



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2017-0072929  
(43) 공개일자 2017년06월27일

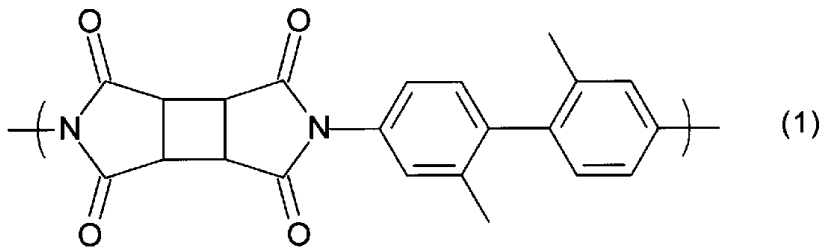
- |  |  |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/>C08G 73/10 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)<br/>G02F 1/1333 (2006.01) G02F 1/1337 (2006.01)<br/>H01L 31/02 (2006.01) H01L 31/0392 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/>C08G 73/10 (2013.01)<br/>C08J 5/18 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2017-7013625<br/>(22) 출원일자(국제) 2015년10월23일<br/>심사청구일자 없음<br/>(85) 번역문제출일자 2017년05월19일<br/>(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/080040<br/>(87) 국제공개번호 WO 2016/063993<br/>국제공개일자 2016년04월28일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>JP-P-2014-216715 2014년10월23일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인<br/>우베 고산 가부시킴가이샤<br/>일본 야마구치켄 우베시 오아자 고구시 1978 반지<br/>노 96</p> <p>(72) 발명자<br/>오카, 다쿠야<br/>일본 7558633 야마구치켄 우베시 오아자 고구시<br/>1978반지노 96 우베 고산 가부시킴가이샤 내<br/>고하마, 유키노리<br/>일본 7558633 야마구치켄 우베시 오아자 고구시<br/>1978반지노 96 우베 고산 가부시킴가이샤 내<br/>히사노, 노부하루<br/>일본 7558633 야마구치켄 우베시 오아자 고구시<br/>1978반지노 96 우베 고산 가부시킴가이샤 내</p> <p>(74) 대리인<br/>장수길, 이석재</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 폴리이미드 필름, 폴리이미드 전구체 및 폴리이미드

**(57) 요약**

본 발명은, 하기 화학식(1)로 표현되는 반복 단위를 포함하는 폴리이미드로 주로 이루어지는 필름이며, YI(황색도)가 4 이하이고, 인장 탄성률이 4GPa 이상이며, 과단점 하중이 10N 이상인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름에 관한 것이다.



(52) CPC특허분류

*G02F 1/13338* (2013.01)

*G02F 1/1337* (2013.01)

*H01L 31/02* (2013.01)

*H01L 31/0392* (2013.01)

*Y02E 10/50* (2013.01)

---

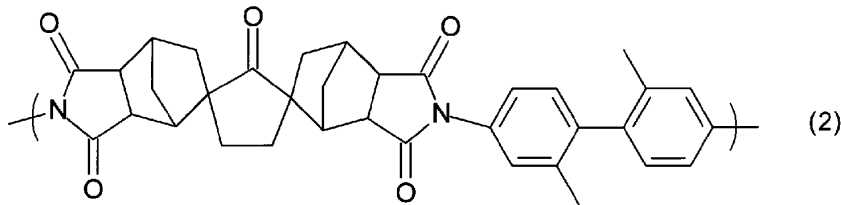
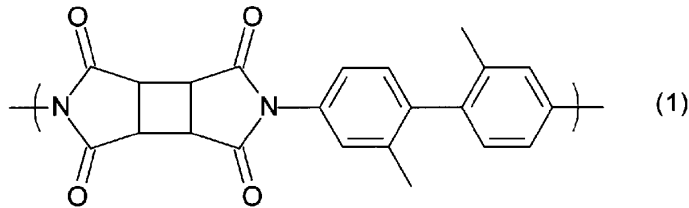
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식(1)로 표현되는 반복 단위를, 전체 반복 단위에 대하여 50몰% 이상 포함하는 폴리이미드, 또는 하기 화학식(1)로 표현되는 반복 단위 및 하기 화학식(2)로 표현되는 반복 단위를, 전체 반복 단위에 대하여 50몰% 이상 포함하는 폴리이미드로 주로 이루어지는 필름이며,

YI(황색도)가 4 이하이고, 인장 탄성률이 4GPa 이상이며, 과단점 하중이 10N 이상인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름.



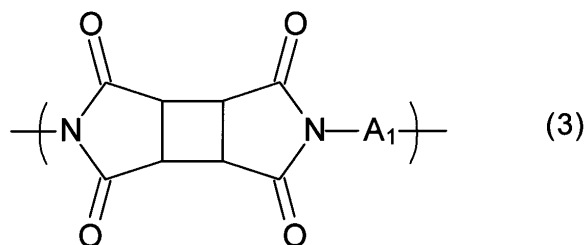
청구항 2

제1항에 있어서, 두께가 5 내지 200 $\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름.

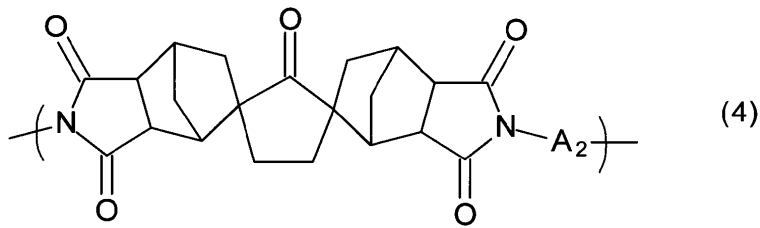
청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 하기 화학식(3)으로 표현되는 반복 단위(상기 화학식(1)로 표현되는 반복 단위를 포함함)를 전체 반복 단위에 대하여 90몰% 이상 포함하거나, 또는 하기 화학식(3)으로 표현되는 반복 단위 및 하기 화학식(4)로 표현되는 반복 단위(상기 화학식(1)로 표현되는 반복 단위 및 상기 화학식(2)로 표현되는 반복 단위를 포함함)를 전체 반복 단위에 대하여 90몰% 이상 포함하고,

상기 화학식(1)로 표현되는 반복 단위의 함유량, 또는 상기 화학식(1)로 표현되는 반복 단위와 상기 화학식(2)로 표현되는 반복 단위의 합계 함유량이, 전체 반복 단위에 대하여 50 내지 100몰%인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름.



(식 중, A<sub>1</sub>은 방향족 환을 갖는 2가의 기입)



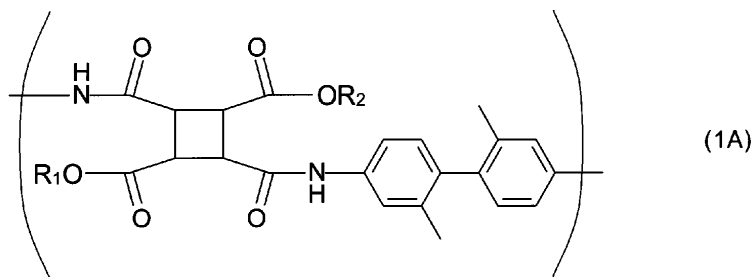
(식 중, A<sub>2</sub>는 방향족 환을 갖는 2가의 기입)

**청구항 4**

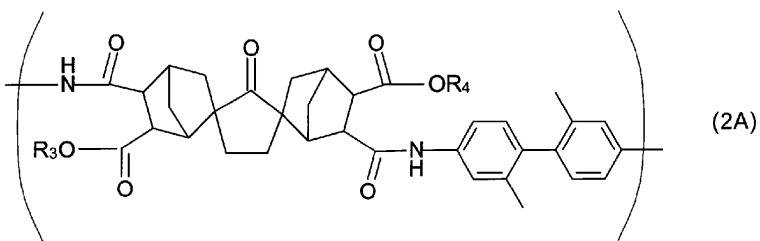
제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 헤이즈가 3% 이하인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름.

**청구항 5**

하기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위를, 전체 반복 단위에 대하여 50몰% 이상 포함하는 폴리이미드 전구체, 또는 하기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위 및 하기 화학식(2A)로 표현되는 반복 단위를, 전체 반복 단위에 대하여 50몰% 이상 포함하는 폴리이미드 전구체와, 이미다졸계 화합물 및/또는 트리알킬아민 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드 전구체 조성물.



(식 중, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소수 3 내지 9의 알킬실릴기임)

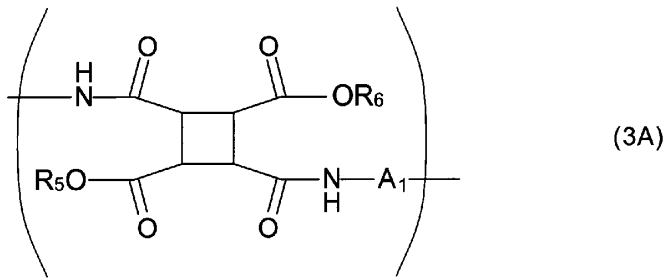


(식 중, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소수 3 내지 9의 알킬실릴기임)

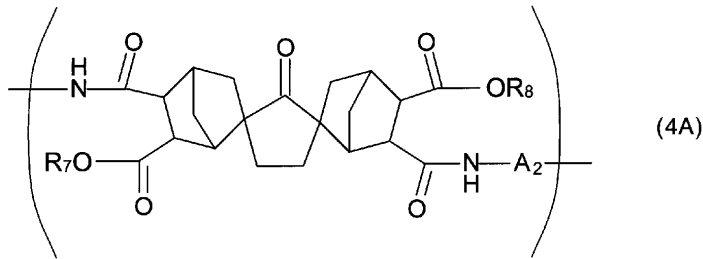
**청구항 6**

제5항에 있어서, 상기 폴리이미드 전구체가, 하기 화학식(3A)로 표현되는 반복 단위(상기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위를 포함함)를 전체 반복 단위에 대하여 90몰% 이상 포함하거나, 또는 하기 화학식(3A)로 표현되는 반복 단위 및 하기 화학식(4A)로 표현되는 반복 단위(상기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위 및 상기 화학식(2A)로 표현되는 반복 단위를 포함함)를 전체 반복 단위에 대하여 90몰% 이상 포함하고,

상기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위의 함유량, 또는 상기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위와 상기 화학식(2A)로 표현되는 반복 단위의 합계 함유량이, 전체 반복 단위에 대하여 50 내지 100몰%인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 전구체 조성물.



(식 중, A<sub>1</sub>은 방향족 환을 갖는 2가의 기이며, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소수 3 내지 9의 알킬실릴기임)



(식 중, A<sub>2</sub>는 방향족 환을 갖는 2가의 기이며, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소수 3 내지 9의 알킬실릴기임)

**청구항 7**

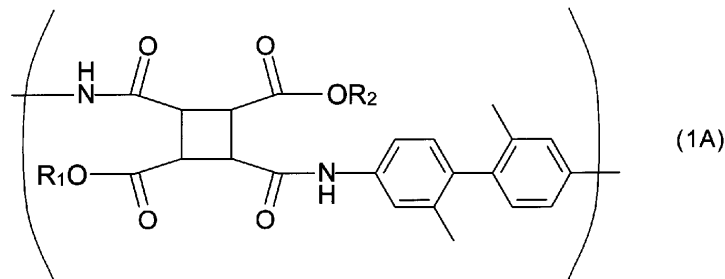
제5항 또는 제6항에 있어서, 상기 폴리이미드 전구체 조성물 중의 이미다졸계 화합물 및/또는 트리알킬아민 화합물의 함유량이, 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여 4몰 미만인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 전구체 조성물.

**청구항 8**

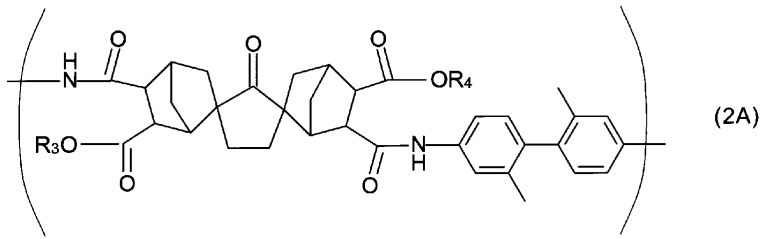
제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리이미드 전구체 조성물이, 이미다졸계 화합물로서, 1,2-디메틸이미다졸, 1-메틸이미다졸 또는 이미다졸 중 어느 1종 이상을 포함하거나, 또는 트리알킬아민 화합물로서, 트리에틸아민을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드 전구체 조성물.

**청구항 9**

하기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위와, 하기 화학식(2A)로 표현되는 반복 단위를, 전체 반복 단위에 대하여 50몰% 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드 전구체.



(식 중, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소수 3 내지 9의 알킬실릴기임)



(식 중, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소수 3 내지 9의 알킬실릴기임)

**청구항 10**

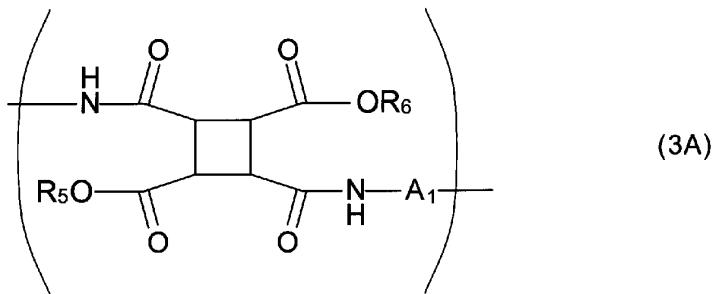
제9항에 있어서, 상기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위의 함유량이, 전체 반복 단위에 대하여 10 내지 90몰%이며,

상기 화학식(2A)로 표현되는 반복 단위의 함유량이, 전체 반복 단위에 대하여 10 내지 90몰%인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 전구체.

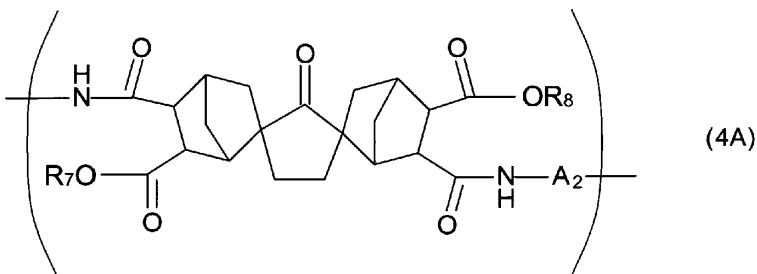
**청구항 11**

제9항 또는 제10항에 있어서, 하기 화학식(3A)로 표현되는 반복 단위 및 하기 화학식(4A)로 표현되는 반복 단위 (상기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위 및 상기 화학식(2A)로 표현되는 반복 단위를 포함함)를 전체 반복 단위에 대하여 90몰% 이상 포함하고,

상기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위와 상기 화학식(2A)로 표현되는 반복 단위의 합계 함유량이, 전체 반복 단위에 대하여 50 내지 100몰%인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 전구체.



(식 중, A<sub>1</sub>은 방향족 환을 갖는 2가의 기이며, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소수 3 내지 9의 알킬실릴기임)



(식 중, A<sub>2</sub>는 방향족 환을 갖는 2가의 기이며, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소수 3 내지 9의 알킬실릴기임)

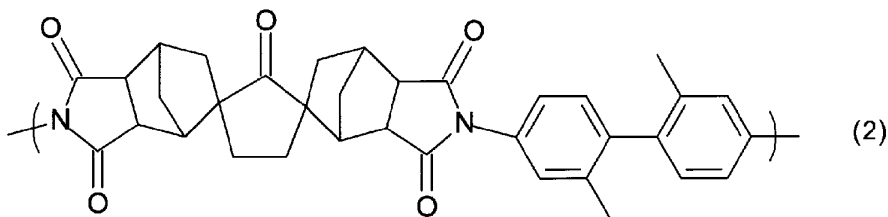
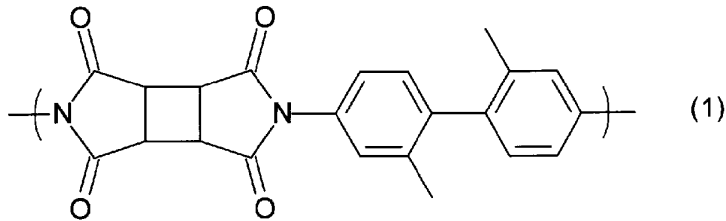
**청구항 12**

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 폴리이미드 전구체를 포함하는 폴리이미드 전구체 조성물.

**청구항 13**

하기 화학식(1)로 표현되는 반복 단위를, 전체 반복 단위에 대하여 50몰% 이상 포함하는 폴리이미드, 또는 하기 화학식(1)로 표현되는 반복 단위 및 하기 화학식(2)로 표현되는 반복 단위를, 전체 반복 단위에 대하여 50몰% 이상 포함하는 폴리이미드이며,

이 폴리이미드의 전구체와, 이미다졸계 화합물 및/또는 트리알킬아민 화합물을 포함하는 폴리이미드 전구체 조성물을 가열해서 얻어지는 것을 특징으로 하는 폴리이미드.

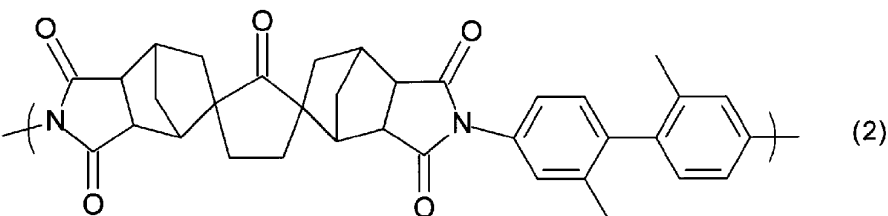
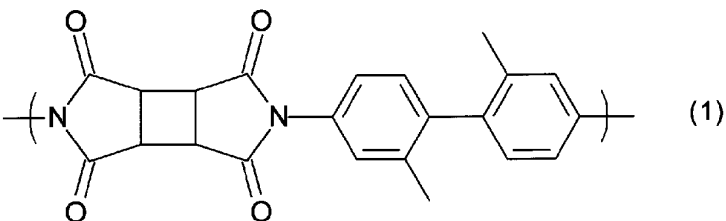


**청구항 14**

제5항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 폴리이미드 전구체 조성물로부터 얻어지는 폴리이미드.

**청구항 15**

하기 화학식(1)로 표현되는 반복 단위와, 하기 화학식(2)로 표현되는 반복 단위를, 전체 반복 단위에 대하여 50 몰% 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드.



**청구항 16**

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 폴리이미드 전구체, 또는 제12항에 기재된 폴리이미드 전구체 조성물로부터 얻어지는 폴리이미드.

**청구항 17**

제5항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 폴리이미드 전구체 조성물, 또는 제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 폴리이미드 전구체를 포함하는 폴리이미드 전구체 조성물로부터 얻어지는 폴리이미드 필름.

**청구항 18**

제13항 내지 제16항 중 어느 한 항에 기재된 폴리이미드로 주로 이루어지는 필름.

**청구항 19**

제1항 내지 제4항, 제17항 및 제18항 중 어느 한 항에 기재된 폴리이미드 필름, 또는 제13항 내지 제16항 중 어느 한 항에 기재된 폴리이미드를 포함하는 것을 특징으로 하는 디스플레이 표시면의 커버 시트.

**청구항 20**

제1항 내지 제4항, 제17항 및 제18항 중 어느 한 항에 기재된 폴리이미드 필름, 또는 제13항 내지 제16항 중 어느 한 항에 기재된 폴리이미드를 포함하는 것을 특징으로 하는 디스플레이용, 터치 패널용 또는 태양 전지용의 기관.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 투명성이 우수하고, 기계적 특성도 우수한 폴리이미드 필름, 및 폴리이미드에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 투명성이 우수하고, 기계적 특성도 우수한 폴리이미드 필름이 얻어지는 폴리이미드 전구체 및 폴리이미드 전구체 조성물에도 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 근년, 고도 정보화 사회의 도래에 수반하여, 광통신 분야의 광섬유나 광도파로 등, 표시 장치 분야의 액정 배향막이나 컬러 필터용 보호막 등의 광학 재료의 개발이 진행되고 있다. 특히 표시 장치 분야에서, 유리 기관의 대체로서 경량이며 플렉시블성이 우수한 플라스틱 기관의 검토나, 구부리거나 둥글게 하거나 하는 것이 가능한 디스플레이의 개발이 활발히 이루어지고 있다. 또한, 디스플레이 표시면을 보호하는 커버 유리의 대체로서 플라스틱제 커버 시트의 검토도 행하여지고 있다. 이로 인해, 그와 같은 용도에 사용할 수 있는, 더욱 고성능인 광학 재료가 요구되고 있다.

[0003] 방향족 폴리이미드는 분자 내 공액이나 전하 이동 착체의 형성에 의해, 본질적으로 황갈색으로 착색된다. 이 때문에 착색을 억제하는 수단으로서, 예를 들어 분자 내로의 불소 원자 도입, 주쇄에 굴곡성의 부여, 측쇄로서 부피가 큰 기의 도입 등에 의해, 분자 내 공액이나 전하 이동 착체의 형성을 저해하여, 투명성을 발현시키는 방법이 제안되어 있다.

[0004] 또한, 원리적으로 전하 이동 착체를 형성하지 않는 반지환식 또는 전지환식폴리이미드를 사용함으로써 투명성을 발현시키는 방법도 제안되어 있다. 특히, 테트라카르복실산 성분으로서 방향족 테트라카르복실산 이무수물, 디아민 성분으로서 지환식 디아민을 사용한, 투명성이 높은 반지환식 폴리이미드, 및 테트라카르복실산 성분으로서 지환식 테트라카르복실산 이무수물, 디아민 성분으로서 방향족 디아민을 사용한, 투명성이 높은 반지환식 폴리이미드가 많이 제안되어 있다.

[0005] 예를 들어, 비특허문헌 1에는, 테트라카르복실산 성분으로서, 노르보르난-2-스피로- $\alpha$ -시클로펜타논- $\alpha'$ -스피로-2"-노르보르난-5,5",6,6"-테트라카르복실산 이무수물을, 디아민 성분으로서 방향족 디아민을 사용한 폴리이미드가 개시되어 있다. 특허문헌 1 내지 5에도, 테트라카르복실산 성분으로서, 노르보르난-2-스피로- $\alpha$ -시클로펜타논- $\alpha'$ -스피로-2"-노르보르난-5,5",6,6"-테트라카르복실산 이무수물을, 디아민 성분으로서 방향족 디아민을 사용한 폴리이미드가 개시되어 있다.

[0006] 특허문헌 6에는, 무색 투명한 동시에, 선팅창 계수가 낮고, 또한 신도가 우수한 폴리이미드 필름을 제조할 수 있는 폴리이미드 전구체로서, 디아민 유래 구조로서, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘(TFMB)에서 유래되는 구조와, 산 이무수물 유래 구조로서, 피로멜리트산 이무수물(PMDA) 및 4,4'-옥시디프탈산 이무수물(ODPA)에서 유래되는 구조와, 1,2,3,4-시클로부탄 테트라카르복실산 이무수물(CBDA) 및/또는 1,2,4,5-시클로헥산 테트라카르복실산 이무수물(H-PMDA)에서 유래되는 구조를 구비하는 폴리이미드 전구체가 개시되어 있다. 특허문헌 7에는, 테트라카르복실산 성분으로서 1,2,3,4-시클로부탄 테트라카르복실산 이무수물, 디아민 성분으로서 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘과, 특정한 이미드기 함유 디아민으로부터 중합한 폴리(아미드산-이미드) 공중합체가 개시되어 있다.

- [0007] 그러나 용도에 따라서는, 우수한 투명성에 더해, 또한 높은 탄성률 등의 우수한 기계적 특성도 겸비한 폴리이미드, 폴리이미드 필름이 요구되고 있다. 예를 들어, 디스플레이 표시면을 보호하는 커버 시트에는, 높은 투명성과, 높은 탄성률의 양쪽이 필요하다. 또한, 디스플레이용 기판에는 높은 투명성이 필요한데, 특히 플렉시블 타입의 디스플레이인 경우, 기판에도, 높은 투명성에 더해, 높은 탄성률이 요구되는 경우도 있다.
- [0008] 한편, 특허문헌 8에는, 테트라카르복실산 성분으로서 1,2,3,4-시클로부탄 테트라카르복실산 이무수물을, 디아민 성분으로서 4,4'-디아미노디페닐메탄과 아닐린 등의 방향족 디아민을 사용한 폴리이미드가, 액정 배향제의 구성 성분으로서 유용한 이미드 화합물로서 개시되어 있다. 특허문헌 9에는, 테트라카르복실산 성분으로서 1,2,3,4-시클로부탄 테트라카르복실산 이무수물을 사용하고, 디아민 성분으로서 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐을 사용한 폴리이미드를 함유하는 액정 배향제가 개시되어 있다.
- [0009] 또 한편으로, 특허문헌 10에는, 폴리이미드 전구체(폴리아미드산)에 이미다졸린계 화합물 및/또는 이미다졸계 화합물을 배합하여 이루어지는 도액을 가열함으로써 형성되어 이루어지는 액정 배향막(폴리이미드 피막)이 개시되어 있다. 보다 구체적으로는, 3,3',4,4'-벤조페논 테트라카르복실산 이무수물과 4,4'-디아미노비페닐 에테르로부터 얻어지는 폴리아미드산의 용액에 2,4-디메틸이미다졸린을 첨가한 용액(실시예 1), 또는 피로멜리트산 이무수물과 4,4'-디아미노비페닐 에테르로부터 얻어지는 폴리아미드산의 용액에 2-에틸이미다졸린 및 1,2-디메틸이미다졸을 첨가한 용액(실시예 2)을 기판 상에 도포하고, 가열하여, 폴리이미드 피막을 얻고 있다.
- [0010] 또한, 투명성이 낮은 방향족 폴리이미드의 제조 방법으로서, 특허문헌 11에는, 폴리이미드 전구체 수지 및 이미다졸, N-메틸이미다졸 등의 폴리이미드 전구체 수지의 경화촉진제를 유기 극성 용매에 용해한 폴리이미드 전구체 수지 함유 용액을 기재 상에 도포하고, 계속되는 열처리로 건조 및 이미드화에 의한 폴리이미드 수지층의 형성을 280 내지 380℃의 범위 내에서 완결하는 폴리이미드 수지층의 형성방법이 개시되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0011] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2011/099518호
- (특허문헌 0002) 국제 공개 제2013/021942호
- (특허문헌 0003) 국제 공개 제2014/034760호
- (특허문헌 0004) 국제 공개 제2013/179727호
- (특허문헌 0005) 국제 공개 제2014/046064호
- (특허문헌 0006) 일본 특허 공개 제2014-139302호 공보
- (특허문헌 0007) 일본 특허 공개 제2005-336243호 공보
- (특허문헌 0008) 일본 특허 공개 평9-71649호 공보
- (특허문헌 0009) 일본 특허 공개 제2004-109311호 공보
- (특허문헌 0010) 일본 특허 공개 소61-267030호 공보
- (특허문헌 0011) 일본 특허 공개 제2008-115378호 공보

**비특허문헌**

- [0012] (비특허문헌 0001) 고분자 논문집, Vol.68, No.3, P.127-131(2011)

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0013] 본 발명은 이상과 같은 상황을 감안하여 이루어진 것이며, 투명성이 우수하고, 기계적 특성도 우수한 폴리이미

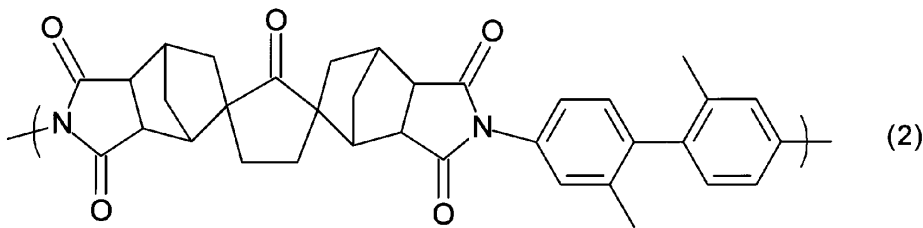
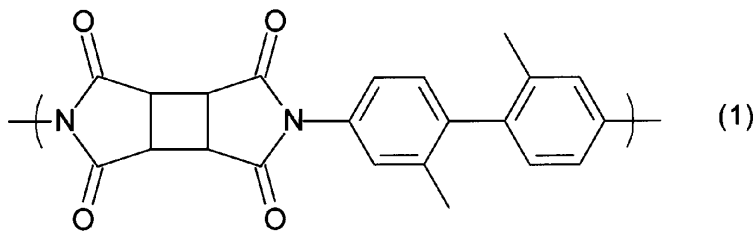
드 필름, 및 폴리이미드를 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 본 발명은 투명성이 우수하고, 기계적 특성도 우수한 폴리이미드 필름이 얻어지는 폴리이미드 전구체 및 폴리이미드 전구체 조성물을 제공하는 것도 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0014] 본 발명은 이하의 각 항에 관한 것이다.

[0015] 1. 하기 화학식(1)로 표현되는 반복 단위를, 전체 반복 단위에 대하여 50몰% 이상 포함하는 폴리이미드, 또는 하기 화학식(1)로 표현되는 반복 단위 및 하기 화학식(2)로 표현되는 반복 단위를, 전체 반복 단위에 대하여 50 몰% 이상 포함하는 폴리이미드로 주로 이루어지는 필름이며,

[0016] YI(황색도)가 4 이하이고, 인장 탄성률이 4GPa 이상이며, 과단점 하중이 10N 이상인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 필름.

