



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0089860  
(43) 공개일자 2018년08월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
**C08J 5/18** (2006.01) **B32B 27/28** (2006.01)  
**C08K 3/36** (2006.01) **C08K 5/17** (2006.01)  
**C08L 79/08** (2006.01)

(52) CPC특허분류  
**C08J 5/18** (2013.01)  
**B32B 27/281** (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2018-0011564  
(22) 출원일자 2018년01월30일  
심사청구일자 2018년01월30일

(30) 우선권주장  
JP-P-2017-017154 2017년02월01일 일본(JP)

(71) 출원인  
**스미또모 가가꾸 가부시키가이샤**  
일본국 도쿄도 츠오구 신카와 2조메 27반 1고  
(72) 발명자  
**야스이 미오**  
일본국 에히메켄 니이하마시 소비라키쵸 5반 1고,  
스미또모 가가꾸 가부시키가이샤 내  
**면보람**  
일본국 이바라키켄 츠쿠바시 기타하라 6반, 스미  
또모 가가꾸 가부시키가이샤 내  
**사쿠라이 다카시**  
일본국 이바라키켄 츠쿠바시 기타하라 6반, 스미  
또모 가가꾸 가부시키가이샤 내

(74) 대리인  
**특허법인(유)화우**

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **폴리이미드 필름**

### (57) 요 약

[과제] 플렉시블 디스플레이의 전면판 재료로서 사용 가능하고, 베젤부의 백색 인쇄의 시인성이 양호한, 광학 필름을 제공한다.

[해결 수단] 적어도 1종의 폴리이미드계 고분자를 함유하고, 황색도 YI가  $0 < YI < 1.0$ 인, 폴리이미드 필름.

(52) CPC특허분류

*C08K 3/36* (2013.01)

*C08K 5/17* (2013.01)

*C08L 79/08* (2013.01)

*C08L 2201/10* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

적어도 1종의 폴리이미드계 고분자를 함유하고, 황색도 YI가  $0 < YI < 1.0$ 인, 폴리이미드 필름.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

두께가  $20\sim200\ \mu\text{m}$ 인, 폴리이미드 필름.

#### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

전체 광선 투과율이 88.0% 이상인, 폴리이미드 필름.

#### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

적어도 1종의 블루잉제를 추가로 함유하는, 폴리이미드 필름.

#### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

블루잉제 및 폴리이미드계 고분자를 함유하는 단층이거나, 블루잉제 및 폴리이미드계 고분자를 함유하는 층을 적어도 갖는 적층체이거나, 또는, 폴리이미드계 고분자를 함유하는 기재층과 블루잉제를 함유하는 색상 조정층을 적어도 갖는 적층체인, 폴리이미드 필름.

#### 청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

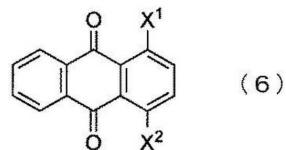
적어도 1층의 블루잉제를 함유하는 층을 포함하고, 블루잉제를 함유하는 각 층에 있어서의, 당해 층의 전체 질량을 기준으로 하는 블루잉제의 첨가량을  $X(\text{ppm})$ 라고 하고, 당해 층의 두께를  $Y(\mu\text{m})$ 라고 하여 산출되는  $X$ 와  $Y$ 의 곱 ( $X \times Y$ )을, 블루잉제를 함유하는 모든 층에 대하여 산출하여 합계한 값은  $300\sim4,500$ 인, 폴리이미드 필름.

#### 청구항 7

제 4 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

블루잉제는, 식 (6):

[화학식 1]



[식 (6) 중,  $X^1$ 은  $\text{OH}$ ,  $\text{NHR}^1$  또는  $\text{NR}^1\text{R}^2$ 를 나타내고,  $X^2$ 는  $\text{NHR}^3$  또는  $\text{NR}^3\text{R}^4$ 를 나타내고,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$ 는, 서로 독립적으로, 탄소수 1~6의 칙쇄상 또는 분지상 알킬기, 또는, 탄소수 1~6의 칙쇄상 또는 분지상 알킬기에 의해 치환된 페닐기를 나타낸다.]

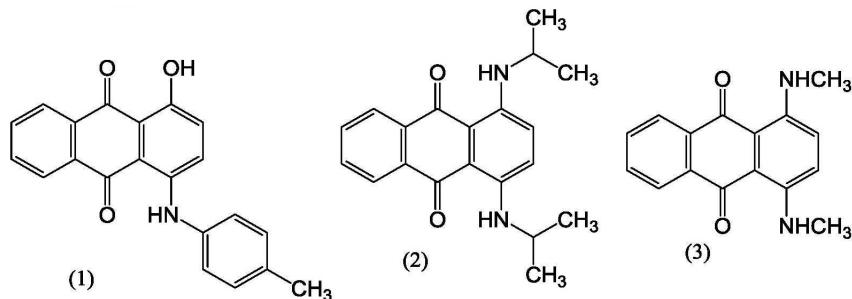
으로 나타내어지고,  $220^\circ\text{C}$  이상의 1% 열 중량 감소 온도를 갖는 화합물인, 폴리이미드 필름.

#### 청구항 8

제 7 항에 있어서,

블루잉제는, 식 (1)~식 (3):

## [화학식 2]



으로 나타내어지는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인, 폴리이미드 필름.

첨구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 항에 있어서,

추가로 실리카 입자를 함유하는 폴리이미드 필름.

## 발명의 설명

## 기술분야

본 발명은 폴리이미드 필름에 관한 것이다.

## 배경기술

현재, 액정 표시 장치나 유기 EL 표시 장치 등의 화상 표시 장치는, 텔레비전뿐만 아니라, 휴대 전화나 스마트 위치와 같은 여러 가지 용도로 널리 활용되고 있다. 이러한 용도의 확대에 따라, 플렉시블 특성을 갖는 화상 표시 장치(플렉시블 디스플레이)가 요구되고 있고, 그 각 부재의 플렉시블화도 필요하게 되고 있다.

화상 표시 장치는, 액정 표시 소자 또는 유기 EL 표시 소자 등의 표시 소자 외에, 편광판이나 위상차판 및 전면(前面)판 등으로 구성된다. 플렉시블 디스플레이를 달성하기 위해서는, 이들 모든 부재가 플렉시블 특성을 가질 필요가 있다. 화상 표시 장치의 부재가 플렉시블 특성을 갖는 고분자 재료로 이루어지는 경우(예를 들면, 특허문헌 1), 그 부재는 굴곡하기 쉽기 때문에, 플렉시블 디스플레이에의 적용이 비교적 실시하기 쉽다. 그러나, 지금까지 화상 표시 장치의 전면판 재료로서 이용되어 온 유리는, 투명도가 높고, 유리의 종류에 따라서는 고경도를 발현할 수 있는 반면, 매우 강직하고, 깨지기 쉽기 때문에, 플렉시블 디스플레이의 전면판 재료로서의 이용은 어렵다.

화상 표시 장치에 있어서는, 표시 부분을 보호 및 지지할 목적으로, 통상, 디스플레이 기판의 주연(周緣)에 소정의 폭을 갖는 바깥쪽 프레임 부분이 존재한다. 이 바깥쪽 프레임 부분은 베젤부 또는 액자부라고 불린다. 상기 베젤부에는, 통상, 임의의 색조에 의해 인쇄가 실시되어 있고, 사용자는 베젤부 위에 위치하는 전면판을 통하여 베젤부의 색조를 시인(視認)하게 된다.

## 선행기술무현

## 특허무현

(특허문서 0001) 일본 공개특허 특개2016-93992호 공보

### 박명의 내용

## 해결하려는 과제

그러나, 종래의 폴리이미드계 필름은, 백색의 인쇄가 실시된 베젤부를 갖는 화상 표시 장치의 전면판 재료로서 사용한 경우, 베젤부의 백색 인쇄의 시인성이 양호하지 않은 경우가 있었다. 예를 들면, 특허문헌 1에는, 2 정도의 황색도를 갖는 폴리이미드 필름이 개시되어 있지만, 이와 같은 황색도의 폴리이미드 필름에서는, 베젤부의 백색 색상을 유지할 수 없고, 백색의 인쇄가 노르스름하게 시인되는 경우가 있다.

본 발명은, 상기 종래 기술이 갖는 과제를 감안하여 이루어진 것이고, 플렉시블 디스플레이의 전면판 재료로서 사용 가능하고, 베젤부의 백색 인쇄의 시인성이 양호한, 광학 필름을 제공하는 것을 목적으로 한다.

## 과제의 해결 수단

본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위하여, 전면판 재료로서 사용되는 광학 필름의 여러 가지 특성에 대하여 예의 검토를 행하였다. 그 결과, 놀랍게도 황색도  $YI$ 가  $0 < YI < 1.0$ 인 폴리이미드 필름에 의해서 상기 과제가 해결된다는 것을 찾아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다. 상기와 같은 범위의 황색도  $YI$ 를 갖는 폴리이미드 필름은, 30 미크론 이상의 두께로 달성하기가 곤란하기 때문에 종래에는 착안되고 있지 않았다. 그러나, 본 발명자들은, 폴리이미드 필름의 황색도를 상기의 범위로 조정하고, 전면판 재료로서 사용함으로써, 베젤부의 백색 인쇄의 시인성이 양호하게 되고 함께, 표시부의 시인성을 손상되지 않는다는 것을 찾아냈다.

즉, 본 발명은 이하의 적합한 태양을 포함한다.

[1] 적어도 1종의 폴리아미드계 고분자를 확유하고, 흰색도 YI가  $0 < YI < 1.0$ 인 폴리아미드 필름.

[2] 두께가 20~200  $\mu\text{m}$ 인, 상기 [1]에 기재된 폴리이미드 필름.

[3] 전체 광선 투과율이 88.0% 이상인, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 폴리이미드 필름.

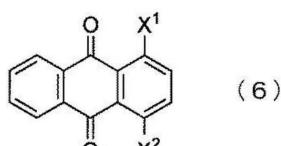
[4] 적어도 1줄의 블루잇제를 추가로 활용하는 경우 [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 폴리아미드 필름.

[5] 블루잉제 및 폴리이미드계 고분자를 함유하는 단층이거나, 블루잉제 및 폴리이미드계 고분자를 함유하는 층을 적어도 갖는 적층체이거나, 또는, 폴리이미드계 고분자를 함유하는 기재(基材)층 및 블루잉제를 함유하는 색상 조정층을 적어도 갖는 적층체인, 상기 [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 폴리이미드 필름.

[6] 적어도 1층의 블루잉제를 함유하는 층을 포함하고, 블루잉제를 함유하는 각 층에 있어서의, 당해 층의 전체 질량을 기준으로 하는 블루잉제의 첨가량을  $X(\text{ppm})$ 라고 하고, 당해 층의 두께를  $Y(\mu\text{m})$ 라고 하여 산출되는  $X$ 와  $Y$ 의 곱 ( $X \times Y$ )를, 블루잉제를 함유하는 모든 층에 대하여 산출하여 합계한 값은 300~4,500인, 상기 [1]~[5] 중 어느 하나에 기재된 폴리이미드 필름.

[7] 블루잉제는, 식 (6):

### [화학식 1]

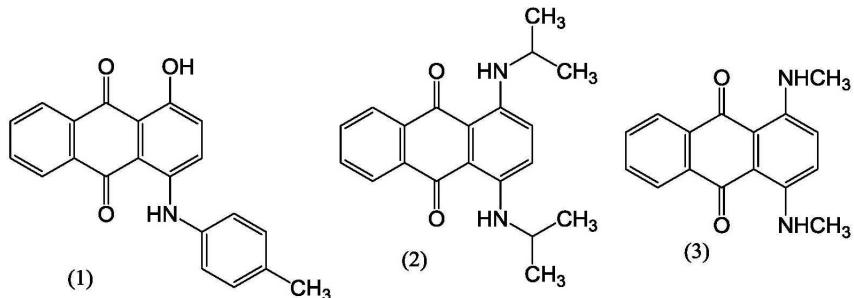


[식 (6) 중,  $X^1$ 은  $\text{OH}$ ,  $\text{NHR}^1$  또는  $\text{NR}^1\text{R}^2$ 를 나타내고,  $X^2$ 는  $\text{NHR}^3$  또는  $\text{NR}^3\text{R}^4$ 를 나타내고,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  및  $\text{R}^4$ 는, 서로 독립적으로, 탄소수 1~6의 칙쇄상 또는 분지상 알킬기, 또는, 탄소수 1~6의 칙쇄상 또는 분지상 알킬기에 의해 치환된 페닐기를 나타낸다.]

으로 나타내어지고, 220°C 이상의 1% 열 중량 감소 온도를 갖는 화합물인, 상기 [1]~[6] 중 어느 하나에 기재된 폴리이미드 필름.

### [8] 블루잇제는 식 (1)~식 (3):

[0022] [화학식 2]



[0023]

[0024] 으로 나타내어지는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인, 상기 [7]에 기재된 폴리이미드 필름.

[0025]

[9] 추가로 실리카 입자를 함유하는, 상기 [1]~[8] 중 어느 하나에 기재된 폴리이미드 펄름.

## 발명의 효과

[0026] 본 발명의 폴리이미드 필름은, 상기 소정의 범위인  $0 < YI < 1.0$ 의 황색도 YI를 갖기 때문에, 예를 들면, 백색의 인쇄가 실시된 배젤부를 갖는 플렉시블 디스플레이의 전면판 재료로서 사용하는 경우에 시인성이 우수하다.

### 도면의 간단한 설명

[0027] **도 1은 백색 베젤과, 풀리이미드 필름에 의해 커버된 부분을 포함하는 예를 나타낸다.**

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하에, 본 발명의 실시 형태에 대하여 상세하게 설명한다.

### [0029] [폴리이미드 필름]

[0030] (황색도 YI)

[0031] 본 발명의 폴리이미드 필름은, 황색도  $YI$ 가  $0 < YI < 1.0$ 이라는 특징을 갖는다. 황색도  $YI$ 는 JIS K 7373:2006에 준거하고, 자외 가시 분광광도계(예를 들면, 일본분광(주) 제의 분광광도계 V-670)에 의해,  $300\sim800\text{ nm}$ 의 광에 대한 투과율 측정을 행하여 측정되는 3 자극값( $x$ ,  $y$  및  $z$ )으로부터, 다음의 식에 의해 산출된다.

