



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0030640  
(43) 공개일자 2023년03월06일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B32B 17/10 (2006.01) B32B 37/15 (2006.01)  
B32B 38/00 (2006.01) B32B 7/06 (2006.01)  
B32B 9/00 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
B32B 17/10018 (2021.01)  
B32B 17/101 (2021.01)
- (21) 출원번호 10-2023-7002798
- (22) 출원일자(국제) 2021년08월10일  
심사청구일자 2023년01월25일
- (85) 번역문제출일자 2023년01월25일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2021/029497
- (87) 국제공개번호 WO 2022/070617  
국제공개일자 2022년04월07일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2020-163455 2020년09월29일 일본(JP)

- (71) 출원인  
도요보 가부시키키가이샤  
일본 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1초메 13  
반 1코
- (72) 발명자  
도쿠다 가야  
일본 5200292 시가켄 오츠시 가타타 2-1-1 도요보  
가부시키키가이샤 나이  
오쿠야마 테츠오  
일본 5200292 시가켄 오츠시 가타타 2-1-1 도요보  
가부시키키가이샤 나이  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 7 항

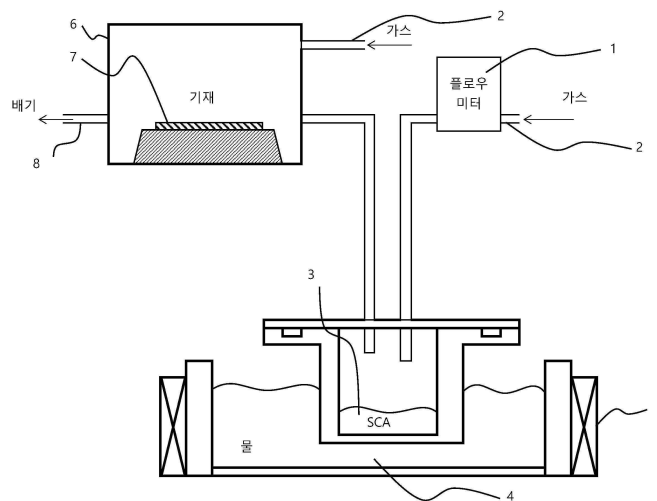
(54) 발명의 명칭 무기 기판과 폴리아믹산 열경화물의 적층체

(57) 요약

250℃에서 가열한 후에, 무기 기판으로부터 용이하게 박리할 수 있는 폴리아믹산의 열경화물과 유리의 적층체를 얻는 것.

무기 기판과 폴리아믹산의 열경화물의 적층체로서, 상기 폴리아믹산의 중량 평균 분자량이 30,000 이상이고, 상기 적층체를 250℃에서 가열한 후의 상기 무기 기판과 상기 폴리아믹산의 열경화물층의 박리 강도가 0.3 N/cm 이하인 것을 특징으로 하는 적층체.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

**B32B 37/15** (2013.01)  
**B32B 7/06** (2019.01)  
**C08J 5/18** (2021.05)  
**B32B 2038/0076** (2013.01)  
**B32B 2307/412** (2013.01)  
**B32B 2379/08** (2013.01)  
**B32B 2457/08** (2013.01)  
**B32B 2457/20** (2013.01)  
**C08J 2379/08** (2013.01)

(72) 발명자

**와타나베 나오키**

일본 5200292 시가켄 오츠시 가타타 2-1-1 도요보  
가부시키키가이샤 나이

**와쿠이 히로유키**

일본 5200292 시가켄 오츠시 가타타 2-1-1 도요보  
가부시키키가이샤 나이

**요네무시 하루미**

일본 5200292 시가켄 오츠시 가타타 2-1-1 도요보  
가부시키키가이샤 나이

**미즈구치 덴이치로우**

일본 5200292 시가켄 오츠시 가타타 2-1-1 도요보  
가부시키키가이샤 나이

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

무기 기관과 폴리아믹산의 열경화물의 적층체로서, 상기 폴리아믹산의 중량 평균 분자량이 30,000 이상이고, 상기 적층체를 250℃로 가열한 후의 상기 무기 기관과 상기 폴리아믹산의 열경화물층의 박리 강도가 0.3 N/cm 이하인 것을 특징으로 하는 적층체.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 폴리아믹산의 열경화물의 CTE가 50 ppm/K 이하인 적층체.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 폴리아믹산의 열경화물이 폴리이미드인 것을 특징으로 하는 적층체.