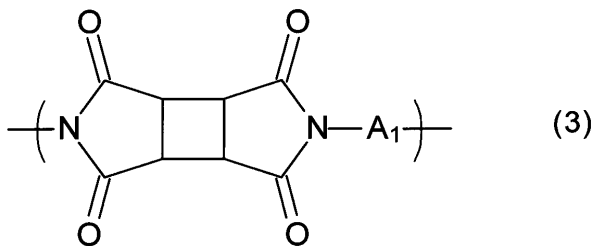


[0017]

[0018] 2. 두께가 5 내지 200 $\mu$ m인 것을 특징으로 하는 상기 항 1에 기재된 폴리이미드 필름.

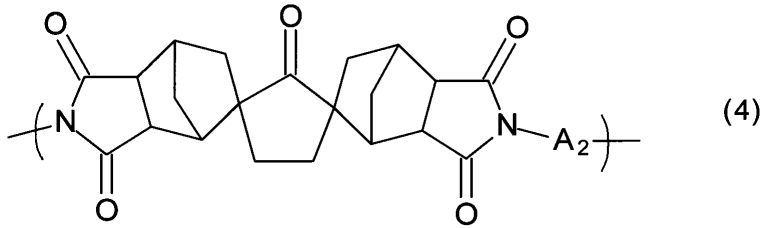
[0019] 3. 하기 화학식(3)으로 표현되는 반복 단위(상기 화학식(1)로 표현되는 반복 단위를 포함함)를 전체 반복 단위에 대하여 90몰% 이상 포함하거나, 또는 하기 화학식(3)으로 표현되는 반복 단위 및 하기 화학식(4)로 표현되는 반복 단위(상기 화학식(1)로 표현되는 반복 단위 및 상기 화학식(2)로 표현되는 반복 단위를 포함함)를 전체 반복 단위에 대하여 90몰% 이상 포함하고,

[0020] 상기 화학식(1)로 표현되는 반복 단위의 함유량, 또는 상기 화학식(1)로 표현되는 반복 단위와 상기 화학식(2)로 표현되는 반복 단위의 합계 함유량이, 전체 반복 단위에 대하여 50 내지 100몰%인 것을 특징으로 하는 상기 항 1 또는 상기 항 2에 기재된 폴리이미드 필름.



[0021]

[0022] (식 중, A<sub>1</sub>은 방향족 환을 갖는 2가의 기입)

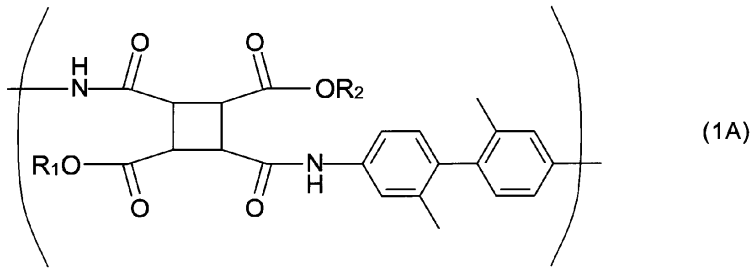


[0023]

[0024] (식 중, A<sub>2</sub>는 방향족 환을 갖는 2가의 기입)

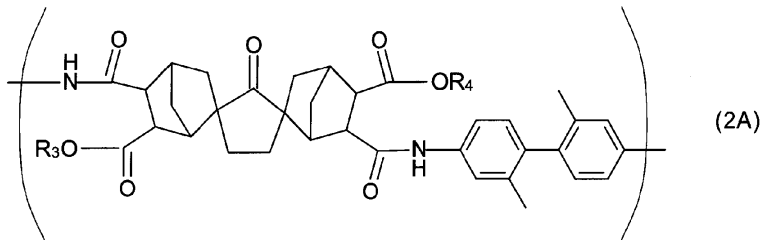
[0025] 4. 헤이즈가 3% 이하인 것을 특징으로 하는 상기 항 1 내지 3 중 어느 한 항에 기재된 폴리이미드 필름.

[0026] 5. 하기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위를, 전체 반복 단위에 대하여 50몰% 이상 포함하는 폴리이미드 전구체, 또는 하기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위 및 하기 화학식(2A)로 표현되는 반복 단위를, 전체 반복 단위에 대하여 50몰% 이상 포함하는 폴리이미드 전구체와, 이미다졸계 화합물 및/또는 트리알킬아민 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드 전구체 조성물.



[0027]

[0028] (식 중, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소수 3 내지 9의 알킬실릴기임)

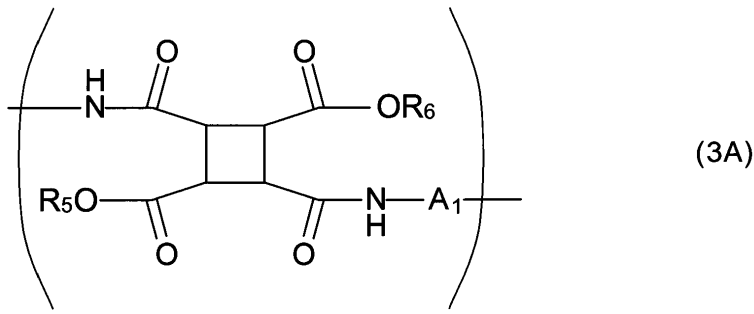


[0029]

[0030] (식 중, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소수 3 내지 9의 알킬실릴기임)

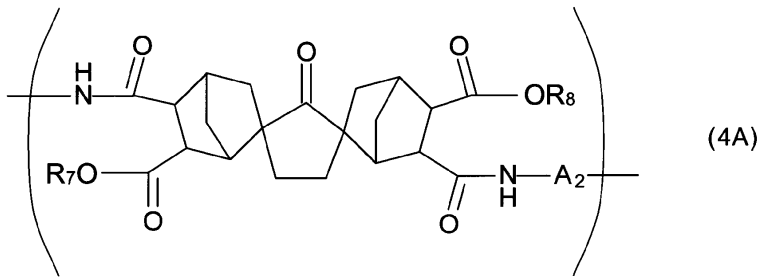
[0031] 6. 상기 폴리이미드 전구체가, 하기 화학식(3A)로 표현되는 반복 단위(상기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위를 포함함)를 전체 반복 단위에 대하여 90몰% 이상 포함하거나, 또는 하기 화학식(3A)로 표현되는 반복 단위 및 하기 화학식(4A)로 표현되는 반복 단위(상기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위 및 상기 화학식(2A)로 표현되는 반복 단위를 포함함)를 전체 반복 단위에 대하여 90몰% 이상 포함하고,

[0032] 상기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위의 함유량, 또는 상기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위와 상기 화학식(2A)로 표현되는 반복 단위의 합계 함유량이, 전체 반복 단위에 대하여 50 내지 100몰%인 것을 특징으로 하는 상기 항 5에 기재된 폴리이미드 전구체 조성물.



[0033]

[0034] (식 중, A<sub>1</sub>은 방향족 환을 갖는 2가의 기이며, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소수 3 내지 9의 알킬실릴기임)



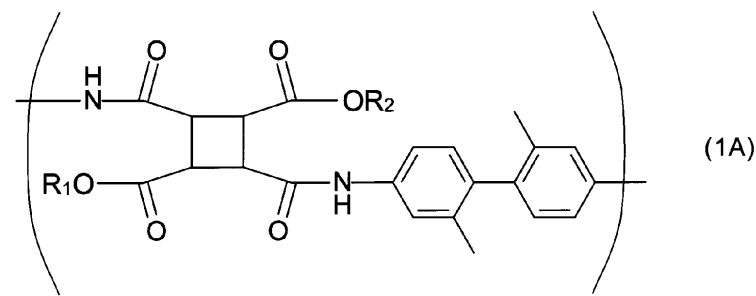
[0035]

[0036] (식 중, A<sub>2</sub>는 방향족 환을 갖는 2가의 기이며, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소수 3 내지 9의 알킬실릴기임)

[0037] 7. 상기 폴리이미드 전구체 조성물 중의 이미다졸계 화합물 및/또는 트리알킬아민 화합물의 함유량이, 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여 4몰 미만인 것을 특징으로 하는 상기 항 5 또는 상기 항 6에 기재된 폴리이미드 전구체 조성물.

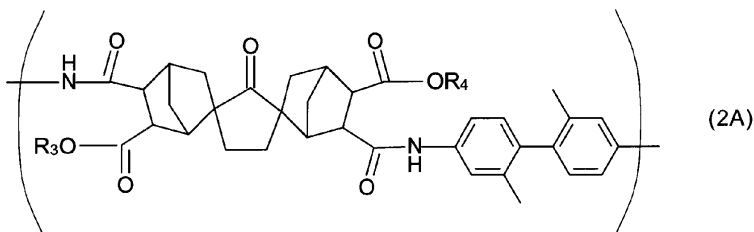
[0038] 8. 상기 폴리이미드 전구체 조성물이, 이미다졸계 화합물로서, 1,2-디메틸이미다졸, 1-메틸이미다졸 또는 이미다졸 중 어느 1종 이상을 포함하거나, 또는 트리알킬아민 화합물로서, 트리에틸아민을 포함하는 것을 특징으로 하는 상기 항 5 내지 7 중 어느 한 항에 기재된 폴리이미드 전구체 조성물.

[0039] 9. 하기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위와, 하기 화학식(2A)로 표현되는 반복 단위를, 전체 반복 단위에 대하여 50몰% 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드 전구체.



[0040]

[0041] (식 중, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소수 3 내지 9의 알킬실릴기임)



[0042]

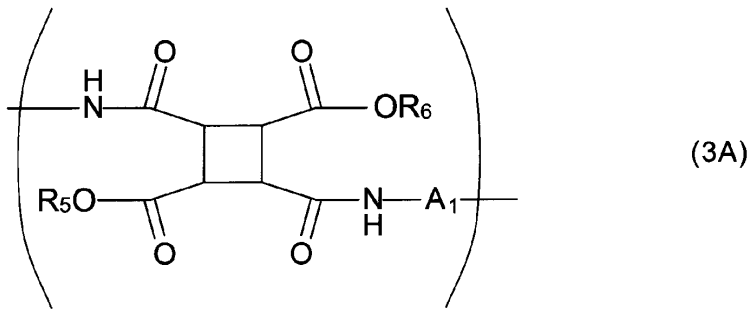
[0043] (식 중, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소수 3 내지 9의 알킬실릴기임)

[0044] 10. 상기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위의 함유량이, 전체 반복 단위에 대하여 10 내지 90몰%이며,

[0045] 상기 화학식(2A)로 표현되는 반복 단위의 함유량이, 전체 반복 단위에 대하여 10 내지 90몰%인 것을 특징으로 하는 상기 항 9에 기재된 폴리이미드 전구체.

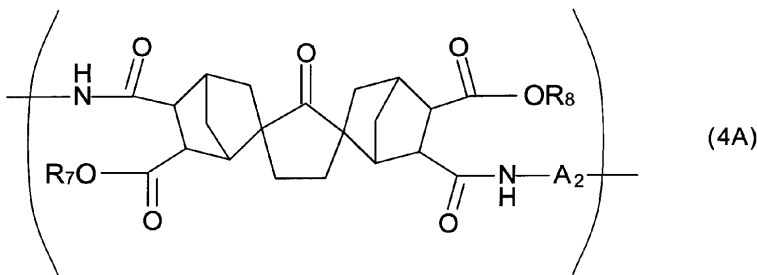
[0046] 11. 하기 화학식(3A)로 표현되는 반복 단위 및 하기 화학식(4A)로 표현되는 반복 단위(상기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위 및 상기 화학식(2A)로 표현되는 반복 단위를 포함함)를 전체 반복 단위에 대하여 90몰% 이상 포함하고,

[0047] 상기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위와 상기 화학식(2A)로 표현되는 반복 단위의 합계 함유량이, 전체 반복 단위에 대하여 50 내지 100몰%인 것을 특징으로 하는 상기 항 9 또는 상기 항 10에 기재된 폴리이미드 전구체.



[0048]

[0049] (식 중, A<sub>1</sub>은 방향족 환을 갖는 2가의 기이며, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소수 3 내지 9의 알킬실릴기임)



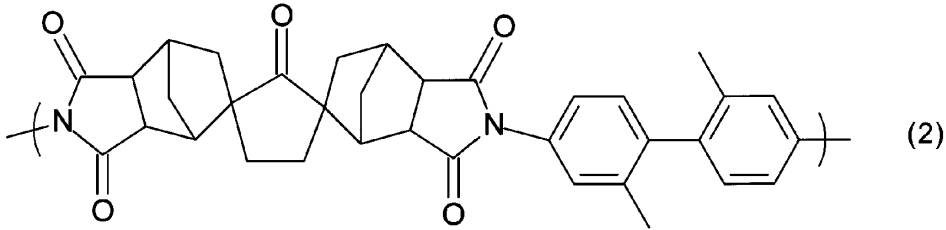
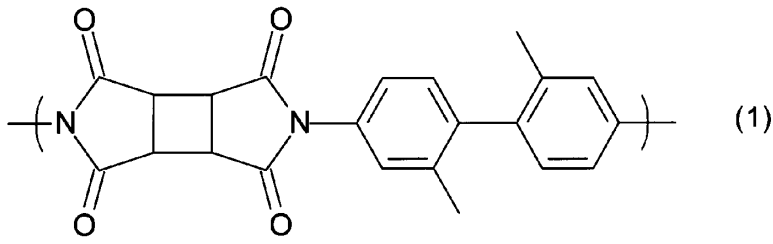
[0050]

[0051] (식 중, A<sub>2</sub>는 방향족 환을 갖는 2가의 기이며, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소수 3 내지 9의 알킬실릴기임)

[0052] 12. 상기 항 9 내지 11 중 어느 한 항에 기재된 폴리이미드 전구체를 포함하는 폴리이미드 전구체 조성물.

[0053] 13. 하기 화학식(1)로 표현되는 반복 단위를, 전체 반복 단위에 대하여 50몰% 이상 포함하는 폴리이미드, 또는 하기 화학식(1)로 표현되는 반복 단위 및 하기 화학식(2)로 표현되는 반복 단위를, 전체 반복 단위에 대하여 50몰% 이상 포함하는 폴리이미드이며,

[0054] 이 폴리이미드의 전구체와, 이미다졸계 화합물 및/또는 트리알킬아민 화합물을 포함하는 폴리이미드 전구체 조성물을 가열해서 얻어지는 것을 특징으로 하는 폴리이미드.



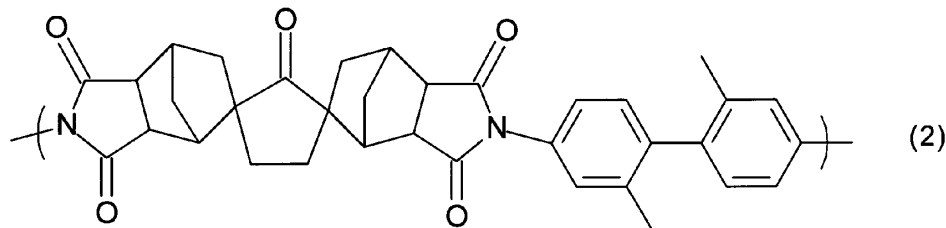
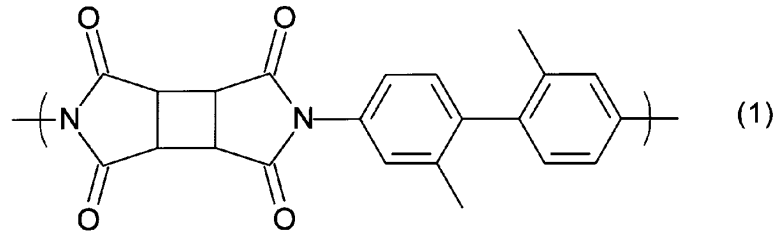
[0055]

[0056]

14. 상기 항 5 내지 8 중 어느 한 항에 기재된 폴리이미드 전구체 조성물로부터 얻어지는 폴리이미드.

[0057]

15. 하기 화학식(1)로 표현되는 반복 단위와, 하기 화학식(2)로 표현되는 반복 단위를, 전체 반복 단위에 대하여 50몰% 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리이미드.



[0058]

[0059]

16. 상기 항 9 내지 11 중 어느 한 항에 기재된 폴리이미드 전구체, 또는 상기 항 12에 기재된 폴리이미드 전구체 조성물로부터 얻어지는 폴리이미드.

[0060]

17. 상기 항 5 내지 8 중 어느 한 항에 기재된 폴리이미드 전구체 조성물, 또는 상기 항 9 내지 11 중 어느 한 항에 기재된 폴리이미드 전구체를 포함하는 폴리이미드 전구체 조성물로부터 얻어지는 폴리이미드 필름.

[0061]

18. 상기 항 13 내지 16 중 어느 한 항에 기재된 폴리이미드로 주로 이루어지는 필름.

[0062]

19. 상기 항 1 내지 4, 17 또는 18 중 어느 한 항에 기재된 폴리이미드 필름, 또는 상기 항 13 내지 16 중 어느 한 항에 기재된 폴리이미드를 포함하는 것을 특징으로 하는 디스플레이 표시면의 커버 시트.

[0063]

20. 상기 항 1 내지 4, 17 또는 18 중 어느 한 항에 기재된 폴리이미드 필름, 또는 상기 항 13 내지 16 중 어느 한 항에 기재된 폴리이미드를 포함하는 것을 특징으로 하는 디스플레이용, 터치 패널용 또는 태양 전지용의 기관.

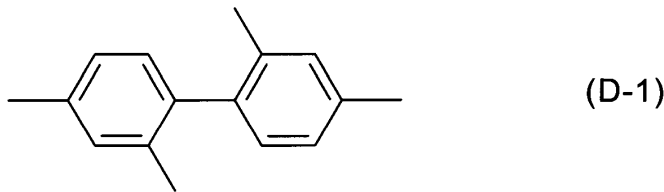
[0064]

단, 상기 화학식(1A) 및 상기 화학식(3A)는, 시클로부탄 환의 1 위치의 산기가 아미노기와 반응해서 아미드 결합(-CONH-)을 형성하고 있고, 2 위치의 산기가 아미드 결합을 형성하고 있지 않은 -COOR<sub>1</sub> 또는 -COOR<sub>5</sub>로 표현되는 기로 했을 경우, 3 위치 또는 4 위치의 한쪽의 산기가 아미노기와 반응해서 아미드 결합(-CONH-)을 형성하고 있고, 한쪽이 아미드 결합을 형성하고 있지 않은 -COOR<sub>2</sub> 또는 -COOR<sub>6</sub>으로 표현되는 기인 것을 나타낸다. 즉, 상

기 화학식(1A) 및 상기 화학식(3A)에는, 2개의 구조 이성체가 포함된다.

[0065] 상기 화학식(2A) 및 상기 화학식(4A)는, 2개의 노르보르난 환(비시클로[2.2.1]헵탄)의 5 위치 또는 6 위치의 한 쪽의 산기가 아미노기와 반응해서 아미드 결합(-CONH-)을 형성하고 있고, 한쪽이 아미드 결합을 형성하고 있지 않은 -COOR<sub>3</sub> 또는 -COOR<sub>7</sub>로 표현되는 기, 또는 -COOR<sub>4</sub> 또는 -COOR<sub>8</sub>로 표현되는 기인 것을 나타낸다. 즉, 상기 화학식(2A) 및 상기 화학식(4A)에는, 4개의 구조 이성체, 즉 (i) 5 위치에 -COOR<sub>3</sub> 또는 -COOR<sub>7</sub>로 표현되는 기를, 6 위치에 -CONH-로 표현되는 기를 갖고, 5" 위치에 -COOR<sub>4</sub> 또는 -COOR<sub>8</sub>로 표현되는 기를, 6" 위치에 -CONH-A<sub>2</sub>(또는 화학식(D-1)로 표현되는 기)-로 표현되는 기를 갖는 것, (ii) 6 위치에 -COOR<sub>3</sub> 또는 -COOR<sub>7</sub>로 표현되는 기를, 5 위치에 -CONH-로 표현되는 기를 갖고, 5" 위치에 -COOR<sub>4</sub> 또는 -COOR<sub>8</sub>로 표현되는 기를, 6" 위치에 -CONH-A<sub>2</sub>(또는 화학식(D-1)로 표현되는 기)-로 표현되는 기를 갖는 것, (iii) 5 위치에 -COOR<sub>3</sub> 또는 -COOR<sub>7</sub>로 표현되는 기를, 6 위치에 -CONH-로 표현되는 기를 갖고, 6" 위치에 -COOR<sub>4</sub> 또는 -COOR<sub>8</sub>로 표현되는 기를, 5" 위치에 -CONH-A<sub>2</sub>(또는 화학식(D-1)로 표현되는 기)-로 표현되는 기를 갖는 것, (iv) 6 위치에 -COOR<sub>3</sub> 또는 -COOR<sub>7</sub>로 표현되는 기를, 5 위치에 -CONH-로 표현되는 기를 갖고, 6" 위치에 -COOR<sub>4</sub> 또는 -COOR<sub>8</sub>로 표현되는 기를, 5" 위치에 -CONH-A<sub>2</sub>(또는 화학식(D-1)로 표현되는 기)-로 표현되는 기를 갖는 것이 모두 포함된다.

[0066] 또한, 상기 화학식(1)로 표현되는 반복 단위는, A<sub>1</sub>이 하기 화학식(D-1)로 표현되는 기인 상기 화학식(3)으로 표현되는 반복 단위이며, 상기 화학식(2)로 표현되는 반복 단위는, A<sub>2</sub>가 하기 화학식(D-1)로 표현되는 기인 상기 화학식(4)로 표현되는 반복 단위이다.



[0067]

**발명의 효과**

[0068] 본 발명에 의해, 투명성이 우수하고, 기계적 특성, 구체적으로는 인장 탄성률 및 파단점 하중 등도 우수한 폴리이미드 필름, 및 폴리이미드를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명에 의해, 투명성이 우수하고, 기계적 특성, 구체적으로는 인장 탄성률 및 파단점 하중 등도 우수한 폴리이미드 필름이 얻어지는 폴리이미드 전구체 및 폴리이미드 전구체 조성물을 제공할 수 있다.

[0069] 본 발명의 폴리이미드 필름, 및 본 발명의 폴리이미드 전구체 또는 폴리이미드 전구체 조성물로부터 얻어지는 폴리이미드 필름(이하, 통합해서 「본 발명의 폴리이미드 필름」이라고도 함)은 투명성이 높고, 또한 인장 탄성률, 파단점 하중 등의 기계적 특성도 우수하다. 또한, 본 발명의 폴리이미드 필름은 통상 비교적 낮은 선 열팽창 계수이다. 그로 인해, 본 발명의 폴리이미드 필름은 예를 들어, 디스플레이 표시면의 커버 시트(보호 필름)로서, 또한 디스플레이용, 터치 패널용 또는 태양 전지용의 기판으로서 적합하게 사용할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0070] <본 발명의 제1형태의 폴리이미드 필름>

[0071] 본 발명의 제1형태의 폴리이미드 필름은, 상기 화학식(1)로 표현되는 반복 단위를, 전체 반복 단위에 대하여 50 몰% 이상 포함하는 폴리이미드, 또는 상기 화학식(1)로 표현되는 반복 단위 및 상기 화학식(2)로 표현되는 반복 단위를, 전체 반복 단위에 대하여 50몰% 이상 포함하는 폴리이미드로 주로 이루어지는 필름이며, YI(황색도)가 4 이하이고, 인장 탄성률이 4GPa 이상이며, 파단점 하중이 10N 이상이다.

[0072] 폴리이미드 필름의 YI(황색도)는 바람직하게는 3.5 이하이고, 보다 바람직하게는 3 이하이고, 더욱 바람직하게는 2.8 이하이고, 특히 바람직하게는 2.5 이하이다. YI(황색도)의 하한값은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 0.5 이상 또는 1.0 이상이다. 여기서, YI(황색도)는 ASTM E313의 규격에 준거하고, 광원은 D65, 시야각은 2° 로서 측정된 값이다.

- [0073] 폴리이미드 필름의 인장 탄성률은 바람직하게는 4.5GPa 이상이며, 보다 바람직하게는 5GPa 이상이며, 보다 바람직하게는 5.3GPa 이상이며, 더욱 바람직하게는 5.5GPa 이상이며, 특히 바람직하게는 5.8GPa 이상이다. 인장 탄성률의 상한값은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 30GPa 이하 또는 10GPa 이하이다. 여기서, 인장 탄성률은 폴리이미드 필름을 IEC-540(S) 규격의 덤벨 형상으로 편칭해서 시험편(폭: 4mm)으로 하여, 척간 길이 30mm, 인장 속도 2mm/분으로 측정된 값이다.
- [0074] 폴리이미드 필름의 파단점 하중은 통상 10N 이상이라면 필름으로서 적합하게 사용할 수 있고, 바람직하게는 15N 이상이다. 파단점 하중의 상한값은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 500N 이하 또는 100N 이하이다. 여기서, 파단점 하중은 폴리이미드 필름을 IEC-540(S) 규격의 덤벨 형상으로 편칭해서 시험편(폭: 4mm)으로 하여, 척간 길이 30mm, 인장 속도 2mm/분으로 측정된 값이다.
- [0075] 이렇게 낮은 YI(황색도), 즉 높은 투명성과, 높은 탄성률의 양쪽을 겸비하고, 또한 필름으로서 사용하는 데 필요한 파단점 하중을 갖는 폴리이미드 필름은 종래에는 없었던 것이다.
- [0076] 또한, 폴리이미드 필름의 헤이즈는 바람직하게는 3% 이하이고, 보다 바람직하게는 2% 이하이고, 더욱 바람직하게는 1.5% 이하이고, 특히 바람직하게는 1% 미만이다. 예를 들어, 디스플레이 용도로 사용하는 경우, 헤이즈가 3%를 초과해서 높으면, 광이 산란되어 화상이 희미해지는 경우가 있다. 헤이즈의 하한값은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 0.01% 이상 또는 0.05% 이상이다. 여기서, 헤이즈는 JIS K7136의 규격에 준거해서 측정된 값이다.
- [0077] 또한, 폴리이미드 필름의 파장 400nm에서의 광 투과율은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 75% 이상, 보다 바람직하게는 78% 이상, 더욱 바람직하게는 80% 이상, 특히 바람직하게는 80% 초과이다.
- [0078] 또한, 폴리이미드 필름의 파단점 신도는 필름으로서 적합하게 사용할 수 있으므로, 통상 바람직하게는 2.5% 이상이며, 보다 바람직하게는 3% 이상이다. 파단점 신도의 상한값은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 100% 이하 또는 30% 이하이다.
- [0079] 또한, 폴리이미드 필름의 100℃에서 250℃까지의 선 열팽창 계수는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 45ppm/K 이하, 보다 바람직하게는 40ppm/K 이하, 더욱 바람직하게는 35ppm/K 이하, 특히 바람직하게는 30ppm/K 이하이다. 선 열팽창 계수가 크면, 금속 등의 도체와의 선 열팽창 계수의 차가 커, 예를 들어 회로 기판을 형성할 때에 휨이 증대하거나 하는 문제가 발생하는 경우가 있다.
- [0080] 폴리이미드 필름의 내열성의 지표인 5% 중량 감소 온도는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 375℃ 이상, 보다 바람직하게는 380℃ 이상, 더욱 바람직하게는 400℃ 이상, 특히 바람직하게는 420℃ 이상이다. 폴리이미드 상에 트랜지스터를 형성하거나 함으로써, 폴리이미드 상에 가스 배리어막 등을 형성하는 경우, 내열성이 낮으면, 폴리이미드와 배리어막 사이에서, 폴리이미드의 분해에 수반하는 아웃 가스에 의해 팽창이 발생하는 경우가 있다.
- [0081] 폴리이미드 필름의 두께는 5 내지 200 $\mu$ m인 것이 바람직하다. 본 발명의 폴리이미드 필름은 통상 얇아지면 투명성 및 탄성률이 우수하지만, 파단점 하중이 저하되는 경향이 있다. 폴리이미드 필름의 두께는 용도에 따라서 적절히 선택되지만, 통상 보다 바람직하게는 10 내지 150 $\mu$ m이다.
- [0082] 본 발명의 폴리이미드 필름은 예를 들어, 상기 화학식(1)로 표현되는 반복 단위를 전체 반복 단위에 대하여 50몰% 이상 포함하는 폴리이미드의 전구체(즉, 상기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위를 전체 반복 단위에 대하여 50몰% 이상 포함하는 폴리이미드 전구체), 또는 상기 화학식(1)로 표현되는 반복 단위 및 상기 화학식(2)로 표현되는 반복 단위를 전체 반복 단위에 대하여 50몰% 이상 포함하는 폴리이미드의 전구체(즉, 상기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위 및 상기 화학식(2A)로 표현되는 반복 단위를 전체 반복 단위에 대하여 50몰% 이상 포함하는 폴리이미드 전구체)와, 이미다졸계 화합물 및/또는 트리알킬아민 화합물을 포함하는 폴리이미드 전구체 조성물을 가열해서 폴리이미드를 제조함으로써 얻는 것이 가능하게 되었다. 이 폴리이미드 및 제조 방법에 대해서는, <본 발명의 제2형태의 폴리이미드 전구체 조성물 및 폴리이미드>에서 후술한다.
- [0083] 본 발명의 폴리이미드 필름은, 또한 이미다졸계 화합물 및 트리알킬아민 화합물을 사용하지 않아도, 상기 화학식(1)로 표현되는 반복 단위와 상기 화학식(2)로 표현되는 반복 단위를 전체 반복 단위에 대하여 50몰% 이상 포함하는 폴리이미드로 함으로써 얻는 것이 가능하게 되었다. 이 폴리이미드 및 제조 방법에 대해서는 <본 발명의 제3형태의 폴리이미드 전구체 및 폴리이미드>에서 후술한다.
- [0084] 단, 본 발명의 제1형태의 폴리이미드 필름은 이들 제조 방법에 의해 제조되는 것에 한정되지 않는다. 예를 들

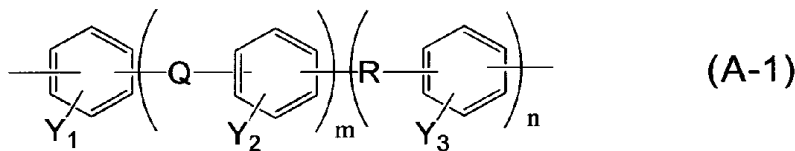
어, 특정한 단량체 성분, 구체적으로는 4,4'-옥시디아닐린 등을 특정량 이하로, 예를 들어 15몰% 이하 또는 10 몰% 이하로 공중합함으로써, 본 발명의 제1형태의 폴리이미드 필름을 얻는 것이 가능한 경우도 있다.