## 수학식 1

$$[0032] \quad YI = 100 \times (1.2769x - 1.0592z) / y$$

[0033] 본 발명의 폴리이미드 필름의 황색도  $YI$ 는  $0 < YI < 1.0$ 이다. 이와 같은 황색도를 갖는 폴리이미드 필름은, 필름 단독으로 시인하면, 푸르스름하게 보인다. 그 때문에, 이와 같은 황색도  $YI$ 를 갖는 폴리이미드 필름을, 예를 들면 백색의 인쇄가 실시된 베젤부를 갖는 플렉시블 디스플레이의 전면판 재료로서 사용하면, 베젤부의 백색 인쇄도 푸르스름하게 보일 것으로 생각된다. 그러나,  $YI$ 를 상기의 범위로 함으로써, 필름 단독으로 시인하면 푸르스름하게 보이는데도 불구하고, 전면판 재료로서 사용하면, 표시부의 시인성을 유지하면서, 베젤부의 백색상이 유지된다는 것을 알 수 있었다.

[0034] 폴리이미드 필름의 황색도가 0 이하이면, 필름의 푸른 빛이 너무 강하기 때문에, 베젤부의 백색 인쇄 및 표시부가 푸르스름하게 시인되어 바람직하지 않다. 또, 푸른 빛이 강해짐에 따라서 필름의 전체 광선 투과율도 저하될 수 있기 때문에, 시인성이 저하된다. 베젤부의 백색의 색상을 시인하기 쉽게 하는 관점에서는, 황색도가 0 을 초과하는 것이 바람직하고, 0.01 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0035] 폴리이미드 필름의 황색도가 1 이상이면, 필름 단독으로는 푸르스름하게 보이는 경우이더라도, 백색의 인쇄가 실시된 베젤부를 갖는 플렉시블 디스플레이의 전면판 재료로서 사용하면, 그 푸른 빛이 충분하지 않기 때문에, 베젤부의 백색의 색상이 유지되지 않고, 노르스름하게 시인되어 버린다. 베젤부의 백색의 색상을 시인하기 쉽

계 하는 관점에서는, 황색도가 1.0 미만인 것이 바람직하고, 0.99 이하인 것이 보다 바람직하다.

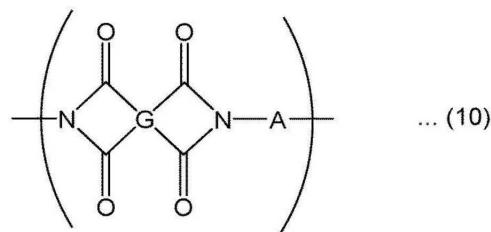
[0036] 황색도를 상기 범위로 조정하는 방법으로서는, 예를 들면, 사용하는 폴리이미드 수지에 무색 투명한 무기 입자 등을 첨가하는 방법, 블루잉제를 첨가하는 방법 등을 들 수 있다.

[0037] (폴리이미드계 고분자)

[0038] 본 발명의 폴리이미드 필름은 폴리이미드계 고분자를 함유한다. 본 명세서에 있어서, 폴리이미드계 고분자란, 이미드기를 포함하는 반복 구조 단위를 함유하는 중합체(폴리이미드), 이미드기 및 아미드기의 양방(兩方)을 포함하는 반복 구조 단위를 함유하는 중합체, 및 이미드기를 포함하는 반복 구조 단위와 아미드기를 포함하는 반복 구조 단위와의 양방을 함유하는 중합체로부터 선택되는 어느 것을 포함하는 것을 나타낸다.

[0039] 폴리이미드계 고분자는, 예를 들면, 후술하는 테트라카르본산 화합물과 디아민 화합물을 주된 원료로 하여 제조할 수 있다. 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 폴리이미드계 고분자는, 하기의 식 (10)으로 나타내어지는 반복 구조 단위를 갖는다. 여기서, G는 4가의 유기기이고, A는 2가의 유기기이다. 폴리이미드계 고분자는, G 및 /또는 A가 다른, 2 종류 이상의 식 (10)으로 나타내어지는 구조를 포함하고 있어도 된다.

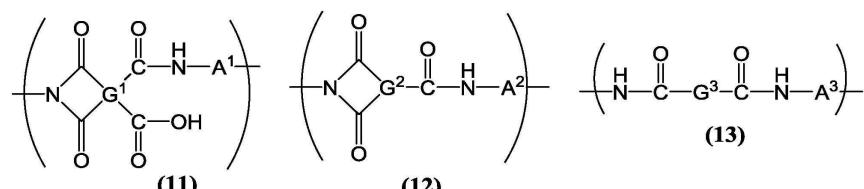
[0040] [화학식 3]



[0041]

[0042] 또, 폴리이미드계 고분자는, 폴리이미드 필름의 각종 물성을 손상하지 않는 범위에서, 식 (11), 식 (12) 및 식 (13)으로 나타내어지는 구조로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 이상을 포함하고 있어도 된다.

[0043] [화학식 4]

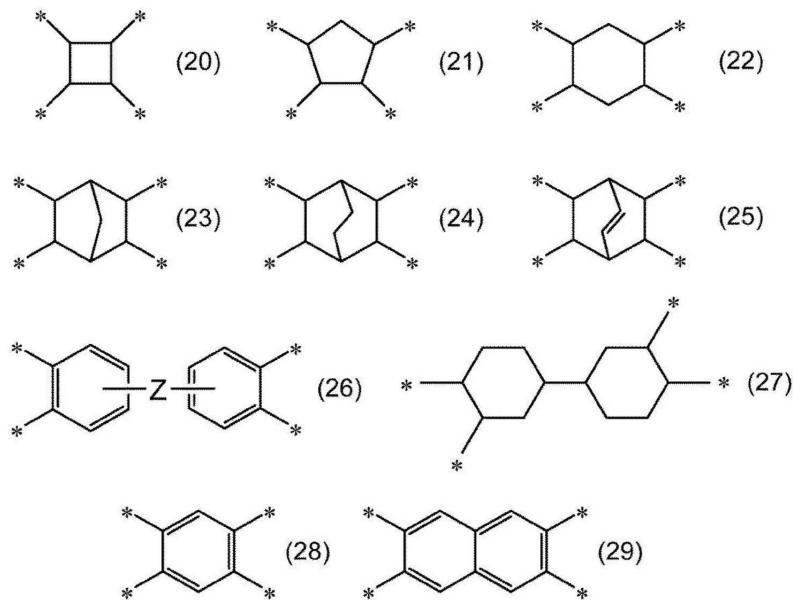


[0044]

[0045] G 및 G<sup>1</sup>은, 각각 독립적으로, 4가의 유기기이고, 바람직하게는 탄화수소기 또는 불소 치환된 탄화수소기에 의해 치환되어 있어도 되는 유기기이다. 유기기는, 바람직하게는 탄소수 4~40의 4가의 유기기이다. 탄화수소기 및 불소 치환된 탄화수소기는, 바람직하게는 그 탄소수가 1~8이다. G 및 G<sup>1</sup>로서는, 식 (20), 식 (21), 식 (22), 식 (23), 식 (24), 식 (25), 식 (26), 식 (27), 식 (28) 또는 식 (29)로 나타내어지는 기 및 4가의 탄소수 6이하의 쇄식 탄화수소기가 예시된다.

[0046]

[화학식 5]



[0047]

[0048]

식 (20)~식 (29) 중,

\*은 결합순을 나타내고,

[0050]

Z는 단결합,  $-O-$ ,  $-CH_2-$ ,  $-CH_2-CH_2-$ ,  $-CH(CH_3)-$ ,  $-C(CH_3)_2-$ ,  $-C(CF_3)_2-$ ,  $-Ar-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-CO-$ ,  $-O-Ar-O-$ ,  $-Ar-O-$ ,  $-Ar-CH_2-Ar-$ ,  $-Ar-C(CH_3)_2-Ar-$  또는  $-Ar-SO_2-Ar-$ 을 나타낸다. Ar은 불소 원자에 의해 치환되어 있어도 되는 탄소수 6~20의 아릴렌기를 나타내고, 구체예로서는 페닐렌기를 들 수 있다. 얻어지는 필름의 황색도를 억제하기 쉽기 때문에, G 및  $G^1$ 은, 바람직하게는 식 (20), 식 (21), 식 (22), 식 (23), 식 (24), 식 (25), 식 (26) 또는 식 (27)로 나타내어지는 기이다.

[0051]

$G^2$ 는 3가의 유기기이고, 바람직하게는 탄화수소기 또는 불소 치환된 탄화수소기에 의해 치환되어 있어도 되는 유기기이다. 상기 유기기는, 바람직하게는 탄소수 4~40의 3가의 유기기이다. 탄화수소기 및 불소 치환된 탄화수소기의 탄소수는 바람직하게는 1~8이다.  $G^2$ 로서는 식 (20), 식 (21), 식 (22), 식 (23), 식 (24), 식 (25), 식 (26), 식 (27), 식 (28) 또는 식 (29)로 나타내어지는 기의 결합순 중 어느 1개가 수소 원자로 치환된 기 및 3가의 탄소수 6 이하의 쇄식 탄화수소기가 예시된다.

[0052]

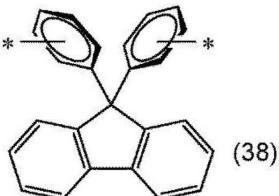
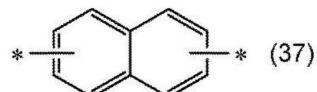
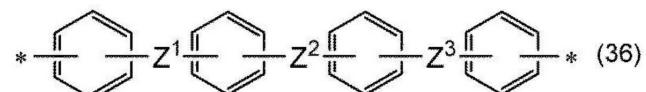
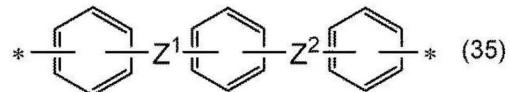
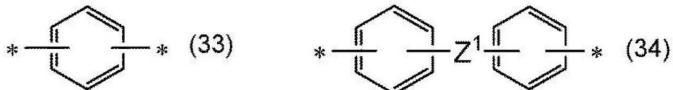
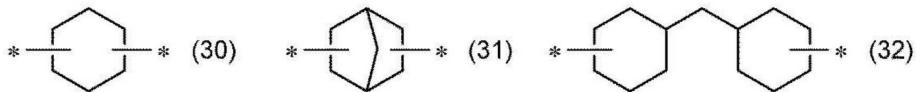
$G^3$ 은 2가의 유기기이고, 바람직하게는 탄화수소기 또는 불소 치환된 탄화수소기에 의해 치환되어 있어도 되는 유기기이다. 상기 유기기는, 바람직하게는 탄소수 4~40의 2가의 유기기이다. 탄화수소기 및 불소 치환된 탄화수소기의 탄소수는, 바람직하게는 1~8이다.  $G^3$ 로서는 식 (20), 식 (21), 식 (22), 식 (23), 식 (24), 식 (25), 식 (26), 식 (27), 식 (28) 또는 식 (29)로 나타내어지는 기의 결합순 중, 인접하지 않는 2개가 수소 원자로 치환된 기 및 탄소수 6 이하의 쇄식 탄화수소기가 예시된다.

[0053]

$A$ ,  $A^1$ ,  $A^2$  및  $A^3$ 은, 각각 독립적으로, 2가의 유기기이고, 바람직하게는 탄화수소기 또는 불소 치환된 탄화수소기에 의해 치환되어 있어도 되는 유기기이다. 상기 유기기의 탄소수는, 바람직하게는 4~40이다. 탄화수소기 또는 불소 치환된 탄화수소기의 탄소수는 바람직하게는 1~8이다.  $A$ ,  $A^1$ ,  $A^2$  및  $A^3$ 으로서는, 식 (30), 식 (31), 식 (32), 식 (33), 식 (34), 식 (35), 식 (36), 식 (37) 또는 식 (38)로 나타내어지는 기; 그들이 메틸기, 플루오로기, 클로로기 또는 트리플루오로메틸기에 의해 치환된 기; 및 탄소수 6 이하의 쇄식 탄화수소기가 예시된다.

[0054]

[화학식 6]



[0055]

[0056]

식 (30)~식 (38) 중,

[0057]

\*은 결합순을 나타내고,

[0058]

Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup> 및 Z<sup>3</sup>은, 각각 독립적으로, 단결합, -O-, -CH<sub>2</sub>- , -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- , -CH(CH<sub>3</sub>)- , -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- , -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- , -SO<sub>2</sub>- 또는 -CO-를 나타낸다.

[0059]

하나의 예는, Z<sup>1</sup> 및 Z<sup>3</sup>이 -O-이고, 또한, Z<sup>2</sup>가 -CH<sub>2</sub>- , -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- , -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- 또는 -SO<sub>2</sub>-이다. Z<sup>1</sup>과 Z<sup>2</sup>의 각 환에 대한 결합 위치, 및, Z<sup>2</sup>와 Z<sup>3</sup>의 각 환에 대한 결합 위치는, 각각, 각 환에 대하여 메타 위치 또는 파라 위치인 것이 바람직하다.

[0060]

본 발명의 폴리이미드 필름은, 폴리아미드를 포함하고 있어도 된다. 폴리아미드란, 아미드기를 포함하는 반복 구조 단위를 주로 함유하는 중합체이다. 본 실시 형태에 관련된 폴리아미드는, 상기의 식 (13)으로 나타내어지는 반복 구조 단위를 메인으로 하는 중합체이다. 바람직한 예 및 구체예는, 폴리이미드계 고분자에 있어서의 G<sup>3</sup> 및 A<sup>3</sup>의 바람직한 예와 동일하다. G<sup>3</sup> 및/또는 A<sup>3</sup>이 다른, 2 종류 이상의 식 (13)으로 나타내어지는 구조를 포함하고 있어도 된다.

