페닐-4-아미노벤조에이트

[0157] BAFL: 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌

[0158] 6FODA: 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노디페닐에테르

[0159] PDA: p-페닐렌디아민

[0160] PX-200: 다이하치 가가쿠 고교사제의 레조르시놀폴리(디-2,6-크실릴)포스페이트

[0161] TPPi: 트리페닐포스파이트

표 1

[0162]

	LUMO[eV]
PMDA	-4.32
NTCDA	-3.80
BPDA	-3.47
BPAF	-3.19
ODPA	-3.43
DODA	-3.60
SFDA	-3.24

표 2

[0163]

	HOMO[eV]
PDA	-5.02
TFMB	-6.04
BAAB	-5.63
BAFL	-5.55
6FODA	-5.94

[0164] [실시예 1]

[0165] 스테인리스강제 교반봉을 구비한 교반기 및 질소 도입관을 장착한 300mL의 유리제 세퍼러블 플라스크에, 중합용의 유기 용매로서, 40.0g의 NMP를 넣었다. 이어서, 플라스크 내용물을 교반하면서, 5.272g의 TFMB를 플라스크에 넣고 용해시켰다. 이어서, 플라스크 내용물에, 3.973g의 NTCDA 및 0.755g의 BPAF를 더한 후, 온도 25℃의 분위기 하에서, 플라스크 내용물을 24시간 교반하여, 폴리아미드산 조성물을 얻었다. 얻어진 폴리아미드산 조성물을, 스핀 코터를 사용하여 유리 기판(코닝사제, 재질: 무알칼리 유리, 두께: 0.7㎜, 사이즈: 100㎜×100㎜)

상에 도포하고, 공기 중에 있어서 120℃에서 30분 가열한 후, 질소 분위기 하에 있어서 430℃에서 30분 가열하여, 유리 기판 상에 두께 10㎛의 폴리이미드막을 구비하는 적층체(실시예 1의 적층체)를 얻었다.

[0166] [실시예 2]

[0167] 스테인리스강제 교반봉을 구비한 교반기 및 질소 도입관을 장착한 300mL의 유리제 세퍼러블 플라스크에, 중합용의 유기 용매로서, 40.0g의 NMP를 넣었다. 이어서, 플라스크 내용물을 교반하면서, 5.272g의 TFMB를 플라스크에 넣고 용해시켰다. 이어서, 플라스크 내용물에, 3.973g의 NTCDA 및 0.755g의 BPAF를 더한 후, 온도 25℃의 분위기 하에서, 플라스크 내용물을 24시간 교반하였다. 이어서, 플라스크 내용물에, 가소제로서의 TPPi를 첨가하여, 폴리아미드산 조성물을 얻었다. TPPi의 첨가량은, 플라스크 내용물 중의 폴리아미드산 100중량부에 대하여 1중량부였다. 얻어진 폴리아미드산 조성물을, 스핀 코터를 사용하여 유리 기판(코닝사제, 재질: 무알칼리 유리, 두께: 0.7㎜, 사이즈: 100㎜×100㎜) 상에 도포하고, 공기 중에 있어서 120℃에서 30분 가열한 후, 질소 분위기 하에 있어서 430℃에서 30분 가열하여, 유리 기판 상에 두께 10㎛의 폴리이미드막을 구비하는 적층체(실시예 2의 적층체)를 얻었다.

[0168] [실시예 3 내지 30 및 비교예 1 내지 7]

[0169] 사용한 산 이무수물 및 그 투입 비율, 그리고 사용한 디아민 및 그의 투입 비율을, 표 3 및 표 4에 나타내는 바와 같이 한 것 이외는, 실시예 1과 동일한 방법에 의해, 실시예 3 내지 6, 8, 10 내지 27 및 29, 그리고 비교예 1 내지 7의 적층체를 각각 얻었다. 또한, 사용한 산 이무수물 및 그의 투입 비율, 사용한 디아민 및 그의 투입 비율을, 그리고 가소제의 종류를, 표 3 및 표 4에 나타내는 바와 같이 한 것 이외는, 실시예 2와 동일한 방법에 의해, 실시예 7, 9, 28 및 30의 적층체를 각각 얻었다. 또한, 실시예 3 내지 30 및 비교예 1 내지 7의 어느 것에 대해서도, 폴리아미드산 조성물을 제조할 때의 산 이무수물의 합계 물질량은, 실시예 1 및 2와 동일했다. 또한, 실시예 3 내지 30 및 비교예 1 내지 7의 어느 것에 대해서도, 폴리아미드산 조성물을 제조할 때의 디아민의 합계 물질량은, 실시예 1 및 2와 동일했다.