[0085] 상기한 대로, 본 발명의 제1형태의 폴리이미드 필름은, 상기 화학식(1)로 표현되는 반복 단위를, 전체 반복 단위에 대하여 50몰% 이상 포함하는 폴리이미드, 또는 상기 화학식(1)로 표현되는 반복 단위 및 상기 화학식(2)로 표현되는 반복 단위를, 전체 반복 단위에 대하여 50몰% 이상 포함하는 폴리이미드로 주로 이루어진다. 상기 화학식(1)로 표현되는 반복 단위의 함유량, 또는 상기 화학식(1)로 표현되는 반복 단위와 상기 화학식(2)로 표현되는 반복 단위의 합계 함유량은 전체 반복 단위에 대하여 70 내지 100몰%인 것이 바람직하고, 80 내지 100몰%인 것이 보다 바람직하고, 90 내지 100몰%인 것이 특히 바람직하다.

[0086] 또한, 본 발명의 제1형태의 폴리이미드 필름의 폴리이미드는 상기 화학식(1)로 표현되는 반복 단위[A<sub>1</sub>이 상기 화학식(D-1)로 표현되는 기인 화학식(3)으로 표현되는 반복 단위]를 포함해서 상기 화학식(3)으로 표현되는 반복 단위를, 전체 반복 단위에 대하여, 바람직하게는 90몰% 이상, 보다 바람직하게는 95몰% 이상 포함하는 것, 또는 상기 화학식(1)로 표현되는 반복 단위[A<sub>1</sub>이 상기 화학식(D-1)로 표현되는 기인 화학식(3)으로 표현되는 반복 단위] 및 상기 화학식(2)로 표현되는 반복 단위[A<sub>2</sub>가 상기 화학식(D-1)로 표현되는 기인 화학식(4)로 표현되는 반복 단위]를 포함해서 상기 화학식(3)으로 표현되는 반복 단위 및 상기 화학식(4)로 표현되는 반복 단위를, 전체 반복 단위에 대하여, 바람직하게는 90몰% 이상, 보다 바람직하게는 95몰% 이상 포함하는 것이 바람직하다. 어떤 실시 형태에 있어서는, 본 발명의 제1형태의 폴리이미드 필름의 폴리이미드는 상기 화학식(3)으로 표현되는 반복 단위(상기 화학식(1)로 표현되는 반복 단위를 포함함)로 이루어지는 것, 또는 상기 화학식(3)으로 표현되는 반복 단위 및 상기 화학식(4)로 표현되는 반복 단위(상기 화학식(1)로 표현되는 반복 단위 및 상기 화학식(2)로 표현되는 반복 단위를 포함함)로 이루어지는 것이 특히 바람직하다.

[0087] 또한, 폴리이미드는, 상기 화학식(3)으로 표현되는 반복 단위를 1종 포함하는 것이어도, A<sub>1</sub>이 다른 상기 화학식(3)으로 표현되는 반복 단위를 적어도 2종 포함하는 것이어도 되고, 또한 상기 화학식(4)로 표현되는 반복 단위를 1종 포함하는 것이어도, A<sub>2</sub>가 다른 상기 화학식(4)로 표현되는 반복 단위를 적어도 2종 포함하는 것이어도 된다.

[0088] 상기 화학식(D-1)로 표현되는 기 이외의, 상기 화학식(3) 중의 A<sub>1</sub> 및 상기 화학식(4) 중의 A<sub>2</sub>로서는, 탄소수가 6 내지 40인 방향족 환을 갖는 2가의 기가 바람직하고, 하기 화학식(A-1)로 표현되는 기가 특히 바람직하다.



[0089] (식 중, m은 0 내지 3을, n은 0 내지 3을 각각 독립적으로 나타낸다. Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>, Y<sub>3</sub>은 각각 독립적으로 수소 원자, 메틸기, 트리플루오로메틸기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종을 나타내고, Q, R은 각각 독립적으로 직접 결합, 또는 식: -NHCO-, -CONH-, -COO-, -OCO-로 표현되는 기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종을 나타냄)

[0091] 상기 화학식(1)로 표현되는 반복 단위 및 상기 화학식(3)으로 표현되는 반복 단위를 부여하는 테트라카르복실산 성분은 1,2,3,4-시클로부탄 테트라카르복실산류 등(테트라카르복실산류 등이란, 테트라카르복실산과, 테트라카르복실산 이무수물, 테트라카르복실산 실릴 에스테르, 테트라카르복실산 에스테르, 테트라카르복실산 클로라이드 등의 테트라카르복실산 유도체를 나타냄)이며, 상기 화학식(2)로 표현되는 반복 단위 및 상기 화학식(4)로 표현되는 반복 단위를 부여하는 테트라카르복실산 성분은 노르보르난-2-스피로- $\alpha$ -시클로펜타논- $\alpha'$ -스피로-2"-노르보르난-5,5",6,6"-테트라카르복실산류 등이다. 상기 화학식(1)로 표현되는 반복 단위[A<sub>1</sub>이 상기 화학식(D-1)로 표현되는 기인 화학식(3)으로 표현되는 반복 단위] 및 상기 화학식(2)로 표현되는 반복 단위[A<sub>2</sub>가 상기 화학식(D-1)로 표현되는 기인 화학식(4)로 표현되는 반복 단위]를 부여하는 디아민 성분은 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐(m-톨리딘)이다.

[0092] 본 발명의 제1형태의 폴리이미드 필름의 폴리이미드는 바꾸어 말하면, 1,2,3,4-시클로부탄 테트라카르복실산류 등을 포함하는 테트라카르복실산 성분, 또는 1,2,3,4-시클로부탄 테트라카르복실산류 등과, 노르보르난-2-스피로- $\alpha$ -시클로펜타논- $\alpha'$ -스피로-2"-노르보르난-5,5",6,6"-테트라카르복실산류 등을 포함하는 테트라카르복실산

성분과, 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐(m-톨리딘)을 포함하는 디아민 성분으로부터 얻어지는 폴리이미드이다. 단, 테트라카르복실산 성분 중의 1,2,3,4-시클로부탄 테트라카르복실산류 등 및 노르보르난-2-스피로- $\alpha$ -시클로펜타논- $\alpha'$ -스피로-2"-노르보르난-5,5",6,6"-테트라카르복실산류 등의 함유량, 디아민 성분 중의 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐의 함유량은 얻어지는 폴리이미드의 상기 화학식(1)로 표현되는 반복 단위의 함유량, 또는 상기 화학식(1)로 표현되는 반복 단위와 상기 화학식(2)로 표현되는 반복 단위의 합계 함유량이 전체 반복 단위에 대하여 50몰% 이상이 되도록 결정된다.

[0093] 상기 화학식(1)로 표현되는 반복 단위[A<sub>1</sub>이 상기 화학식(D-1)로 표현되는 기인 화학식(3)으로 표현되는 반복 단위] 및 상기 화학식(3)으로 표현되는 반복 단위를 부여하는 테트라카르복실산 성분으로서는 1,2,3,4-시클로부탄 테트라카르복실산류 등의, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 또한 복수 종을 조합하여 사용할 수도 있다. 상기 화학식(2)로 표현되는 반복 단위[A<sub>2</sub>가 상기 화학식(D-1)로 표현되는 기인 화학식(4)로 표현되는 반복 단위] 및 상기 화학식(4)로 표현되는 반복 단위를 부여하는 테트라카르복실산 성분으로서는 노르보르난-2-스피로- $\alpha$ -시클로펜타논- $\alpha'$ -스피로-2"-노르보르난-5,5",6,6"-테트라카르복실산류 등의, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 복수 종을 조합하여 사용할 수도 있다. 노르보르난-2-스피로- $\alpha$ -시클로펜타논- $\alpha'$ -스피로-2"-노르보르난-5,5",6,6"-테트라카르복실산류 등으로서는 trans-endo-endo-노르보르난-2-스피로- $\alpha$ -시클로펜타논- $\alpha'$ -스피로-2"-노르보르난-5,5",6,6"-테트라카르복실산류 등 및/또는 cis-endo-endo-노르보르난-2-스피로- $\alpha$ -시클로펜타논- $\alpha'$ -스피로-2"-노르보르난-5,5",6,6"-테트라카르복실산류 등이 보다 바람직하다.

[0094] 상기 화학식(1)로 표현되는 반복 단위 및 상기 화학식(2)로 표현되는 반복 단위 이외의, 즉, A<sub>1</sub> 또는 A<sub>2</sub>가 상기 화학식(D-1)로 표현되는 기 이외의, 상기 화학식(3) 또는 상기 화학식(4)의 반복 단위를 부여하는 디아민 성분은 방향족 환을 갖는 디아민(방향족 디아민)이며, A<sub>1</sub>이 상기 화학식(A-1)로 표현되는 기인 상기 화학식(3)의 반복 단위, 및 A<sub>2</sub>가 상기 화학식(A-1)로 표현되는 기인 상기 화학식(4)의 반복 단위를 부여하는 디아민을 포함하는 것이 바람직하다.

[0095] A<sub>1</sub>이 상기 화학식(A-1)로 표현되는 기인 상기 화학식(3)의 반복 단위, 및 A<sub>2</sub>가 상기 화학식(A-1)로 표현되는 기인 상기 화학식(4)의 반복 단위를 부여하는 디아민 성분은 방향환을 갖고, 방향환을 복수 갖는 경우에는 방향환끼리를 각각 독립적으로, 직접 결합, 아마이드 결합 또는 에스테르 결합으로 연결한 것이다. 방향환끼리의 연결 위치는 특별히 한정되지 않지만, 아미노기 또는 방향환끼리의 연결 기에 대하여 4 위치에서 결합함으로써 직선적인 구조가 되고, 얻어지는 폴리이미드가 낮은 선 열팽창이 되는 경우가 있다. 또한, 방향환에 메틸기나 트리플루오로메틸기가 치환되어 있어도 된다. 또한, 치환 위치는 특별히 한정되지 않는다.

[0096] A<sub>1</sub>이 상기 화학식(A-1)로 표현되는 기인 상기 화학식(3)의 반복 단위, 및 A<sub>2</sub>가 상기 화학식(A-1)로 표현되는 기인 상기 화학식(4)의 반복 단위를 부여하는 디아민 성분으로서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 p-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, 벤지딘, 3,3'-디아미노-비페닐, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘, 3,3'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘, 4,4'-디아미노벤즈아닐리드, 3,4'-디아미노벤즈아닐리드, N,N'-비스(4-아미노페닐)테레프탈아미드, N,N'-p-페닐렌비스(p-아미노벤즈아미드), 4-아미노페녹시-4-디아미노벤조에이트, 비스(4-아미노페닐)테레프탈레이트, 비페닐-4,4'-디카르복실산 비스(4-아미노페닐)에스테르, p-페닐렌비스(p-아미노벤조에이트), 비스(4-아미노페닐)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디카르복실레이트, [1,1'-비페닐]-4,4'-디일 비스(4-아미노벤조에이트) 등을 들 수 있고, 단독으로 사용해도 되고, 또한 복수 종을 조합하여 사용할 수도 있다. 이들 중, p-페닐렌디아민, o-톨리딘, 4,4'-디아미노벤즈아닐리드, 4-아미노페녹시-4-디아미노벤조에이트, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘, 벤지딘, N,N'-비스(4-아미노페닐)테레프탈아미드, 비페닐-4,4'-디카르복실산 비스(4-아미노페닐)에스테르가 바람직하고, p-페닐렌디아민, 4,4'-디아미노벤즈아닐리드, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘이 보다 바람직하다. 이들 디아민은 단독으로 사용해도 되고, 또한 복수 종을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0097] 상기 화학식(3) 또는 상기 화학식(4)의 반복 단위를 부여하는 디아민 성분으로서는, A<sub>1</sub> 또는 A<sub>2</sub>가 상기 화학식(D-1) 또는 상기 화학식(A-1)의 구조인 것을 부여하는 디아민 성분 이외의, 다른 방향족 디아민류를 사용할 수 있다. 다른 디아민 성분으로서는 예를 들어, 4,4'-옥시디아닐린, 3,4'-옥시디아닐린, 3,3'-옥시디아닐린, p-메틸렌비스(페닐렌디아민), 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 4,4'-비스(3-아미노페녹시)비페닐, 2,2-비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판, 비스(4-아미노페닐)술폰, 3,3'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘, 3,3'-비스((아미노페녹시)페닐)프로판, 2,2'-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판, 비스(4-(4-아미노페녹시)디페닐)술폰, 비스(4-(3-아미노페녹시)디페닐)술폰,

옥타플루오로벤지딘, 3,3'-디메톡시-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디클로로-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디플루오로-4,4'-디아미노비페닐, 6,6'-비스(3-아미노페녹시)-3,3,3',3'-테트라메틸-1,1'-스피로비인단, 6,6'-비스(4-아미노페녹시)-3,3,3',3'-테트라메틸-1,1'-스피로비인단 등이나 이들의 유도체를 들 수 있고, 단독으로 사용해도 되고, 또한 복수 종을 조합하여 사용할 수도 있다. 이들 중, 4,4'-옥시디아닐린, 3,4'-옥시디아닐린, 3,3'-옥시디아닐린, p-메틸렌비스(페닐렌디아민), 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 4,4'-비스(3-아미노페녹시)비페닐이 바람직하고, 특히 4,4'-옥시디아닐린, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐이 바람직하다.

[0098] 어떤 실시 형태에서는, 얻어지는 폴리이미드의 특성의 관점에서, 상기 화학식(3) 또는 상기 화학식(4)의 반복 단위를 부여하는 디아민 성분 100몰% 중, 상기 화학식(A-1)의 구조를 부여하는 디아민 성분의 비율이 합계로, 예를 들어 65몰% 이하, 바람직하게는 75몰% 이하, 나아가 80몰% 이하, 특히 바람직하게는 90몰% 이하인 것이 바람직한 경우가 있다. 예를 들어, 4,4'-옥시디아닐린, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐 등의 에테르 결합(-O-)을 갖는 디아민 등의, 다른 디아민류를, 상기 화학식(3) 또는 상기 화학식(4)의 반복 단위를 부여하는 디아민 성분 100몰% 중, 예를 들어 35몰% 이하, 바람직하게는 25몰% 이하, 나아가 20몰% 이하, 특히 10몰% 이하로 사용하는 것이 바람직한 경우가 있다.

[0099] 본 발명의 제1형태의 폴리이미드는, 상기 화학식(1), 상기 화학식(2), 상기 화학식(3) 또는 상기 화학식(4)로 표현되는 반복 단위 이외의, 다른 반복 단위의 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0100] 다른 반복 단위를 부여하는 테트라카르복실산 성분으로서, 다른 방향족 또는 지방족 테트라카르복실산류를 사용할 수 있다. 예를 들어, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판, 4-(2,5-디옥소테트라히드로푸란-3-일)-1,2,3,4-테트라히드로나프탈렌-1,2-디카르복실산, 피로멜리트산, 3,3',4,4'-벤조페논 테트라카르복실산, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산, 2,3,3',4'-비페닐테트라카르복실산, 4,4'-옥시디프탈산, 비스(3,4-디카르복시페닐)술폰 이무수물, m-터페닐-3,4,3',4'-테트라카르복실산 이무수물, p-터페닐-3,4,3',4'-테트라카르복실산 이무수물, 비스카르복시페닐디메틸실란, 비스디카르복시페녹시디페닐술폰, 술폰디프탈산, 이소프로필렌디페녹시비스프탈산, 시클로hexan-1,2,4,5-테트라카르복실산, [1,1'-비(시클로hexan)]-3,3',4,4'-테트라카르복실산, [1,1'-비(시클로hexan)]-2,3,3',4'-테트라카르복실산, [1,1'-비(시클로hexan)]-2,2',3,3'-테트라카르복실산, 4,4'-메틸렌비스(시클로hexan-1,2-디카르복실산), 4,4'-(프로판-2,2-디일)비스(시클로hexan-1,2-디카르복실산), 4,4'-옥시비스(시클로hexan-1,2-디카르복실산), 4,4'-티오비스(시클로hexan-1,2-디카르복실산), 4,4'-술폰비스(시클로hexan-1,2-디카르복실산), 4,4'-(디메틸실란디일)비스(시클로hexan-1,2-디카르복실산), 4,4'-(테트라플루오로프로판-2,2-디일)비스(시클로hexan-1,2-디카르복실산), 옥타히드로벤탈렌-1,3,4,6-테트라카르복실산, 비시클로[2.2.1]헵탄-2,3,5,6-테트라카르복실산, 6-(카르복시메틸)비시클로[2.2.1]헵탄-2,3,5-트리카르복실산, 비시클로[2.2.2]옥탄-2,3,5,6-테트라카르복실산, 비시클로[2.2.2]옥트-5-엔-2,3,7,8-테트라카르복실산, 트리시클로[4.2.2.0.2,5]데칸-3,4,7,8-테트라카르복실산, 트리시클로[4.2.2.0.2,5]데크-7-엔-3,4,9,10-테트라카르복실산, 9-옥사트리시클로[4.2.1.0.2,5]노난-3,4,7,8-테트라카르복실산, 데카히드로-1,4:5,8-디메타노나프탈렌-2,3,6,7-테트라카르복실산 등의 유도체나, 이들의 산 이무수물도 들 수 있고, 단독으로 사용해도 되고, 또한 복수 종을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0101] 또한, 조합하는 디아민 성분이 지방족 디아민류일 경우, 다른 반복 단위를 부여하는 테트라카르복실산 성분으로서, 1,2,3,4-시클로부탄 테트라카르복실산, 노르보르난-2-스피로- $\alpha$ -시클로펜타논- $\alpha'$ -스피로-2"-노르보르난-5,5",6,6"-테트라카르복실산 등의 유도체나, 이들의 산 이무수물도 사용할 수도 있다.

[0102] 다른 반복 단위를 부여하는 디아민 성분은, A<sub>1</sub>이 상기 화학식(A-1)로 표현되는 기인 상기 화학식(3)의 반복 단위, 및 A<sub>2</sub>가 상기 화학식(A-1)로 표현되는 기인 상기 화학식(4)의 반복 단위를 부여하는 디아민 성분으로서 예시한 디아민, 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐이어도 된다.

[0103] 다른 반복 단위를 부여하는 디아민 성분으로서, 다른 방향족 또는 지방족 디아민류를 사용할 수 있다. 예를 들어, 4,4'-옥시디아닐린, 3,4'-옥시디아닐린, 3,3'-옥시디아닐린, p-메틸렌비스(페닐렌디아민), 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 4,4'-비스(3-아미노페녹시)비페닐, 2,2-비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판, 비스(4-아미노페닐)술폰, 3,3'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘, 3,3'-비스((아미노페녹시)페닐)프로판, 2,2'-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판, 비스(4-(4-아미노페녹시)디페닐)술폰, 비스(4-(3-아미노페녹시)디페닐)술폰, 옥타플루오로벤지딘, 3,3'-디메톡시-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디클로로-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디플루오로-4,4'-디아미노비페닐, 1,4-디아미노시클로hexan, 1,4-디아

미노-2-메틸시클로헥산, 1,4-디아미노-2-에틸시클로헥산, 1,4-디아미노-2-n-프로필시클로헥산, 1,4-디아미노-2-이소프로필시클로헥산, 1,4-디아미노-2-n-부틸시클로헥산, 1,4-디아미노-2-이소부틸시클로헥산, 1,4-디아미노-2-sec-부틸시클로헥산, 1,4-디아미노-2-tert-부틸시클로헥산, 1,2-디아미노시클로헥산, 1,3-디아미노시클로부탄, 1,4-비스(아미노메틸)시클로헥산, 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산, 디아미노비스클로헥탄, 디아미노메틸비스클로헥탄, 디아미노옥시비스클로헥탄, 디아미노메틸옥시비스클로헥탄, 이소포론디아민, 디아미노트리시클로데칸, 디아미노메틸트리시클로데칸, 비스(아미노시클로헥실)메탄, 비스(아미노시클로헥실)이소프로필리덴 6,6'-비스(3-아미노페녹시)-3,3,3',3'-테트라메틸-1,1'-스피로비인단, 6,6'-비스(4-아미노페녹시)-3,3,3',3'-테트라메틸-1,1'-스피로비인단 등이나 이들의 유도체를 들 수 있고, 단독으로 사용해도 되고, 또한 복수 종을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0104] 본 발명의 제1형태의 폴리이미드 필름은 필요에 따라, 실리카 등의 무기 입자 등의 필러, 염료, 안료, 실란 커플링제 등의 커플링제, 프라이머, 난연재, 소포제, 레벨링제, 레올로지 컨트롤제(유동 보조제), 박리제 등을 함유할 수 있다.

[0105] 본 발명의 제1형태의 폴리이미드 필름의 제조 방법의 구체적인 일례는 <본 발명의 제2형태의 폴리이미드 전구체 조성물 및 폴리이미드>, <본 발명의 제3형태의 폴리이미드 전구체 및 폴리이미드>, 및 <폴리이미드 필름/기재 적층체, 또는 폴리이미드 필름의 제조 방법 및 기관>의 항에서 설명한다.

[0106] 본 발명의 제1형태의 폴리이미드 필름은 유연하며, 투명성이 높고, 또한 인장 단성률, 과단점 하중 등의 기계적 특성도 우수하고, 또한 낮은 선 열팽창 계수이며, 내열성도 우수하다. 그로 인해, 본 발명의 폴리이미드 필름은 예를 들어, 디스플레이 표시면의 커버 시트(보호 필름)로서, 또한 디스플레이용, 터치 패널용 또는 태양 전지용의 기관으로서 적합하게 사용할 수 있다.

[0107] <본 발명의 제2형태의 폴리이미드 전구체 조성물 및 폴리이미드>

[0108] 본 발명의 제2형태의 폴리이미드 전구체 조성물은, 상기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위를 전체 반복 단위에 대하여 50몰% 이상 포함하는 폴리이미드 전구체, 또는 상기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위 및 상기 화학식(2A)로 표현되는 반복 단위를 전체 반복 단위에 대하여 50몰% 이상 포함하는 폴리이미드 전구체와, 이미다졸계 화합물 및/또는 트리알킬아민 화합물을 포함한다. 단, 본 발명의 제2형태의 폴리이미드 전구체 조성물에서의, 상기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위 및 상기 화학식(2A)로 표현되는 반복 단위를 전체 반복 단위에 대하여 50몰% 이상 포함하는 폴리이미드 전구체는 전체로서, 상기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위 및 상기 화학식(2A)로 표현되는 반복 단위를 전체 반복 단위에 대하여 50몰% 이상 포유하면 되고, 상기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위만을 포함하는 폴리이미드 전구체 및/또는 상기 화학식(2A)로 표현되는 반복 단위만을 포함하는 폴리이미드 전구체를 포함하는 것이어도 된다.

[0109] 본 발명의 제2형태의 폴리이미드는, 상기 화학식(1)로 표현되는 반복 단위를 전체 반복 단위에 대하여 50몰% 이상 포함하는 폴리이미드, 또는 상기 화학식(1)로 표현되는 반복 단위 및 상기 화학식(2)로 표현되는 반복 단위를 전체 반복 단위에 대하여 50몰% 이상 포함하는 폴리이미드이며, 이 폴리이미드의 전구체와, 이미다졸계 화합물 및/또는 트리알킬아민 화합물을 포함하는 폴리이미드 전구체 조성물을 가열해서 얻어지는 것이다. 바꾸어 말하면, 본 발명의 제2형태의 폴리이미드는 본 발명의 제2형태의 폴리이미드 전구체 조성물로부터 얻어지는 것이다.

[0110] 또한, 본 발명의 제2형태의 폴리이미드 전구체 조성물 및 본 발명의 제2형태의 폴리이미드는 본 발명의 제1형태의 폴리이미드 필름이 얻어지는 것에 한정되지 않는다.

[0111] 본 발명의 제2형태의 폴리이미드 전구체 조성물은, 상기와 같은 폴리이미드 전구체와, 이미다졸계 화합물 및/또는 트리알킬아민 화합물을 포함한다. 이미다졸계 화합물 및/또는 트리알킬아민 화합물의 함유량은 합계로, 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여 4몰 미만인 것이 바람직하다. 투명성이 요구되는 폴리이미드의 경우, 착색 요인이 될 수 있는 첨가물의 사용은 바람직하지 않다. 그러나 이미다졸계 화합물 및/또는 트리알킬아민 화합물을, 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여, 바람직하게는 4몰 미만, 보다 바람직하게는 0.05몰 이상 1몰 이하의 비율로, 폴리이미드 전구체 조성물에 가함으로써, 높은 투명성을 유지한 채, 얻어지는 폴리이미드 필름의 기계적 특성을 향상시킬 수 있다. 즉, 동일한 조성의 폴리이미드 전구체로부터, 높은 투명성을 유지하면서, 기계적 특성이 보다 우수한 폴리이미드가 얻어진다.

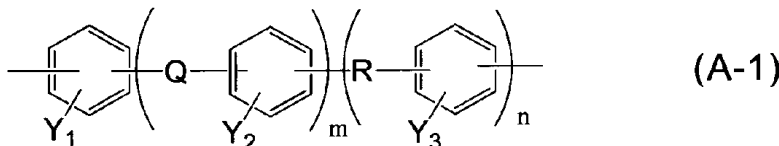
[0112] 상기한 대로, 본 발명의 제2형태의 폴리이미드 전구체 조성물은 상기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위를, 전체 반복 단위에 대하여 50몰% 이상 포함하는 폴리이미드 전구체, 또는 상기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위 및

상기 화학식(2A)로 표현되는 반복 단위를, 전체 반복 단위에 대하여 50몰% 이상 포함하는 폴리이미드 전구체를 포함한다. 상기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위의 함유량, 또는 상기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위와 상기 화학식(2A)로 표현되는 반복 단위의 합계 함유량은 전체 반복 단위에 대하여 70 내지 100몰%인 것이 바람직하고, 80 내지 100몰%인 것이 보다 바람직하고, 90 내지 100몰%인 것이 특히 바람직하다.

[0113] 또한, 본 발명의 제2형태의 폴리이미드 전구체 조성물의 폴리이미드 전구체는, 상기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위[A<sub>1</sub>이 상기 화학식(D-1)로 표현되는 기인 화학식(3A)로 표현되는 반복 단위]를 포함해서 상기 화학식(3A)로 표현되는 반복 단위를, 전체 반복 단위에 대하여, 바람직하게는 90몰% 이상, 보다 바람직하게는 95몰% 이상 포함하는 것, 또는 상기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위[A<sub>1</sub>이 상기 화학식(D-1)로 표현되는 기인 화학식(3A)로 표현되는 반복 단위 및 상기 화학식(2A)로 표현되는 반복 단위[A<sub>2</sub>가 상기 화학식(D-1)로 표현되는 기인 화학식(4A)로 표현되는 반복 단위]를 포함해서 상기 화학식(3A)로 표현되는 반복 단위 및 상기 화학식(4A)로 표현되는 반복 단위를, 전체 반복 단위에 대하여, 바람직하게는 90몰% 이상, 보다 바람직하게는 95몰% 이상 포함하는 것이 바람직하다. 어떤 실시 형태에서는, 본 발명의 제2형태의 폴리이미드 전구체 조성물의 폴리이미드 전구체는, 상기 화학식(3A)로 표현되는 반복 단위(상기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위를 포함함)로 이루어지는 것, 또는 상기 화학식(3A)로 표현되는 반복 단위 및 상기 화학식(4A)로 표현되는 반복 단위(상기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위 및 상기 화학식(2A)로 표현되는 반복 단위를 포함함)로 이루어지는 것이 특히 바람직하다.