[0061]

폴리이미드계 고분자는, 예를 들면, 디아민과 테트라카르본산 화합물(테트라카르본산 2무수물 등)의 중축합에 의해서 얻을 수 있고, 예를 들면, 일본 공개특허 특개2006-199945호 공보 또는 특개2008-163107호 공보에 기재되어 있는 방법에 따라서 합성할 수 있다. 폴리이미드의 시판품으로서는, 미츠비시가스화학(주) 제 네오프림(등록상표), 가와무라산업(주) 제 KPI-MX300F 등을 들 수 있다.

[0062]

폴리이미드의 합성에 이용되는 테트라카르본산 화합물로서는, 방향족 테트라카르본산 2무수물 등의 방향족 테트라카르본산 화합물; 및 지방족 테트라카르본산 2무수물 등의 지방족 테트라카르본산 화합물을 들 수 있다. 테트라카르본산 화합물은 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 테트라카르본산 화합물은, 2무수물 외에, 산 클로라이드 화합물 등의 테트라카르본산 화합물 유연체(類緣體)여도 된다.

[0063]

방향족 테트라카르본산 2무수물의 구체예로서는, 4,4'-옥시디프탈산 2무수물(OPDA라고 기재하는 경우가 있다), 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르본산 2무수물, 2,2',3,3'-벤조페논테트라카르본산 2무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산 2무수물(BPDA라고 기재하는 경우가 있다), 2,2',3,3'-비페닐테트라카르본산 2무수물, 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르본산 2무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)프로판 2무수물, 2,2-비스(2,3-디카르복시페닐)프로판 2무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페녹시페닐)프로판 2무수물, 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리텐)디

프탈산 2무수물(6FDA라고 기재하는 경우가 있다), 1,2-비스(2,3-디카르복시페닐)에탄 2무수물, 1,1-비스(2,3-디카르복시페닐)에탄 2무수물, 1,2-비스(3,4-디카르복시페닐)에탄 2무수물, 1,1-비스(3,4-디카르복시페닐)에탄 2무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)메탄 2무수물, 비스(2,3-디카르복시페닐)메탄 2무수물, 4,4'-(p-페닐렌디옥시)디프탈산 2무수물, 4,4'-(m-페닐렌디옥시)디프탈산 2무수물 및 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르본산 2무수물, 1,2,4,5-벤젠테트라카르본산 2무수물을 들 수 있다.

[0064] 이들 중에서도 바람직하게는 4,4'-옥시디프탈산 2무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르본산 2무수물, 2,2',3,3'-벤조페논테트라카르본산 2무수물, 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르본산 2무수물, 2,2'-3,3'-비페닐테트라카르본산 2무수물, 2,2-비스(2,3-디카르복시페닐)프로판 2무수물, 2,2-비스(2,3-디카르복시페닐)프로판 2무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)프로판 2무수물, 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 2무수물(6FDA), 1,2-비스(2,3-디카르복시페닐)에탄 2무수물, 1,1-비스(2,3-디카르복시페닐)에탄 2무수물, 1,2-비스(3,4-디카르복시페닐)에탄 2무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)메탄 2무수물, 비스(2,3-디카르복시페닐)메탄 2무수물, 4,4'-(p-페닐렌디옥시)디프탈산 2무수물 및 4,4'-(m-페닐렌디옥시)디프탈산 2무수물을 들 수 있고, 보다 바람직하게는 4,4'-옥시디프탈산 2무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산 2무수물, 2,2',3,3'-비페닐테트라카르본산 2무수물, 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 2무수물(6FDA), 비스(3,4-디카르복시페닐)메탄 2무수물 및 4,4'-(p-페닐렌디옥시)디프탈산 2무수물을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0065] 지방족 테트라카르본산 2무수물로서는, 환식 또는 비환식의 지방족 테트라카르본산 2무수물을 들 수 있다. 환식 지방족 테트라카르본산 2무수물이란, 지환식 탄화수소 구조를 갖는 테트라카르본산 2무수물이고, 그 구체예로서는 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르본산 2무수물, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르본산 2무수물, 1,2,3,4-시클로펜坦테트라카르본산 2무수물 등의 시클로알칸테트라카르본산 2무수물, 비시클로[2.2.2]옥트-7-엔-2,3,5,6-테트라카르본산 2무수물, 디시클로헥실 3,3'-4,4'-테트라카르본산 2무수물 및 이들의 위치 이성체를 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다. 비환식 지방족 테트라카르본산 2무수물의 구체예로서는 1,2,3,4-부탄테트라카르본산 2무수물, 1,2,3,4-펜坦테트라카르본산 2무수물 등을 들 수 있고, 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다. 또, 환식 지방족 테트라카르본산 2무수물 및 비환식 지방족 테트라카르본산 2무수물을 조합하여 이용해도 된다.

[0066] 상기 테트라카르본산 2무수물 중에서도 고투명성 및 저착색성의 관점에서, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르본산 2무수물, 비시클로[2.2.2]옥트-7-엔-2,3,5,6-테트라카르본산 2무수물 및 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 2무수물, 및 이들의 혼합물이 바람직하다.

[0067] 또한, 본 실시 형태에 관련된 폴리이미드계 고분자는, 폴리이미드 필름의 각종 물성을 손상하지 않는 범위에서, 상기의 폴리이미드 합성에 이용되는 테트라카르본산 무수물에 추가하여, 테트라카르본산, 트리카르본산 및 디카르본산 및 그들의 무수물 및 유도체를 추가로 반응시킨 것이어도 된다.

[0068] 테트라카르본산으로서는, 상기 테트라카르본산 화합물의 무수물의 물 부가체를 들 수 있다.

[0069] 트리카르본산 화합물로서는 방향족 트리카르본산, 지방족 트리카르본산 및 그들의 유연의 산 클로라이드 화합물, 산 무수물 등을 들 수 있고, 2종 이상을 병용해도 된다. 구체예로서는 1,2,4-벤젠티리카르본산의 무수물; 2,3,6-나프탈렌트리카르본산-2,3-무수물; 프탈산 무수물과 안식향산이 단결합,  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ,  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ ,  $-\text{SO}_2-$  또는 폐닐렌기로 연결된 화합물을 들 수 있다.

[0070] 디카르본산 화합물로서는 방향족 디카르본산, 지방족 디카르본산 및 그들의 유연의 산 클로라이드 화합물, 산 무수물 등을 들 수 있고, 2종 이상을 병용해도 된다. 구체예로서는 테레프탈산; 이소프탈산; 나프탈렌디카르본산; 4,4'-비페닐디카르본산; 3,3'-비페닐디카르본산; 탄소수 8 이하인 쇄식 탄화수소의 디카르본산 화합물 및 2개의 안식향산이 단결합,  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ,  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{NR}^9-$ ,  $-\text{C}(=\text{O})-$ ,  $-\text{SO}_2-$  또는 폐닐렌기에 의해 연결된 화합물, 및 그들의 산 클로라이드 화합물을 들 수 있다. 여기서,  $\text{R}^9$ 는, 할로겐 원자에 의해 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~12의 탄화수소기를 나타낸다.

[0071] 디카르본산 화합물로서는, 바람직하게는 테레프탈산; 이소프탈산; 4,4'-비페닐디카르본산; 3,3'-비페닐디카르본산; 및 2개의 안식향산 골격이  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{C}(=\text{O})-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{NR}^9-$ ,  $-\text{SO}_2-$  또는 폐닐렌기에 의해 연결된 화합물이고, 보

다 바람직하게는, 테레프탈산; 4,4'-비페닐디카르본산; 및 2개의 안식향산 골격이  $-O-$ ,  $-NR^9-$ ,  $-C(=O)-$  또는  $-SO_2-$ 에 의해 연결된 화합물이다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0072] 테트라카르본산 화합물, 트리카르본산 화합물, 및 디카르본산 화합물의 합계에 대한, 테트라카르본산 화합물의 비율은, 바람직하게는 40 몰% 이상이고, 보다 바람직하게는 50 몰% 이상이고, 더 바람직하게는 70 몰% 이상이고, 보다 더 바람직하게는 90 몰% 이상이고, 특히 바람직하게는 98 몰% 이상이다.

[0073] 폴리아미드의 합성에 이용되는 디아민으로서는, 예를 들면, 지방족 디아민, 방향족 디아민 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다. 또한, 본 실시 형태에 있어서 「방향족 디아민」이란, 아미노기가 방향환에 직접 결합되어 있는 디아민을 나타내고, 그 구조의 일부에 지방족 기 또는 기타의 치환기를 포함하고 있어도 된다. 방향환은 단환되어도 되고 축합환되어도 되며, 벤젠환, 나프탈렌환, 안트라센환 및 플루오렌환 등이 예시되지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 이를 중에서도, 방향환이 벤젠환인 것이 바람직하다. 또, 「지방족 디아민」이란, 아미노기가 지방족 기에 직접 결합되어 있는 디아민을 나타내고, 그 구조의 일부에 방향환이나 기타의 치환기를 포함하고 있어도 된다.

[0074] 지방족 디아민으로서는, 예를 들면, 헥사메틸렌디아민 등의 비환식 지방족 디아민 및 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산, 1,4-비스(아미노메틸)시클로헥산, 노르보르난디아민, 4,4'-디아미노디시클로헥실메탄 등의 환식 지방족 디아민 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0075] 방향족 디아민으로서는, 예를 들면, p-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, 2,4-톨루엔디아민, p-크실릴렌디아민, 1,5-디아미노나프탈렌, 2,6-디아미노나프탈렌 등의, 방향환을 1개 갖는 방향족 디아민; 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐프로판, 4,4'-디아미노디페닐에테르(ODA라고 기재하는 경우가 있다), 3,4'-디아미노디페닐에테르, 3,3'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 3,4'-디아미노디페닐술폰, 3,3'-디아미노디페닐술폰, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폰, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술폰, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2'-디메틸벤자린, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤자린(2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노디페닐이라고도 한다, TFMB라고 기재하는 경우가 있다), 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-아미노-3-메틸페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-아미노-3-클로로페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-아미노-3-플루오로페닐)플루오렌 등의, 방향환을 2개 이상 갖는 방향족 디아민을 들 수 있다.

[0076] 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0077] 방향족 디아민은, 바람직하게는 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐프로판, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,3'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 3,3'-디아미노디페닐술폰, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폰, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술폰, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2'-디메틸벤자린, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤자린(TFMB), 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐이다.

[0078] 방향족 디아민은, 보다 바람직하게는, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐프로판, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폰, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2'-디메틸벤자린, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤자린(TFMB), 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐을 들 수 있다.

[0079] 상기 디아민 중에서도, 고투명성 및 저착색성의 관점에서는, 비페닐 구조를 갖는 방향족 디아민으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 이용하는 것이 바람직하다. 2,2'-디메틸벤자린, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤자린(TFMB), 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐 및 4,4'-디아미노디페닐에테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 이용하는 것이 더 바람직하고, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤자린(TFMB)을 이용하는 것이 보다 더 바람직하다.

[0080] 식 (10), 식 (11), 식 (12) 또는 식 (13)으로 나타내어지는 반복 구조 단위를 적어도 1종 포함하는 중합체인 폴리아미드계 고분자 및 폴리아미드는, 디아민과, 테트라카르본산 화합물(산 클로라이드 화합물, 테트라카르본산 2무수물 등의 테트라카르본산 화합물 유연체), 트리카르본산 화합물(산 클로라이드 화합물, 트리카르본산 무수물 등의 트리카르본산 화합물 유연체) 및 디카르본산 화합물(산 클로라이드 화합물 등의 디카르본산 화합물 유연체)로 이루어지는 군에 포함되는 적어도 1 종류의 화합물과의 중축합 생성물인 축합형 고분자이다. 출발 원

료로서는, 이들에 추가하여, 추가로 디카르본산 화합물(산 클로라이드 화합물 등의 유연체를 포함한다)을 이용하는 경우도 있다. 식 (11)로 나타내어지는 반복 구조 단위는, 통상, 디아민류 및 테트라카르본산 화합물로부터 유도된다. 식 (12)로 나타내어지는 반복 구조 단위는, 통상, 디아민 및 트리카르본산 화합물로부터 유도된다. 식 (13)으로 나타내어지는 반복 구조 단위는, 통상, 디아민 및 디카르본산 화합물로부터 유도된다. 디아민 및 테트라카르본산 화합물의 구체예는 상술한 바와 같다.

[0081] 디아민과, 테트라카르본산 화합물 등의 카르본산 화합물과의 복합체는, 디아민 1 mol에 대하여, 바람직하게는 테트라카르본산 0.9 mol 이상 1.1 mol 이하의 범위에서 적당히 조절할 수 있다. 높은 내결성(耐折性)을 발현하기 위해서는 얻어지는 폴리이미드계 고분자가 고분자량인 것이 바람직하기 때문에, 디아민 1 mol에 대하여 테트라카르본산 0.98 mol 이상 1.02 mol인 것이 보다 바람직하고, 0.99 mol 이상 1.01 mol 이하인 것이 더 바람직하다.

[0082] 또, 얻어지는 폴리이미드계 고분자 필름의 황색도를 억제하는 관점에서, 얻어지는 고분자 말단에 차지하는 아미노기의 비율이 낮은 것이 바람직하고, 디아민 1 mol에 대하여 테트라카르본산 화합물 등의 카르본산 화합물은 1 mol 이상인 것이 바람직하다.

[0083] 폴리이미드계 고분자 및 폴리아미드의 중량평균 분자량은, 바람직하게는 10,000~500,000, 보다 바람직하게는 50,000~500,000이고, 더 바람직하게는 70,000~450,000이다. 폴리이미드계 고분자 및 폴리아미드의 중량평균 분자량이 클수록, 필름화하였을 때에 높은 내구성을 발현하기 쉬운 경향이 있다. 그 때문에, 필름의 내구성을 높이기 쉽다는 관점에서는, 중량평균 분자량이 상기의 하한 이상인 것이 바람직하다. 한편, 폴리이미드계 고분자 및 폴리아미드의 중량평균 분자량이 작을수록, 바니시의 점도를 낮추기 쉽고, 가공성을 향상시키기 쉬운 경향이 있다. 또, 폴리이미드 필름의 연신성이 향상되기 쉬운 경향이 있다. 그 때문에, 가공성 및 연신성의 관점에서는, 중량평균 분자량이 상기의 상한 이하인 것이 바람직하다. 또한, 중량평균 분자량은, GPC 측정을 행하고, 표준 폴리스티렌 환산에 의해 구할 수 있다.