[0170] 실시예 1 내지 30 및 비교예 1 내지 7의 각각에 대하여, 사용한 모노머 및 가소제를 표 3 및 표 4에 나타낸다. 또한, 표 3 및 표 4에 있어서, 「-」는, 당해 성분을 사용하지 않은 것을 의미한다. 또한, 표 3 및 표 4에 있어서, 「산 이무수물」의 란의 수치는, 사용한 산 이무수물의 전량에 대한 각 산 이무수물의 함유율(단위: 몰%)이다. 표 3 및 표 4에 있어서, 「디아민」의 란의 수치는, 사용한 디아민의 전량에 대한 각 디아민의 함유율(단위: 몰%)이다. 표 3 및 표 4에 있어서, 「가소제」의 란의 수치는, 폴리아미드산 100중량부에 대한 가소제의 양(단위:중량부)이다. 또한, 실시예 1 내지 30 및 비교예 1 내지 7의 어느 것에 대해서도, 조제한 폴리아미드산 조성물 중의 폴리아미드산의 각 잔기의 몰 분율은, 폴리아미드산의 합성에 사용한 각 모노머(디아민 및 테트라카르복실산 이무수물)의 몰 분율과 일치하고 있었다.

표 3

	산 이무수물[몰%]						디아민[몰%]						가소제[중량부]	
	NTCDA	PMDA	BPDA	BPAF	ODPA	DODA	SFDA	TFMB	BAAB	BAFL	6FODA	PDA	PX-200	TPPi
실시예 1	90	–	–	10	–	–	–	100	–	–	–	–	–	–
실시예 2	90	–	–	10	–	–	–	100	–	–	–	–	–	1
실시예 3	80	–	–	10	10	–	–	100	–	–	–	–	–	–
실시예 4	80	–	–	16	–	–	4	100	–	–	–	–	–	–
실시예 5	75	–	15	10	–	–	–	100	–	–	–	–	–	–
실시예 6	70	–	15	15	–	–	–	100	–	–	–	–	–	–
실시예 7	70	–	15	15	–	–	–	100	–	–	–	–	–	1
실시예 8	65	–	15	20	–	–	–	100	–	–	–	–	–	–
실시예 9	65	–	15	20	–	–	–	100	–	–	–	–	1	–
실시예 10	65	–	15	16	–	4	–	100	–	–	–	–	–	–
실시예 11	65	–	15	16	–	–	4	100	–	–	–	–	–	–
실시예 12	60	–	30	10	–	–	–	100	–	–	–	–	–	–
실시예 13	50	–	40	10	–	–	–	100	–	–	–	–	–	–
실시예 14	40	–	50	10	–	–	–	100	–	–	–	–	–	–
실시예 15	50	–	40	10	–	–	–	90	10	–	–	–	–	–
실시예 16	50	–	40	10	–	–	–	90	–	10	–	–	–	–
실시예 17	50	–	40	10	–	–	–	90	–	–	10	–	–	–
실시예 18	50	10	30	10	–	–	–	100	–	–	–	–	–	–
실시예 19	5	–	90	5	–	–	–	100	–	–	–	–	–	–

[0171]

표 4

	산 이무수물[몰%]						디아민[몰%]						가소제[중량부]	
	NTCDA	PMDA	BPDA	BPAF	ODPA	DODA	SFDA	TFMB	BAAB	BAFL	6FODA	PDA	PX-200	TPPi
실시예 20	50	—	50	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—
실시예 21	80	—	—	—	20	—	—	100	—	—	—	—	—	—
실시예 22	70	—	—	—	—	—	30	100	—	—	—	—	—	—
실시예 23	50	—	—	—	—	—	50	100	—	—	—	—	—	—
실시예 24	70	—	—	30	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—
실시예 25	50	—	—	50	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—
실시예 26	20	—	50	—	—	—	30	100	—	—	—	—	—	—
실시예 27	40	—	30	—	—	—	30	100	—	—	—	—	—	—
실시예 28	40	—	30	—	—	—	30	100	—	—	—	—	—	1
실시예 29	70	—	10	20	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—
실시예 30	70	—	10	20	—	—	—	100	—	—	—	—	—	1
비교예 1	100	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—
비교예 2	—	75	15	10	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—
비교예 3	50	—	50	—	—	—	—	25	—	—	—	75	—	—
비교예 4	—	50	—	—	50	—	—	100	—	—	—	—	—	—
비교예 5	50	—	50	—	—	—	—	40	—	—	—	60	—	—
비교예 6	—	70	—	30	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—
비교예 7	—	70	—	—	—	—	30	100	—	—	—	—	—	—

[0172]

[0173] <물성의 측정 결과>

[0174] 실시예 1 내지 30 및 비교예 1 내지 7의 각각에 대하여, 평균 준위차 및 물성의 측정 결과를 표 5에 나타낸다. 또한, 표 5에 있어서, 「-」는, 측정하지 않은 것을 의미한다.