[0114] 또한, 폴리이미드 전구체는, 상기 화학식(3A)로 표현되는 반복 단위를 1종 포함하는 것이어도, A<sub>1</sub>이 다른 상기 화학식(3A)로 표현되는 반복 단위를 적어도 2종 포함하는 것이어도 되고, 또한 상기 화학식(4A)로 표현되는 반복 단위를 1종 포함하는 것이어도, A<sub>2</sub>가 다른 상기 화학식(4A)로 표현되는 반복 단위를 적어도 2종 포함하는 것이어도 된다.

[0115] 상기 화학식(D-1)로 표현되는 기 이외의, 상기 화학식(3A) 중의 A<sub>1</sub> 및 상기 화학식(4A) 중의 A<sub>2</sub>로서는, 탄소수가 6 내지 40인 방향족 환을 갖는 2가의 기가 바람직하고, 하기 화학식(A-1)로 표현되는 기가 특히 바람직하다.



[0116] (식 중, m은 0 내지 3을, n은 0 내지 3을 각각 독립적으로 나타낸다. Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>, Y<sub>3</sub>은 각각 독립적으로 수소 원자, 메틸기, 트리플루오로메틸기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종을 나타내고, Q, R은 각각 독립적으로 직접 결합, 또는 식: -NHCO-, -CONH-, -COO-, -OCO-로 표현되는 기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종을 나타냄)

[0118] 상기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위 및 상기 화학식(3A)로 표현되는 반복 단위를 부여하는 테트라카르복실산 성분은 1,2,3,4-시클로부탄 테트라카르복실산류 등(테트라카르복실산류 등이란, 테트라카르복실산과, 테트라카르복실산 이무수물, 테트라카르복실산 실릴 에스테르, 테트라카르복실산 에스테르, 테트라카르복실산 클로라이드 등의 테트라카르복실산 유도체를 나타냄)이며, 상기 화학식(2A)로 표현되는 반복 단위 및 상기 화학식(4A)로 표현되는 반복 단위를 부여하는 테트라카르복실산 성분은 노르보르난-2-스피로- $\alpha$ -시클로펜타논- $\alpha'$ -스피로-2"-노르보르난-5,5",6,6"-테트라카르복실산류 등이다. 상기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위[A<sub>1</sub>이 상기 화학식(D-1)로 표현되는 기인 화학식(3A)로 표현되는 반복 단위] 및 상기 화학식(2A)로 표현되는 반복 단위[A<sub>2</sub>가 상기 화학식(D-1)로 표현되는 기인 화학식(4A)로 표현되는 반복 단위]를 부여하는 디아민 성분은 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐(m-톨리딘)이다.

[0119] 본 발명의 제2형태의 폴리이미드 전구체 조성물의 폴리이미드 전구체는 바꾸어 말하면, 1,2,3,4-시클로부탄 테트라카르복실산류 등을 포함하는 테트라카르복실산 성분, 또는 1,2,3,4-시클로부탄 테트라카르복실산류 등과, 노르보르난-2-스피로- $\alpha$ -시클로펜타논- $\alpha'$ -스피로-2"-노르보르난-5,5",6,6"-테트라카르복실산류 등을 포함하는 테트라카르복실산 성분과, 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐(m-톨리딘)을 포함하는 디아민 성분으로부터 얻어지는 폴리이미드 전구체이다. 단, 테트라카르복실산 성분 중의 1,2,3,4-시클로부탄 테트라카르복실산류 등 및 노르보르난-2-스피로- $\alpha$ -시클로펜타논- $\alpha'$ -스피로-2"-노르보르난-5,5",6,6"-테트라카르복실산류 등의 함유량, 디아민 성분 중의 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐의 함유량은 얻어지는 폴리이미드 전구체의 상기 화학식(1A)로

표현되는 반복 단위의 함유량, 또는 상기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위와 상기 화학식(2A)로 표현되는 반복 단위의 합계 함유량이 전체 반복 단위에 대하여 50몰% 이상이 되도록 결정된다.

[0120] 상기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위[A<sub>1</sub>이 상기 화학식(D-1)로 표현되는 기인 화학식(3A)로 표현되는 반복 단위] 및 상기 화학식(3A)로 표현되는 반복 단위를 부여하는 테트라카르복실산 성분으로서 1,2,3,4-시클로부탄 테트라카르복실산류 등의, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 또한 복수 종을 조합하여 사용할 수도 있다. 상기 화학식(2A)로 표현되는 반복 단위[A<sub>2</sub>가 상기 화학식(D-1)로 표현되는 기인 화학식(4A)로 표현되는 반복 단위] 및 상기 화학식(4A)로 표현되는 반복 단위를 부여하는 테트라카르복실산 성분으로서 노르보르난-2-스피로- $\alpha$ -시클로펜타논- $\alpha$ '-스피로-2"-노르보르난-5,5",6,6"-테트라카르복실산류 등의, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 복수 종을 조합하여 사용할 수도 있다. 노르보르난-2-스피로- $\alpha$ -시클로펜타논- $\alpha$ '-스피로-2"-노르보르난-5,5",6,6"-테트라카르복실산류 등으로서는 trans-endo-endo-노르보르난-2-스피로- $\alpha$ -시클로펜타논- $\alpha$ '-스피로-2"-노르보르난-5,5",6,6"-테트라카르복실산류 등 및/또는 cis-endo-endo-노르보르난-2-스피로- $\alpha$ -시클로펜타논- $\alpha$ '-스피로-2"-노르보르난-5,5",6,6"-테트라카르복실산류 등이 보다 바람직하다.

[0121] 상기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위 및 상기 화학식(2A)로 표현되는 반복 단위 이외의, 즉, A<sub>1</sub> 또는 A<sub>2</sub>가 상기 화학식(D-1)로 표현되는 기 이외의, 상기 화학식(3A) 또는 상기 화학식(4A)의 반복 단위를 부여하는 디아민 성분은 방향환을 갖는 디아민(방향족 디아민)이며, A<sub>1</sub>이 상기 화학식(A-1)로 표현되는 기인 상기 화학식(3A)의 반복 단위, 및 A<sub>2</sub>가 상기 화학식(A-1)로 표현되는 기인 상기 화학식(4A)의 반복 단위를 부여하는 디아민을 포함하는 것이 바람직하다.

[0122] A<sub>1</sub>이 상기 화학식(A-1)로 표현되는 기인 상기 화학식(3A)의 반복 단위, 및 A<sub>2</sub>가 상기 화학식(A-1)로 표현되는 기인 상기 화학식(4A)의 반복 단위를 부여하는 디아민 성분은 방향환을 갖고, 방향환을 복수 갖는 경우에는 방향환끼리를 각각 독립적으로, 직접 결합, 아마이드 결합 또는 에스테르 결합으로 연결한 것이다. 방향환끼리의 연결 위치는 특별히 한정되지 않지만, 아미노기 또는 방향환끼리의 연결 기에 대하여 4 위치에서 결합함으로써 직선적인 구조가 되고, 얻어지는 폴리이미드가 낮은 선 열팽창이 되는 경우가 있다. 또한, 방향환에 메틸기나 트리플루오로메틸기가 치환되어 있어도 된다. 또한, 치환 위치는 특별히 한정되지 않는다.

[0123] A<sub>1</sub>이 상기 화학식(A-1)로 표현되는 기인 상기 화학식(3A)의 반복 단위, 및 A<sub>2</sub>가 상기 화학식(A-1)로 표현되는 기인 상기 화학식(4A)의 반복 단위를 부여하는 디아민 성분으로서 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 p-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, 벤지딘, 3,3'-디아미노-비페닐, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘, 3,3'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘, 4,4'-디아미노벤즈아닐리드, 3,4'-디아미노벤즈아닐리드, N,N'-비스(4-아미노페닐)테레프탈아미드, N,N'-p-페닐렌비스(p-아미노벤즈아미드), 4-아미노페녹시-4-디아미노벤조에이트, 비스(4-아미노페닐)테레프탈레이트, 비페닐-4,4'-디카르복실산 비스(4-아미노페닐)에스테르, p-페닐렌비스(p-아미노벤조에이트), 비스(4-아미노페닐)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디카르복실레이트, [1,1'-비페닐]-4,4'-디일비스(4-아미노벤조에이트) 등을 들 수 있고, 단독으로 사용해도 되고, 또한 복수 종을 조합하여 사용할 수도 있다. 이들 중, p-페닐렌디아민, o-톨리딘, 4,4'-디아미노벤즈아닐리드, 4-아미노페녹시-4-디아미노벤조에이트, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘, 벤지딘, N,N'-비스(4-아미노페닐)테레프탈아미드, 비페닐-4,4'-디카르복실산 비스(4-아미노페닐)에스테르가 바람직하고, p-페닐렌디아민, 4,4'-디아미노벤즈아닐리드, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘이 보다 바람직하다. 이들 디아민은 단독으로 사용해도 되고, 또한 복수 종을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0124] 상기 화학식(3A) 또는 상기 화학식(4A)의 반복 단위를 부여하는 디아민 성분으로서, A<sub>1</sub> 또는 A<sub>2</sub>가 상기 화학식(D-1) 또는 상기 화학식(A-1)의 구조인 것을 부여하는 디아민 성분 이외의, 다른 방향족 디아민류를 사용할 수 있다. 다른 디아민 성분으로서 예를 들어, 4,4'-옥시디아닐린, 3,4'-옥시디아닐린, 3,3'-옥시디아닐린, p-메틸렌비스(페닐렌디아민), 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 4,4'-비스(3-아미노페녹시)비페닐, 2,2-비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판, 비스(4-아미노페닐)술폰, 3,3'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘, 3,3'-비스((아미노페녹시)페닐)프로판, 2,2'-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판, 비스(4-(4-아미노페녹시)디페닐)술폰, 비스(4-(3-아미노페녹시)디페닐)술폰, 옥타플루오로벤지딘, 3,3'-디메톡시-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디클로로-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디플루오로-4,4'-디아미노비페닐, 6,6'-비스(3-아미노페녹시)-3,3,3',3'-테트라메틸-1,1'-스피로비인단, 6,6'-비스(4-아미노페녹시)-3,3,3',3'-테트라메틸-1,1'-스피로비인단 등이나 이들의 유도체를 들 수 있고, 단독으로 사용해도

되고, 또한 복수 종을 조합하여 사용할 수도 있다. 이들 중, 4,4'-옥시디아닐린, 3,4'-옥시디아닐린, 3,3'-옥시디아닐린, p-메틸렌비스(페닐렌디아민), 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 4,4'-비스(3-아미노페녹시)비페닐이 바람직하고, 특히 4,4'-옥시디아닐린, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐이 바람직하다.

- [0125] 어떤 실시 형태에서는, 얻어지는 폴리이미드의 특성의 관점에서, 상기 화학식(3A) 또는 상기 화학식(4A)의 반복 단위를 부여하는 디아민 성분 100몰% 중, 상기 화학식(A-1)의 구조를 부여하는 디아민 성분의 비율이 합계로, 예를 들어 65몰% 이하, 바람직하게는 75몰% 이하, 나아가 80몰% 이하, 특히 바람직하게는 90몰% 이하인 것이 바람직한 경우가 있다. 예를 들어, 4,4'-옥시디아닐린, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐 등의 에테르 결합(-O-)을 갖는 디아민 등의, 다른 디아민류를, 상기 화학식(3A) 또는 상기 화학식(4A)의 반복 단위를 부여하는 디아민 성분 100몰% 중, 예를 들어 35몰% 이하, 바람직하게는 25몰% 이하, 나아가 20몰% 이하, 특히 10몰% 이하로 사용하는 것이 바람직한 경우가 있다.
- [0126] 본 발명의 제2형태의 폴리이미드 전구체는, 상기 화학식(1A), 상기 화학식(2A), 상기 화학식(3A) 또는 상기 화학식(4A)로 표현되는 반복 단위 이외의, 다른 반복 단위의 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0127] 다른 반복 단위를 부여하는 테트라카르복실산 성분으로서, 다른 방향족 또는 지방족 테트라카르복실산류를 사용할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 제1형태의 폴리이미드의 다른 반복 단위를 부여하는 테트라카르복실산 성분으로서 예를 든 것과 동일한 것을 들 수 있고, 단독으로 사용해도 되고, 또한 복수 종을 조합하여 사용할 수도 있다.
- [0128] 또한, 조합하는 디아민 성분이 지방족 디아민류일 경우, 다른 반복 단위를 부여하는 테트라카르복실산 성분으로서, 1,2,3,4-시클로부탄 테트라카르복실산, 노르보르난-2-스피로- $\alpha$ -시클로펜타논- $\alpha'$ -스피로-2"-노르보르난-5,5",6,6"-테트라카르복실산 등의 유도체나, 이들의 산 이무수물도 사용할 수도 있다.
- [0129] 다른 반복 단위를 부여하는 디아민 성분은, A<sub>1</sub>이 상기 화학식(A-1)로 표현되는 기인 상기 화학식(3A)의 반복 단위, 및 A<sub>2</sub>가 상기 화학식(A-1)로 표현되는 기인 상기 화학식(4A)의 반복 단위를 부여하는 디아민 성분으로서 예시한 디아민, 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐이어도 된다.
- [0130] 다른 반복 단위를 부여하는 디아민 성분으로서, 다른 방향족 또는 지방족 디아민류를 사용할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 제1형태의 폴리이미드의 다른 반복 단위를 부여하는 디아민 성분으로서 예를 든 것과 동일한 것을 들 수 있고, 단독으로 사용해도 되고, 또한 복수 종을 조합하여 사용할 수도 있다.
- [0131] 본 발명의 제2형태의 폴리이미드 전구체에 있어서, 상기 화학식(1A)의 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, 상기 화학식(2A)의 R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, 상기 화학식(3A)의 R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, 상기 화학식(4A)의 R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6, 바람직하게는 탄소수 1 내지 3의 알킬기 또는 탄소수 3 내지 9의 알킬실릴기 중 어느 것이다. R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> 및 R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> 및 R<sub>8</sub>은 후술하는 제조 방법에 따라, 그 관능기의 종류 및 관능기의 도입율을 변화시킬 수 있다.
- [0132] R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> 및 R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> 및 R<sub>8</sub>이 수소일 경우, 폴리이미드의 제조가 용이한 경향이 있다.
- [0133] 또한, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> 및 R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> 및 R<sub>8</sub>이 탄소수 1 내지 6, 바람직하게는 탄소수 1 내지 3의 알킬기일 경우, 폴리이미드 전구체의 보존 안정성이 우수한 경향이 있다. 이 경우, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> 및 R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> 및 R<sub>8</sub>은 메틸기 또는 에틸기인 것이 보다 바람직하다.
- [0134] 또한, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> 및 R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> 및 R<sub>8</sub>이 탄소수 3 내지 9의 알킬실릴기일 경우, 폴리이미드 전구체의 용해성이 우수한 경향이 있다. 이 경우, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> 및 R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> 및 R<sub>8</sub>은 트리메틸실릴기 또는 t-부틸디메틸실릴기인 것이 보다 바람직하다.
- [0135] 관능기의 도입율은 특별히 한정되지 않지만, 알킬기 또는 알킬실릴기를 도입할 경우, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> 및 R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> 및 R<sub>8</sub>은 각각 25% 이상, 바람직하게는 50% 이상, 보다 바람직하게는 75% 이상을 알킬기 또는 알킬실릴기로 할 수 있다.
- [0136] 본 발명의 제2형태의 폴리이미드 전구체는, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> 및 R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> 및 R<sub>8</sub>이 취하는 화학 구조에 따라, 1) 폴리아미드산(R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> 및 R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> 및 R<sub>8</sub>이 수소), 2) 폴리아미드산 에스테르(R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>,

R<sub>5</sub> 및 R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> 및 R<sub>8</sub>의 적어도 일부가 알킬기), 3) 4) 폴리아미드산 실릴 에스테르(R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> 및 R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> 및 R<sub>8</sub>의 적어도 일부가 알킬실릴기)로 분류할 수 있다. 그리고 본 발명의 제2형태의 폴리이미드 전구체는 이 분류마다, 이하의 제조 방법에 의해 용이하게 제조할 수 있다. 단, 본 발명의 제2형태의 폴리이미드 전구체의 제조 방법은 이하의 제조 방법에 한정되는 것은 아니다.

[0137] 1) 폴리아미드산

[0138] 본 발명의 제2형태의 폴리이미드 전구체는, 용매 중에서 테트라카르복실산 성분으로서의 테트라카르복실산 이무수물과 디아민 성분을 대략 등몰, 바람직하게는 테트라카르복실산 성분에 대한 디아민 성분의 몰비[디아민 성분의 몰수/테트라카르복실산 성분의 몰수]가 바람직하게는 0.90 내지 1.10, 보다 바람직하게는 0.95 내지 1.05의 비율로, 예를 들어 120℃ 이하의 비교적 저온에서 이미드화를 억제하면서 반응함으로써, 폴리이미드 전구체 용액 조성물로서 적합하게 얻을 수 있다.

[0139] 한정하는 것은 아니지만, 보다 구체적으로는, 유기 용제에 디아민을 용해하고, 이 용액에 교반하면서, 테트라카르복실산 이무수물을 서서히 첨가하고, 0 내지 120℃, 바람직하게는 5 내지 80℃의 범위로 1 내지 72시간 교반함으로써, 폴리이미드 전구체가 얻어진다. 80℃ 이상에서 반응시킬 경우, 분자량이 중합시의 온도 이력에 의존해서 변동하고, 또한 열에 의해 이미드화가 진행되는 점에서, 폴리이미드 전구체를 안정되게 제조할 수 없게 될 가능성이 있다. 상기 제조 방법에서의 디아민과 테트라카르복실산 이무수물의 첨가 순서는 폴리이미드 전구체의 분자량이 많아지기 쉽기 때문에, 바람직하다. 또한, 상기 제조 방법의 디아민과 테트라카르복실산 이무수물의 첨가 순서를 반대로 하는 것도 가능하고, 석출물이 줄어드는 점에서, 바람직하다.

[0140] 또한, 테트라카르복실산 성분과 디아민 성분의 몰비가 디아민 성분 과잉일 경우, 필요에 따라, 디아민 성분의 과잉 몰수에 대략 상당하는 양의 카르복실산 유도체를 첨가하고, 테트라카르복실산 성분과 디아민 성분의 몰비를 대략 당량에 근접하게 할 수 있다. 여기에서의 카르복실산 유도체로서는, 실질적으로 폴리이미드 전구체 용액의 점도를 증가시키지 않는, 즉 실질적으로 분자쇄 연장에 관여하지 않는 테트라카르복실산, 또는 말단 정지제로서 기능하는 트리카르복실산과 그의 무수물, 디카르복실산과 그의 무수물 등이 적합하다.

[0141] 2) 폴리아미드산 에스테르

[0142] 테트라카르복실산 이무수물을 임의의 알코올과 반응시켜, 디에스테르 디카르복실산을 얻은 후, 염소화 시약(티오닐 클로라이드, 옥살릴 클로라이드 등)과 반응시켜, 디에스테르 디카르복실산 클로라이드를 얻는다. 이 디에스테르 디카르복실산 클로라이드와 디아민을 -20 내지 120℃, 바람직하게는 -5 내지 80℃의 범위로 1 내지 72시간 교반함으로써, 폴리이미드 전구체가 얻어진다. 80℃ 이상에서 반응시킬 경우, 분자량이 중합시의 온도 이력에 의존해서 변동하고, 또한 열에 의해 이미드화가 진행되는 점에서, 폴리이미드 전구체를 안정되게 제조할 수 없게 될 가능성이 있다. 또한, 디에스테르 디카르복실산과 디아민을, 인계 축합제나, 카르보디이미드 축합제 등을 사용해서 탈수 축합함으로써, 간편하게 폴리이미드 전구체가 얻어진다.

[0143] 이 방법으로 얻어지는 폴리이미드 전구체는 안정하기 때문에, 물이나 알코올 등의 용제를 첨가해서 재침전 등의 정제를 행할 수도 있다.

[0144] 3) 폴리아미드산 실릴 에스테르(간접법)

[0145] 미리, 디아민과 실릴화제를 반응시켜, 실릴화된 디아민을 얻는다. 필요에 따라, 증류 등에 의해, 실릴화된 디아민의 정제를 행한다. 그리고 탈수된 용제 중에 실릴화된 디아민을 용해시켜 두고, 교반하면서, 테트라카르복실산 이무수물을 서서히 첨가하고, 0 내지 120℃, 바람직하게는 5 내지 80℃의 범위로 1 내지 72시간 교반함으로써, 폴리이미드 전구체가 얻어진다. 80℃ 이상에서 반응시킬 경우, 분자량이 중합시의 온도 이력에 의존해서 변동하고, 또한 열에 의해 이미드화가 진행되는 점에서, 폴리이미드 전구체를 안정되게 제조할 수 없게 될 가능성이 있다.

[0146] 여기에서 사용하는 실릴화제로서, 염소를 함유하지 않은 실릴화제를 사용하는 것은 실릴화된 디아민을 정제할 필요가 없기 때문에, 적합하다. 염소 원자를 함유하지 않은 실릴화제로서는, N,O-비스(트리메틸실릴)트리플루오로아세트아미드, N,O-비스(트리메틸실릴)아세트아미드, 헥사메틸디실라잔을 들 수 있다. 불소 원자를 함유하지 않고 저비용인 점에서, N,O-비스(트리메틸실릴)아세트아미드, 헥사메틸디실라잔이 특히 바람직하다.

[0147] 또한, 디아민의 실릴화 반응에는, 반응을 촉진하기 위해서, 피리딘, 피페리딘, 트리에틸아민 등의 아민계 촉매를 사용할 수 있다. 이 촉매는 폴리이미드 전구체의 중합 촉매로서, 그대로 사용할 수 있다.

- [0148] 4) 폴리아미드산 실릴 에스테르(직접법)
- [0149] 1)의 방법에서 얻어진 폴리아미드산 용액과 실릴화제를 혼합하고, 0 내지 120℃, 바람직하게는 5 내지 80℃의 범위로 1 내지 72시간 교반함으로써, 폴리아미드 전구체가 얻어진다. 80℃ 이상에서 반응시킬 경우, 분자량이 중합시의 온도 이력에 의존해서 변동하고, 또한 열에 의해 이미드화가 진행되는 점에서, 폴리아미드 전구체를 안정되게 제조할 수 없게 될 가능성이 있다.
- [0150] 여기에서 사용하는 실릴화제로서, 염소를 함유하지 않은 실릴화제를 사용하는 것은 실릴화된 폴리아미드산, 또는 얻어진 폴리아미드를 정제할 필요가 없기 때문에, 적합하다. 염소 원자를 함유하지 않은 실릴화제로서는, N,O-비스(트리메틸실릴)트리플루오로아세트아미드, N,O-비스(트리메틸실릴)아세트아미드, 헥사메틸디실라잔을 들 수 있다. 불소 원자를 함유하지 않고 저비용인 점에서, N,O-비스(트리메틸실릴)아세트아미드, 헥사메틸디실라잔이 특히 바람직하다.
- [0151] 상기 제조 방법은 모두 유기 용매 중에서 적합하게 행할 수 있으므로, 그 결과로서, 폴리아미드 전구체를 포함하는 용액 또는 용액 조성물을 용이하게 얻을 수 있다.
- [0152] 폴리아미드 전구체를 제조할 때에 사용하는 용매는 예를 들어, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘, 디메틸술폭시드 등의 비프로톤성 용매가 바람직하고, 특히 N,N-디메틸아세트아미드가 바람직하지만, 원료 단량체 성분과 생성하는 폴리아미드 전구체가 용해되면, 어떤 종류의 용매여도 문제는 없이 사용할 수 있으므로, 특별히 그 구조에는 한정되지 않는다. 용매로서, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 등의 아미드 용매, γ-부티로락톤, γ-발레로락톤, δ-발레로락톤, γ-카프로락톤, ε-카프로락톤, α-메틸-γ-부티로락톤 등의 환상 에스테르 용매, 에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트 등의 카르보네이트 용매, 트리에틸렌 글리콜 등의 글리콜계 용매, m-크레졸, p-크레졸, 3-클로로페놀, 4-클로로페놀 등의 페놀계 용매, 아세트페논, 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘, 술포란, 디메틸술폭시드 등이 바람직하게 채용된다. 또한, 그 밖의 일반적인 유기 용제, 즉 페놀, o-크레졸, 아세트산 부틸, 아세트산 에틸, 아세트산 이소부틸, 프로필렌 글리콜 메틸 아세테이트, 에틸 셀로솔브, 부틸 셀로솔브, 2-메틸셀로솔브 아세테이트, 에틸 셀로솔브 아세테이트, 부틸 셀로솔브 아세테이트, 테트라히드로푸란, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 디부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 디메틸에테르, 메틸이소부틸케톤, 디이소부틸케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 메틸에틸케톤, 아세톤, 부탄올, 에탄올, 크실렌, 톨루엔, 클로로벤젠, 터펜, 미네랄 스피릿, 석유 나프타계 용매 등도 사용할 수 있다. 또한, 용매는 복수 종을 조합하여 사용할 수도 있다.
- [0153] 폴리아미드 전구체의 대수 점도는 특별히 한정되지 않지만, 30℃에서의 농도 0.5g/dL의 N,N-디메틸아세트아미드 용액에서의 대수 점도가 0.2dL/g 이상, 보다 바람직하게는 0.3dL/g 이상, 특히 바람직하게는 0.4dL/g 이상인 것이 바람직하다. 대수 점도가 0.2dL/g 이상에서는, 폴리아미드 전구체의 분자량이 높고, 얻어지는 폴리아미드의 기계 강도나 내열성이 우수하다.
- [0154] 본 발명의 제2형태의 폴리아미드 전구체 조성물은, 폴리아미드 전구체와, 이미다졸계 화합물 및/또는 트리알킬아민 화합물을 포함하는 것이며, 상기 제조 방법에 의해 얻어지는 폴리아미드 전구체 용액 또는 용액 조성물에 이미다졸계 화합물 및/또는 트리알킬아민 화합물을 첨가해서 제조할 수 있다. 또한, 필요에 따라, 용매를 제거 또는 첨가해도 되고, 이미다졸계 화합물 및 트리알킬아민 화합물 이외의 원하는 성분을 첨가해도 된다. 또한, 용매에 테트라카르복실산 성분(테트라카르복실산 이무수물 등)과 디아민 성분과 이미다졸계 화합물 및/또는 트리알킬아민 화합물을 첨가하고, 이미다졸계 화합물 및/또는 트리알킬아민 화합물의 존재 하에, 테트라카르복실산 성분과 디아민 성분을 반응시켜서, 본 발명의 제2형태의 폴리아미드 전구체 조성물(폴리아미드 전구체와, 이미다졸계 화합물 및/또는 트리알킬아민 화합물을 포함하는 용액 조성물)을 얻을 수도 있다.
- [0155] 본 발명에서 사용하는 이미다졸계 화합물은 이미다졸 골격을 갖는 화합물이라면 특별히 한정되지 않는다.
- [0156] 어떤 실시 형태에서는, 이미다졸계 화합물로서, 1기압에서의 비점이 340℃ 미만, 바람직하게는 330℃ 이하, 보다 바람직하게는 300℃ 이하, 특히 바람직하게는 270℃ 이하인 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0157] 본 발명에서 사용하는 이미다졸계 화합물로서는 특별히 한정되지 않지만, 1,2-디메틸이미다졸, 1-메틸이미다졸, 2-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 이미다졸, 벤즈이미다졸 등을 들 수 있다. 1,2-디메틸이미다졸(1기압에서의 비점: 205℃), 1-메틸이미다졸(1기압에서의 비점: 198℃), 2-메틸이미다졸(1기압에서의 비점: 268℃), 이미다졸(1기압에서의 비점: 256℃) 등이 바람직하고, 1,2-디메틸이미다졸, 1-메틸이미다졸이 특히 바람직하다. 이미다졸계 화합물은 1종을 단독으로 사용해도 되고, 복수 종을 조합하여 사용할 수도 있다.