[0084] 본 발명의 바람직한 일 실시 형태에 있어서, 본 발명의 폴리이미드 필름에 포함되는 폴리이미드계 고분자 및 폴리아미드는, 예를 들면 상기의 할로겐 치환기 등에 의해서 도입할 수 있는, 불소 원자 등의 할로겐 원자를 포함해도 된다. 폴리이미드계 고분자 및 폴리아미드가 할로겐 원자를 포함하는 경우, 폴리이미드 필름의 탄성률을 향상시키고 또한 황색도(YI)를 저감시키기 쉽다. 폴리이미드 필름의 탄성률이 높으면, 폴리이미드 필름에 있어서의 흡집 및 주름 등의 발생을 억제하기 쉽고, 또한, 폴리이미드 필름의 황색도가 낮으면, 필름의 투명성을 향상시키기 쉬워진다. 할로겐 원자는 바람직하게는 불소 원자이다. 폴리이미드계 고분자 및 폴리아미드에 불소 원자를 함유시키기 위하여 바람직한 할로겐 치환기로서는, 예를 들면, 플루오로기 및 트리플루오로메틸기를 들 수 있다.

[0085] 폴리이미드계 고분자 또는 폴리아미드에 있어서의 할로겐 원자의 함유량은, 폴리이미드계 고분자 또는 폴리아미드의 질량을 기준으로 하여, 바람직하게는 1~40 질량%이고, 보다 바람직하게는 5~40 질량%이다. 할로겐 원자의 함유량의 하한값은 10 질량% 이상이어야 되고, 20 질량% 이상이어야 된다. 바람직한 할로겐 원자의 함유량의 범위는 5~30 질량%이다. 할로겐 원자의 함유량이 1 질량% 이상이면, 필름화하였을 때의 탄성률을 보다 향상시키고, 흡수율을 낮추고, YI 값을 보다 저감하고, 투명성을 보다 향상시키기 쉽다. 할로겐 원자의 함유량이 40 질량%를 초과하면, 합성이 곤란해지는 경우가 있다. 불소계 치환기는, 디아민 또는 카르본산 화합물 중 어느 것에 존재해도 되고, 양방에 존재해도 된다.

[0086] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 폴리이미드계 고분자는, 디아민과 테트라카르본산 화합물의 중축합 반응에 의해서 생성할 수 있다. 이 중축합 반응에 있어서는 이미드화 촉매가 존재해도 된다. 이미드화 촉매로서는, 예를 들면 트리프로필아민, 디부틸프로필아민, 에틸디부틸아민 등의 지방족 아민; N-에틸페페리딘, N-프로필페페리딘, N-부틸페페리딘, N-부틸페페리딘, 및 N-프로필헥사히드로아제핀 등의 지환식 아민(단환식); 아자비시클로[2.2.1]헵탄, 아자비시클로[3.2.1]옥탄, 아자비시클로[2.2.2]옥탄, 및 아자비시클로[3.2.2]노난 등의 지환식 아민(다환식); 및 2-메틸페페리딘, 3-메틸페페리딘, 4-메틸페페리딘, 2-에틸페페리딘, 3-에틸페페리딘, 4-에틸페페리딘, 2,4-디메틸페페리딘, 2,4,6-트리메틸페페리딘, 3,4-시클로펜테노페페리딘, 5,6,7,8-테트라하이드로이소퀴놀린, 및 이소퀴놀린 등의 방향족 아민을 들 수 있다.

[0087] 디아민 및 테트라카르본산 화합물의 반응 온도는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 50~350°C이다. 반응 시간도 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 30분~48시간 정도이다. 필요에 따라서, 불활성 분위기 또는 감압의 조건하에 있어서 반응을 행해도 된다. 또, 반응은 용제중에서 행해도 되고, 용제로서는 예를 들면, 폴리이미드 바니시의 조제에 이용되는 후술하는 용제를 들 수 있다.

[0088] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 폴리이미드 필름 중에 있어서의 폴리이미드계 고분자의 함유량은, 폴리이미드 필름의 전체 질량을 기준으로 하여, 바람직하게는 40 질량% 이상이고, 보다 바람직하게는 50 질량% 이상이고, 더 바람직하게는 70 질량% 이상이다. 폴리이미드계 고분자의 함유량이 상기의 하한 이상인 것이, 굴곡성을 높이기 쉬운 관점에서 바람직하다. 또한, 폴리이미드 필름 중에 있어서의 폴리이미드계 고분자의 함유량은, 폴리이미드 필름의 전체 질량을 기준으로 하여, 통상 100 질량% 이하이다.

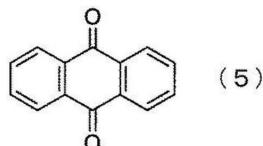
[0089] (블루잉제)

[0090] 본 발명의 폴리이미드 필름은, 바람직하게는 착색제, 보다 바람직하게는 블루잉제를 추가로 함유한다. 블루잉제는, 가시광 영역 중, 예를 들면, 등색(橙色)으로부터 황색 등의 광 영역의 광을 흡수하고, 색상을 조정하는 첨가제(염료, 안료)로서, 예를 들면, 군청, 감청, 코발트 블루 등의 무기계의 염료나 안료, 예를 들면, 프탈로시아닌계 블루잉제, 축합 다환계 블루잉제 등의 유기계의 염료나 안료 등을 들 수 있다. 블루잉제는, 특별히 한정되지 않지만, 내열성, 내광성, 용해성의 관점에서는, 축합 다환계 블루잉제가 바람직하고, 안트라퀴논계 블루잉제가 보다 바람직하다. 내열성의 관점에서, 블루잉제는 220°C 이상의 1% 열 중량 감소 온도를 갖는 것이 바람직하다. 블루잉제의 열 중량 감소 온도는, 열 중량 측정(TG)을 이용하여, 일정 속도로 승온하였을 때의 시료의 중량 감소를 측정함으로써 얻을 수 있다. 1% 열 중량 감소 온도는, 도입 중량에 대하여, 중량 감소가 1%가 되는 온도로서 구할 수 있다. 또한, 본 명세서에 있어서, 1% 열 중량 감소 온도를 「열 분해 온도」라고도 부른다.

[0091] 축합 다환계 블루잉제로서는, 예를 들면 안트라퀴논계 블루잉제, 인디고계 블루잉제, 프탈로시아닌계 블루잉제를 들 수 있다.

[0092] 안트라퀴논계 블루잉제는, 식 (5):

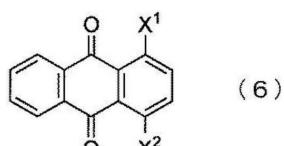
[화학식 7]



[0094]

[0095] 로 나타내어지는 안트라퀴논환을 함유하는 블루잉제이다. 안트라퀴논계 블루잉제로서, 바람직하게는 식 (6):

[화학식 8]



[0097]

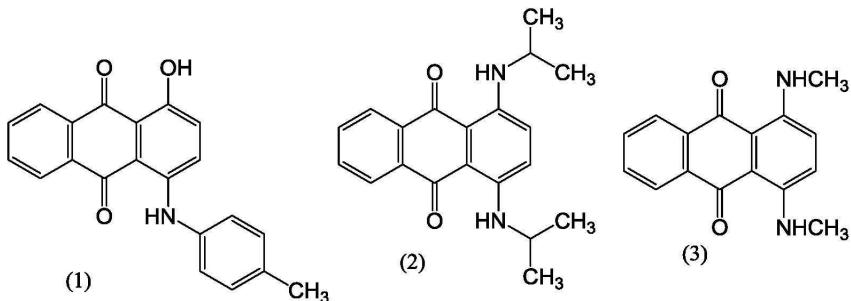
[0098] [식 (6) 중, X<sup>1</sup>은 OH, NHR<sup>1</sup> 또는 NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>를 나타내고, X<sup>2</sup>는 NHR<sup>3</sup> 또는 NR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>를 나타내고, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는, 서로 독립적으로, 탄소수 1~6의 치환된 페닐기를 나타낸다.]

[0099] 으로 나타내어지는 일반식을 갖는 화합물을 들 수 있다. 식 (6) 중의 X<sup>1</sup> 및 X<sup>2</sup>는 서로 동일해도 되고 달라도 된다. 식 (6)으로 나타내어지는 화합물은, 식 중의 X<sup>1</sup> 및 X<sup>2</sup> 중 적어도 1개가, 탄소수 1~6의 치환된 페닐기를 나타내는 화합물을 들 수 있다. 식 (6)으로 나타내어지는 화합물은, 식 중의 X<sup>1</sup> 및 X<sup>2</sup> 중 적어도 1개가, 탄소수 1~6의 치환된 페닐기를 갖는 것이 바람직하고, X<sup>1</sup> 또는 X<sup>2</sup>가 탄소수 1~6의 치환된 페닐기를 갖는 것이 보다 바람직하다.

[0100] 안트라퀴논계 블루잉제로서, 보다 바람직하게는, 식 (1)~식 (3)으로 나타내어지는 화합물을 들 수 있다.

[0101]

### [화학식 9]



[0102]

[0103]

안트라퀴논계 블루잉제는 시판품으로서도 입수 가능하다. 시판품으로서는 예를 들면, Plast Blue 8510, Plast Blue 8514, Plast Blue 8516, Plast Blue 8520, Plast Blue 8540, Plast Blue 8580, Plast Blue 8590(이상, 모두 아리모토화학공업(주) 제) 등, 예를 들면, 마크로렉스(Macrolex) 바이올렛 B, 마크로렉스 바이올렛 3R, 마크로렉스 블루 RR(이상, 모두 바이엘 제) 등, 예를 들면, 다이아레진 블루 B, 다이아레진 바이올렛 D, 다이아레진 블루 J, 다이아레진 블루 N(이상, 모두 미츠비시화학(주) 제) 등, 예를 들면, 스미플라스트(Sumiplast) 바이올렛 B, 스미플라스트 블루 OA, 스미플라스트 블루 GP, 스미플라스트 터크 블루 G, 스미플라스트 블루 S, 스미플라스트 그린 G(이상, 모두 스미토모화학(주) 제) 등을 들 수 있다.

[0104]

인디고계 블루잉제는, 인독실 또는 티오인독실을 함유하는 블루잉제이다. 인디고계 블루잉제는 시판품으로서도 입수 가능하다. 시판품으로서는 예를 들면, Dystar Indigo 4B Coll Liq, DyStar Indigo Coat, Dystar Indigo Vat(이상, 모두 다이스타 제) 등을 들 수 있다.

[0105]

프탈로시아닌계 블루잉제는, 4개의 프탈산 이미드가 질소 원자에 의해 가교된 환상 구조를 함유하는 블루잉제이다. 프탈로시아닌계 블루잉제는 시판품으로서도 입수 가능하다. 시판품으로서는 예를 들면, Chromofine Blue, Chromofine Green(이상, 모두 다이닛세이카(주) 제), 피그먼트 블루 15, 피그먼트 블루 16(이상, 모두 도쿄화성 공업(주) 제) 등을 들 수 있다.

[0106]

본 발명의 폴리이미드 필름은 내열성, 내광성, 용해성의 관점에서, 안트라퀴논계 블루잉제를 함유하는 것이 바람직하고, 식 (5)로 나타내어지는 구조를 갖는 적어도 1종의 블루잉제를 함유하는 것이 보다 바람직하고, 식 (6)으로 나타내어지는 구조를 갖는 적어도 1종의 블루잉제를 함유하는 것이 더 바람직하고, 식 (1)~식 (3)으로 나타내어지는 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 블루잉제를 함유하는 것이 특히 바람직하다. 또한, 식 (1)~식 (3)으로 나타내어지는 화합물은 시판품으로서도 입수 가능하다. 시판품으로서는 스미플라스트 바이올렛 B(식 (1)로 나타내어지는 화합물, 열 분해 온도: 277°C), 스미플라스트 블루 OA(식 (2)로 나타내어지는 화합물, 열 분해 온도: 248°C) 및 스미플라스트 블루 GP(식 (3)으로 나타내어지는 화합물, 열 분해 온도: 255°C)를 들 수 있다.

[0107]

블루잉제는 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 전체 광선 투과율을 높게 유지하는 관점에서는, 블루잉제의 총 사용량(배합량)은 상대적으로 적게 하는 쪽이 바람직하고, 사용하는 블루잉제의 종류도 적은 쪽이 바람직하다.

[0108]

본 발명의 폴리이미드 필름이 블루잉제를 함유하는 경우, 필름의 성형 가공성의 관점에서, 블루잉제의 1% 열 중량 감소 온도는, 바람직하게는 220°C 이상, 보다 바람직하게는 240°C 이상이다. 블루잉제의 1% 열 중량 감소 온도의 측정 방법은 상기에 서술한 바와 같다.

[0109]

본 발명의 폴리이미드 필름이 블루잉제를 함유하는 경우, 블루잉제의 함유량은, 폴리이미드 필름의 전체 질량을 기준으로 하여, 바람직하게는 5 ppm 이상, 보다 바람직하게는 8 ppm 이상, 더 바람직하게는 10 ppm 이상이다. 블루잉제의 함유량이 상기의 하한 이상인 경우, YI를 충분히 저하시켜, 베젤부의 백색 인쇄의 시인성을 향상시키기 쉽기 때문에 바람직하다. 또, 상기 함유량은 바람직하게는 55 ppm 이하, 보다 바람직하게는 50 ppm 이하이다. 블루잉제의 함유량이 상기의 상한 이하인 경우, 전체 광선 투과율이 너무 저하되지 않아, 베젤부의 백색 인쇄의 시인성과 전체적인 시인성을 양립하기 쉽기 때문에 바람직하다.