**청구항 4**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리아믹산의 열경화물이 무색 투명 폴리이미드인 것을 특징으로 하는 적층체.

**청구항 5**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 무기 기관과 상기 폴리아믹산의 열경화물층의 사이에 실란커플링제 축합층을 갖는 것을 특징으로 하는 적층체.

**청구항 6**

제5항에 있어서, 상기 실란커플링제 축합층의 두께가 0.1 nm~200 nm인 것을 특징으로 하는 적층체.

**청구항 7**

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리아믹산의 중량 평균 분자량이 60,000 이상인 적층체.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 무기 기관 상에 폴리이미드계 수지 등의 고내열 필름이 형성된 적층체 및 플렉시블 디바이스의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 적층체는, 예컨대 플렉시블 기관의 표면에 전자 소자를 형성한 플렉시블 디바이스 및 플렉시블 배선판을 제조할 때에 유용하다.

**배경 기술**

[0002] 종래, 액정 디스플레이(LCD), 플라즈마 디스플레이 패널(PDP), 유기 EL 디스플레이(OLED) 등의 플랫 패널 디스플레이(FPD) 및 전자 페이퍼 등의 전자 디바이스 분야에서는, 주로 유리 기관 등의 무기 재료로 이루어진 기관(무기 기관) 상에 전자 소자를 형성한 것이 이용되고 있다. 그러나, 무기 기관은 강직하여 유연함이 부족하기 때문에 플렉시블하게 되기 어렵다고 하는 문제가 있다.

[0003] 그래서, 플렉시블성을 가지면서 또한 내열성을 갖는 폴리이미드 등의 유기 고분자 재료를 기관으로서 이용하는 방법이 제안되어 있다. 즉, 플렉시블성을 갖는 고내열 필름을, 캐리어로서 사용하는 무기 기관 상에 적층하고, 이 고내열 필름을 전자 소자 형성을 위한 기관 또는 배선 기관으로서 이용하는 기술이 실용화되어 있다. 여기서, 예컨대 무기 기관으로서 광투과성이 우수한 유리 기관을 이용하면, 전자 소자 형성 시 및 배선 기관 작성 시의 검사 공정이 용이하게 되는데다, 기존의 유리 기관 상에 전자 소자를 형성하는 플렉시블 디바이스 생산용 설비가 그대로 전용 가능하다고 하는 이점을 갖는다.

[0004] 이러한 고내열 필름으로 이루어진 플렉시블 기관층이 적층된 무기 기관에서는, 무기 기관을 캐리어용 기관으로서 이용하기 때문에, 고내열 필름의 표면에 전자 소자를 형성한 후, 마지막으로 고내열 필름을 무기 기관으로부터 박리하여 분리할 필요가 있다. 따라서, 전자 소자를 형성한 후에는 양호한 박리성이 요구된다.

[0005] 무기 기관에 강고하게 밀착된 고내열 필름을 무기 기관으로부터 공업적으로 박리하는 방법으로서, 예컨대 유리 기관에 접한 폴리이미드계 수지 등 고내열 필름의 계면에 레이저광을 조사하는 방법(특허문헌 1), 유리 기관에 접한 폴리이미드 필름의 계면을 주울열로 가열하는 방법(특허문헌 2), 유도 가열하는 방법(특허문헌 3), 크세논 램프로부터 플래시광을 조사하는 방법(특허문헌 4) 등에 의해 박리를 행하는 방법이 제안되어 있다. 그러나, 이들 방법은, 그 공정이 복잡하여 장시간이 필요하고, 설비가 고가이므로 고비용이라고 하는 문제점이 있었다.

[0006] 또한, 무기 기관 상에 폴리이미드 전구체 용액(폴리아믹산)을 유연(流延)하고 열이미드화하여 적층체를 얻는 방법(특허문헌 5)이 있지만, 이 방법에서는 무기 기관과 폴리이미드 필름의 밀착이 강고하여 기계적으로 박리를 행하기가 어렵다. 한편, 실란커플링제를 이용하여 비교적 약한 힘으로 폴리이미드 필름을 무기 기관에 접촉하는 방법(특허문헌 6)에서도, 무기 기관과 폴리이미드 필름의 박리 강도는 1 N/cm 이상으로 강하여, 표면에 형성된 디바이스를 상치 입히지 않고서 무기 기관으로부터 폴리이미드 필름을 기계 박리하기는 어려웠다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특허공표 2007-512568호 공보
- (특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 특허공개 2012-189974호 공보
- (특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본 특허공개 2014-86451호 공보
- (특허문헌 0004) 특허문헌 4: 일본 특허공개 2014-120664호 공보
- (특허문헌 0005) 특허문헌 5: 일본 특허공개 소64-774호 공보
- (특허문헌 0006) 특허문헌 6: 일본 특허 제5531781호 공보