- [0158] 본 발명에서 사용하는 트리알킬아민 화합물로서는 특별히 한정되지 않지만, 탄소수가 1 내지 5, 보다 바람직하게는 탄소수가 1 내지 4인 알킬기를 갖는 화합물이 바람직하고, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리-n-프로필아민, 트리부틸아민, 등을 들 수 있다. 트리알킬아민 화합물은 1종을 단독으로 사용해도 되고, 복수 종을 조합하여 사용할 수도 있다. 또한, 이미다졸계 화합물 1종 이상과, 트리알킬아민 화합물 1종 이상을 병용할 수 있다.
- [0159] 본 발명의 제2형태의 폴리이미드 전구체 조성물의 이미다졸계 화합물 및/또는 트리알킬아민 화합물의 함유량은 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여 4몰 미만인 것이 바람직하다. 이미다졸계 화합물 및/또는 트리알킬아민 화합물의 함유량이 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여 4몰 이상이 되면, 폴리이미드 전구체 조성물의 보존 안정성이 나빠진다. 이미다졸계 화합물 및/또는 트리알킬아민 화합물의 함유량은 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여 0.05몰 이상인 것이 바람직하고, 또한 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여 2몰 이하인 것이 보다 바람직하고, 1몰 이하인 것이 특히 바람직하다. 또한, 여기서, 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰은 테트라카르복실산 성분 1몰에 대응한다.
- [0160] 본 발명의 제2형태의 폴리이미드 전구체 조성물은 통상 용매를 포함한다. 본 발명의 제2형태의 폴리이미드 전구체 조성물에 사용하는 용매로서는, 폴리이미드 전구체가 용해되면 문제는 없고, 특별히 그 구조는 한정되지 않는다. 용매로서, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 아미드 용매,  $\gamma$ -부티로락톤,  $\gamma$ -발레로락톤,  $\delta$ -발레로락톤,  $\gamma$ -카프로락톤,  $\epsilon$ -카프로락톤,  $\alpha$ -메틸- $\gamma$ -부티로락톤 등의 환상 에스테르 용매, 에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트 등의 카르보네이트 용매, 트리에틸렌글리콜 등의 글리콜계 용매, m-크레졸, p-크레졸, 3-클로로페놀, 4-클로로페놀 등의 페놀계 용매, 아세트페논, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 술포란, 디메틸술폭시드 등이 바람직하게 채용된다. 또한, 그 밖의 일반적인 유기 용제, 즉 페놀, o-크레졸, 아세트산 부틸, 아세트산 에틸, 아세트산 이소부틸, 프로필렌 글리콜 메틸 아세테이트, 에틸 셀로솔브, 부틸 셀로솔브, 2-메틸 셀로솔브 아세테이트, 에틸 셀로솔브 아세테이트, 부틸 셀로솔브 아세테이트, 테트라히드로푸란, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 디부틸에테르, 디에틸렌 글리콜 디메틸에테르, 메틸이소부틸케톤, 디이소부틸케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 메틸에틸케톤, 아세톤, 부탄올, 에탄올, 크실렌, 톨루엔, 클로로벤젠, 터펜, 미네랄 스피릿, 석유 나프타계 용매 등도 사용할 수 있다. 또한, 이들을 복수 종 조합하여 사용할 수도 있다. 또한, 폴리이미드 전구체 조성물의 용매는 폴리이미드 전구체를 제조할 때에 사용한 용매를 그대로 사용할 수 있다.
- [0161] 본 발명의 제2형태의 폴리이미드 전구체 조성물에 있어서, 테트라카르복실산 성분과 디아민 성분의 합계량은, 용매와 테트라카르복실산 성분과 디아민 성분의 합계량에 대하여, 5질량% 이상, 바람직하게는 10질량% 이상, 보다 바람직하게는 15질량% 이상의 비율인 것이 적합하다. 또한, 통상 테트라카르복실산 성분과 디아민 성분의 합계량은, 용매와 테트라카르복실산 성분과 디아민 성분의 합계량에 대하여, 60질량% 이하, 바람직하게는 50질량% 이하인 것이 적합하다. 이 농도는, 폴리이미드 전구체에 기인하는 고형분 농도에 거의 근사한 농도이지만, 이 농도가 너무 낮으면, 예를 들어 폴리이미드 필름을 제조할 때에 얻어지는 폴리이미드 필름의 막 두께의 제어가 어려워지는 경우가 있다.
- [0162] 폴리이미드 전구체 조성물의 점도(회전 점도)는 특별히 한정되지 않지만, E형 회전 점도계를 사용하고, 온도 25℃, 전단속도 20sec<sup>-1</sup>로 측정된 회전 점도가 0.01 내지 1000Pa·sec가 바람직하고, 0.1 내지 100Pa·sec가 보다 바람직하다. 또한, 필요에 따라, 텍스트로피성을 부여할 수도 있다. 상기 범위의 점도에서는 코팅이나 제막을 행할 때, 취급이 쉽고, 또한 크레이터링이 억제되고, 레벨링성이 우수하기 때문에, 양호한 피막이 얻어진다.
- [0163] 본 발명의 제2형태의 폴리이미드 전구체 조성물은 필요에 따라, 화학 이미드화제(무수 아세트산 등의 산 무수물이나, 피리딘, 이소퀴놀린 등의 아민 화합물), 산화 방지제, 필러(실리카 등의 무기 입자 등), 염료, 안료, 실란 커플링제 등의 커플링제, 프라이머, 난연제, 소포제, 레벨링제, 레올로지 컨트롤제(유동 보조제), 박리제 등을 포함할 수 있다.
- [0164] 본 발명의 제2형태의 폴리이미드는, 상기와 같은 본 발명의 제2형태의 폴리이미드 전구체 조성물을 이미드화합(즉, 폴리이미드 전구체를 탈수 폐환 반응함)으로써 얻을 수 있다. 이미드화의 방법은 특별히 한정되지 않고, 공지된 열이미드화 또는 화학 이미드화의 방법을 적합하게 적용할 수 있다. 얻어지는 폴리이미드의 형태는 필름, 폴리이미드 필름과 다른 기재와의 적층체, 코팅막, 분말, 비즈, 성형체, 발포체 등을 적합하게 들 수 있다. 본 발명의 제2형태의 폴리이미드의 제조 방법에 관한 구체적인 일례에 대해서는 <폴리이미드 필름/기재 적층체, 또는 폴리이미드 필름의 제조 방법 및 기관>에서 후술한다.
- [0165] 또한, 본 발명의 제2형태의 폴리이미드는, 본 발명의 제2형태의 폴리이미드 전구체를 얻기 위해서 사용한, 상기

한 테트라카르복실산 성분과 디아민 성분을 사용해서 얻어지는 것이며, 바람직한 테트라카르복실산 성분과 디아민 성분도 상기 한 본 발명의 제2형태의 폴리이미드 전구체와 마찬가지로이다.

- [0166] 본 발명의 제2형태의 폴리이미드 전구체 조성물로부터 얻어지는 폴리이미드(본 발명의 제2형태의 폴리이미드)를 포함하는 필름의 두께는 용도에 따라 다르지만, 통상 바람직하게는 5 내지 200 $\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는 10 내지 150 $\mu\text{m}$ 이다. 디스플레이 용도 등, 폴리이미드 필름을 광이 투과하는 용도에 사용할 경우, 폴리이미드 필름이 너무 두꺼우면 광 투과율이 낮아질 우려가 있고, 너무 얇으면 파단점 하중 등이 저하되어서 필름으로서 적합하게 사용할 수 없게 될 우려가 있다.
- [0167] 특히 디스플레이 용도 등의 폴리이미드 필름을 광이 투과하는 용도에 사용할 경우, 폴리이미드 필름은 투명성이 높은 쪽이 바람직하다. 본 발명의 제2형태의 폴리이미드 전구체 조성물로부터 얻어지는 폴리이미드(본 발명의 제2형태의 폴리이미드)는 특별히 한정되지 않지만, 필름으로 했을 때의 YI(황색도)는 바람직하게는 4 이하, 보다 바람직하게는 3.5 이하이고, 보다 바람직하게는 3 이하이고, 더욱 바람직하게는 2.8 이하이고, 특히 바람직하게는 2.5 이하이다.
- [0168] 본 발명의 제2형태의 폴리이미드 전구체 조성물로부터 얻어지는 폴리이미드(본 발명의 제2형태의 폴리이미드)는 특별히 한정되지 않지만, 필름으로 했을 때의 헤이즈는 바람직하게는 3% 이하이고, 보다 바람직하게는 2% 이하이고, 더욱 바람직하게는 1.5% 이하이고, 특히 바람직하게는 1% 미만이다. 예를 들어, 디스플레이 용도로 사용하는 경우, 헤이즈가 3%를 초과해서 높으면, 광이 산란되어 화상이 희미해지는 경우가 있다.
- [0169] 본 발명의 제2형태의 폴리이미드 전구체 조성물로부터 얻어지는 폴리이미드(본 발명의 제2형태의 폴리이미드)는 특별히 한정되지 않지만, 필름으로 했을 때의 파장 400nm에서의 광 투과율은 바람직하게는 75% 이상, 보다 바람직하게는 78% 이상, 더욱 바람직하게는 80% 이상, 특히 바람직하게는 80% 초과이다. 디스플레이 용도 등으로 사용하는 경우, 광 투과율이 낮으면 광원을 강하게 할 필요가 있고, 에너지가 든다고 하는 문제 등을 발생하는 경우가 있다.
- [0170] 폴리이미드 필름에는 통상, 기계적 특성도 요구되는데, 본 발명의 제2형태의 폴리이미드 전구체 조성물로부터 얻어지는 폴리이미드(본 발명의 제2형태의 폴리이미드)는 특별히 한정되지 않지만, 필름으로 했을 때의 인장 탄성률은 바람직하게는 4GPa 이상, 보다 바람직하게는 4.5GPa 이상이며, 보다 바람직하게는 5GPa 이상이며, 보다 바람직하게는 5.3GPa 이상이며, 더욱 바람직하게는 5.5GPa 이상이며, 특히 바람직하게는 5.8GPa 이상이다.
- [0171] 본 발명의 제2형태의 폴리이미드 전구체 조성물로부터 얻어지는 폴리이미드(본 발명의 제2형태의 폴리이미드)는 특별히 한정되지 않지만, 필름으로 했을 때의 파단점 하중은 바람직하게는 10N 이상, 보다 바람직하게는 15N 이상이다.
- [0172] 본 발명의 제2형태의 폴리이미드 전구체 조성물로부터 얻어지는 폴리이미드(본 발명의 제2형태의 폴리이미드)는 특별히 한정되지 않지만, 필름으로 했을 때의 파단점 신도는 바람직하게는 2.5% 이상이며, 보다 바람직하게는 3% 이상이다.
- [0173] 본 발명의 제2형태의 폴리이미드 전구체 조성물로부터 얻어지는 폴리이미드(본 발명의 제2형태의 폴리이미드)는 특별히 한정되지 않지만, 필름으로 했을 때의 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 250 $^{\circ}\text{C}$ 까지의 선 열팽창 계수는 바람직하게는 45ppm/K 이하, 보다 바람직하게는 40ppm/K 이하, 더욱 바람직하게는 35ppm/K 이하, 특히 바람직하게는 30ppm/K 이하이다. 선 열팽창 계수가 크면, 금속 등의 도체와의 선 열팽창 계수의 차가 커, 예를 들어 회로 기판을 형성할 때에 힘이 증대하는 등의 문제가 발생하는 경우가 있다.
- [0174] 본 발명의 제2형태의 폴리이미드 전구체 조성물로부터 얻어지는 폴리이미드(본 발명의 제2형태의 폴리이미드)는 특별히 한정되지 않지만, 폴리이미드 필름의 내열성의 지표인 5% 중량 감소 온도가, 바람직하게는 375 $^{\circ}\text{C}$  이상, 보다 바람직하게는 380 $^{\circ}\text{C}$  이상, 더욱 바람직하게는 400 $^{\circ}\text{C}$  이상, 특히 바람직하게는 420 $^{\circ}\text{C}$  이상이다. 폴리이미드 위에 트랜지스터를 형성하거나 함으로써, 폴리이미드 위에 가스 배리어막 등을 형성하는 경우, 내열성이 낮으면, 폴리이미드와 배리어막 사이에서, 폴리이미드의 분해에 수반하는 아웃 가스에 의해 팽창이 발생하는 경우가 있다.
- [0175] 본 발명의 제2형태의 폴리이미드 전구체 조성물로부터 얻어지는 폴리이미드(본 발명의 제2형태의 폴리이미드)는 투명성이 높고, 또한 인장 탄성률, 파단점 하중 등의 기계적 특성도 우수하고, 또한 낮은 선 열팽창 계수이며, 내열성도 우수한 점에서, 예를 들어 디스플레이 표시면의 커버 시트(보호 필름)의 용도에 있어서, 또한 디스플레이용 투명 기판, 터치 패널용 투명 기판 또는 태양 전지용 기판의 용도에 있어서, 적합하게 사용할 수 있다.

[0176] <본 발명의 제3형태의 폴리이미드 전구체 및 폴리이미드>

[0177] 본 발명의 제3형태의 폴리이미드 전구체는, 상기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위와 상기 화학식(2A)로 표현되는 반복 단위를 전체 반복 단위에 대하여 50몰% 이상 포함한다. 단, 본 발명의 제3형태의 폴리이미드 전구체는 전체로서, 상기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위 및 상기 화학식(2A)로 표현되는 반복 단위를 전체 반복 단위에 대하여 50몰% 이상 포유하면 되고, 상기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위만을 포함하는 폴리이미드 전구체와, 상기 화학식(2A)로 표현되는 반복 단위만을 포함하는 폴리이미드 전구체를 포함하는 것이어도 된다.

[0178] 본 발명의 제3형태의 폴리이미드는, 상기 화학식(1)로 표현되는 반복 단위와 상기 화학식(2)로 표현되는 반복 단위를 전체 반복 단위에 대하여 50몰% 이상 포함하는 것이다. 바꾸어 말하면, 본 발명의 제3형태의 폴리이미드는 본 발명의 제3형태의 폴리이미드 전구체로부터 얻어지는 것이며, 보다 구체적으로는, 본 발명의 제3형태의 폴리이미드 전구체를 포함하는 폴리이미드 전구체 조성물을 가열하거나 하여 얻어지는 것이다.

[0179] 또한, 본 발명의 제3형태의 폴리이미드 전구체 및 본 발명의 제3형태의 폴리이미드는 본 발명의 제1형태의 폴리이미드 필름이 얻어지는 것에 한정되지 않는다.

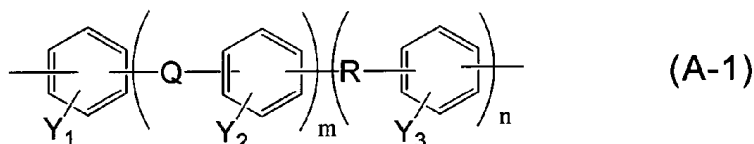
[0180] 본 발명의 제3형태의 폴리이미드 전구체는, 상기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위의 함유량이 전체 반복 단위에 대하여 10 내지 90몰%이며, 상기 화학식(2A)로 표현되는 반복 단위의 함유량이 전체 반복 단위에 대하여 10 내지 90몰%인 것이 바람직하고, 상기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위의 함유량이 전체 반복 단위에 대하여 30 내지 90몰%이며, 상기 화학식(2A)로 표현되는 반복 단위의 함유량이 전체 반복 단위에 대하여 10 내지 70몰%인 것이 보다 바람직하고, 상기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위의 함유량이 전체 반복 단위에 대하여 50 내지 90 몰%이며, 상기 화학식(2A)로 표현되는 반복 단위의 함유량이 전체 반복 단위에 대하여 10 내지 50몰%인 것이 특히 바람직하다.

[0181] 상기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위와, 상기 화학식(2A)로 표현되는 반복 단위의 합계 함유량은 전체 반복 단위에 대하여 50몰% 이상이며, 70 내지 100몰%인 것이 바람직하고, 80 내지 100몰%인 것이 보다 바람직하고, 90 내지 100몰%인 것이 특히 바람직하다.

[0182] 또한, 본 발명의 제3형태의 폴리이미드 전구체는, 상기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위[A<sub>1</sub>이 상기 화학식(D-1)로 표현되는 기인 화학식(3A)로 표현되는 반복 단위] 및 상기 화학식(2A)로 표현되는 반복 단위[A<sub>2</sub>가 상기 화학식(D-1)로 표현되는 기인 화학식(4A)로 표현되는 반복 단위]를 포함해서 상기 화학식(3A)로 표현되는 반복 단위 및 상기 화학식(4A)로 표현되는 반복 단위를, 전체 반복 단위에 대하여, 바람직하게는 90몰% 이상, 보다 바람직하게는 95몰% 이상 포함하는 것이 바람직하다. 어떤 실시 형태에서는, 본 발명의 제3형태의 폴리이미드 전구체는, 상기 화학식(3A)로 표현되는 반복 단위 및 상기 화학식(4A)로 표현되는 반복 단위(상기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위 및 상기 화학식(2A)로 표현되는 반복 단위를 포함함)로 이루어지는 것이 특히 바람직하다.

[0183] 또한, 폴리이미드 전구체는, 상기 화학식(3A)로 표현되는 반복 단위를 1종 포함하는 것이어도, A<sub>1</sub>이 다른 상기 화학식(3A)로 표현되는 반복 단위를 적어도 2종 포함하는 것이어도 되고, 또한 상기 화학식(4A)로 표현되는 반복 단위를 1종 포함하는 것이어도, A<sub>2</sub>가 다른 상기 화학식(4A)로 표현되는 반복 단위를 적어도 2종 포함하는 것이어도 된다.

[0184] 상기 화학식(D-1)로 표현되는 기 이외의, 상기 화학식(3A) 중의 A<sub>1</sub> 및 상기 화학식(4A) 중의 A<sub>2</sub>로서는, 탄소수가 6 내지 40인 방향족 환을 갖는 2가의 기가 바람직하고, 하기 화학식(A-1)로 표현되는 기가 특히 바람직하다.



[0185] (식 중, m은 0 내지 3을, n은 0 내지 3을 각각 독립적으로 나타낸다. Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>, Y<sub>3</sub>은 각각 독립적으로 수소 원자, 메틸기, 트리플루오로메틸기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종을 나타내고, Q, R은 각각 독립적으로 직접 결합, 또는 식: -NHCO-, -CONH-, -COO-, -OCO-로 표현되는 기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종을 나타냄)

[0187] 상기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위 및 상기 화학식(3A)로 표현되는 반복 단위를 부여하는 테트라카르복실산 성분은 1,2,3,4-시클로부탄 테트라카르복실산류 등(테트라카르복실산류 등이란, 테트라카르복실산과, 테트라카

르복실산 이무수물, 테트라카르복실산 실릴 에스테르, 테트라카르복실산 에스테르, 테트라카르복실산 클로라이드 등의 테트라카르복실산 유도체를 나타냄)이며, 상기 화학식(2A)로 표현되는 반복 단위 및 상기 화학식(4A)로 표현되는 반복 단위를 부여하는 테트라카르복실산 성분은 노르보르난-2-스피로- $\alpha$ -시클로펜타논- $\alpha'$ -스피로-2"-노르보르난-5,5",6,6"-테트라카르복실산류 등이다. 상기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위[A<sub>1</sub>이 상기 화학식(D-1)로 표현되는 기인 화학식(3A)로 표현되는 반복 단위] 및 상기 화학식(2A)로 표현되는 반복 단위[A<sub>2</sub>가 상기 화학식(D-1)로 표현되는 기인 화학식(4A)로 표현되는 반복 단위]를 부여하는 디아민 성분은 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐(m-톨리딘)이다.

[0188] 본 발명의 제3형태의 폴리이미드 전구체는 바꾸어 말하면, 1,2,3,4-시클로부탄 테트라카르복실산류 등과, 노르보르난-2-스피로- $\alpha$ -시클로펜타논- $\alpha'$ -스피로-2"-노르보르난-5,5",6,6"-테트라카르복실산류 등을 포함하는 테트라카르복실산 성분과, 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐(m-톨리딘)을 포함하는 디아민 성분으로부터 얻어지는 폴리이미드 전구체이다. 단, 테트라카르복실산 성분 중의 1,2,3,4-시클로부탄 테트라카르복실산류 등 및 노르보르난-2-스피로- $\alpha$ -시클로펜타논- $\alpha'$ -스피로-2"-노르보르난-5,5",6,6"-테트라카르복실산류 등의 함유량, 디아민 성분 중의 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐의 함유량은, 얻어지는 폴리이미드 전구체의 상기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위와 상기 화학식(2A)로 표현되는 반복 단위의 합계 함유량이 전체 반복 단위에 대하여 50몰% 이상이 되도록 결정된다.

[0189] 상기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위[A<sub>1</sub>이 상기 화학식(D-1)로 표현되는 기인 화학식(3A)로 표현되는 반복 단위] 및 상기 화학식(3A)로 표현되는 반복 단위를 부여하는 테트라카르복실산 성분으로서는, 1,2,3,4-시클로부탄 테트라카르복실산류 등의, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 또한 복수 종을 조합하여 사용할 수도 있다. 상기 화학식(2A)로 표현되는 반복 단위[A<sub>2</sub>가 상기 화학식(D-1)로 표현되는 기인 화학식(4A)로 표현되는 반복 단위] 및 상기 화학식(4A)로 표현되는 반복 단위를 부여하는 테트라카르복실산 성분으로서는, 노르보르난-2-스피로- $\alpha$ -시클로펜타논- $\alpha'$ -스피로-2"-노르보르난-5,5",6,6"-테트라카르복실산류 등의, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 복수 종을 조합하여 사용할 수도 있다. 노르보르난-2-스피로- $\alpha$ -시클로펜타논- $\alpha'$ -스피로-2"-노르보르난-5,5",6,6"-테트라카르복실산류 등으로서는, trans-endo-endo-노르보르난-2-스피로- $\alpha$ -시클로펜타논- $\alpha'$ -스피로-2"-노르보르난-5,5",6,6"-테트라카르복실산류 등 및/또는 cis-endo-endo-노르보르난-2-스피로- $\alpha$ -시클로펜타논- $\alpha'$ -스피로-2"-노르보르난-5,5",6,6"-테트라카르복실산류 등이 보다 바람직하다.

[0190] 상기 화학식(1A)로 표현되는 반복 단위 및 상기 화학식(2A)로 표현되는 반복 단위 이외의, 즉, A<sub>1</sub> 또는 A<sub>2</sub>가 상기 화학식(D-1)로 표현되는 기 이외의, 상기 화학식(3A) 또는 상기 화학식(4A)의 반복 단위를 부여하는 디아민 성분은, 방향환을 갖는 디아민(방향족 디아민)이며, A<sub>1</sub>이 상기 화학식(A-1)로 표현되는 기인 상기 화학식(3A)의 반복 단위, 및 A<sub>2</sub>가 상기 화학식(A-1)로 표현되는 기인 상기 화학식(4A)의 반복 단위를 부여하는 디아민을 포함하는 것이 바람직하다.

[0191] A<sub>1</sub>이 상기 화학식(A-1)로 표현되는 기인 상기 화학식(3A)의 반복 단위, 및 A<sub>2</sub>가 상기 화학식(A-1)로 표현되는 기인 상기 화학식(4A)의 반복 단위를 부여하는 디아민 성분은 방향환을 갖고, 방향환을 복수 갖는 경우에는 방향환끼리를 각각 독립적으로, 직접 결합, 아미드 결합 또는 에스테르 결합으로 연결한 것이다. 방향환끼리의 연결 위치는 특별히 한정되지 않지만, 아미노기 또는 방향환끼리의 연결 기에 대하여 4 위치에서 결합함으로써 직선적인 구조가 되고, 얻어지는 폴리이미드가 낮은 선 열팽창이 되는 경우가 있다. 또한, 방향환에 메틸기나 트리플루오로메틸기가 치환되어 있어도 된다. 또한, 치환 위치는 특별히 한정되지 않는다.

[0192] A<sub>1</sub>이 상기 화학식(A-1)로 표현되는 기인 상기 화학식(3A)의 반복 단위, 및 A<sub>2</sub>가 상기 화학식(A-1)로 표현되는 기인 상기 화학식(4A)의 반복 단위를 부여하는 디아민 성분으로서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 p-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, 벤지딘, 3,3'-디아미노-비페닐, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘, 3,3'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘, 4,4'-디아미노벤즈아닐리드, 3,4'-디아미노벤즈아닐리드, N,N'-비스(4-아미노페닐)테레프탈아미드, N,N'-p-페닐렌비스(p-아미노벤즈아미드), 4-아미노페녹시-4-디아미노벤조에이트, 비스(4-아미노페닐)테레프탈레이트, 비페닐-4,4'-디카르복실산 비스(4-아미노페닐)에스테르, p-페닐렌비스(p-아미노벤조에이트), 비스(4-아미노페닐)-[1,1'-비페닐]-4,4'-디카르복실레이트, [1,1'-비페닐]-4,4'-디일 비스(4-아미노벤조에이트) 등을 들 수 있고, 단독으로 사용해도 되고, 또한 복수 종을 조합하여 사용할 수도 있다. 이들 중, p-페닐렌디아민, o-톨리딘, 4,4'-디아미노벤즈아닐리드, 4-아미노페녹시-4-디아미노벤조에이트, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘, 벤지딘, N,N'-비스(4-아미노페닐)테레프탈아미드, 비페닐-4,4'-

디카르복실산 비스(4-아미노페닐)에스테르가 바람직하고, p-페닐렌디아민, 4,4'-디아미노벤즈아닐리드, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘이 보다 바람직하다. 이들 디아민은 단독으로 사용해도 되고, 또한 복수 종을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0193] 상기 화학식(3A) 또는 상기 화학식(4A)의 반복 단위를 부여하는 디아민 성분으로서, A<sub>1</sub> 또는 A<sub>2</sub>가 상기 화학식(D-1) 또는 상기 화학식(A-1)의 구조인 것을 부여하는 디아민 성분 이외의, 다른 방향족 디아민류를 사용할 수 있다. 다른 디아민 성분으로서, 예를 들어 4,4'-옥시디아닐린, 3,4'-옥시디아닐린, 3,3'-옥시디아닐린, p-메틸렌비스(페닐렌디아민), 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 4,4'-비스(3-아미노페녹시)비페닐, 2,2'-비스(4-(4-아미노페녹시)페닐)헥사플루오로프로판, 2,2'-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로판, 비스(4-아미노페닐)술폰, 3,3'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘, 3,3'-비스((아미노페녹시)페닐)프로판, 2,2'-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판, 비스(4-(4-아미노페녹시)디페닐)술폰, 비스(4-(3-아미노페녹시)디페닐)술폰, 옥타플루오로벤지딘, 3,3'-디메톡시-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디클로로-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디플루오로-4,4'-디아미노비페닐, 6,6'-비스(3-아미노페녹시)-3,3,3',3'-테트라메틸-1,1'-스피로비인단, 6,6'-비스(4-아미노페녹시)-3,3,3',3'-테트라메틸-1,1'-스피로비인단 등이나 이들의 유도체를 들 수 있고, 단독으로 사용해도 되고, 또한 복수 종을 조합하여 사용할 수도 있다. 이들 중, 4,4'-옥시디아닐린, 3,4'-옥시디아닐린, 3,3'-옥시디아닐린, p-메틸렌비스(페닐렌디아민), 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 4,4'-비스(3-아미노페녹시)비페닐이 바람직하고, 특히 4,4'-옥시디아닐린, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐이 바람직하다.

[0194] 어떤 실시 형태에서는, 얻어지는 폴리이미드 특성의 관점에서, 상기 화학식(3A) 또는 상기 화학식(4A)의 반복 단위를 부여하는 디아민 성분 100몰% 중, 상기 화학식(A-1)의 구조를 부여하는 디아민 성분의 비율이 합계로, 예를 들어 65몰% 이하, 바람직하게는 75몰% 이하, 나아가 80몰% 이하, 특히 바람직하게는 90몰% 이하인 것이 바람직한 경우가 있다. 예를 들어, 4,4'-옥시디아닐린, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐 등의 에테르 결합(-O-)을 갖는 디아민 등의, 다른 디아민류를, 상기 화학식(3A) 또는 상기 화학식(4A)의 반복 단위를 부여하는 디아민 성분 100몰% 중, 예를 들어 35몰% 이하, 바람직하게는 25몰% 이하, 나아가 20몰% 이하, 특히 10몰% 이하로 사용하는 것이 바람직한 경우가 있다.

[0195] 본 발명의 제3형태의 폴리이미드 전구체는, 상기 화학식(1A), 상기 화학식(2A), 상기 화학식(3A) 또는 상기 화학식(4A)로 표현되는 반복 단위 이외의, 다른 반복 단위의 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0196] 다른 반복 단위를 부여하는 테트라카르복실산 성분으로서, 다른 방향족 또는 지방족 테트라카르복실산류를 사용할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 제1형태의 폴리이미드의 다른 반복 단위를 부여하는 테트라카르복실산 성분으로서 예를 든 것과 동일한 것을 들 수 있고, 단독으로 사용해도 되고, 또한 복수 종을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0197] 또한, 조합하는 디아민 성분이 지방족 디아민류일 경우, 다른 반복 단위를 부여하는 테트라카르복실산 성분으로서, 1,2,3,4-시클로부탄 테트라카르복실산, 노르보르난-2-스피로- $\alpha$ -시클로펜타논- $\alpha'$ -스피로-2"-노르보르난-5,5",6,6"-테트라카르복실산 등의 유도체나, 이들의 산 이무수물도 사용할 수도 있다.

[0198] 다른 반복 단위를 부여하는 디아민 성분은, A<sub>1</sub>이 상기 화학식(A-1)로 표현되는 기인 상기 화학식(3A)의 반복 단위, 및 A<sub>2</sub>가 상기 화학식(A-1)로 표현되는 기인 상기 화학식(4A)의 반복 단위를 부여하는 디아민 성분으로서 예시한 디아민, 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐이어도 된다.

[0199] 다른 반복 단위를 부여하는 디아민 성분으로서, 다른 방향족 또는 지방족 디아민류를 사용할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 제1형태의 폴리이미드의 다른 반복 단위를 부여하는 디아민 성분으로서 예를 든 것과 동일한 것을 들 수 있고, 단독으로 사용해도 되고, 또한 복수 종을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0200] 본 발명의 제3형태의 폴리이미드 전구체에 있어서, 상기 화학식(1A)의 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, 상기 화학식(2A)의 R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, 상기 화학식(3A)의 R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, 상기 화학식(4A)의 R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 6, 바람직하게는 탄소수 1 내지 3의 알킬기(보다 바람직하게는 메틸기 또는 에틸기), 또는 탄소수 3 내지 9의 알킬실릴기(보다 바람직하게는 트리메틸실릴기 또는 t-부틸디메틸실릴기)중 어느 것이다.