표 5

	평균 준위차 [eV]	400㎚ 투과율 [%]	YI	TT [%]	헤이즈 [%]	내부 응력 [MPa]	TD1 [℃]	Tg [℃]
실시예 1	2.30	40	12	86	0.8	-22	>500	>470
실시예 2	2.30	41	11	87	0.7	-23	>500	>470
실시예 3	2.34	40	10	85	0.5	3	>500	>470
실시예 4	2.36	41	11	86	0.8	6	>500	>470
실시예 5	2.35	41	10	85	0.6	-5	>500	>470
실시예 6	2.38	44	9	86	0.6	4	>500	>470
실시예 7	2.38	50	7	87	0.5	5	>500	>470
실시예 8	2.41	49	7	86	0.5	16	>500	>470
실시예 9	2.41	51	6	87	0.5	15	>500	>470
실시예 10	2.36	40	11	85	0.6	3	>500	>470
실시예 11	2.41	44	8	86	0.6	13	>500	>470
실시예 12	2.40	50	6	86	0.4	8	>500	>470
실시예 13	2.43	49	7	86	0.5	4	>500	>470
실시예 14	2.47	48	5	87	0.4	14	>500	>470
실시예 15	2.39	43	8	86	0.8	5	>500	415
실시예 16	2.38	40	8	87	0.8	20	>500	>470
실시예 17	2.42	48	7	87	0.4	14	>500	>470
실시예 18	2.35	45	9	86	0.5	7	>500	>470
실시예 19	2.57	59	4	87	0.6	29	>500	365
실시예 20	2.41	47	8	86	0.8	-5	>500	>470
실시예 21	2.31	41	12	85	0.5	1	>500	460
실시예 22	2.41	50	8	87	0.6	-4	>500	>470
실시예 23	2.52	56	7	87	0.5	15	>500	>470
실시예 24	2.42	52	7	87	0.6	28	>500	>470
실시예 25	2.55	62	5	88	0.4	35	>500	>470
실시예 26	2.57	65	3	89	0.4	28	>500	>470
실시예 27	2.51	52	8	87	0.4	18	>500	>470
실시예 28	2.51	56	6	88	0.4	10	>500	>470
실시예 29	2.40	47	8	86	0.5	16	>500	>470
실시예 30	2.40	48	7	87	0.6	12	>500	>470
비교예 1	2.24	36	14	84	1.1	-25	>500	>470
비교예 2	1.96	32	10	87	0.3	7	>500	450
비교예 3	1.64	0	36	78	0.4	-6	>500	>470
비교예 4	2.17	0	149	—	>10	41	>500	—
비교예 5	1.79	0	29	81	0.9	-8	>500	—
비교예 6	2.06	37	10	88	0.3	30	>500	—
비교예 7	2.04	35	10	87	0.2	12	>500	—

[0175]

[0176] 실시예 1 내지 30에 있어서 조제한 폴리아미드산 조성물 중의 폴리아미드산은, BPDA 잔기, BPAF 잔기, ODPA 잔기 및 SFDA 잔기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 잔기와, NTCDA 잔기와, TFMB 잔기를 포함하고 있었다. 실시예 1 내지 30에 있어서 조제한 폴리아미드산 조성물 중의 폴리아미드산에서는, NTCDA 잔기의 함유율이, 테트라카르복실산 이무수물 잔기의 전량에 대하여 5몰% 이상 90몰% 이하였다. 실시예 1 내지 30에 있어서 조제한 폴리아미드산 조성물 중의 폴리아미드산에서는, TFMB 잔기의 함유율이, 디아민 잔기의 전량에 대하여 50몰% 이상이었다.

[0177] 표 5에 나타낸 바와 같이, 실시예 1 내지 30에서는, 400㎚ 투과율이 40% 이상이었다. 따라서, 실시예 1 내지 30에서 얻어진 폴리이미드는, 파장 400㎚의 광의 투과율이 높았다. 실시예 1 내지 30에서는, TD1이 500℃ 초과였다. 따라서, 실시예 1 내지 30에서 얻어진 폴리이미드는 내열성이 우수했다.

[0178] 비교예 1에 있어서 조제한 폴리아미드산 조성물 중의 폴리아미드산은, NTCDA 잔기의 함유율이, 테트라카르복실산 이무수물 잔기의 전량에 대하여 90몰%를 초과하고 있었다. 비교예 2, 4, 6 및 7에 있어서 조제한 폴리아미드산 조성물 중의 폴리아미드산은, NTCDA 잔기를 갖고 있지 않았다. 비교예 3 및 5에 있어서 조제한 폴리아미

드산 조성물 중의 폴리아미드산은, TFMB 잔기의 함유율이, 디아민 잔기의 전량에 대하여 50몰% 미만이었다.

[0179] 표 5에 나타낸 바와 같이, 비교예 1 내지 7에서는, 400㎚ 투과율이 40% 미만이었다. 따라서, 비교예 1 내지 7에서 얻어진 폴리이미드는, 파장 400㎚의 광의 투과율이 높지 않았다.

[0180] 이상의 결과로부터, 본 발명에 따르면, 내열성이 우수하면서, 파장 400㎚의 광의 투과율이 높은 폴리이미드가 얻어지는 것이 나타났다.