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0008] 그래서, 본 발명은 상기 과제를 해결하는 것이며, 무기 기관과 폴리아믹산의 열경화물의 적층체(이하, 단순히 적층체라고도 한다.)로부터 상기 폴리아믹산의 열경화물을 기계적으로 박리할 수 있는 적층체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

#### 과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해서 예의 연구한 결과, 중량 평균 분자량이 일정한 값 이상인 폴리아믹산을 이용함으로써 무기 기관으로부터 상기 폴리아믹산의 열경화물을 용이하게 박리할 수 있어, 상기 과제가 해결된다는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0010] 즉, 본 발명은 이하의 구성을 포함하는 것이다.

[0011] [1] 무기 기관과 폴리아믹산의 열경화물의 적층체로서, 상기 폴리아믹산의 중량 평균 분자량이 30,000 이상이고, 상기 적층체를 250℃에서 가열한 후의 상기 무기 기관과 상기 폴리아믹산의 열경화물층의 박리 강도가 0.3 N/cm 이하인 것을 특징으로 하는 적층체.

[0012] [2] 상기 폴리아믹산의 열경화물의 CTE가 50 ppm/K 이하인 [1]에 기재한 적층체.

[0013] [3] 상기 폴리아믹산의 열경화물이 폴리이미드인 것을 특징으로 하는 [1] 또는 [2]에 기재한 적층체.

[0014] [4] 상기 폴리아믹산의 열경화물이 무색 투명 폴리이미드인 것을 특징으로 하는 [1]~[3]의 어느 하나에 기재한 적층체.

[0015] [5] 상기 무기 기관과 상기 폴리아믹산의 열경화물층의 사이에 실란커플링제 축합층을 갖는 것을 특징으로 하는

[1]~[4]의 어느 하나에 기재한 적층체.

- [0016] [6] 상기 실란커플링제 축합층의 두께가 0.1 nm~200 nm인 것을 특징으로 하는 [5]에 기재한 적층체.
- [0017] [7] 상기 폴리아믹산의 중량 평균 분자량이 60,000 이상인 [1]~[6]의 어느 하나에 기재한 적층체.
- [0018] 본 발명은 또한 이하의 구성을 포함할 수 있다.
- [0019] [8] 상기 폴리아믹산의 열경화물이 식 1의 구조, 식 2의 구조 및 식 3의 구조로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 구조를 함유하는 [1]~[7]에 기재한 적층체.

**발명의 효과**

- [0020] 본 발명의 적층체 및 적층체의 제조 방법에서는, 폴리아믹산의 열경화물로 이루어진 필름은 무기 기판으로부터 기계적으로 용이하게 박리할 수 있다. 또한, 상기 폴리아믹산의 분자량이 충분히 높기 때문에, 예컨대 상기 무기 기판에 상기 폴리아믹산을 도공하고, 그 위에 별도의 필름을 덧붙이는 경우에는 저농도까지 회석이 가능하여, 상기 무기 기판 표면에 매우 얇은 폴리아믹산층을 형성할 수 있다. 그 때문에, 상기 필름과 폴리아믹산의 열경화물 사이의 선 열팽창 계수의 차가 있더라도 휘어짐이 생기기 어렵다고 하는 우수한 특성을 갖는다.

**도면의 간단한 설명**

- [0021] 도 1은 본 발명의 일 실시형태에 따른 실란커플링제 도포 장치의 일례를 도시하는 개략도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