[0110]

폴리이미드 필름 또는 적층체가 블루잉제를 함유하고, 적어도 1층의 블루잉제를 함유하는 층을 포함하는 경우, 블루잉제를 함유하는 각 층에 대하여, 당해 층의 전체 질량을 기준으로 하는 블루잉제의 첨가량을  $X(\text{ppm})$ 라고 하고, 당해 층의 두께를  $Y(\mu\text{m})$ 라고 하여 산출되는, 각 층에 있어서의  $X$ 와  $Y$ 의 곱 ( $X \times Y$ )을, 블루잉제를 함유하-

는 모든 층에 대하여 산출하여 합계한 값은, 바람직하게는 300~4,500이고, 보다 바람직하게는 400~4,250이고, 더 바람직하게는 500~4,000이다. X와 Y의 곱 ( $X \times Y$ )의 합계가 상기의 범위 내이면, 원하는 황색도 YI를 갖는 폴리이미드 필름을 얻기 쉽다.

[0111] (무기 입자)

본 발명의 폴리이미드 필름은, 강도를 높이는 관점에서, 폴리이미드계 고분자 이외에 무기 입자 등의 무기 재료를 추가로 함유해도 된다. 무기 재료로서는 예를 들면, 티타니아 입자, 알루미나 입자, 지르코니아 입자, 실리카 입자 등의 무기 입자, 및 오르토 규산테트라에틸 등의 4급 알콕시실란 등의 규소 화합물 등을 들 수 있다. 폴리이미드 필름을 제조하기 위한 폴리이미드 바니시의 안정성의 관점에서, 무기 재료는 바람직하게는 무기 입자이고, 보다 바람직하게는 실리카 입자이다. 실리카 입자로서, 유기용제 등에 실리카 입자를 분산시킨 실리카 콜을 이용해도 되고, 기상법에 의해 제조한 실리카 미립자 분말을 이용해도 되지만, 핸들링이 용이하기 때문에 실리카 콜을 이용하는 것이 바람직하다. 여기서, 무기 입자끼리는 실록산 결합을 갖는 분자에 의해 결합되어 있어도 된다.

[0113] 무기 입자의 평균 1차 입자경은, 바람직하게는 5~100 nm이고, 보다 바람직하게는 10~100 nm이고, 더 바람직하게는 10~90 nm이고, 특히 바람직하게는 20~80 nm이다. 무기 입자의 평균 1차 입자경이 상기의 상한 이하인 것이, 폴리이미드 필름의 투명성을 높이기 쉬운 관점에서 바람직하다. 또, 무기 입자의 평균 1차 입자경이 상기의 하한 이상인 것이, 무기 입자의 응집력이 너무 높아지지 않고 취급하기 쉬운 관점에서 바람직하다. 여기서, 폴리이미드 필름 중에 포함될 수 있는 무기 재료의 평균 1차 입자경은, 투과형 전자현미경에 의한 정방향경(定方向徑)의 10점의 평균값을 측정함으로써 결정할 수 있다. 또한, 폴리이미드 필름을 형성하기 전의 무기 입자의 입도(粒度) 분포는, 시판의 레이저 회절식 입도분포계를 이용하여 측정할 수 있다.

[0114] 폴리이미드 필름이 무기 재료를 포함하는 경우, 폴리이미드 필름 중의 무기 재료의 함유량은, 폴리이미드 필름의 전체 질량을 기준으로 하여, 바람직하게는 0 질량% 이상 90 질량% 이하, 보다 바람직하게는 0 질량% 이상 60 질량% 이하, 더 바람직하게는 0 질량% 이상 40 질량% 이하이다. 무기 재료의 함유량이 상기 범위 내이면, 폴리이미드 필름의 투명성 및 기계 물성을 양립시키기 쉬운 경향이 있다.

[0115] 본 발명의 일 실시 태양에 있어서, 본 발명의 폴리이미드 필름은 실리카 입자를 함유한다. 실리카 입자를 함유하면, 기계적 강도, 예를 들면 탄성률이나 내굴곡성 등을 향상시키기 쉽다. 실리카 입자의 평균 1차 입자경은, 바람직하게는 5 nm 이상, 보다 바람직하게는 10 nm 이상, 더 바람직하게는 15 nm 이상, 특히 바람직하게는 20 nm 이상이고, 바람직하게는 100 nm 이하, 보다 바람직하게는 80 nm 이하, 더 바람직하게는 60 nm 이하, 특히 바람직하게는 40 nm 이하이다. 실리카 입자의 평균 1차 입자경이 상기 범위이면, 실리카 입자의 응집을 억제하고, 폴리이미드 필름의 흐림도(Haze) 및 황색도(YI 값)을 저감할 수 있다. 또한, 실리카 입자의 평균 1차 입자경은, 예를 들면 BET법에 의해 측정할 수 있다. 실리카 입자의 함유량은, 폴리이미드 필름의 질량에 대하여, 통상 0.1 질량% 이상, 바람직하게는 1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 5 질량% 이상, 더 바람직하게는 10 질량% 이상, 특히 바람직하게는 20 질량% 이상이고, 바람직하게는 60 질량% 이하, 보다 바람직하게는 50 질량% 이하이다. 실리카 입자의 함유량이 상기의 하한 이상이면 탄성률이나 내굴곡성을 향상시키기 쉽고, 또한 실리카 입자의 함유량이 상기의 상한 이하이면, 흐림도 및 황색도(YI 값)을 보다 저감하기 쉽다.

[0116] (자외선흡수제)

[0117] 폴리이미드 필름은 1종 또는 2종 이상의 자외선흡수제를 함유하고 있어도 된다. 자외선흡수제는, 수지 재료의 분야에서 자외선흡수제로서 통상 이용되고 있는 것으로부터 적당히 선택할 수 있다. 자외선흡수제는 400 nm 이하의 광을 흡수하는 화합물을 포함하고 있어도 된다. 자외선흡수제로서는 예를 들면, 벤조페논계 화합물, 살리실레이트계 화합물, 벤조트리아졸계 화합물, 및 트리아진계 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물을 들 수 있다. 폴리이미드 필름이 자외선흡수제를 함유함으로써, 폴리이미드 수지의 열화가 억제되기 때문에, 폴리이미드 필름의 시인성을 높일 수 있다.

[0118] 본 명세서에 있어서, 「계 화합물」이란, 당해 「계 화합물」이 붙여지는 화합물 및 그 유도체를 가리킨다. 예를 들면, 「벤조페논계 화합물」이란, 벤조페논 및 모체 골격으로서의 벤조페논파, 벤조페논에 결합되어 있는 치환기를 갖는 화합물을 가리킨다.

[0119] 폴리이미드 필름이 자외선흡수제를 함유하는 경우, 자외선흡수제의 함유량은, 폴리이미드 필름의 전체 질량에 대하여, 바람직하게는 1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 2 질량% 이상, 더 바람직하게는 3 질량% 이상이고, 바람직하게는 10 질량% 이하, 보다 바람직하게는 8 질량% 이하, 더 바람직하게는 6 질량% 이하이다. 자외선흡수

제가 상기 범위 내이면, 폴리이미드 필름의 내후성을 특히 효과적으로 높임과 함께, 투명성이 높은 폴리이미드 필름을 얻을 수 있다.

[0120] (기타의 첨가제)

[0121] 폴리이미드 필름은 투명성, 굴곡성 및 위상차성을 손상하지 않는 범위에서, 추가로 기타의 첨가제를 함유하고 있어도 된다. 기타의 첨가제로서는 예를 들면, 산화방지제, 이형제, 안정제, 블루잉제, 난연제, pH 조정제, 실리카 분산제, 활제(滑劑), 중점제, 및 레벨링제 등을 들 수 있다.

[0122] 기타의 첨가제의 함유량은, 폴리이미드 필름의 질량에 대하여, 바람직하게는 0 질량% 이상 20 질량% 이하, 보다 바람직하게는 0 질량% 이상 10 질량% 이하이다.

[0123] (두께)

[0124] 본 발명의 폴리이미드 필름의 두께는, 황색도 YI가  $0 < YI < 1.0$ 의 범위에 있으면 되고, 용도에 따라서 적당히 조정할 수 있다. 폴리이미드 필름의 두께는, 바람직하게는  $20\sim200 \mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는  $25\sim150 \mu\text{m}$ , 더 바람직하게는  $30\sim100 \mu\text{m}$ , 특히 바람직하게는  $50\sim100 \mu\text{m}$ 이다. 또한, 본 발명에 있어서, 두께는 접촉식의 디지마 틱 인디케이터에 의해서 측정할 수 있다. 두께가 상기의 하한 이상인 것이, 필름으로서의 취급성을 향상시키기 쉽고, 연필경도 등을 높이기 쉽기 때문에 바람직하다. 또, 두께가 상기의 상한 이하인 것이, 필름의 굴곡 내성을 높이기 쉽기 때문에 바람직하다.

[0125] (전체 광선 투과율)

[0126] 본 발명의 폴리이미드 필름은 JIS K 7105:1981에 준거한 전체 광선 투과율이 바람직하게는 88.0% 이상, 보다 바람직하게는 88.5% 이상, 더 바람직하게는 89.0% 이상, 특히 바람직하게는 89.5% 이상, 매우 바람직하게는 90.0% 이상이다. 폴리이미드 필름의 전체 광선 투과율이 상기의 하한 이상이면, 폴리이미드 필름을 화상 표시 장치에 조립하였을 때에, 충분한 시인성을 확보할 수 있다. 또한, 폴리이미드 필름의 전체 광선 투과율의 상한값은 통상 100% 이하이다. 전체 광선 투과율은, 상기의 필름의 두께의 범위에 있어서 88.0% 이상인 것이 바람직하고,  $50\sim100 \mu\text{m}$ 의 두께에서 측정하였을 때에 상기의 수치를 나타내는 것이 보다 바람직하다.

[0127] (시인성)

[0128] 본 발명의 폴리이미드 필름은, 황색도 YI가  $0 < YI < 1.0$ 이기 때문에, 백색의 인쇄가 실시된 베젤부를 갖는 플렉시블 디스플레이의 전면판 재료로서 사용하는 경우에 시인성이 우수하다. 시인성 평가는, 시인자가 조사 강도  $1000\sim2000 \text{ lx}$ (룩스)하, 시료를  $1 \text{ m}$ 와  $2 \text{ m}$ 의 시거리에서 보아, 베젤부의 백색의 색상을 4 단계로 평가하였다. 폴리이미드 필름의 시인성은,  $50\sim100 \mu\text{m}$ 의 두께의 폴리이미드 필름으로서, 황색도 YI가 0.01 이상이고, 또한 상기의 전체 광선 투과율이 89.0% 이상이면, 당해 필름을 시판의 흰 베젤 인쇄된 디스플레이에 설치하였을 때의 색조를 육안으로 관찰하였을 때에, 흰 베젤이 백색으로 보이고, 문자를 더 바르게 인식할 수 있는 경향이 된다. 또한,  $50\sim100 \mu\text{m}$  두께의 폴리이미드 필름으로서, 황색도 YI가 0.01 이상이고, 또한 상기의 전체 광선 투과율이 90.0% 이상이면, 당해 필름을 시판의 흰 베젤 인쇄된 디스플레이에 설치하였을 때의 색조를 육안으로 관찰하였을 때에, 흰 베젤이 백색으로 보이고, 문자를 더 명확하게 인식할 수 있는 경향이 된다.

[0129] 폴리이미드 필름의 황색도 YI가 1 이상인 경우나 또는 0 이하인 경우에는, 전체 광선 투과율이 89.0% 이상이더라도, 당해 필름을 시판의 흰 베젤 인쇄된 디스플레이에 설치하였을 때의 색조를 육안으로 관찰하였을 때에, 흰 베젤은 노란 빛을 띤 백색이나 또는 푸른 빛을 띤 백색으로 시인되는 경향이 있다.

[0130] (총 구성)

[0131] 본 발명의 폴리이미드 필름의 총 구성은 특별히 한정되지 않고, 단층이어도 되고 2층 이상의 다층이어도 된다. 폴리이미드 필름이 다층의 구성인 경우, 블루잉제를 함유하는 층이 2층 이상 포함되어 있어도 된다. 화상 표시 장치의 박막화나 경제성의 관점에서는, 블루잉제 및 폴리이미드계 고분자를 1개의 층에 함유하는 것이 바람직하고, 구체적으로는, 블루잉제 및 폴리이미드계 고분자를 함유하는 단층이거나, 블루잉제 및 폴리이미드계 고분자를 함유하는 층을 적어도 갖는 적층체인 것이 보다 바람직하다. 또, 내충격 특성의 관점에서는, 본 발명의 폴리이미드 필름은 2층 이상의 다층 구조를 갖는 것이 바람직하고, 블루잉제 및 폴리이미드계 고분자를 함유하는 층을 적어도 갖는 적층체이거나, 또는, 폴리이미드계 고분자를 함유하는 기재층 및 블루잉제를 함유하는 색상 조정층을 적어도 갖는 적층체인 것이 보다 바람직하고, 블루잉제 및 폴리이미드계 고분자를 함유하는 층을 적어도 갖는 적층체인 것이 더 바람직하다. 블루잉제 및 폴리이미드계 고분자를 함유하는 층을 형성할 때, 폴리이미드계 고분자를 함유하는 용매에 블루잉제를 첨가하여 바니시를 조제하고, 바니시를 도공하고, 바니시에 포함

되는 용매를 건조시켜 필름을 제막(製膜)한다. 여기서, 통상의 블루잉제는, 바니시로부터 용매를 건조시키는 필름 제막시에, 열 분해 등 열화를 동반하는 경우가 많다. 그 때문에, 1개의 층에 블루잉제 및 폴리이미드계 고분자를 함유시켜, 색상 조정층의 기능을 단층에 있어서 달성하기 쉬운 관점에서는, 적어도 200°C 이상의 열 분해 온도를 갖는 블루잉제를 이용하는 것이 바람직하다. 1개의 층에 블루잉제 및 폴리이미드계 고분자를 함유하는 폴리이미드 필름은, 화상 표시 장치의 박막화나 경제성의 관점에서 바람직하다.