[0201] 관능기의 도입율은 특별히 한정되지 않지만, 알킬기 또는 알킬실릴기를 도입할 경우, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> 및

R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> 및 R<sub>8</sub>은 각각 25% 이상, 바람직하게는 50% 이상, 보다 바람직하게는 75% 이상을 알킬기 또는 알킬실릴기로 할 수 있다.

[0202] 본 발명의 제3형태의 폴리이미드 전구체도, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> 및 R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> 및 R<sub>8</sub>이 취하는 화학 구조에 따라, 1) 폴리아미드산(R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> 및 R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> 및 R<sub>8</sub>이 수소), 2) 폴리아미드산 에스테르(R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> 및 R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> 및 R<sub>8</sub>의 적어도 일부가 알킬기), 3) 4) 폴리아미드산 실릴 에스테르(R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> 및 R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub> 및 R<sub>8</sub>의 적어도 일부가 알킬실릴기)로 분류할 수 있다. 그리고 본 발명의 제3형태의 폴리이미드 전구체도, 이 분류마다, <본 발명의 제2형태의 폴리이미드 전구체 조성물 및 폴리이미드>의 항에서 설명한, 본 발명의 제2형태의 폴리이미드 전구체의 제조 방법과 동일한 방법에 의해 용이하게 제조할 수 있다. 단, 본 발명의 제3형태의 폴리이미드 전구체의 제조 방법은 이 제조 방법에 한정되는 것은 아니다.

[0203] 또한, 폴리이미드 전구체를 제조할 때에 사용하는 용매도, 본 발명의 제2형태의 폴리이미드 전구체의 제조 방법에서 사용하는 용매와 동일한 것을 사용할 수 있다.

[0204] 폴리이미드 전구체의 대수 점도는 특별히 한정되지 않지만, 30℃에서의 농도 0.5g/dL의 N,N-디메틸아세트아미드 용액에서의 대수 점도가 0.2dL/g 이상, 보다 바람직하게는 0.3dL/g 이상, 특히 바람직하게는 0.4dL/g 이상인 것이 바람직하다. 대수 점도가 0.2dL/g 이상에서는, 폴리이미드 전구체의 분자량이 높고, 얻어지는 폴리이미드의 기계 강도나 내열성이 우수하다.

[0205] 본 발명의 제3형태의 폴리이미드 전구체 조성물은 통상 폴리이미드 전구체와 용매를 포함한다. 본 발명의 제3형태의 폴리이미드 전구체 조성물에 사용하는 용매로서는, 폴리이미드 전구체가 용해되면 문제는 없고, 특히 그 구조는 한정되지 않는다. 용매로서, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 아미드 용매, γ-부티로락톤, γ-발레로락톤, δ-발레로락톤, γ-카프로락톤, ε-카프로락톤, α-메틸-γ-부티로락톤 등의 환상 에스테르 용매, 에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트 등의 카르보네이트 용매, 트리 에틸렌글리콜 등의 글리콜계 용매, m-크레졸, p-크레졸, 3-클로로페놀, 4-클로로페놀 등의 페놀계 용매, 아세트 페논, 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘, 술폴란, 디메틸술폰 등 이 바람직하게 채용된다. 또한, 그밖의 일반적인 유기 용제, 즉 페놀, o-크레졸, 아세트산 부틸, 아세트산 에틸, 아세트산 이소부틸, 프로필렌 글리콜 메틸 아세테이트, 에틸 셀로솔브, 부틸 셀로솔브, 2-메틸 셀로솔브 아세테이트, 에틸 셀로솔브 아세테이트, 부틸 셀로솔브 아세테이트, 테트라히드로푸란, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 디부틸에테르, 디에틸렌 글리콜 디메틸에테르, 메틸이소부틸케톤, 디이소부틸케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 메틸에틸케톤, 아세톤, 부탄올, 에탄올, 크실렌, 톨루엔, 클로로벤젠, 터펜, 미네랄 스피릿, 석유 나프타계 용매 등도 사용할 수 있다. 또한, 이들을 복수 중 조합하여 사용할 수도 있다. 또한, 폴리이미드 전구체 조성물의 용매는 폴리이미드 전구체를 제조할 때에 사용한 용매를 그대로 사용할 수 있다.

[0206] 본 발명의 제3형태의 폴리이미드 전구체 조성물에 있어서, 테트라카르복실산 성분과 디아민 성분의 합계량은, 용매와 테트라카르복실산 성분과 디아민 성분의 합계량에 대하여, 5질량% 이상, 바람직하게는 10질량% 이상, 보다 바람직하게는 15질량% 이상의 비율인 것이 적합하다. 또한, 통상, 테트라카르복실산 성분과 디아민 성분의 합계량은, 용매와 테트라카르복실산 성분과 디아민 성분의 합계량에 대하여, 60질량% 이하, 바람직하게는 50질량% 이하인 것이 적합하다. 이 농도는, 폴리이미드 전구체에 기인하는 고형분 농도에 거의 근사한 농도이지만, 이 농도가 너무 낮으면, 예를 들어 폴리이미드 필름을 제조할 때에 얻어지는 폴리이미드 필름의 막 두께 제어가 어려워지는 경우가 있다.

[0207] 폴리이미드 전구체 조성물의 점도(회전 점도)는 특별히 한정되지 않지만, E형 회전 점도계를 사용하고, 온도 25℃, 전단속도 20sec<sup>-1</sup>로 측정된 회전 점도가 0.01 내지 1000Pa·sec가 바람직하고, 0.1 내지 100Pa·sec가 보다 바람직하다. 또한, 필요에 따라, 텍스트로피성을 부여할 수도 있다. 상기 범위의 점도에서는 코팅이나 제막을 행할 때, 취급이 쉽고, 또한 크레이터링이 억제되고, 레벨링성이 우수하기 때문에, 양호한 피막이 얻어진다.

[0208] 본 발명의 제3형태의 폴리이미드 전구체 조성물은 필요에 따라, 화학 이미드화제(무수 아세트산 등의 산 무수물이나, 피리딘, 이소퀴놀린 등의 아민 화합물), 산화 방지제, 필러(실리카 등의 무기 입자 등), 염료, 안료, 실란 커플링제 등의 커플링제, 프라이머, 난연제, 소포제, 레벨링제, 레올로지 컨트롤제(유동 보조제), 박리제 등을 포함할 수 있다.

[0209] 본 발명의 제3형태의 폴리이미드는, 상기와 같은 본 발명의 제3형태의 폴리이미드 전구체를 이미드화함(즉, 폴리이미드 전구체를 탈수 폐환 반응함)으로써 얻을 수 있다. 이미드화의 방법은 특별히 한정되지 않고, 공지된

열 이미드화 또는 화학 이미드화의 방법을 적합하게 적용할 수 있다. 얻어지는 폴리이미드의 형태는 필름, 폴리이미드 필름과 다른 기재와의 적층체, 코팅막, 분말, 비즈, 성형체, 발포체 등을 적합하게 들 수 있다. 본 발명의 제3형태의 폴리이미드의 제조 방법에 관한 구체적인 일례에 대해서는, <폴리이미드 필름/기재 적층체, 또는 폴리이미드 필름의 제조 방법 및 기관>에서 후술한다.

- [0210] 또한, 본 발명의 제3형태의 폴리이미드는, 본 발명의 제3형태의 폴리이미드 전구체를 얻기 위해서 사용한, 상기한 테트라카르복실산 성분과 디아민 성분을 사용해서 얻어지는 것이며, 바람직한 테트라카르복실산 성분과 디아민 성분도 상기 한 본 발명의 제3형태의 폴리이미드 전구체와 마찬가지로이다.
- [0211] 본 발명의 제3형태의 폴리이미드 전구체로부터 얻어지는 폴리이미드(본 발명의 제3형태의 폴리이미드)를 포함하는 필름의 두께는 용도에 따라 다르지만, 통상 바람직하게는 5 내지 200 $\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는 10 내지 150 $\mu\text{m}$ 이다. 디스플레이 용도 등, 폴리이미드 필름을 광이 투과하는 용도에 사용할 경우, 폴리이미드 필름이 너무 두꺼우면 광 투과율이 낮아질 우려가 있고, 너무 얇으면 파단점 하중 등이 저하되어서 필름으로서 적합하게 사용할 수 없게 될 우려가 있다.
- [0212] 특히 디스플레이 용도 등의 폴리이미드 필름을 광이 투과하는 용도에 사용할 경우, 폴리이미드 필름은 투명성이 높은 편이 바람직하다. 본 발명의 제3형태의 폴리이미드 전구체로부터 얻어지는 폴리이미드(본 발명의 제3형태의 폴리이미드)는 특별히 한정되지 않지만, 필름으로 했을 때의 YI(황색도)는 바람직하게는 4 이하, 보다 바람직하게는 3.5 이하이고, 보다 바람직하게는 3 이하이고, 더욱 바람직하게는 2.8 이하이고, 특히 바람직하게는 2.5 이하이다.
- [0213] 본 발명의 제3형태의 폴리이미드 전구체로부터 얻어지는 폴리이미드(본 발명의 제3형태의 폴리이미드)는 특별히 한정되지 않지만, 필름으로 했을 때의 헤이즈는 바람직하게는 3% 이하이고, 보다 바람직하게는 2% 이하이고, 더욱 바람직하게는 1.5% 이하이고, 특히 바람직하게는 1% 미만이다. 예를 들어, 디스플레이 용도로 사용하는 경우, 헤이즈가 3%를 초과해서 높으면, 광이 산란되어 화상이 희미해질 경우가 있다.
- [0214] 본 발명의 제3형태의 폴리이미드 전구체로부터 얻어지는 폴리이미드(본 발명의 제3형태의 폴리이미드)는 특별히 한정되지 않지만, 필름으로 했을 때의 파장 400nm에서의 광 투과율은 바람직하게는 75% 이상, 보다 바람직하게는 78% 이상, 더욱 바람직하게는 80% 이상, 특히 바람직하게는 80% 초과이다. 디스플레이 용도 등으로 사용하는 경우, 광 투과율이 낮으면 광원을 강하게 할 필요가 있고, 에너지가 든다고 하는 문제 등을 발생하는 경우가 있다.
- [0215] 폴리이미드 필름에는 통상, 기계적 특성도 요구되는데, 본 발명의 제3형태의 폴리이미드 전구체로부터 얻어지는 폴리이미드(본 발명의 제3형태의 폴리이미드)는 특별히 한정되지 않지만, 필름으로 했을 때의 인장 탄성률은 바람직하게는 4GPa 이상, 보다 바람직하게는 4.5GPa 이상이며, 보다 바람직하게는 5GPa 이상이며, 보다 바람직하게는 5.3GPa 이상이며, 더욱 바람직하게는 5.5GPa 이상이며, 특히 바람직하게는 5.8GPa 이상이다.
- [0216] 본 발명의 제3형태의 폴리이미드 전구체로부터 얻어지는 폴리이미드(본 발명의 제3형태의 폴리이미드)는 특별히 한정되지 않지만, 필름으로 했을 때의 파단점 하중은 바람직하게는 10N 이상, 보다 바람직하게는 15N 이상이다.
- [0217] 본 발명의 제3형태의 폴리이미드 전구체로부터 얻어지는 폴리이미드(본 발명의 제3형태의 폴리이미드)는 특별히 한정되지 않지만, 필름으로 했을 때의 파단점 신도는 바람직하게는 2.5% 이상이며, 보다 바람직하게는 3% 이상이다.
- [0218] 본 발명의 제3형태의 폴리이미드 전구체로부터 얻어지는 폴리이미드(본 발명의 제3형태의 폴리이미드)는 특별히 한정되지 않지만, 필름으로 했을 때에 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 250 $^{\circ}\text{C}$ 까지의 선 열팽창 계수는, 바람직하게는 45ppm/K 이하, 보다 바람직하게는 40ppm/K 이하, 더욱 바람직하게는 35ppm/K 이하, 특히 바람직하게는 30ppm/K 이하이다. 선 열팽창 계수가 크면, 금속 등의 도체와의 선 열팽창 계수의 차가 커, 예를 들어 회로 기판을 형성할 때에 휨이 증대하는 등의 문제가 발생하는 경우가 있다.
- [0219] 본 발명의 제3형태의 폴리이미드 전구체로부터 얻어지는 폴리이미드(본 발명의 제3형태의 폴리이미드)는 특별히 한정되지 않지만, 폴리이미드 필름의 내열성의 지표인 5% 중량 감소 온도가 바람직하게는 375 $^{\circ}\text{C}$  이상, 보다 바람직하게는 380 $^{\circ}\text{C}$  이상, 더욱 바람직하게는 400 $^{\circ}\text{C}$  이상, 특히 바람직하게는 420 $^{\circ}\text{C}$  이상이다. 폴리이미드 위에 트랜지스터를 형성하거나 함으로써, 폴리이미드 위에 가스 배리어막 등을 형성하는 경우, 내열성이 낮으면, 폴리이미드와 배리어막 사이에서, 폴리이미드의 분해에 수반하는 아웃 가스에 의해 팽창이 발생하는 경우가 있다.
- [0220] 본 발명의 제3형태의 폴리이미드 전구체로부터 얻어지는 폴리이미드(본 발명의 제3형태의 폴리이미드)는 투명성

이 높고, 또한 인장 탄성률, 파단점 하중 등의 기계적 특성도 우수하고, 또한 낮은 선 열팽창 계수이며, 내열성도 우수한 점에서, 예를 들어 디스플레이 표시면의 커버 시트(보호 필름)의 용도에 있어서, 또한 디스플레이용 투명 기관, 터치 패널용 투명 기관 또는 태양 전지용 기관의 용도에 있어서, 적합하게 사용할 수 있다.

[0221] <폴리이미드 필름/기재 적층체, 또는 폴리이미드 필름의 제조 방법 및 기관>

[0222] 이하에서는, 본 발명의 제2형태의 폴리이미드 전구체 조성물, 또는 본 발명의 제3형태의 폴리이미드 전구체를 사용한, 폴리이미드 필름/기재 적층체, 또는 폴리이미드 필름의 제조 방법에 관한 일례에 대해서 설명한다. 단, 이하의 방법에 한정되는 것은 아니다.

[0223] 예를 들어, 세라믹(유리, 실리콘, 알루미늄 등), 금속(구리, 알루미늄, 스테인리스 등), 내열 플라스틱 필름(폴리이미드 필름 등) 등의 기재에, 본 발명의 제2형태의 폴리이미드 전구체 조성물(바니시), 또는 본 발명의 제3형태의 폴리이미드 전구체를 포함하는 조성물(바니시)을 유연(流延)하고, 진공 중, 질소 등의 불활성 가스 중, 또는 공기 중에서, 열풍 또는 적외선을 사용하여, 20 내지 180℃, 바람직하게는 20 내지 150℃의 온도 범위에서 건조한다. 여기서, 본 발명의 제2형태의 폴리이미드 전구체 조성물은 이미다졸계 화합물 및/또는 트리알킬아민 화합물을 함유하지만, 상기한 본 발명의 제3형태의 폴리이미드 전구체를 포함하는 조성물은 이미다졸계 화합물 및 트리알킬아민 화합물을 함유하지 않아도 된다. 계속해서, 얻어진 폴리이미드 전구체 필름을 기재 상에서, 또는 폴리이미드 전구체 필름을 기재 상으로부터 박리하고, 그 필름의 단부를 고정한 상태에서, 진공 중, 질소 등의 불활성 가스 중, 또는 공기 중에서, 열풍 또는 적외선을 사용하고, 예를 들어 200 내지 500℃, 보다 바람직하게는 250 내지 450℃ 정도의 온도에서 가열 이미드화함으로써 폴리이미드 필름/기재 적층체, 또는 폴리이미드 필름을 제조할 수 있다. 또한, 얻어지는 폴리이미드 필름이 산화 열화하는 것을 방지하기 위해서, 가열 이미드화는 진공 중, 또는 불활성 가스 중에서 행하는 것이 바람직하다. 가열 이미드화의 온도가 너무 높지 않으면 공기 중에서 행해도 지장 없다.

[0224] 또한, 폴리이미드 전구체의 이미드화 반응은, 상기와 같은 가열 처리에 의한 가열 이미드화 대신에, 폴리이미드 전구체를 피리딘이나 트리에틸아민 등의 3급 아민 존재 하, 무수 아세트산 등의 탈수 환화 시약을 함유하는 용액에 침지하거나 하는 화학적 처리에 의해 행하는 것도 가능하다. 또한, 이들 탈수 환화 시약을 미리, 폴리이미드 전구체 조성물(바니시) 중에 투입·교반하고, 그것을 기재 상에 유연·건조함으로써, 부분적으로 이미드화한 폴리이미드 전구체를 제작할 수도 있고, 얻어진 부분적으로 이미드화한 폴리이미드 전구체 필름을 기재 상에서, 또는 폴리이미드 전구체 필름을 기재 상으로부터 박리하고, 그 필름의 단부를 고정한 상태에서, 또한 상기와 같은 가열 처리함으로써, 폴리이미드 필름/기재 적층체, 또는 폴리이미드 필름을 얻을 수 있다.

[0225] 이와 같이 해서 얻어진 폴리이미드 필름, 또는 폴리이미드 필름/기재 적층체는 상기한 대로, 디스플레이의 커버 시트(커버 필름)에 적합하게 사용할 수 있고, 또한 디스플레이용, 터치 패널용, 태양 전지용 등의 기관에도 적합하게 사용할 수 있다. 일례로서, 본 발명의 폴리이미드 필름을 사용한 기관에 대해서 설명한다.

[0226] 상기한 바와 같이 해서 얻어진 폴리이미드 필름/기재 적층체, 또는 폴리이미드 필름은 그의 편면 또는 양면에도 전성층을 형성함으로써, 플렉시블한 도전성 기관을 얻을 수 있다.

[0227] 플렉시블한 도전성 기관은 예를 들어, 다음 방법에 의해 얻을 수 있다. 즉, 제1 방법으로서, 폴리이미드 필름/기재 적층체를 기재로부터 폴리이미드 필름을 박리하지 않고, 그 폴리이미드 필름 표면에, 스퍼터, 증착, 인쇄 등에 의해, 도전성 물질(금속 또는 금속 산화물, 도전성 유기물, 도전성 탄소 등)의 도전층을 형성시켜, 도전성층/폴리이미드 필름/기재의 도전성 적층체를 제조한다. 그 후 필요에 따라, 기재로부터 도전성층/폴리이미드 필름 적층체를 박리함으로써, 도전성층/폴리이미드 필름 적층체로 이루어지는 투명하고 플렉시블한 도전성 기관을 얻을 수 있다.

[0228] 제2 방법으로서, 폴리이미드 필름/기재 적층체의 기재로부터 폴리이미드 필름을 박리하여, 폴리이미드 필름을 얻고, 그 폴리이미드 필름 표면에, 도전성 물질(금속 또는 금속 산화물, 도전성 유기물, 도전성 탄소 등)의 도전층을, 제1 방법과 마찬가지로 하여 형성시켜, 도전성층/폴리이미드 필름 적층체 또는 도전성층/폴리이미드 필름 적층체/도전성층으로 이루어지는 투명하고 플렉시블한 도전성 기관을 얻을 수 있다.

[0229] 또한, 제1, 제2 방법에 있어서, 필요에 따라, 폴리이미드 필름의 표면에 도전층을 형성하기 전에, 스퍼터, 증착이나 겔-졸법 등에 의해, 수증기, 산소 등의 가스 배리어층, 광 조정층 등의 무기층을 형성해도 상관없다.

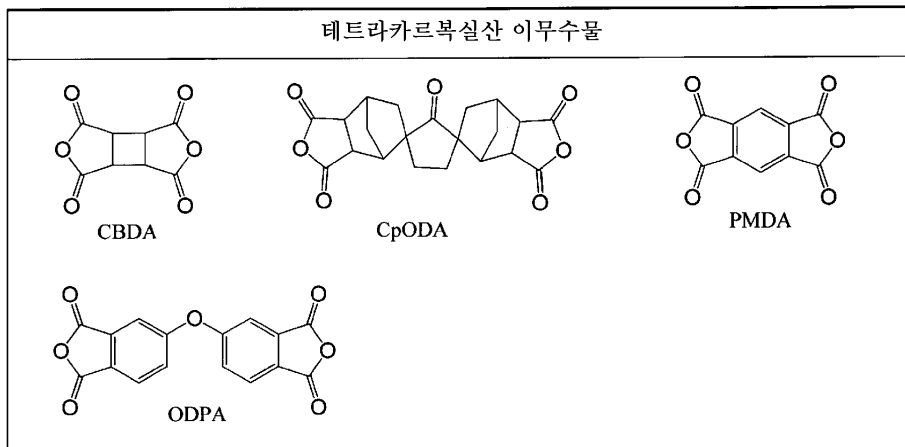
[0230] 또한, 도전층은 포토리소그래피법이나 각종 인쇄법, 잉크젯법 등의 방법에 의해, 회로가 적합하게 형성된다.

[0231] 이와 같이 하여 얻어지는 본 발명의 기관은, 본 발명의 제2형태의 폴리이미드 또는 본 발명의 제3형태의 폴리

미드에 의해 구성된 폴리이미드 필름의 표면에, 필요에 따라 가스 배리어층이나 무기층을 개재하여, 도전층의 회로를 갖는 것이다. 이 기판은 플렉시블하고, 투명성이 높고, 기계적 특성, 절곡성, 내열성도 우수하고, 낮은 열팽창 계수이며, 우수한 내용제성도 아울러 가지므로, 미세한 회로의 형성이 용이하다. 따라서, 이 기판은 디스플레이용, 터치 패널용 또는 태양 전지용의 기판으로서 적합하게 사용할 수 있다.

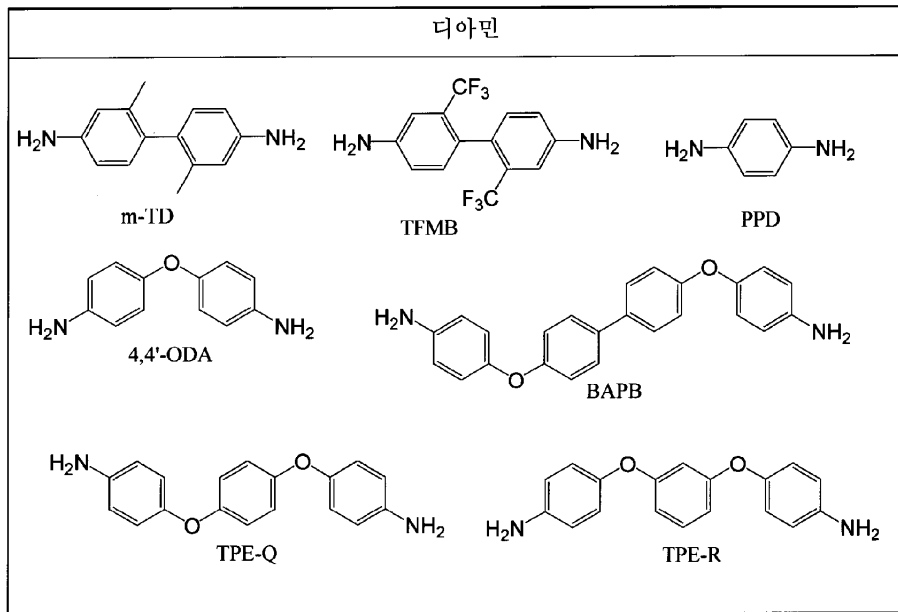
- [0232] 즉, 이 기판에, 증착, 각종 인쇄법, 또는 잉크젯법 등에 의해, 또한 트랜지스터(무기 트랜지스터, 유기 트랜지스터)가 형성되어서 플렉시블 박막 트랜지스터가 제조되고, 그리고, 표시 디바이스용의 액정 소자, EL 소자, 광전 소자로서 적합하게 사용된다.
- [0233] 실시예
- [0234] 이하, 실시예 및 비교예에 의해 본 발명을 더 설명한다. 또한, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0235] 이하의 각 예에 있어서 평가는 다음 방법으로 행하였다.
- [0236] <폴리이미드 필름의 평가>
- [0237] [400nm 광 투과율]
- [0238] 자외 가지 분광 광도계/V-650DS(니혼 분코제)를 사용하여, 폴리이미드 필름의 파장 400nm에서의 광 투과율을 측정하였다.
- [0239] [YI]
- [0240] 자외 가지 분광 광도계/V-650DS(니혼 분코제)를 사용하여, ASTEM E313의 규격에 준거하여, 폴리이미드 필름의 YI를 측정하였다. 광원은 D65, 시야각은 2° 로 하였다.
- [0241] [헤이즈]
- [0242] 탁도계/NDH2000(닛본 덴쇼꾸 고교제)을 사용하여, JIS K7136의 규격에 준거하여, 폴리이미드 필름의 헤이즈를 측정하였다.
- [0243] [인장 탄성률, 파단점 신도, 파단점 하중]
- [0244] 폴리이미드 필름을 IEC-540(S) 규격의 덤벨 형상으로 편칭해서 시험편(폭: 4mm)으로 하고, 오리엔텍(ORIENTEC) 사제 TENSILON을 사용하여, 척간 길이 30mm, 인장 속도 2mm/분으로, 초기의 인장 탄성률, 파단점 신도, 파단점 하중을 측정하였다.
- [0245] [선 열팽창 계수(CTE)]
- [0246] 폴리이미드 필름을 폭 4mm의 직사각형으로 잘라내서 시험편으로 하고, TMA/SS6100(SII·나노테크놀로지 가부시 끼가이사 제조)을 사용하여, 척간 길이 15mm, 하중 2g, 승온 속도 20℃/분으로 500℃까지 승온하였다. 얻어진 TMA 곡선으로부터, 100℃에서 250℃까지의 선 열팽창 계수를 구하였다.
- [0247] [5% 중량 감소 온도]
- [0248] 폴리이미드 필름을 시험편으로 하고, TA 인스트루먼트사제 열 중량 측정장치(Q5000IR)를 사용하여, 질소 기류 중, 승온 속도 10℃/분으로 25℃로부터 600℃까지 승온하였다. 얻어진 중량 곡선으로부터, 5% 중량 감소 온도를 구하였다.
- [0249] [내용제성 시험]
- [0250] 폴리이미드 필름을 시험편으로 하고, N-메틸-2-피롤리돈 중에 1시간 침지시켜, 폴리이미드 필름의 용해나 백탁 등의 변화가 없었던 것을 ○, 변화가 있었던 것을 ×로 하였다.
- [0251] 이하의 각 예에서 사용한 원재료의 약칭, 순도 등은 다음과 같다.
- [0252] [디아민 성분]
- [0253] m-TD: 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐[순도: 99.85%(GC 분석)]
- [0254] TFMB: 2,2-비스(트리플루오로메틸)벤지딘[순도: 99.83%(GC 분석)]

- [0255] PPD: p-페닐렌디아민[순도: 99.9%(GC 분석)]
- [0256] 4,4'-ODA: 4,4'-옥시디아닐린[순도: 99.9%(GC 분석)]
- [0257] BAPB: 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐[순도: 99.93%(HPLC 분석)]
- [0258] TPE-Q: 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠
- [0259] TPE-R: 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠
- [0260] [테트라카르복실산 성분]
- [0261] CBDA: 1,2,3,4-시클로부탄 테트라카르복실산 이무수물[순도: 99.9%(GC 분석)]
- [0262] CpODA: 노르보르난-2-스피로- $\alpha$ -시클로펜타논- $\alpha'$ -스피로-2"-노르보르난-5,5",6,6"-테트라카르복실산 이무수물
- [0263] PMDA: 피로멜리트산 이무수물
- [0264] ODDPA: 4,4'-옥시디프탈산 무수물
- [0265] [이미다졸 화합물]
- [0266] 1,2-디메틸이미다졸
- [0267] 1-메틸이미다졸
- [0268] 이미다졸
- [0269] [트리알킬아민 화합물]
- [0270] 트리에틸아민
- [0271] [이미다졸 · 트리알킬아민 이외의 화합물]
- [0272] 피리딘
- [0273] 이소퀴놀린
- [0274] [용매]
- [0275] DMAc: N,N-디메틸 아세트아미드
- [0276] 표 1-1에 실시예, 비교예에서 사용한 테트라카르복실산 성분, 표 1-2에 실시예, 비교예에서 사용한 디아민 성분, 표 1-3에 실시예, 비교예에서 사용한 이미다졸 화합물, 표 1-4에 실시예, 비교예에서 사용한 트리알킬아민 화합물, 표 1-5에 실시예, 비교예에서 사용한 이미다졸 · 트리알킬아민 이외의 화합물의 구조식을 기재하였다.
- [0277] [표 1-1]



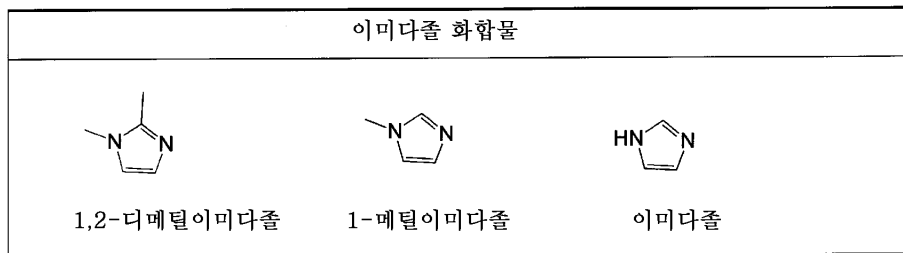
[0278]

[0279] [표 1-2]