[0132] [폴리이미드 적층체]

본 발명의 폴리이미드 필름은, 상기 층 구성의 폴리이미드 필름에 추가로 1 이상의 기능층을 적층시킨, 폴리이미드 적층체여도 된다. 본 명세서에 있어서, 단순히 「폴리이미드 필름」이라고 하는 경우는, 상기 층 구성의 폴리이미드 필름 및 폴리이미드 적층체 중 어느 것이어도 되고, 어느 것이나 해당한다. 기능층으로서는 하드 코팅층, 자외선흡수층, 점착층, 굴절률 조정층, 프라이머층 등의 여러 가지 기능을 갖는 층을 들 수 있다. 기능층의 두께는, 폴리이미드 필름에 적층하는 기능층의 종류에 따라, 적당한 두께로 조정할 수 있다. 폴리이미드 필름은 단수 또는 복수의 기능층을 구비하고 있어도 된다. 또, 1개의 기능층이 복수의 기능을 가져도 된다. 예를 들면, 본 발명의 폴리이미드 필름이 단층 구성인 경우, 단층의 폴리이미드 필름에 상기 기능층을 형성시켜, 다층 구성의 폴리이미드 적층체를 얻어도 된다. 또, 본 발명의 폴리이미드 필름이 상기 기재층 및 색상 조정층을 적어도 갖는 경우, 상기의 하드 코팅층, 자외선흡수층, 점착층, 굴절률 조정층, 프라이머층 등의 여러 가지 기능을 갖는 기능층에 블루잉제를 첨가하여, 이들 기능층을 색상 조정층으로 해도 된다. 또, 본 발명의 폴리이미드 필름이 상기 기재층 및 색상 조정층을 적어도 갖는 경우, 이것에 추가로 기능층을 적층시켜도 된다.

[0134] 하드 코팅층은 폴리이미드 필름의 시인측 표면에 배치되는 것이 바람직하다. 하드 코팅층의 두께는 예를 들면, 2  $\mu\text{m}$ ~20  $\mu\text{m}$ 로 할 수 있다. 하드 코팅층은 단층 구조여도 되고 다층 구조여도 된다. 하드 코팅층은 하드 코팅층 수지를 포함하여 이루어지고, 하드 코팅층 수지로서는, 예를 들면, 아크릴계 수지, 에폭시계 수지, 우레탄계 수지, 벤질클로라이드계 수지, 비닐계 수지 또는 실리콘계 수지 또는 이들의 혼합 수지 등의 자외선 경화형, 전자선 경화형, 또는 열 경화형의 수지를 들 수 있다. 특히, 하드 코팅층은, 표면 경도 등의 기계 물성 및 공업상의 관점에서, 아크릴계 수지를 포함하여 이루어지는 것이 바람직하다.

[0135] 아크릴계 수지로서는 우레탄아크릴레이트, 우레탄메타크릴레이트(이하, 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트는 (메타)크릴레이트라고 기재한다), 알킬(메타)크릴레이트, 에스테르(메타)크릴레이트, 및 에폭시(메타)크릴레이트, 및 그 중합체 및 공중합체 등을 들 수 있다. 구체적으로는 메틸(메타)크릴레이트, 부틸(메타)크릴레이트, 메톡시에틸(메타)크릴레이트, 부톡시에틸(메타)크릴레이트, 폐닐(메타)크릴레이트, 에틸렌글리콜디(메타)크릴레이트, 프로필렌글리콜디(메타)크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메타)크릴레이트, 디프로필렌글리콜디(메타)크릴레이트, 및 펜타에리스리톨트리(메타)크릴레이트, 및 그 중합체 및 공중합체 등을 들 수 있다.

[0136] 자외선흡수층은 자외선 흡수의 기능을 갖는 층이고, 예를 들면, 자외선 경화형의 투명 수지, 전자선 경화형의 투명 수지, 및 열 경화형의 투명 수지로부터 선택되는 주재(主材)와, 이 주재에 분산된 자외선흡수제로 구성된다. 기능층으로서 자외선흡수층을 설치함으로써, 광 조사에 의한 황색도의 변화를 용이하게 억제할 수 있다. 자외선흡수층의 두께는 예를 들면, 2  $\mu\text{m}$ ~20  $\mu\text{m}$ 로 할 수 있다.

[0137] 점착층은 점착성의 기능을 갖는 층이고, 폴리이미드 필름이나 폴리이미드 적층체를 기타의 부재에 접착시키는 기능을 갖는다. 점착층의 형성 재료로서는, 통상 알려진 것을 이용할 수 있다. 예를 들면, 열 경화성 수지 조성물 또는 광 경화성 수지 조성물을 이용할 수 있다.

[0138] 점착층은, 중합성 관능기를 갖는 성분을 포함하는 수지 조성물로 구성되어 있어도 된다. 이 경우, 폴리이미드 필름 또는 폴리이미드 적층체를 기타의 부재에 밀착시킨 후에 점착층을 구성하는 수지 조성물을 추가로 중합시킴으로써, 강고한 접착을 실현할 수 있다. 폴리이미드 필름 또는 폴리이미드 적층체와 점착층과의 접착 강도는 0.1 N/cm 이상, 또는 0.5 N/cm 이상이어야 된다.

[0139] 점착층은 열 경화성 수지 조성물 또는 광 경화성 수지 조성물을 재료로서 포함하고 있어도 된다. 이 경우, 사후적으로 에너지를 공급함으로써 수지 조성물을 고분자화하여 경화시킬 수 있다.

[0140] 점착층은 감압형 접착제(Pressure Sensitive Adhesive, PSA)라고 불리는, 가압에 의해 대상물에 접착되는 층이어야 된다. 감압형 접착제는 「상온에서 점착성을 갖고, 가벼운 압력에 의해 파착재에 접착되는 물질」(JIS K6800)인 접착제여도 되고, 「특정 성분을 보호 피막(마이크로 캡슐)에 내용(內容)하고, 적당한 수단(압력, 열 등)에 의해서 피막을 파괴할 때까지는 안정성을 보지(保持)할 수 있는 접착제」(JIS K6800)인 캡슐형 접착제여

도 된다.

- [0141] 굴절률 조정층은 굴절률 조정의 기능을 갖는 층이고, 폴리이미드 필름과는 다른 굴절률을 갖고, 이것을 갖는 폴리이미드 적층체에 소정의 굴절률을 부여할 수 있는 층이다. 굴절률 조정층은 예를 들면, 적당히 선택된 수지, 및 경우에 따라 추가로 안료를 함유하는 수지층이어도 되고, 금속의 박막이어도 된다.
- [0142] 굴절률을 조정하는 안료로서는 예를 들면, 산화규소, 산화알루미늄, 산화안티몬, 산화주석, 산화티탄, 산화지르코늄 및 산화탄탈을 들 수 있다. 안료의 평균 입자경은  $0.1 \mu\text{m}$  이하여도 된다. 안료의 평균 입자경을  $0.1 \mu\text{m}$  이하로 함으로써, 굴절률 조정층을 투과하는 광의 난반사를 방지하고, 투명도의 저하를 방지할 수 있다.
- [0143] 굴절률 조정층에 이용되는 금속으로서는 예를 들면, 산화티탄, 산화탄탈, 산화지르코늄, 산화아연, 산화주석, 산화규소, 산화인듐, 산질화티탄, 질화티탄, 산질화규소, 질화규소 등의 금속 산화물 또는 금속 질화물을 들 수 있다.
- [0144] 프라이머층은, 폴리이미드 필름과 기능층 사이에, 이들 층간의 밀착성을 높이는 등의 목적으로 배치해도 된다. 폴리이미드 필름의 양방의 표면에 기능층이 배치되는 경우, 폴리이미드 필름과 일방의 기능층과의 사이에만 프라이머층이 배치되어도 되고, 폴리이미드 필름과 일방의 기능층과의 사이 및 폴리이미드 필름과 타방(他方)의 기능층과의 사이의 양방에 프라이머층이 배치되어도 된다. 프라이머층의 두께는  $0.5 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ 로 할 수 있다.
- [0145] 프라이머층은 프라이머제로 형성된 층이고, 폴리이미드 필름과 하드 코팅층의 밀착성을 높일 수 있다. 프라이머층에 포함되는 화합물이, 폴리이미드 필름에 포함되는 폴리이미드계 고분자 등과, 계면에 있어서 화학 결합되어 있어도 된다.
- [0146] 프라이머제로서, 예를 들면, 자외선 경화형, 열 경화형 또는 2액 경화형의 에폭시계 화합물의 프라이머제가 있다. 프라이머제는 폴리아믹산이어도 된다. 이들은 폴리이미드 필름과 하드 코팅층의 밀착성을 높이기 위하여 적합하다.
- [0147] 프라이머제는 실란 커플링제를 포함하고 있어도 된다. 실란 커플링제는, 축합 반응에 의해 폴리이미드 필름에 포함될 수 있는 규소 화합물과 화학 결합해도 된다. 실란 커플링제는, 특히 폴리이미드 필름에 포함될 수 있는 규소 화합물의 배합비가 높은 경우에 적합하게 이용할 수 있다.
- [0148] 실란 커플링제는, 규소 원자와, 당해 규소 원자에 공유 결합한 1~3개의 알콕시기를 갖는 알콕시실릴기를 갖는 화합물이다. 규소 원자에 알콕시기가 2개 이상 공유 결합되어 있는 구조를 포함하는 화합물이 바람직하고, 규소 원자에 알콕시기가 3개 공유 결합되어 있는 구조를 포함하는 화합물이 보다 바람직하다. 상기 알콕시기로서, 예를 들면, 메톡시기, 에톡시기, 이소프로록시기, n-부톡시기, tert-부톡시기 등을 들 수 있다. 그 중에서도 메톡시기, 에톡시기가 규소 재료와의 반응성을 높일 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0149] 실란 커플링제는, 폴리이미드 필름 및 하드 코팅층과의 친화성이 높은 치환 기를 갖는 것이 바람직하다. 폴리이미드 필름에 포함되는 폴리이미드계 고분자와의 친화성의 관점에서, 실란 커플링제의 치환기는, 에톡시기, 아미노기, 우레이도기 또는 이소시아네이트기인 것이 바람직하다. 하드 코팅층이 (메타)크릴레이트류를 포함하는 경우, 프라이머층에 이용될 수 있는 실란 커플링제가, 에톡시기, 메타크릴기, 아크릴기, 아미노기 또는 스티릴기를 갖고 있으면, 친화성이 높아지므로 바람직하다. 이를 중에서도 메타크릴기, 아크릴기 및 아미노기로부터 선택되는 치환기를 갖는 실란 커플링제는, 폴리이미드 필름과 하드 코팅층과의 친화성이 우수한 경향을 나타내기 때문에 바람직하다.
- [0150] 상기에 서술한 기능층, 바람직하게는 하드 코팅층 및/또는 프라이머층에 블루잉제를 첨가하여, 이들 기능층을 색상 조정층으로 하는 것이 제조의 관점에서 바람직하다. 따라서, 이 실시 형태에 있어서 색상 조정층은, 상기 하드 코팅층 및/또는 프라이머층에 대하여 기재한 수지 및 기타의 성분을 함유하는 것이 바람직하고, 하드 코팅층에 대하여 기재한 수지 및 기타의 성분을 함유하는 것이 보다 바람직하다. 본 발명의 폴리이미드 필름이 기재층 및 색상 조정층을 적어도 갖는 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 색상 조정층에 포함되는 블루잉제의 함유량은, 색상 조정층에 포함되는 수지 성분, 바람직하게는 하드 코팅 형성 성분, 보다 바람직하게는 아크릴계 수지를 기준으로 하여, 바람직하게는  $100 \text{ ppm}$  이상, 보다 바람직하게는  $300 \text{ ppm}$  이상, 더 바람직하게는  $500 \text{ ppm}$  이상이다. 블루잉제의 함유량이 상기의 하한 이상인 경우, 하드 코팅층의 두께를 적절한 범위에 넣을 수 있기 때문에 바람직하다. 또, 상기 함유량은 바람직하게는  $4,000 \text{ ppm}$  이하, 보다 바람직하게는  $3,000 \text{ ppm}$  이하, 더 바람직하게는  $2,500 \text{ ppm}$  이하이다. 블루잉제의 함유량이 상기의 상한 이하인 경우, 높은 투과율을 유지할 수 있기 때문에 바람직하다.

- [0151] [제조 방법]
- [0152] 본 발명의 폴리이미드 필름의 제조 방법의 일례에 대하여 설명한다.
- [0153] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 폴리이미드 필름은, 예를 들면 이하의 공정:
- [0154] (a) 폴리이미드계 고분자를 포함하는 액(폴리이미드 바니시)을 기재에 도포하여 도막을 형성하는 공정(도포 공정), 및
- [0155] (b) 도포된 액(폴리이미드 바니시)을 건조시켜 폴리이미드 필름을 형성하는 공정(필름 형성 공정)
- [0156] 을 포함하는 제조 방법에 의해서 제조할 수 있다. 공정 (a) 및 (b)는 통상 이 순서대로 행해도 된다.
- [0157] 도포 공정에 있어서는, 먼저 폴리이미드계 고분자를 포함하는 액(폴리이미드 바니시)을 조제한다. 폴리이미드 바니시의 조제를 위하여, 상기 테트라카르본산 화합물, 상기 디아민, 및 필요에 따라서 기타의 성분을 혼합하고, 반응시켜 폴리이미드 혼합액을 조제한다. 이 폴리이미드 혼합액에, 용제, 필요에 따라서 상기 블루 잉제, 자외선흡수제 및 기타의 첨가제를 첨가하고, 교반함으로써, 폴리이미드계 고분자를 포함하는 액(폴리이미드 바니시)을 조제한다. 폴리이미드 혼합액 대신에, 구입한 폴리이미드계 고분자 등의 용액이나, 구입한 고체의 폴리이미드계 고분자 등의 용액을 이용해도 된다.
- [0158] 폴리이미드 바니시의 조제에 이용되는 용제는, 폴리이미드계 고분자를 용해 가능하다면 특별히 한정되지 않는다. 이러한 용제로서는, 예를 들면 N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드 등의 아미드계 용제;  $\gamma$ -부티로락톤,  $\gamma$ -발레로락톤 등의 락톤계 용제; 디메틸су폰, 디메틸су포시드, 술포란 등의 함유황계 용제; 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트 등의 카보네이트계 용제; 및 그들의 조합(혼합 용제)을 들 수 있다. 이들 용제 중에서도 아미드계 용제 또는 락톤계 용제가 바람직하다. 또, 폴리이미드 바니시에는 물이 포함되어도 된다.
- [0159] 다음으로, 예를 들면 공지의 를 투 를이나 배치 방식에 의해, 수지 기재, SUS 벨트, 또는 유리 기재 등의 기재 상에, 폴리이미드 바니시를 이용하여, 유연(流涎) 성형 등에 의해서 도막을 형성한다.
- [0160] 필름 형성 공정에 있어서, 도막을 건조하고, 기재로부터 박리함으로써, 폴리이미드 필름을 형성할 수 있다. 박리 후에 추가로 폴리이미드 필름을 건조 공정을 행해도 된다. 도막의 건조는 통상 50~350°C의 온도에서 행할 수 있다. 필요에 따라서, 불활성 분위기 또는 감압의 조건하에 있어서 도막의 건조를 행해도 된다.
- [0161] 폴리이미드 필름의 적어도 일방의 표면에, 표면 처리를 실시하는 표면 처리 공정을 행해도 된다. 표면 처리로서는, 예를 들면 UV 오존 처리, 플라즈마 처리, 및 코로나 방전 처리를 들 수 있다.
- [0162] 수지 기재의 예로서는 PET 필름, PEN 필름, 폴리이미드 필름, 및 폴리아미드이미드 필름 등을 들 수 있다. 그 중에서도 내열성이 우수하다는 관점에서, PET 필름, PEN 필름, 폴리이미드 필름, 및 폴리아미드이미드 필름이 바람직하다. 또한, 폴리이미드 필름과의 밀착성 및 비용의 관점에서, PET 필름이 보다 바람직하다.
- [0163] 본 발명의 폴리이미드 필름이 폴리이미드계 고분자 및 블루잉제를 함유하는 단층인 경우, 이러한 층은, 상기 폴리이미드계 고분자를 포함하는 액(폴리이미드 바니시)에 추가로 적어도 1종의 블루잉제를 첨가하여 얻은 폴리이미드 바니시를 이용함으로써, 상기와 동일하게 하여 제조할 수 있다. 여기서, 통상의 블루잉제는, 바니시로부터 용매를 건조시키는 필름 제막시에, 열 분해 등 열화를 동반하는 경우가 많다. 그 때문에, 1개의 층에 블루잉제 및 폴리이미드계 고분자를 함유시키는 본 발명의 바람직한 일 태양에 있어서는, 적어도 220°C 이상의 열 분해 온도를 갖는 블루잉제를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0164] 본 발명의 폴리이미드 필름이 폴리이미드계 고분자 및 블루잉제를 함유하는 층을 적어도 갖는 적층체인 경우, 이러한 적층체는, 예를 들면, 상기 폴리이미드계 고분자를 포함하는 액(폴리이미드 바니시)에 추가로 적어도 1종의 블루잉제를 첨가하여 얻은 폴리이미드 바니시를 상기 기재 상에 도공하여, 적층체로서 제조해도 되고, 또는, 상기한 바와 같이 하여 얻은 폴리이미드계 고분자 및 블루잉제를 함유하는 단층을 별도의 층에 맞붙이거나, 또는, 상기에 서술한 기능층을 당해 단층에 설치함으로써 제조해도 된다. 이 태양에 있어서도, 1개의 층에 블루잉제 및 폴리이미드계 고분자가 함유되기 때문에, 적어도 220°C 이상의 열 분해 온도를 갖는 블루잉제를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0165] 본 발명의 폴리이미드 필름이 폴리이미드계 고분자를 함유하는 기재층 및 블루잉제를 함유하는 색상 조정층을 적어도 갖는 적층체인 경우, 이러한 적층체는, 예를 들면, 이하의 공정:

- [0166] (c) 폴리이미드 필름 상에, 블루잉제를 함유하는 조성물(이하에 있어서 「블루잉제 조성물」이라고도 한다)을 도포하여 도막을 형성하는 공정(도막 형성 공정)에 의해서 제조할 수 있다.
- [0167] 도막 형성 공정에 있어서, 먼저 블루잉제 조성물을 조제한다. 예를 들면, 블루잉제 조성물은, 상기 하드 코팅 층 수지, 및 필요에 따라서 광중합개시제, 유기용제 및/또는 무기 산화물을 함유해도 되고, 이들 성분을 혼합함으로써 조제해도 된다. 이 경우, 블루잉제를 함유하는 색상 조정층은, 하드 코팅층의 기능도 아울러 갖는다. 이 실시 형태에 있어서, 광중합개시제로서는, 예를 들면 벤조인계 화합물, 벤조페논계 화합물, 알킬페논계 화합물, 아실포스핀옥사이드계 화합물, 트리아진계 화합물, 요오드늄염, 및 술포늄염 등을 들 수 있다. 유기용제로서는, 예를 들면 에탄올, 에틸렌글리콜, 이소프로필알코올, 및 프로필렌글리콜 등의 알코올 용제; 아세트산에틸, 및  $\gamma$ -부티로락톤 등의 에스테르 용제; 아세톤, 메틸에틸케톤, 및 시클로펜탄온 등의 케톤 용제; 펜탄 등의 지방족 탄화수소 용제; 및 툴루엔, 및 크실렌 등의 방향족 탄화수소 용제를 들 수 있다. 광중합개시제 및/또는 유기용제는 단독이어도 되고 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다. 또, 하드 코팅층 조성물은 상기 기타의 첨가제를 포함해도 된다.
- [0168] 다음으로, 폴리이미드 필름 상에 블루잉제 조성물을 도포하여 도막을 형성한다. 폴리이미드 필름과 도막의 형성 순서는 거꾸로여도 되고, 기재 상에 블루잉제 조성물을 도포하여 도막을 형성한 후, 그 도막 상에 폴리이미드 필름의 도막을 형성해도 된다. 또, 폴리이미드 필름에 공지의 접착제 및/또는 점착제를 이용하여 맞붙여도 된다.
- [0169] 폴리이미드 필름 상에 형성된 도막의 건조를 행해도 된다. 도막의 건조는, 온도 50~150°C에서 용제를 증발시킴으로써 행할 수 있고, 건조 시간은 통상 30~180초이다. 대기하, 불활성 분위기하, 또는 감압의 조건하에서 건조시켜도 된다.
- [0170] 경화 공정에 있어서, 도막(수지 조성물)에 고에너지선(활성 에너지선)을 조사하고, 도막을 경화시켜 색상 조정층을 형성한다. 조사 강도는, 블루잉제 조성물의 조성에 의해서 적당히 결정되고, 특별히 한정되지 않지만, 광중합개시제의 활성화에 유효한 파장 영역의 조사가 바람직하다. 조사 강도는 바람직하게는 0.1~6,000  $\text{mW}/\text{cm}^2$ , 보다 바람직하게는 10~1,000  $\text{mW}/\text{cm}^2$ , 더 바람직하게는 20~500  $\text{mW}/\text{cm}^2$ 이다. 조사 강도가 상기 범위 내이면, 적당한 반응 시간을 확보할 수 있고, 광원으로부터 복사되는 열 및 경화 반응시의 발열에 의한 수지의 황변이나 열화를 억제할 수 있다. 조사 시간은, 하드 코팅층 조성물의 조성에 따라서 적당히 선택하면 되고, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 상기 조사 강도와 조사 시간의 곱으로서 나타내어지는 적산 광량이 바람직하게는 10~10,000  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ , 보다 바람직하게는 50~1,000  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ , 더 바람직하게는 80~500  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 이 되도록 설정된다. 적산 광량이 상기 범위 내이면, 광중합개시제 유래의 활성종을 충분량 발생시켜, 경화 반응을 보다 확실하게 진행시킬 수 있고, 또, 조사 시간이 너무 길어지지 않아, 양호한 생산성을 유지할 수 있다. 또, 이 범위에서의 조사 공정을 거침으로써, 색상 조정층의 경도를 더 높일 수 있기 때문에 유용하다.
- [0171] 또한, 고에너지선의 조사에 의해서 광경화성 접착제를 경화시키는 경우, 예를 들면, 폴리이미드 필름의 위상차나 투명성 등의 광학 기능이 저하되지 않는 조건에서 경화를 행하는 것이 바람직하다.
- [0172] [화상 표시 장치]
- [0173] 본 발명의 폴리이미드 필름은, 화상 표시 장치의 전면판, 특히 플렉시블 디스플레이의 전면판(원도우 필름)으로서 유용하다. 본 발명의 다른 실시 형태에 있어서는, 본 발명의 폴리이미드 필름을 구비하는 화상 표시 장치, 특히 플렉시블 디스플레이도 제공된다. 본 실시 형태에 관련되는 플렉시블 디스플레이, 예를 들면, 플렉시블 기능층과, 플렉시블 기능층에 겹쳐져 전면판으로서 기능하는 상기 폴리이미드 필름을 갖는다. 즉, 플렉시블 디스플레이의 전면판은, 플렉시블 기능층 위의 시인측에 배치된다. 이 전면판은, 플렉시블 기능층을 보호하는 기능을 갖는다.
- [0174] 화상 표시 장치로서는 텔레비전, 스마트폰, 휴대 전화, 카 네비게이션, 태블릿 PC, 휴대 게임기, 전자 페이퍼, 인디케이터, 게시판, 시계, 및 스마트 워치 등의 웨어러블 디바이스 등을 들 수 있다. 플렉시블 디스플레이로서는 플렉시블 특성을 갖는 화상 표시 장치 전부이다.
- [0175] 이와 같은 화상 표시 장치, 특히 플렉시블 디스플레이, 텔레비전, 스마트 폰, 휴대전화, 카 네비게이션, 태블릿 PC, 휴대 게임기, 전자 페이퍼, 인디케이터, 게시판, 시계, 및 스마트 워치 등의 웨어러블 디바이스 등으로서 유리하게 이용할 수 있다. 이 화상 표시 장치는, 플렉시블 특성을 가짐과 동시에, 소정 범위의 황색도 YI를 갖기 때문에, 예를 들면 백색의 인쇄가 실시된 베젤부를 갖는 플렉시블 디스플레이의 전면판 재료로서 사용하는 경우에 시인성이 우수하다.

[0176] [실시예]

[0177] 이하에서, 실시예에 의해 본 발명을 더 상세하게 설명한다. 예 중의 「%」 「부(部)」는, 특별히 기재하지 않는 한, 질량% 및 질량부를 의미한다. 먼저 평가 방법에 대하여 설명한다.

[0178] &lt; 전체 광선 투과율 측정 &gt;

[0179] 샘플의 전체 광선 투과율을, JIS K7105:1981에 준거하여, 스가시험기사 제의 전자동 직독 헤이즈 컴퓨터 HGM-2DP에 의해 측정하였다.

[0180] &lt; 중량평균 분자량의 측정 &gt;

[0181] 젤 침투 크로마토그래피(GPC) 측정

[0182] (1) 전(前)처리 방법

[0183] 시료를 γ-부티로락톤(GBL)에 용해시켜 20 질량% 용액으로 한 후, DMF 용리액에 의해 100배로 희석하고, 0.45  $\mu\text{m}$  멤브란 필터 여과한 것을 측정 용액으로 하였다.

[0184] (2) 측정 조건

[0185] 컬럼: TSKgel SuperAWM-H  $\times$  2+SuperAW2500  $\times$  1(6.0 mm I.D.  $\times$  150 mm  $\times$  3개)

[0186] 용리액: DMF(10 mM의 브롬화리튬 첨가)

[0187] 유량: 0.6 mL/min.

[0188] 검출기: RI 검출기

[0189] 컬럼 온도: 40°C

[0190] 주입량: 20  $\mu\text{L}$ 

[0191] 분자량 표준: 표준 폴리스티렌

[0192] &lt; 황색도(YI 값)의 측정 &gt;

[0193] 시료의 황색도(Yellow Index: YI 값)를, JIS K 7373:2006에 준거하여, 일본분광(주) 제의 자외 가시 근적외 분광광도계 V-670을 이용하여 측정하였다. 시료가 없는 상태에서 백그라운드 측정을 행한 후, 시료를 샘플 홀더에 세트하여, 300~800 nm의 광에 대한 투과율 측정을 행하고, 3 차극값(x, y, z)을 구하였다. YI 값을 하기의 식에 기초하여 산출하였다.

## 수학식 2

$$YI = 100 \times (1.2769x - 1.0592z) / y$$

[0195] &lt; 백색 색상의 시인성 평가 &gt;

[0196] 제작한 필름에 대하여, 필름을 시판의 흰 베젤 인쇄된 디스플레이에 설치하였을 때의 색조를 육안으로 관찰하였을 때의 시인성을 표 1에 나타낸다. 시인성의 판정은 시인자가 조사 강도 1000~2000 lx(룩스)하, 시료를 1 mm 와 2 mm의 시거리에서 보아, 베젤부의 백색의 색상을 4 단계로 평가하였다. 문자의 시인성은, 문자가 명확하게 보이는 경우를 「매우 양호」, 「매우 양호」보다는 명확하지 않지만 문자를 바르게 인식할 수 있는 경우를 「양호」, 및 문자를 바르게 인식할 수 없거나 또는 인식하기 어려운 경우를 「나쁨」으로 하고 있다.

[0197] ◎: 흰 베젤이 백색으로 보이고, 디스플레이에 표시되는 문자의 시인성이 매우 양호.

[0198] ○: 흰 베젤이 백색으로 보이고, 디스플레이에 표시되는 문자의 시인성이 양호.