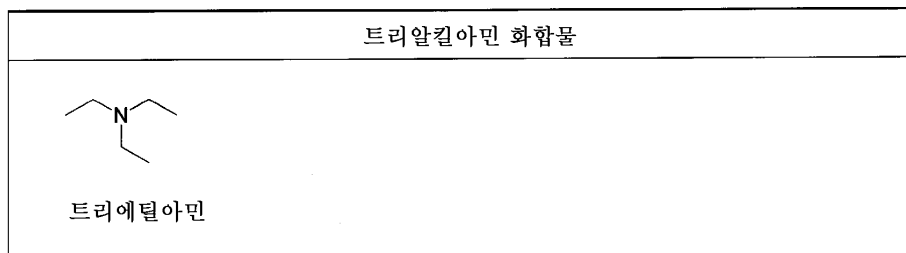
[0280]

[0281] [표 1-3]



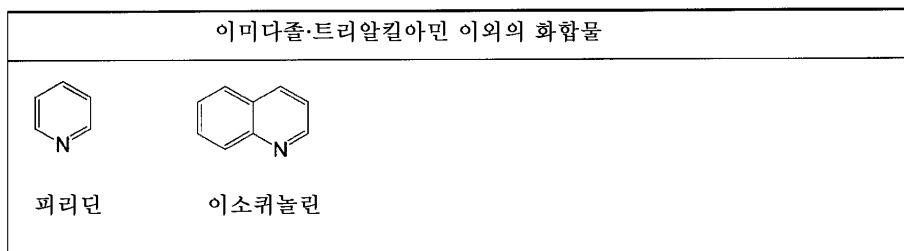
[0282]

[0283] [표 1-4]



[0284]

[0285] [표 1-5]



[0286]

[0287] [실시예 A1]

- [0288] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 2.12g(10밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 14질량%가 되는 양인 25.09g을 가하고, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.96g(10밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하고, 균일하고 점조(粘稠)한 폴리이미드 전구체 용액(바니시 A)을 얻었다.
- [0289] 1,2-디메틸이미다졸 0.19g과 DMAc 0.19g을 반응 용기에 첨가해 균일한 용액을 얻었다. 바니시 A에 그 용액을 전량(바니시 A 중의 폴리이미드 전구체의 반복 유닛의 분자량에 대하여 2밀리몰) 첨가하고, 실온에서 30분간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다. 투입량으로부터 계산하면, 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여, 1,2-디메틸이미다졸은 0.2몰이다.
- [0290] PTFE제 멤브레인 필터로 여과한 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판에 도포하고, 질소 분위기 하(산소 농도 200ppm 이하), 그대로 유리 기판 상에서 실온으로부터 260℃까지 가열해서 열적으로 이미드화를 행하여, 무색 투명한 폴리이미드 필름/유리 적층체를 얻었다. 계속해서, 얻어진 폴리이미드 필름/유리 적층체를 물에 침지한 후 박리하고, 건조하여, 막 두께가 61 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0291] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정된 결과를 표 2-1에 나타내었다.
- [0292] [참고예 A1]
- [0293] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 2.12g(10밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 14질량%가 되는 양인 25.09g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.96g(10밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다.
- [0294] 실시예 A1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 57 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0295] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정된 결과를 표 2-1에 나타내었다.
- [0296] [실시예 A2]
- [0297] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 1.96g(9밀리몰)과 TFMB 0.32g(1밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 16질량%가 되는 양인 22.01g을 가하고, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.96g(10밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액(바니시 B)을 얻었다.
- [0298] 1,2-디메틸이미다졸 0.19g과 DMAc 0.19g을 반응 용기에 첨가해 균일한 용액을 얻었다. 바니시 B에 그 용액을 전량(바니시 B 중의 폴리이미드 전구체의 반복 유닛의 분자량에 대하여, 2밀리몰) 첨가하고, 실온에서 30분간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다. 투입량으로부터 계산하면, 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여, 1,2-디메틸이미다졸은 0.2몰이다.
- [0299] 실시예 A1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 62 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0300] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정된 결과를 표 2-1에 나타내었다.
- [0301] [참고예 A2]
- [0302] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 1.96g(9밀리몰)과 TFMB 0.32g(1밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 16질량%가 되는 양인 22.01g을 가하고, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.96g(10밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다.
- [0303] 실시예 A1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 70 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0304] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정된 결과를 표 2-1에 나타내었다.
- [0305] [실시예 A3]
- [0306] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 1.49g(7밀리몰)과 TFMB 0.96g(3밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체

총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 16질량%가 되는 양인 23.14g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.96g(10밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액(바니시 C)을 얻었다.

- [0307] 1,2-디메틸이미다졸 0.19g과 DMAc 0.19g을 반응 용기에 첨가해 균일한 용액을 얻었다. 바니시 C에 그 용액을 전량(바니시 C 중의 폴리이미드 전구체의 반복 유닛의 분자량에 대하여, 2밀리몰) 첨가하고, 실온에서 30분간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다. 투입량으로부터 계산하면, 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여, 1,2-디메틸이미다졸은 0.2몰이다.
- [0308] 실시예 A1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 79 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0309] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정된 결과를 표 2-1에 나타내었다.
- [0310] [참고예 A3]
- [0311] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 1.49g(7밀리몰)과 TFMB 0.96g(3밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 16질량%가 되는 양인 23.14g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.96g(10밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다.
- [0312] 실시예 A1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 83 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0313] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정된 결과를 표 2-1에 나타내었다.
- [0314] [비교예 A1]
- [0315] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 1.06g(5밀리몰)과 TFMB 1.60g(5밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 16질량%가 되는 양인 24.27g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.96g(10밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다.
- [0316] PTFE제 멤브레인 필터로 여과한 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판에 도포하고, 질소 분위기 하(산소 농도 200ppm 이하), 그대로 유리 기판 상에서 실온으로부터 260 $^{\circ}$ C까지 가열해서 열적으로 이미드화를 행했지만, 폴리이미드층에 깨짐이 발생하고, 폴리이미드 필름은 얻어지지 않았다.
- [0317] [비교예 A2]
- [0318] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 TFMB 3.20g(10밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 16질량%가 되는 양인 247.11g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.96g(10밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다.
- [0319] PTFE제 멤브레인 필터로 여과한 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판에 도포하고, 질소 분위기 하(산소 농도 200ppm 이하), 그대로 유리 기판 상에서 실온으로부터 260 $^{\circ}$ C까지 가열해서 열적으로 이미드화를 행했지만, 폴리이미드층에 깨짐이 발생하고, 폴리이미드 필름은 얻어지지 않았다.
- [0320] [비교예 A3]
- [0321] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 TFMB 3.20g(10밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 16질량%가 되는 양인 247.11g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.96g(10밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액(바니시 D)을 얻었다.
- [0322] 1,2-디메틸이미다졸 0.19g과 DMAc 0.19g을 반응 용기에 첨가해 균일한 용액을 얻었다. 바니시 D에 그 용액을 전량(바니시 D 중의 폴리이미드 전구체의 반복 유닛의 분자량에 대하여 2밀리몰) 첨가하고, 실온에서 30분간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다. 투입량으로부터 계산하면, 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여, 1,2-디메틸이미다졸은 0.2몰이다.
- [0323] 실시예 A1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드

드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 70 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.

- [0324] [실시에 A4]
- [0325] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 1.96g(9밀리몰)과 PPD 0.11g(1밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 16질량%가 되는 양인 20.89g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.96g(10밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액(바니시 E)을 얻었다.
- [0326] 1,2-디메틸이미다졸 0.19g과 DMAc 0.19g을 반응 용기에 첨가해 균일한 용액을 얻었다. 바니시 E에 그 용액을 전량(바니시 E 중의 폴리이미드 전구체의 반복 유닛의 분자량에 대하여 2밀리몰) 첨가하고, 실온에서 30분간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다. 투입량으로부터 계산하면, 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여, 1,2-디메틸이미다졸은 0.2몰이다.
- [0327] 실시예 A1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 63 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0328] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정된 결과를 표 2-2에 나타내었다.
- [0329] [참고예 A4]
- [0330] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 1.96g(9밀리몰)과 PPD 0.11g(1밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 16질량%가 되는 양인 20.89g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.96g(10밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다.
- [0331] 실시예 A1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 64 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0332] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정된 결과를 표 2-2에 나타내었다.
- [0333] [실시에 A5]
- [0334] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 1.49g(7밀리몰)과 PPD 0.32g(3밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 16질량%가 되는 양인 19.80g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.96g(10밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액(바니시 F)을 얻었다.
- [0335] 1,2-디메틸이미다졸 0.19g과 DMAc 0.19g을 반응 용기에 첨가해 균일한 용액을 얻었다. 바니시 F에 그 용액을 전량(바니시 F 중의 폴리이미드 전구체의 반복 유닛의 분자량에 대하여 2밀리몰) 첨가하고, 실온에서 30분간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다. 투입량으로부터 계산하면, 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여, 1,2-디메틸이미다졸은 0.2몰이다.
- [0336] 실시예 A1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 66 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0337] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정된 결과를 표 2-2에 나타내었다.
- [0338] [참고예 A5]
- [0339] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 1.49g(7밀리몰)과 PPD 0.32g(3밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 16질량%가 되는 양인 19.80g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.96g(10밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다.
- [0340] 실시예 A1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 67 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0341] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정된 결과를 표 2-2에 나타내었다.
- [0342] [실시에 A6]

- [0343] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 1.96g(9밀리몰)과 4,4'-ODA 0.20g(1밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 16질량%가 되는 양인 21.38g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.96g(10밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액(바니시 G)을 얻었다.
- [0344] 1,2-디메틸이미다졸 0.19g과 DMAc 0.19g을 반응 용기에 첨가해 균일한 용액을 얻었다. 바니시 G에 그 용액을 전량(바니시 G 중의 폴리이미드 전구체의 반복 유닛의 분자량에 대하여 2밀리몰) 첨가하고, 실온에서 30분간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다. 투입량으로부터 계산하면, 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여, 1,2-디메틸이미다졸은 0.2몰이다.
- [0345] 실시예 A1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 50 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0346] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정한 결과를 표 2-2에 나타내었다.
- [0347] [실시예 A7]
- [0348] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 1.96g(9밀리몰)과 4,4'-ODA 0.20g(1밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 16질량%가 되는 양인 21.38g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.96g(10밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다.
- [0349] 실시예 A1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 53 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0350] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정한 결과를 표 2-2에 나타내었다.
- [0351] [실시예 A8]
- [0352] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 2.12g(10밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 14질량%가 되는 양인 25.09g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.96g(10밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액(바니시 H)을 얻었다.
- [0353] 1-메틸이미다졸 0.16g과 DMAc 0.16g을 반응 용기에 첨가해 균일한 용액을 얻었다. 바니시 H에 그 용액을 전량(바니시 H 중의 폴리이미드 전구체의 반복 유닛의 분자량에 대하여 2밀리몰) 첨가하고, 실온에서 30분간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다. 투입량으로부터 계산하면, 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여, 1-메틸이미다졸은 0.2몰이다.
- [0354] 실시예 A1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 53 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0355] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정한 결과를 표 2-2에 나타내었다.
- [0356] [실시예 A9]
- [0357] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 2.12g(10밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 14질량%가 되는 양인 25.09g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.96g(10밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액(바니시 I)을 얻었다.
- [0358] 이미다졸 0.14g과 DMAc 0.14g을 반응 용기에 첨가해 균일한 용액을 얻었다. 바니시 I에 그 용액을 전량(바니시 I 중의 폴리이미드 전구체의 반복 유닛의 분자량에 대하여 2밀리몰) 첨가하고, 실온에서 30분간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다. 투입량으로부터 계산하면, 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여, 이미다졸은 0.2몰이다.
- [0359] 실시예 A1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 51 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0360] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정한 결과를 표 2-2에 나타내었다.

- [0361] [실시에 A10]
- [0362] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 2.12g(10밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 14질량%가 되는 양인 25.09g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.96g(10밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액(바니시 J)을 얻었다.
- [0363] 1,2-디메틸이미다졸 0.10g과 DMAc 0.10g을 반응 용기에 첨가해 균일한 용액을 얻었다. 바니시 J에 그 용액을 전량(바니시 J 중의 폴리이미드 전구체의 반복 유닛의 분자량에 대하여 1밀리몰) 첨가하고, 실온에서 30분간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다. 투입량으로부터 계산하면, 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여, 1,2-디메틸이미다졸은 0.1몰이다.
- [0364] 실시예 A1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 60 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0365] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정된 결과를 표 2-3에 나타내었다.
- [0366] [실시에 A11]
- [0367] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 2.12g(10밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 14질량%가 되는 양인 25.09g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.96g(10밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액(바니시 K)을 얻었다.
- [0368] 1,2-디메틸이미다졸 0.38g과 DMAc 0.38g을 반응 용기에 첨가해 균일한 용액을 얻었다. 바니시 K에 그 용액을 전량(바니시 K 중의 폴리이미드 전구체의 반복 유닛의 분자량에 대하여 4밀리몰) 첨가하고, 실온에서 30분간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다. 투입량으로부터 계산하면, 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여, 1,2-디메틸이미다졸은 0.4몰이다.
- [0369] 실시예 A1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 62 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0370] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정된 결과를 표 2-3에 나타내었다.
- [0371] [실시에 A12]
- [0372] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 2.12g(10밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 14질량%가 되는 양인 25.09g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.96g(10밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액(바니시 L)을 얻었다.
- [0373] 1,2-디메틸이미다졸 0.96g과 DMAc 0.96g을 반응 용기에 첨가해 균일한 용액을 얻었다. 바니시 L에 그 용액을 전량(바니시 L 중의 폴리이미드 전구체의 반복 유닛의 분자량에 대하여 10밀리몰) 첨가하고, 실온에서 30분간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다. 투입량으로부터 계산하면, 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여, 1,2-디메틸이미다졸은 1.0몰이다.
- [0374] 실시예 A1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 62 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0375] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정된 결과를 표 2-3에 나타내었다.
- [0376] [실시에 A13]
- [0377] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 2.12g(10밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 14질량%가 되는 양인 25.09g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.96g(10밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액(바니시 M)을 얻었다.
- [0378] 1,2-디메틸이미다졸 0.19g과 DMAc 0.19g을 반응 용기에 첨가해 균일한 용액을 얻었다. 바니시 M에 그 용액을 전량(바니시 M 중의 폴리이미드 전구체의 반복 유닛의 분자량에 대하여 2밀리몰) 첨가하고, 실온에서 30분간 교

반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다. 투입량으로부터 계산하면, 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여, 1,2-디메틸이미다졸은 0.2몰이다.

- [0379] 실시예 A1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 14 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0380] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정된 결과를 표 2-3에 나타내었다.
- [0381] [실시예 A14]
- [0382] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 2.12g(10밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 14질량%가 되는 양인 25.09g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.96g(10밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액(바니시 N)을 얻었다.
- [0383] 1,2-디메틸이미다졸 0.19g과 DMAc 0.19g을 반응 용기에 첨가해 균일한 용액을 얻었다. 바니시 N에 그 용액을 전량(바니시 N 중의 폴리이미드 전구체의 반복 유닛의 분자량에 대하여 2밀리몰) 첨가하고, 실온에서 30분간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다. 투입량으로부터 계산하면, 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여, 1,2-디메틸이미다졸은 0.2몰이다.
- [0384] 실시예 A1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 37 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0385] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정된 결과를 표 2-3에 나타내었다.
- [0386] [실시예 A15]
- [0387] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 2.12g(10밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 14질량%가 되는 양인 25.09g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.96g(10밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액(바니시 O)을 얻었다.
- [0388] 트리에틸아민 0.20g과 DMAc 0.20g을 반응 용기에 첨가해 균일한 용액을 얻었다. 바니시 O에 그 용액을 전량(바니시 O 중의 폴리이미드 전구체의 반복 유닛의 분자량에 대하여 2밀리몰) 첨가하고, 실온에서 30분간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다. 투입량으로부터 계산하면, 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여, 트리에틸아민은 0.2몰이다.
- [0389] 실시예 A1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 65 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0390] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정된 결과를 표 2-3에 나타내었다.
- [0391] [비교예 A4]
- [0392] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 2.12g(10밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 14질량%가 되는 양인 25.09g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.96g(10밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액(바니시 P)을 얻었다.
- [0393] 피리딘 0.16g과 DMAc 0.16g을 반응 용기에 첨가해 균일한 용액을 얻었다. 바니시 P에 그 용액을 전량(바니시 P 중의 폴리이미드 전구체의 반복 유닛의 분자량에 대하여 2밀리몰) 첨가하고, 실온에서 30분간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다. 투입량으로부터 계산하면, 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여, 피리딘은 0.2몰이다.
- [0394] 실시예 A1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 64 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0395] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정된 결과를 표 2-3에 나타내었다.
- [0396] [비교예 A5]
- [0397] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 2.12g(10밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과

카르복실산 성분의 총합)이 14질량%가 되는 양인 25.09g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.96g(10밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액(바니시 Q)을 얻었다.

- [0398] 이소퀴놀린 0.26g과 DMAc 0.26g을 반응 용기에 첨가해 균일한 용액을 얻었다. 바니시 Q에 그 용액을 전량(바니시 Q 중의 폴리이미드 전구체의 반복 유닛의 분자량에 대하여 2밀리몰) 첨가하고, 실온에서 30분간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다. 투입량으로부터 계산하면, 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여, 이소퀴놀린은 0.2몰이다.
- [0399] 실시예 A1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 65 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0400] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정된 결과를 표 2-3에 나타내었다.
- [0401] [실시예 B1]
- [0402] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 2.12g(10밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 16질량%가 되는 양인 22.43g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.76g(9밀리몰)과 CpODA 0.38g(1밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다.
- [0403] PTFE제 멤브레인 필터로 여과한 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판에 도포하고, 질소 분위기 하(산소 농도 200ppm 이하), 그대로 유리 기판 상에서 실온으로부터 300 $^{\circ}$ C까지 가열해서 열적으로 이미드화를 행하고, 무색 투명한 폴리이미드 필름/유리 적층체를 얻었다. 계속해서, 얻어진 폴리이미드 필름/유리 적층체를 물에 침지한 후 박리하고, 건조하여, 막 두께가 50 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0404] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정된 결과를 표 2-4에 나타내었다.
- [0405] [실시예 B2]
- [0406] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 2.12g(10밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 16질량%가 되는 양인 24.41g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.37g(7밀리몰)과 CpODA 1.15g(3밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다.
- [0407] 실시예 B1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 55 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0408] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정된 결과를 표 2-4에 나타내었다.
- [0409] [실시예 B3]
- [0410] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 2.12g(10밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 16질량%가 되는 양인 26.38g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 0.98g(5밀리몰)과 CpODA 1.92g(5밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다.
- [0411] 실시예 B1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 54 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0412] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정된 결과를 표 2-4에 나타내었다.
- [0413] [실시예 B4]
- [0414] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 2.12g(10밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 16질량%가 되는 양인 28.36g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 0.59g(3밀리몰)과 CpODA 2.69g(7밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다.
- [0415] 실시예 B1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 55 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.

- [0416] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정한 결과를 표 2-4에 나타내었다.
- [0417] [비교예 B1]
- [0418] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 2.12g(10밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 14질량%가 되는 양인 25.09g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.96g(10밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다.
- [0419] 실시예 B1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 50 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0420] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정한 결과를 표 2-4에 나타내었다.
- [0421] [실시예 B5]
- [0422] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 2.12g(10밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 16질량%가 되는 양인 22.43g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.76g(9밀리몰)과 CpODA 0.38g(1밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액(바니시 R)을 얻었다.
- [0423] 1,2-디메틸이미다졸 0.19g과 DMAc 0.19g을 반응 용기에 첨가해 균일한 용액을 얻었다. 바니시 R에 그 용액을 전량(바니시 R 중의 폴리이미드 전구체의 반복 유닛의 분자량에 대하여 2밀리몰) 첨가하고, 실온에서 30분간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다. 투입량으로부터 계산하면, 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여, 1,2-디메틸이미다졸은 0.2몰이다.
- [0424] 실시예 B1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 50 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0425] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정한 결과를 표 2-4에 나타내었다.
- [0426] [실시예 B6]
- [0427] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 2.12g(10밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 16질량%가 되는 양인 24.41g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.37g(7밀리몰)과 CpODA 1.15g(3밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액(바니시 S)을 얻었다.
- [0428] 1,2-디메틸이미다졸 0.19g과 DMAc 0.19g을 반응 용기에 첨가해 균일한 용액을 얻었다. 바니시 S에 그 용액을 전량(바니시 S 중의 폴리이미드 전구체의 반복 유닛의 분자량에 대하여 2밀리몰) 첨가하고, 실온에서 30분간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다. 투입량으로부터 계산하면, 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여, 1,2-디메틸이미다졸은 0.2몰이다.
- [0429] 실시예 B1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 60 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0430] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정한 결과를 표 2-4에 나타내었다.
- [0431] [실시예 B7]
- [0432] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 2.12g(10밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 16질량%가 되는 양인 26.38g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 0.98g(5밀리몰)과 CpODA 1.92g(5밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액(바니시 T)을 얻었다.
- [0433] 1,2-디메틸이미다졸 0.19g과 DMAc 0.19g을 반응 용기에 첨가해 균일한 용액을 얻었다. 바니시 T에 그 용액을 전량(바니시 T 중의 폴리이미드 전구체의 반복 유닛의 분자량에 대하여 2밀리몰) 첨가하고, 실온에서 30분간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다. 투입량으로부터 계산하면, 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여, 1,2-디메틸이미다졸은 0.2몰이다.
- [0434] 실시예 B1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드

드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 61 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.

[0435] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정된 결과를 표 2-4에 나타내었다.

[0436] [실시예 B8]

[0437] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 2.12g(10밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 16질량%가 되는 양인 28.36g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 0.59g(3밀리몰)과 CpODA 2.69g(7밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액(바니시 U)을 얻었다.

[0438] 1,2-디메틸이미다졸 0.19g과 DMAc 0.19g을 반응 용기에 첨가해 균일한 용액을 얻었다. 바니시 U에 그 용액을 전량(바니시 U 중의 폴리이미드 전구체의 반복 유닛의 분자량에 대하여 2밀리몰) 첨가하고, 실온에서 30분간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다. 투입량으로부터 계산하면, 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여, 1,2-디메틸이미다졸은 0.2몰이다.

[0439] 실시예 B1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 55 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.

[0440] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정된 결과를 표 2-4에 나타내었다.

[0441] [실시예 B9]

[0442] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 2.12g(10밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 16질량%가 되는 양인 30.34g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 0.20g(1밀리몰)과 CpODA 3.46g(9밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액(바니시 V)을 얻었다.

[0443] 1,2-디메틸이미다졸 0.19g과 DMAc 0.19g을 반응 용기에 첨가해 균일한 용액을 얻었다. 바니시 V에 그 용액을 전량(바니시 V 중의 폴리이미드 전구체의 반복 유닛의 분자량에 대하여 2밀리몰) 첨가하고, 실온에서 30분간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다. 투입량으로부터 계산하면, 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여, 1,2-디메틸이미다졸은 0.2몰이다.

[0444] 실시예 B1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 61 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.

[0445] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정된 결과를 표 2-4에 나타내었다.

[0446] [실시예 B10]

[0447] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 2.12g(10밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 14질량%가 되는 양인 25.09g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.96g(10밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액(바니시 W)을 얻었다.

[0448] 1,2-디메틸이미다졸 0.19g과 DMAc 0.19g을 반응 용기에 첨가해 균일한 용액을 얻었다. 바니시 W에 그 용액을 전량(바니시 W 중의 폴리이미드 전구체의 반복 유닛의 분자량에 대하여 2밀리몰) 첨가하고, 실온에서 30분간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다. 투입량으로부터 계산하면, 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여, 1,2-디메틸이미다졸은 0.2몰이다.

[0449] 실시예 B1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 57 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.

[0450] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정된 결과를 표 2-4에 나타내었다.

[0451] [실시예 B11]

[0452] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 1.49g(7밀리몰)과 TFMB 0.96g(3밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 16질량%가 되는 양인 24.13g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.76g(9밀리몰)과 CpODA 0.38g(1밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다.

- [0453] 실시예 B1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 57 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0454] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정한 결과를 표 2-5에 나타내었다.
- [0455] [실시예 B12]
- [0456] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 1.49g(7밀리몰)과 PPD 0.32g(3밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 16질량%가 되는 양인 20.79g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.76g(9밀리몰)과 CpODA 0.38g(1밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다.
- [0457] 실시예 B1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 62 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0458] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정한 결과를 표 2-5에 나타내었다.
- [0459] [실시예 B13]
- [0460] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 1.96g(9밀리몰)과 4,4'-ODA 0.20g(1밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 16질량%가 되는 양인 22.37g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.76g(9밀리몰)과 CpODA 0.38g(1밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다.
- [0461] 실시예 B1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 50 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0462] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정한 결과를 표 2-5에 나타내었다.
- [0463] [실시예 B14]
- [0464] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 1.49g(7밀리몰)과 TFMB 0.96g(3밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 16질량%가 되는 양인 24.13g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.76g(9밀리몰)과 CpODA 0.38g(1밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액(바니시 X)을 얻었다.
- [0465] 1,2-디메틸이미다졸 0.19g과 DMAc 0.19g을 반응 용기에 첨가해 균일한 용액을 얻었다. 바니시 X에 그 용액을 전량(바니시 X 중의 폴리이미드 전구체의 반복 유닛의 분자량에 대하여 2밀리몰) 첨가하고, 실온에서 30분간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다. 투입량으로부터 계산하면, 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여, 1,2-디메틸이미다졸은 0.2몰이다.
- [0466] 실시예 B1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 68 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0467] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정한 결과를 표 2-5에 나타내었다.
- [0468] [실시예 B15]
- [0469] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 1.49g(7밀리몰)과 PPD 0.32g(3밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 16질량%가 되는 양인 20.79g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.76g(9밀리몰)과 CpODA 0.38g(1밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액(바니시 Y)을 얻었다.
- [0470] 1,2-디메틸이미다졸 0.19g과 DMAc 0.19g을 반응 용기에 첨가해 균일한 용액을 얻었다. 바니시 Y에 그 용액을 전량(바니시 Y 중의 폴리이미드 전구체의 반복 유닛의 분자량에 대하여 2밀리몰) 첨가하고, 실온에서 30분간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다. 투입량으로부터 계산하면, 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여 1,2-디메틸이미다졸은 0.2몰이다.
- [0471] 실시예 B1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 72 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.

- [0472] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정한 결과를 표 2-5에 나타내었다.
- [0473] [실시에 B16]
- [0474] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 1.96g(9밀리몰)과 4,4'-ODA 0.20g(1밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 16질량%가 되는 양인 22.37g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.76g(9밀리몰)과 CpODA 0.38g(1밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액(바니시 Z)을 얻었다.
- [0475] 1,2-디메틸이미다졸 0.19g과 DMAc 0.19g을 반응 용기에 첨가해 균일한 용액을 얻었다. 바니시 Z에 그 용액을 전량(바니시 Z 중의 폴리이미드 전구체의 반복 유닛의 분자량에 대하여 2밀리몰) 첨가하고, 실온에서 30분간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다. 투입량으로부터 계산하면, 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여, 1,2-디메틸이미다졸은 0.2몰이다.
- [0476] 실시예 B1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 66 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0477] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정한 결과를 표 2-5에 나타내었다.
- [0478] [실시에 B17]
- [0479] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 2.12g(10밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 16질량%가 되는 양인 22.43g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.76g(9밀리몰)과 CpODA 0.38g(1밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액(바니시 a)을 얻었다.
- [0480] 1-메틸이미다졸 0.16g과 DMAc 0.16g을 반응 용기에 첨가해 균일한 용액을 얻었다. 바니시 a에 그 용액을 전량(바니시 a 중의 폴리이미드 전구체의 반복 유닛의 분자량에 대하여 2밀리몰) 첨가하고, 실온에서 30분간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다. 투입량으로부터 계산하면, 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여, 1-메틸이미다졸은 0.2몰이다.
- [0481] 실시예 B1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 56 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0482] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정한 결과를 표 2-5에 나타내었다.
- [0483] [실시에 B18]
- [0484] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 2.12g(10밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 16질량%가 되는 양인 22.43g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.76g(9밀리몰)과 CpODA 0.38g(1밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액(바니시 b)을 얻었다.
- [0485] 이미다졸 0.14g과 DMAc 0.14g을 반응 용기에 첨가해 균일한 용액을 얻었다. 바니시 b에 그 용액을 전량(바니시 b 중의 폴리이미드 전구체의 반복 유닛의 분자량에 대하여 2밀리몰) 첨가하고, 실온에서 30분간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다. 투입량으로부터 계산하면, 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여, 이미다졸은 0.2몰이다.
- [0486] 실시예 B1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 57 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0487] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정한 결과를 표 2-5에 나타내었다.
- [0488] [실시에 B19]
- [0489] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 2.12g(10밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 16질량%가 되는 양인 22.43g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.76g(9밀리몰)과 CpODA 0.38g(1밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액(바니시 c)을 얻었다.
- [0490] 1,2-디메틸이미다졸 0.10g과 DMAc 0.10g을 반응 용기에 첨가해 균일한 용액을 얻었다. 바니시 c에 그 용액을

전량(바니시 c 중의 폴리이미드 전구체의 반복 유닛의 분자량에 대하여 1밀리몰) 첨가하고, 실온에서 30분간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다. 투입량으로부터 계산하면, 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여, 1,2-디메틸이미다졸은 0.1몰이다.