[0199] △: 흰 베젤이 분명히 착색되어 있어 백색이라고는 할 수 없지만, 문자의 시인성이 양호.

[0200] ×: 흰 베젤이 분명히 착색되어 있어 백색이라고는 할 수 없고, 문자의 시인성도 나쁨.

[0201] [제조예 1] 폴리이미드계 고분자 (1)를 함유하는 폴리이미드 바니시 (1)의 제조

- [0202] 질소 분위기하, 용매 트랩 및 필터를 장착한 진공 펌프가 접속된 반응 용기에, 1.25 g의 이소퀴놀린을 투입하였다. 다음으로, 반응 용기에  $\gamma$ -부티로락톤(GBL) 375.00 g, 및 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노디페닐(TFMB) 104.12 g을 투입하고, 혼합물을 교반하여 용해시켰다. 또한, 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 2무수물(6FDA) 145.88 g을 반응 용기에 첨가한 후, 혼합물을 교반하면서 오일 배스에서 승온을 개시하였다.
- [0203] 추가한 TFMB와 6FDA의 몰비는 1.00 : 0.99이고, 혼합물 중의 모노머 농도는 40 질량%였다. 반응 용기의 내온이 80°C에 도달한 곳에서 650 mmHg까지 감압하고, 계속해서 내온 180°C까지 승온하였다. 내온이 180°C에 도달한 후, 추가로 4시간 가열 교반을 행하였다. 그 후, 대기압까지 복압(復壓)하고, 내온을 155°C까지 냉각하여, 폴리이미드 용액을 얻었다. 155°C에서 GBL을 첨가하여 폴리이미드의 고형분이 24 질량%인 균일 용액을 조제하고, 그 후, 반응 용기로부터 균일 용액인 폴리이미드 바니시 (1)을 취출하였다. 얻어진 폴리이미드 바니시 중의 폴리이미드에 대하여, GPC 측정을 행한 바, 중량평균 분자량은 360,000이었다. 또, 폴리이미드의 불소 원자 함유량은 31.3 질량%였다.
- [0204] [제조예 2] 폴리이미드계 고분자 (2)를 함유하는 폴리이미드 바니시 (2)
- [0205] 폴리이미드 바니시 (2)로서, 미츠비시가스화학(주) 제의 「네오프림(등록상표) C6A20」을 이용하였다. 「네오프림 C6A20」은,  $\gamma$ -부티로락톤 용매 중에, 22 질량%의 폴리이미드계 고분자 (2)를 함유한다.
- [0206] [제조예 3] 폴리이미드계 고분자 (3)를 함유하는 폴리이미드 바니시 (3)의 제조
- [0207] 질소 분위기하, 교반 날개를 구비한 1 L 세페러블 플라스크에, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노디페닐(TFMB) 40.00 g(124.91 mmol) 및 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc) 682.51 g을 첨가하고, 실온에서 교반하면서 TFMB를 DMAc에 용해시켰다. 다음으로, 플라스크에 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 2무수물(6FDA) 16.78 g(37.77 mmol)을 첨가하고, 실온에서 3시간 교반하였다. 그 후, 4,4'-옥시비스(벤조일클로라이드)(OBBC) 3.72 g(12.59 mmol), 이어서 테레프탈로일클로라이드(TPC) 15.34 g(75.55 mmol)을 플라스크에 추가하고, 실온에서 1시간 교반하였다. 이어서, 플라스크에 4-메틸파리딘 8.21 g(88.14 mmol)과 무수 아세트산 15.43 g(151.10 mmol)을 첨가하고, 실온에서 30분간 교반 후, 오일 배스를 이용하여 70°C로 승온하고, 추가로 3시간 교반하고, 폴리이미드계 고분자 (3)을 함유하는 폴리이미드 바니시 (3)을 얻었다.
- [0208] 얻어진 폴리이미드 바니시 (3)을 실온까지 냉각하고, 대량의 메탄올 중에 실 형상으로 투입하여, 석출된 침전물을 취출하고, 메탄올에서 6시간 침지 후, 메탄올로 세정하였다. 다음으로, 100°C에서 침전물의 감압 건조를 행하고, 중량평균 분자량 MW가 430,000인 폴리이미드계 고분자 (3)을 얻었다. 중량평균 분자량은, 실시예 1과 동일하게 하여 측정하였다. 폴리이미드의 불소 원자 함유량은 26 질량%였다.
- [0209] [실시예 1]
- [0210] 제조예 1에서 얻어진 폴리이미드 바니시 (1) 200.00 g에, GBL 18.40 g 및 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc) 11.82 g, 스미플라스트 바이올렛 B(식 (1)로 나타내어지는 화합물) 1.50 mg(폴리이미드 바니시 중의 고형분에 대하여 31 ppm)을 첨가하여 추가로 희석하였다. 희석된 폴리이미드 바니시를 이용하여, PET(폴리에틸렌테레프탈레이트) 필름 상에 있어서 유연 성형에 의해 도막을 성형하였다. 그 후, 50°C에서 30분, 140°C에서 10분 가열함으로써 도막을 건조하고, PET 필름으로부터 도막을 박리하였다. 그 후, 200°C에서 40분, 도막을 가열함으로써, 80  $\mu$ m의 두께를 갖는 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0211] [실시예 2]
- [0212] 블루잉제의 첨가량을 0 ppm으로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 폴리이미드 필름을 얻었다. 그 후, 폴리이미드 필름 상에, AICA사 제 Z-624 24.0 g에 스미플라스트 바이올렛 B(식 (1)로 나타내어지는 화합물) 12.0 mg(Z-624 중의 고형분에 대하여 500 ppm)을 첨가하여, 건조 후의 두께가 5  $\mu$ m가 되도록, 와이어 바를 이용하여 도포하고, 도막을 형성하였다. 얻어진 도막을 120°C에서 1분간 건조시킨 후, 자외선조사량 500 mJ/cm<sup>2</sup>로 자외선을 조사하여 도막을 경화시켜, 두께 5  $\mu$ m의 하드 코팅층을 형성하였다.
- [0213] [비교예 1]
- [0214] 블루잉제의 첨가량을 0.63 ppm으로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0215] [비교예 2]

- [0216] 블루잉제의 첨가량을 10 ppm으로 한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 하여, 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0217] [실시예 3]
- [0218] 스미플라스트 바이올렛 B 대신에 스미플라스트 블루 OA(식 (2)로 나타내어지는 화합물)를 사용하고, 블루잉제의 첨가량을 50 ppm으로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 폴리이미드 필름을 얻었다. 이와 같이 하여 얻은 폴리이미드 필름을, 200°C에서 40분 가열함으로써, 50  $\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0219] [실시예 4]
- [0220] 스미플라스트 바이올렛 B 대신에 스미플라스트 블루 GP(식 (3)으로 나타내어지는 화합물)를 사용하고, 블루잉제의 첨가량을 50 ppm으로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 폴리이미드 필름을 얻었다. 이와 같이 하여 얻은 폴리이미드 필름을, 200°C에서 40분 가열함으로써, 50  $\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0221] [실시예 5]
- [0222] 블루잉제의 첨가량을 10 ppm으로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 폴리이미드 필름을 얻었다. 이와 같이 하여 얻은 폴리이미드 필름을, 200°C에서 40분 가열함으로써, 50  $\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0223] [실시예 6]
- [0224] 블루잉제의 첨가량을 47 ppm으로 하고, 제조예 1에서 얻은 폴리이미드계 고분자 대신에 제조예 2에서 얻은 폴리이미드계 고분자를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0225] [비]교예 3]
- [0226] 블루잉제의 첨가량을 63 ppm으로 한 것 이외에는 실시예 6과 동일하게 하여, 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0227] [비]교예 4]
- [0228] 블루잉제의 첨가량을 0.63 ppm으로 한 것 이외에는 실시예 6과 동일하게 하여, 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0229] [실시예 7]
- [0230] 폴리이미드 바니시 (2)인 미츠비시가스화학(주) 제 「네오프립 C6A20」(  $\gamma$ -부티로락톤 용매, 22 질량%),  $\gamma$ -부티로락톤에 고형분 농도 30 질량%의 실리카 입자(평균 1차 입자경 23 nm)를 분산한 용액, 및 스미플라스트 바이올렛 B 38 ppm을 혼합하고, 30분간 교반하여, 폴리이미드 바니시 (2')를 얻었다. 여기서, 실리카 입자의 고형분과 폴리이미드계 고분자의 고형분의 질량비를 30 : 70으로 하였다.
- [0231] 다음으로, PET(폴리에틸렌테레프탈레이트) 필름 상에 있어서 유연 성형에 의해서 도막을 성형하였다. 그 후, 50°C에서 30분, 140°C에서 10분 가열함으로써 도막을 건조하고, PET 필름으로부터 도막을 박리하였다. 그 후, 200°C에서 40분, 도막을 가열함으로써 80  $\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0232] [실시예 8]
- [0233] 블루잉제의 첨가량을 50 ppm으로 한 것 이외에는 실시예 7과 동일하게 하여, 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0234] [실시예 9]
- [0235] 제조예 3에서 얻어진 폴리이미드계 고분자 (3) 분말 20 g,  $\gamma$ -부티로락톤 272.093 g,  $\gamma$ -부티로락톤에 고형분 농도 30 질량%의 실리카 입자(평균 1차 입자경 27 nm)를 분산한 용액 66.534 g, 및 스미플라스트 바이올렛 B를 2.00 mg(폴리이미드 바니시 중의 고형분에 대하여 50 ppm)을 혼합하고, 30분간 교반하여, 폴리이미드 바니시 (3')를 얻었다. 여기서, 실리카 입자의 고형분과 폴리이미드계 고분자의 고형분의 질량비를 50 : 50으로 하였다. 다음으로, PET(폴리에틸렌테레프탈레이트) 필름 상에 있어서 유연 성형에 의해 도막을 성형하였다. 그 후, 50°C에서 30분, 140°C에서 10분 가열함으로써 도막을 건조하고, PET 필름으로부터 도막을 박리하였다. 그 후, 200°C에서 40분, 도막을 가열함으로써 50  $\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0236] [비]교예 5]
- [0237] 블루잉제의 첨가량을 0.63 ppm으로 한 것 이외에는 실시예 7과 동일하게 하여, 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0238] [참고예 1]

[0239] 스미플라스트 바이올렛 B 대신에, 구리 프탈로시아닌(DIC(주) 제, 제품명 FASTOGEN Blue CA5380)을 1.417 mg (폴리이미드 바니시 중의 고형분에 대하여 50 ppm) 사용한 것 이외에는, 실시예 9와 동일하게 행하여, 50  $\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 폴리이미드 필름을 얻었다.

[0240] 상기한 바와 같이 하여 얻은 실시예 1~9 및 비교예 1의 폴리이미드 필름에 대하여, 전체 광선투과율 및 황색도(YI 값)의 측정을 행하였다. 또한, 블루잉제를 함유하는 층의 전체 질량을 기준으로 하는 블루잉제의 첨가량을 X(ppm)라고 하고, 블루잉제를 함유하는 층의 두께를 Y( $\mu\text{m}$ )라고 하여, X와 Y의 곱 ( $X \times Y$ )을 산출하였다. 또한, 본 실시예 및 비교예에 있어서는, 블루잉제를 함유하는 층은 1층이기 때문에, 상기 X와 Y의 곱이, 그대로, 블루잉제를 함유하는 모든 층에 대한 X와 Y의 곱의 합계가 된다. 얻어진 결과를 다음의 표 1에 나타낸다. 또한, 표 1 중의 필름의 두께는, 본 발명의 필름(단층 또는 적층체)의 두께이고, 블루잉층의 두께는, 본 발명의 필름에 있어서의 블루잉제를 함유하는 층의 두께( $Y \mu\text{m}$ )이다. 또, 표 1의 블루잉제의 종류란에 있어서, 스미플라스트 바이올렛 B는 「B」, 스미플라스트 블루 OA는 「OA」, 스미플라스트 블루 GP는 「GP」, 구리 프탈로시아닌은 「Cu」라고 각각 나타낸다.

### 표 1

	두께 [ $\mu\text{m}$ ]		블루잉제		$X \times Y$	전체 광선투과율 [%]	Y I	시인성
	필름	블루잉층	종류	양 [ppm]				
실시예 1	80	80	B	31	2480	89.2	0.3	○
실시예 2	85	5	B	500	2500	90.2	0.8	◎
비교예 1	80	80	B	0.63	50	90.7	1.5	△
비교예 2	85	5	B	10	50	89	1.6	×
실시예 3	50	50	O A	50	2500	89.9	0.9	○
실시예 4	50	50	G P	50	2500	89.3	0.6	○
실시예 5	50	50	B	10	500	89.2	0.7	○
실시예 6	80	80	B	47	3760	89.4	0.01	○
비교예 3	80	80	B	63	5040	88.5	-0.7	×
비교예 4	80	80	B	0.63	50	90.2	2.2	△
실시예 7	80	80	B	38	3040	90.7	0.9	◎
실시예 8	80	80	B	50	4000	89.8	0.1	○
비교예 5	80	80	B	0.63	50	90.1	2.3	△
실시예 9	50	50	B	50	100	90.7	0.6	◎
참고예 1	50	50	C u	50	2500	91.5	1.98	△

[0241]

[0242] 상기로부터, 바람직하게는, 블루잉제로서 안트라퀴논계 블루잉제를 함유하면, 소량의 사용량으로 원하는 YI 값이 되고, 또한 높은 전체 광선투과율을 갖는 필름이 얻어진다는 것을 알 수 있다.

[0243]

상기 소정 범위의 황색도 YI를 갖는 실시예 1~9의 폴리이미드 필름은, 백색 색상의 시인성이 양호하여, 백색의 인쇄가 실시된 베젤부를 갖는 플렉시블 디스플레이의 전면판 재료로서 적합하게 사용 가능하다고 생각된다.

### 부호의 설명

[0244]

1: 백색 베젤

2: 폴리이미드 필름 커버부

3: 폴리이미드 필름 미(未)커버부

도면

도면1