[0491] 실시예 B1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 57 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.

[0492] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정된 결과를 표 2-5에 나타내었다.

[0493] [실시예 B20]

[0494] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 2.12g(10밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 16질량%가 되는 양인 22.43g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.76g(9밀리몰)과 CpODA 0.38g(1밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액(바니시 d)을 얻었다.

[0495] 1,2-디메틸이미다졸 0.38g과 DMAc 0.38g을 반응 용기에 첨가해 균일한 용액을 얻었다. 바니시 d에 그 용액을 전량(바니시 d 중의 폴리이미드 전구체의 반복 유닛의 분자량에 대하여 4밀리몰) 첨가하고, 실온에서 30분간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다. 투입량으로부터 계산하면, 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여, 1,2-디메틸이미다졸은 0.4몰이다.

[0496] 실시예 B1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 54 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.

[0497] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정된 결과를 표 2-5에 나타내었다.

[0498] [참고예 B1]

[0499] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 2.12g(10밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 16질량%가 되는 양인 31.33g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CpODA 3.84g(10밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액(바니시 e)을 얻었다.

[0500] 1,2-디메틸이미다졸 0.19g과 DMAc 0.19g을 반응 용기에 첨가해 균일한 용액을 얻었다. 바니시 e에 그 용액을 전량(바니시 e 중의 폴리이미드 전구체의 반복 유닛의 분자량에 대하여 2밀리몰) 첨가하고, 실온에서 30분간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다. 투입량으로부터 계산하면, 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여, 1,2-디메틸이미다졸은 0.2몰이다.

[0501] PTFE제 멤브레인 필터로 여과한 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판에 도포하고, 질소 분위기 하(산소 농도 200ppm 이하), 그대로 유리 기판 상에서 실온으로부터 330 $^{\circ}$ C까지 가열해서 열적으로 이미드화를 행하여, 무색 투명한 폴리이미드 필름/유리 적층체를 얻었다. 계속해서, 얻어진 폴리이미드 필름/유리 적층체를 물에 침지한 후 박리하고, 건조하여, 막 두께가 58 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.

[0502] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정된 결과를 표 2-6에 나타내었다.

[0503] [참고예 B2]

[0504] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 2.12g(10밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 16질량%가 되는 양인 31.33g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CpODA 3.84g(10밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다.

[0505] PTFE제 멤브레인 필터로 여과한 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판에 도포하고, 질소 분위기 하(산소 농도 200ppm 이하), 그대로 유리 기판 상에서 실온으로부터 330 $^{\circ}$ C까지 가열해서 열적으로 이미드화를 행했지만, 폴리이미드층에 깨짐이 발생하고, 특성 평가를 행할 수 있을 만큼의 사이즈를 갖는 폴리이미드 필름은 얻어지지 않았다. 얻어진 폴리이미드 필름의 두께는 50 $\mu$ m이었다.

[0506] [참고예 B3]

[0507] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 2.12g(10밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 16질량%가 되는 양인 31.33g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에

CpODA 3.84g(10밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다.

- [0508] PTFE제 멤브레인 필터로 여과한 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기관에 도포하고, 질소 분위기 하(산소 농도 200ppm 이하), 그대로 유리 기관 상에서 실온으로부터 420℃까지 가열해서 열적으로 이미드화를 행하여, 무색 투명한 폴리이미드 필름/유리 적층체를 얻었다. 계속해서, 얻어진 폴리이미드 필름/유리 적층체를 물에 침지한 후 박리하고, 건조하여, 막 두께가 10 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0509] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정한 결과를 표 2-6에 나타내었다.
- [0510] [실시에 B21]
- [0511] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 2.12g(10밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 16질량%가 되는 양인 22.43g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.76g(9밀리몰)과 CpODA 0.38g(1밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액(바니시 f)을 얻었다.
- [0512] 1,2-디메틸이미다졸 0.19g과 DMAc 0.19g을 반응 용기에 첨가해 균일한 용액을 얻었다. 바니시 f에 그 용액을 전량(바니시 f 중의 폴리이미드 전구체의 반복 유닛의 분자량에 대하여 2밀리몰) 첨가하고, 실온에서 30분간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다. 투입량으로부터 계산하면, 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여, 1,2-디메틸이미다졸은 0.2몰이다.
- [0513] 실시예 B1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기관 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기관으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 12 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0514] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정한 결과를 표 2-6에 나타내었다.
- [0515] [실시에 B22]
- [0516] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 2.12g(10밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 16질량%가 되는 양인 22.43g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.76g(9밀리몰)과 CpODA 0.38g(1밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액(바니시 g)을 얻었다.
- [0517] 1,2-디메틸이미다졸 0.19g과 DMAc 0.19g을 반응 용기에 첨가해 균일한 용액을 얻었다. 바니시 g에 그 용액을 전량(바니시 g 중의 폴리이미드 전구체의 반복 유닛의 분자량에 대하여 2밀리몰) 첨가하고, 실온에서 30분간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다. 투입량으로부터 계산하면, 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여, 1,2-디메틸이미다졸은 0.2몰이다.
- [0518] 실시예 B1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기관 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기관으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 38 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0519] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정한 결과를 표 2-6에 나타내었다.
- [0520] [비교예 B2]
- [0521] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 2.12g(10밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 14질량%가 되는 양인 28.57g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 0.20g(1밀리몰)과 PMDA 1.09g(5밀리몰)과 ODPA 1.24g(4밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다.
- [0522] PTFE제 멤브레인 필터로 여과한 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기관에 도포하고, 질소 분위기 하(산소 농도 200ppm 이하), 그대로 유리 기관 상에서 실온으로부터 330℃까지 가열해서 열적으로 이미드화를 행하여, 무색 투명한 폴리이미드 필름/유리 적층체를 얻었다. 계속해서, 얻어진 폴리이미드 필름/유리 적층체를 물에 침지한 후 박리하고, 건조하여, 막 두께가 21 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0523] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정한 결과를 표 2-6에 나타내었다.
- [0524] [비교예 B3]
- [0525] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 2.12g(10밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과

카르복실산 성분의 총합)이 14질량%가 되는 양인 26.89g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 0.98g(5밀리몰)과 PMDA 0.65g(3밀리몰)과 ODPA 0.62g(2밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다.

- [0526] PTFE제 멤브레인 필터로 여과한 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기관에 도포하고, 질소 분위기 하(산소 농도 200ppm 이하), 그대로 유리 기관 상에서 실온으로부터 330℃까지 가열해서 열적으로 이미드화를 행하여, 무색 투명한 폴리이미드 필름/유리 적층체를 얻었다. 계속해서, 얻어진 폴리이미드 필름/유리 적층체를 물에 침지한 후 박리하고, 건조하여, 막 두께가 19 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0527] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정한 결과를 표 2-6에 나타내었다.
- [0528] [비교예 B4]
- [0529] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 TFMB 3.14g(9.8밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 16질량%가 되는 양인 29.50g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 0.20g(1밀리몰)과 PMDA 1.09g(5밀리몰)과 ODPA 1.24g(4밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다.
- [0530] PTFE제 멤브레인 필터로 여과한 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기관에 도포하고, 질소 분위기 하(산소 농도 200ppm 이하), 그대로 유리 기관 상에서 실온으로부터 330℃까지 가열해서 열적으로 이미드화를 행하여, 무색 투명한 폴리이미드 필름/유리 적층체를 얻었다. 계속해서, 얻어진 폴리이미드 필름/유리 적층체를 물에 침지한 후 박리하고, 건조하여, 막 두께가 20 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0531] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정한 결과를 표 2-6에 나타내었다.
- [0532] [실시에 B23]
- [0533] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 1.45g(6.85밀리몰)과 4,4'-ODA 0.63g(3.15밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 16질량%가 되는 양인 22.23g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.76g(9밀리몰)과 CpODA 0.38g(1밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액(바니시 h)을 얻었다.
- [0534] 1,2-디메틸이미다졸 0.10g과 DMAc 0.10g을 반응 용기에 첨가해 균일한 용액을 얻었다. 바니시 h에 그 용액을 전량(바니시 h 중의 폴리이미드 전구체의 반복 유닛의 분자량에 대하여 1밀리몰) 첨가하고, 실온에서 30분간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다. 투입량으로부터 계산하면, 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여, 1,2-디메틸이미다졸은 0.1몰이다.
- [0535] 실시예 B1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기관 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기관으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 42 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0536] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정한 결과를 표 2-7에 나타내었다.
- [0537] [실시에 B24]
- [0538] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 1.45g(6.85밀리몰)과 4,4'-ODA 0.63g(3.15밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 16질량%가 되는 양인 22.23g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.76g(9밀리몰)과 CpODA 0.38g(1밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액(바니시 i)을 얻었다.
- [0539] 1,2-디메틸이미다졸 0.19g과 DMAc 0.19g을 반응 용기에 첨가해 균일한 용액을 얻었다. 바니시 i에 그 용액을 전량(바니시 i 중의 폴리이미드 전구체의 반복 유닛의 분자량에 대하여 2밀리몰) 첨가하고, 실온에서 30분간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다. 투입량으로부터 계산하면, 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여, 1,2-디메틸이미다졸은 0.2몰이다.
- [0540] 실시예 B1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기관 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기관으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 42 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0541] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정한 결과를 표 2-7에 나타내었다.
- [0542] [실시에 B25]

- [0543] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 1.45g(6.85밀리몰)과 4,4'-ODA 0.63g(3.15밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 16질량%가 되는 양인 22.23g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.76g(9밀리몰)과 CpODA 0.38g(1밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액(바니시 j)을 얻었다.
- [0544] 1,2-디메틸이미다졸 0.38g과 DMAc 0.38g을 반응 용기에 첨가해 균일한 용액을 얻었다. 바니시 j에 그 용액을 전량(바니시 j 중의 폴리이미드 전구체의 반복 유닛의 분자량에 대하여 4밀리몰) 첨가하고, 실온에서 30분간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다. 투입량으로부터 계산하면, 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여, 1,2-디메틸이미다졸은 0.4몰이다.
- [0545] 실시예 B1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 50 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0546] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정한 결과를 표 2-7에 나타내었다.
- [0547] [실시예 B26]
- [0548] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 1.77g(8.00밀리몰)과 BAPB 0.74g(2.00밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 16질량%가 되는 양인 24.07g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.76g(9밀리몰)과 CpODA 0.38g(1밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액(바니시 k)을 얻었다.
- [0549] 1,2-디메틸이미다졸 0.10g과 DMAc 0.10g을 반응 용기에 첨가해 균일한 용액을 얻었다. 바니시 k에 그 용액을 전량(바니시 k 중의 폴리이미드 전구체의 반복 유닛의 분자량에 대하여 1밀리몰) 첨가하고, 실온에서 30분간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다. 투입량으로부터 계산하면, 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여, 1,2-디메틸이미다졸은 0.1몰이다.
- [0550] 실시예 B1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 42 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0551] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정한 결과를 표 2-7에 나타내었다.
- [0552] [실시예 B27]
- [0553] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 1.77g(8.00밀리몰)과 BAPB 0.74g(2.00밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 16질량%가 되는 양인 24.07g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.76g(9밀리몰)과 CpODA 0.38g(1밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액(바니시 l)을 얻었다.
- [0554] 1,2-디메틸이미다졸 0.19g과 DMAc 0.19g을 반응 용기에 첨가해 균일한 용액을 얻었다. 바니시 l에 그 용액을 전량(바니시 l 중의 폴리이미드 전구체의 반복 유닛의 분자량에 대하여 2밀리몰) 첨가하고, 실온에서 30분간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다. 투입량으로부터 계산하면, 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여, 1,2-디메틸이미다졸은 0.2몰이다.
- [0555] 실시예 B1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 42 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0556] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정한 결과를 표 2-7에 나타내었다.
- [0557] [실시예 B28]
- [0558] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 1.77g(8.00밀리몰)과 BAPB 0.74g(2.00밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 16질량%가 되는 양인 24.07g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.76g(9밀리몰)과 CpODA 0.38g(1밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액(바니시 m)을 얻었다.
- [0559] 1,2-디메틸이미다졸 0.38g과 DMAc 0.38g을 반응 용기에 첨가해 균일한 용액을 얻었다. 바니시 m에 그 용액을 전량(바니시 m 중의 폴리이미드 전구체의 반복 유닛의 분자량에 대하여 4밀리몰) 첨가하고, 실온에서 30분간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다. 투입량으로부터 계산하면, 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여, 1,2-디메틸이미다졸은 0.4몰이다.

- [0560] 실시예 B1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 52 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0561] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정된 결과를 표 2-7에 나타내었다.
- [0562] [실시예 B29]
- [0563] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 1.61g(7.60밀리몰)과 TPE-Q 0.70g(2.40밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 16질량%가 되는 양인 23.44g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.76g(9밀리몰)과 CpODA 0.38g(1밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액(바니시 n)을 얻었다.
- [0564] 1,2-디메틸이미다졸 0.10g과 DMAc 0.10g을 반응 용기에 첨가해 균일한 용액을 얻었다. 바니시 n에 그 용액을 전량(바니시 n 중의 폴리이미드 전구체의 반복 유닛의 분자량에 대하여 1밀리몰) 첨가하고, 실온에서 30분간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다. 투입량으로부터 계산하면, 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여, 1,2-디메틸이미다졸은 0.1몰이다.
- [0565] 실시예 B1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 44 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0566] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정된 결과를 표 2-7에 나타내었다.
- [0567] [실시예 B30]
- [0568] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 1.61g(7.60밀리몰)과 TPE-Q 0.70g(2.40밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 16질량%가 되는 양인 23.44g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.76g(9밀리몰)과 CpODA 0.38g(1밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액(바니시 o)을 얻었다.
- [0569] 1,2-디메틸이미다졸 0.19g과 DMAc 0.19g을 반응 용기에 첨가해 균일한 용액을 얻었다. 바니시 o에 그 용액을 전량(바니시 o 중의 폴리이미드 전구체의 반복 유닛의 분자량에 대하여 2밀리몰) 첨가하고, 실온에서 30분간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다. 투입량으로부터 계산하면, 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여, 1,2-디메틸이미다졸은 0.2몰이다.
- [0570] 실시예 B1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 42 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0571] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정된 결과를 표 2-7에 나타내었다.
- [0572] [실시예 B31]
- [0573] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 1.61g(7.60밀리몰)과 TPE-Q 0.70g(2.40밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 16질량%가 되는 양인 23.44g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.76g(9밀리몰)과 CpODA 0.38g(1밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액(바니시 p)을 얻었다.
- [0574] 1,2-디메틸이미다졸 0.38g과 DMAc 0.38g을 반응 용기에 첨가해 균일한 용액을 얻었다. 바니시 p에 그 용액을 전량(바니시 p 중의 폴리이미드 전구체의 반복 유닛의 분자량에 대하여 4밀리몰) 첨가하고, 실온에서 30분간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다. 투입량으로부터 계산하면, 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여, 1,2-디메틸이미다졸은 0.4몰이다.
- [0575] 실시예 B1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 42 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0576] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정된 결과를 표 2-7에 나타내었다.
- [0577] [실시예 B32]
- [0578] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 1.61g(7.60밀리몰)과 TPE-R 0.70g(2.40밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 16질량%가 되는 양인 23.44g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.76g(9밀리몰)과 CpODA 0.38g(1밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시

간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액(바니시 n)을 얻었다.

- [0579] 1,2-디메틸이미다졸 0.10g과 DMAc 0.10g을 반응 용기에 첨가해 균일한 용액을 얻었다. 바니시 n에 그 용액을 전량(바니시 n 중의 폴리이미드 전구체의 반복 유닛의 분자량에 대하여 1밀리몰) 첨가하고, 실온에서 30분간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다. 투입량으로부터 계산하면, 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여, 1,2-디메틸이미다졸은 0.1몰이다.
- [0580] 실시예 B1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 44 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0581] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정된 결과를 표 2-7에 나타내었다.
- [0582] [실시예 B33]
- [0583] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 1.61g(7.60밀리몰)과 TPE-R 0.70g(2.40밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 16질량%가 되는 양인 23.44g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.76g(9밀리몰)과 CpODA 0.38g(1밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액(바니시 o)을 얻었다.
- [0584] 1,2-디메틸이미다졸 0.19g과 DMAc 0.19g을 반응 용기에 첨가해 균일한 용액을 얻었다. 바니시 o에 그 용액을 전량(바니시 o 중의 폴리이미드 전구체의 반복 유닛의 분자량에 대하여 2밀리몰) 첨가하고, 실온에서 30분간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다. 투입량으로부터 계산하면, 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여, 1,2-디메틸이미다졸은 0.2몰이다.
- [0585] 실시예 B1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 42 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0586] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정된 결과를 표 2-7에 나타내었다.
- [0587] [실시예 B34]
- [0588] 질소 가스로 치환한 반응 용기 중에 m-TD 1.61g(7.60밀리몰)과 TPE-R 0.70g(2.40밀리몰)을 넣고, DMAc를, 투입 단량체 총 질량(디아민 성분과 카르복실산 성분의 총합)이 16질량%가 되는 양인 23.44g을 가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. 이 용액에 CBDA 1.76g(9밀리몰)과 CpODA 0.38g(1밀리몰)을 서서히 첨가하였다. 실온에서 12시간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액(바니시 p)을 얻었다.
- [0589] 1,2-디메틸이미다졸 0.38g과 DMAc 0.38g을 반응 용기에 첨가해 균일한 용액을 얻었다. 바니시 p에 그 용액을 전량(바니시 p 중의 폴리이미드 전구체의 반복 유닛의 분자량에 대하여 4밀리몰) 첨가하고, 실온에서 30분간 교반하여, 균일하고 점조한 폴리이미드 전구체 용액을 얻었다. 투입량으로부터 계산하면, 폴리이미드 전구체의 반복 단위 1몰에 대하여, 1,2-디메틸이미다졸은 0.4몰이다.
- [0590] 실시예 B1과 마찬가지로 하여, 이 폴리이미드 전구체 용액을 유리 기판 상에서 이미드화하고, 얻어진 폴리이미드 필름을 유리 기판으로부터 박리하고, 건조하여, 막 두께가 40 $\mu$ m인 폴리이미드 필름을 얻었다.
- [0591] 이 폴리이미드 필름의 특성을 측정된 결과를 표 2-7에 나타내었다.

[표 2-1]

산-이부수롤	CBDA	실시예 A1	참고예 A1	실시예 A2	참고예 A2	실시예 A3	참고예 A3	비표예 A1	비표예 A2	비표예 A3
	m-TD	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	p-MB	10.0	10.0	9.0	9.0	7.0	7.0	5.0	10.0	10.0
	PPD			1.0	1.0	3.0	3.0	5.0		
	4,4'-ODA									
	1,2-디에틸이미다졸	0.2		0.2		0.2				0.2
	1-에틸이미다졸									
	이미다졸									
	트리에틸아민									
	에피딘									
	이소퀴놀린									
막두께 / $\mu\text{m}$		61	57	62	70	79	83	52	57	70
단강 편성률 / GPa		6.1	6.0	7.2	4.7	5.8	5.4	-	-	4.9
과단점 신도 / %GL		5	1	6	1	7	1	-	-	7
과단점 허용 / N		42.9	5.9	53.6	6.2	55.6	8.0	-	-	42.3
CTE@100-250°C / $\text{ppm}\cdot\text{K}^{-1}$		8	16	8	22	10	21	-	-	27
400nm 투과율 / %		84	84	85	84	81	80	-	-	81
YI		2.3	2.4	2.3	2.3	3.9	4.1	-	-	4.0
Haze(헤이즈) / %		0.9	0.4	0.6	1.0	0.7	0.4	-	-	1.4
5% 중량 감소 온도 / °C		436	436	435	438	432	402	-	-	421
내용제정		○	○	○	○	○	○	-	-	○

[0592]

[0593]

[표 2-2]

산 이부수물	실시예 A4		참고예 A4		실시예 A5		참고예 A5		실시예 A6		실시예 A7		실시예 A8		실시예 A9	
	CBDA	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
디아민	m-TD	9.0	9.0	7.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	TEMB															
	PPD	1.0	1.0	3.0	3.0											
추가 화합물 (동량/반복단위)	4,4'-ODA								1.0	1.0						
	1,2-디에틸이미다졸	0.2		0.2				0.2								
	1-에틸이미다졸												0.2			
	이미다졸															0.2
	트리에틸아민															
퍼린딘																
이소퀴놀린																
막두께 / μm	63	64	66	67	50	53	53	51								
인장 탄성률 / GPa	6.1	6.7	6.1	5.0	6.6	6.5	7.0	7.5								
과단원 신도 / %G.L	6	1	6	1	9	2	5	5								
과단원 휘중 / N	47.4	7.7	47.3	10.2	46.1	18.2	56.3	46.6								
CTE@100-250°C / ppm·K <sup>-1</sup>	16	19	20	15	19	25	11	17								
400mm 투과율 / %	82	79	83	82	85	84	85	85								
YI	3.1	4.7	2.9	3.2	1.6	2.2	1.7	2.0								
Haze / %	0.3	0.8	0.4	0.5	0.1	0.2	0.3	0.2								
5% 중량 감소 온도 / °C	438	447	436	433	435	430	415	425								
내용제정	○	○	○	○	○	○	○	○								

[0594]

[0595]



[표 2-4]

산 이무수물	실시예 B1	실시예 B2	실시예 B3	실시예 B4	비교예 B1	실시예 B5	실시예 B6	실시예 B7	실시예 B8	실시예 B9	실시예 B10
	CBDA	9.0	7.0	5.0	3.0	10.0	9.0	7.0	5.0	3.0	1.0
CPDDA	1.0	3.0	5.0	7.0	0	1.0	3.0	5.0	7.0	9.0	0
PMDA											
ODPA											
m-TD	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
TMAB											
PPD											
4,4'-ODA											
BAPB											
TPE-Q											
TPE-R											
첨가 외합물 (분량반복단위)	1-노디에틸이미다졸					0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	1-에틸이미다졸										
	이미다졸										
평균/μm	50	55	54	55	50	50	60	61	55	61	57
인장 탄성률 / GPa	6.0	6.3	5.7	5.8	7.1	7.3	6.0	5.3	5.2	5.3	6.5
과탄성 신도 / %G1	1	5	6	7	2	10	10	7	12	6	7
과탄성 하중 / N	12.4	41.1	37.2	35.4	24.5	40.7	47.5	42.2	42.9	37.6	48.8
CTE@100-250°C / ppm·K <sup>-1</sup>	25	26	29	29	15	13	13	20	23	15	8
400nm 투과율 / %	85	86	84	83	81	84	84	86	86	87	82
YI	2.2	2.2	2.6	3.1	4.1	2.4	2.3	1.8	1.6	1.4	3.0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / %	0.1	0.1	0.3	0.6	0.7	0.2	0.1	0.2	0.1	0.4	0.4
5% 중량 감소 온도 / °C	457	466	467	475	448	453	466	466	473	482	449
내용제정	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0598]

[0599]

[표 2-5]

산 이무수물	실시예 B11	실시예 B12	실시예 B13	실시예 B14	실시예 B15	실시예 B16	실시예 B17	실시예 B18	실시예 B19	실시예 B20
	CBDA	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
GeODA	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
PMDA										
ODPA										
m-TD	7.0	7.0	9.0	7.0	7.0	9.0	10.0	10.0	10.0	10.0
TFMB	3.0			3.0						
PPD		3.0			3.0	1.0				
4,4'-ODA			1.0							
EAPEB										
TPE-Q										
TPE-R										
1,2-디메틸이미다졸				0.2						
1-메틸이미다졸					0.2		0.2			
이미다졸						0.2				0.4
평균 좌협률 (동량/반복단위)										
반두께 / μm	57	62	50	68	72	66	56	57	57	54
인장 단성률 / GPa	6.3	5.9	6.3	6.0	6.5	6.3	6.9	6.6	7.1	7.4
좌단점 신도 / %CL	4	1	4	9	7	16	6	6	11	9
좌단점 좌중 / N	47.8	10.2	29.7	61.0	66.1	68.1	51.1	50.3	54.9	49.7
CTE@100-250°C / ppm·K <sup>-1</sup>	9	7	26	14	12	18	13	16	19	12
400nm 투과율 / %	80	81	83	83	82	82	84	83	83	82
YI	4.4	3.4	3.0	3.2	3.5	3.1	2.4	3.0	2.6	3.3
Haze / %	0.5	0.7	0.2	0.4	0.3	0.3	0.2	0.2	0.3	0.9
5% 중량 감소 온도 / °C	456	450	458	466	462	466	466	467	470	463
내용제정	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0600]

[0601]

[표 2-6]

시험 항목	시험 방법	참고예 B1	참고예 B2	참고예 B3	실시예 B21	실시예 B22	비교예 B2	비교예 B3	비교예 B4
		단위	단위	단위	단위	단위	단위	단위	단위
산 이무수율	CBD A	10.0	10.0	10.0	9.0	9.0	1.0	5.0	1.0
	CoODA				1.0	1.0	5.0	3.0	5.0
	PMD A						4.0	2.0	4.0
	ODPA						10.0	10.0	
	m-TD	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0			9.8
디아민	TFMB								
	PPD								
	4,4'-ODA								
	BAPB								
	TPE-Q								
	TPE-R								
	1,2-디에틸이미다졸	0.2			0.2	0.2			
	1-에틸이미다졸								
	이미다졸								
	분무액 / μm	58	50	10	12	38	21	19	20
인장 연성률 / GPa	5.2	-	4.4	7.3	7.4	5.5	6.5	4.3	
과단점 신도 / %CL	10	-	30	5	6	28	11	27	
과단점 하중 / N	41.3	-	7.0	17.1	34.7	24.1	17.6	16.3	
CTE@100-250°C / ppm·K <sup>-1</sup>	7	-	48	14	22	16	21	12	
400nm 투과율 / %	83	-	89	86	85	1	5	28	
YI	2.7	-	1.1	1.4	1.7	51.3	40.2	12.6	
Haze / %	4.2	-	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.3	
5% 중량 감소 온도 / °C	377	-	474	452	443	489	462	556	
비용 계정	○	-	○	○	○	○	○	○	

[0602]

[0603]

[표 2-7]

산 이무수물	CBDA	CBDA	CBDA	CBDA	CBDA	CBDA	CBDA	CBDA	CBDA	CBDA	CBDA	CBDA	CBDA	CBDA	CBDA	CBDA	CBDA	CBDA		
	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0		
디아민	CPODA	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		
	PMDA																			
	ODPA	6.85	6.85	6.85	6.85	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	
	m-TD																			
	TFMB																			
	PPD																			
	4,4'-ODA	3.15	3.15	3.15	3.15	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	
	BAFB																			
	TPE-Q																			
	TPPE-R																			
1,2-디에틸이미다졸	0.1	0.2	0.4	0.1	0.2	0.4	0.1	0.2	0.4	0.1	0.2	0.4	0.1	0.2	0.4	0.1	0.2	0.4	0.4	
1,2-디에틸이미다졸																				
이미다졸																				
점가 화합물 (등량/반복단위)	42	42	50	42	42	52	44	42	42	44	42	44	42	44	42	44	42	42	40	
점가/μm	5.3	6.0	6.3	5.3	5.9	5.7	5.8	6.0	5.8	5.9	6.1	5.9	6.1	6.0	6.1	6.0	6.0	6.0	6.0	
인장 탄성률 / GPa	6	15	19	13	19	17	14	18	17	17	21	17	21	22	21	22	22	22	22	
과단점 하중 / %G1	31.5	34.8	46.7	31.7	35.8	46.5	36.6	34.7	37.0	35.5	33.8	35.3	33.8	35.3	33.8	35.3	33.8	35.3	35.3	
과단점 하중 / N	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
CTE@100-250°C / ppm·K <sup>-1</sup>	86	84	82	86	84	82	85	84	83	85	84	83	85	84	83	85	84	83	84	
400nm 투과율 / %	1.8	2.2	2.9	1.7	2.1	2.9	1.9	2.1	2.2	2.1	2.2	2.1	2.2	2.2	2.1	2.2	2.2	2.2	2.4	
YI	0.4	0.4	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.1	0.2	0.3	0.1	0.2	0.3	0.1	0.2	0.3	0.1	0.2	0.2	
5% 용융 건조 온도 / °C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
내용제성	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

**산업상 이용가능성**

본 발명에 의해, 투명성이 우수하고, 기계적 특성, 구체적으로는 인장 탄성률 및 과단점 하중 등도 우수한 폴리이미드 필름, 및 투명성이 우수하고, 기계적 특성, 구체적으로는 인장 탄성률 및 과단점 하중 등도 우수한 폴리이미드 필름이 얻어지는 폴리이미드 전구체 및 폴리이미드 전구체 조성물을 제공할 수 있다. 본 발명의 폴리이미드 필름 및 본 발명의 폴리이미드 전구체로부터 얻어지는 폴리이미드 필름은 투명성이 높고, 또한 인장 탄성률, 과단점 하중 등의 기계적 특성도 우수하고, 낮은 선 열팽창 계수이기도 하므로, 예를 들어 디스플레이 표시면의 커버 시트(보호 필름)에, 또한 디스플레이용, 터치 패널용, 태양 전지용 등의 기관에 적합하게 사용할 수 있다.