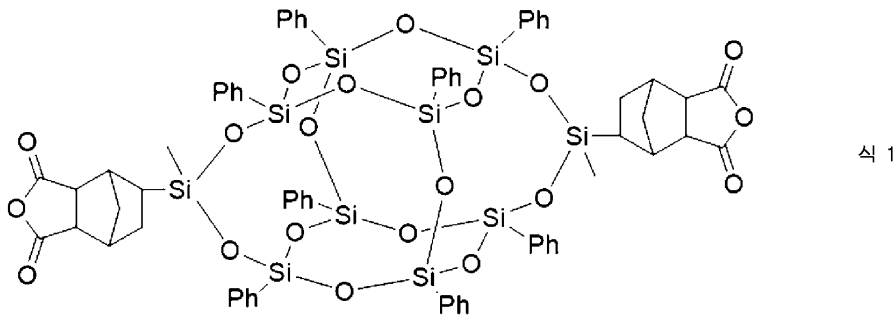
- [0022] 이하, 본 발명의 실시형태에 관해서 설명한다.
- [0023] <폴리아믹산>
- [0024] 본 발명에 있어서의 폴리아믹산은 공지된 제조 방법에 의해 제조할 수 있다. 즉, 원료인 1종 또는 2종 이상의 테트라카르복실산무수 성분 및 1종 또는 2종 이상의 디아민 성분을 사용하여, 유기 용매 중에서 중합하여 폴리아믹산 용액을 얻는다. 폴리아믹산을 합성하기 위한 바람직한 용매는, 아미드계 용매, 즉 N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등이며, N,N-디메틸아세트아미드가 특히 바람직하게 이용된다. 반응 장치에는, 반응 온도를 제어하기 위한 온도 조정 장치를 구비하고 있는 것이 바람직하고, 반응 온도는 0℃ 이상 80℃ 이하가 바람직하며, 15℃ 이상 60℃ 이하인 것이 중합의 역반응인 폴리아믹산의 가수분해를 억제하고, 더구나 폴리아믹산의 점도가 상승하기 쉬우므로 더욱 바람직하다.
- [0025] 폴리아믹산을 구성하는 디아민류에는 특별히 제한은 없으며, 폴리아미드 합성에 통상 이용되는 방향족 디아민류, 지방족 디아민류, 지환식 디아민류 등을 이용할 수 있다. 내열성의 관점에서는 방향족 디아민류가 바람직하다. 디아민류는 단독으로 이용하여도 2종 이상을 병용하여도 좋다.
- [0026] 디아민류로서는 특별히 한정되지 않으며, 예컨대 옥시디아닐린(비스(4-아미노페닐)에테르), 파라페닐렌디아민(1,4-페닐렌디아민) 등을 들 수 있다.
- [0027] 폴리아믹산을 구성하는 테트라카르복실산류에는, 폴리아미드 합성에 통상 이용되는 방향족 테트라카르복실산류(그 산무수물을 포함한다), 지방족 테트라카르복실산류(그 산무수물을 포함한다), 지환족 테트라카르복실산류(그 산무수물을 포함한다)를 이용할 수 있다. 이들이 산무수물인 경우, 분자 내에 무수물 구조는 1개라도 좋고 2개라도 좋지만, 바람직하게는 2개의 무수물 구조를 갖는 것(이무수물)이 좋다. 테트라카르복실산류는 단독으로 이용하여도 2종 이상을 병용하여도 좋다.
- [0028] 테트라카르복실산으로서 특별히 한정되지 않으며, 예컨대 피로멜리트산이무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산이무수물 등을 들 수 있다.
- [0029] 폴리아믹산의 열경화물은 폴리아미드인 것이 바람직하고, 무색 투명 폴리아미드인 것이 보다 바람직하다.
- [0030] 본 발명에 있어서의 폴리아믹산의 열경화물의 일례인 무색 투명 폴리아미드에 관해서 설명한다. 이하, 번잡함을 피하기 위해서, 단순히 투명 폴리아미드라고도 기재한다. 투명 폴리아미드의 투명성은 전광선 투과율이 75% 이상인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 80% 이상이며, 더욱 바람직하게는 85% 이상이고, 더한층 바람직하게는 87% 이상이며, 특히 바람직하게는 88% 이상이다. 상기 투명 폴리아미드의 전광선 투과율의 상한은 특별히 제한되지 않지만, 플렉시블 전자 디바이스로서 이용하기 위해서는 98% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게

는 97% 이하이다. 본 발명에 있어서의 무색 투명 폴리이미드란, 전광선 투과율 75% 이상의 폴리이미드가 바람직하다.

[0031] 본 발명에 있어서의 무색 투명성이 높은 폴리이미드를 얻기 위한 방향족 테트라카르복실산류로서는 4,4'-(2,2-헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산, 4,4'-옥시디프탈산, 비스(1,3-디옥소-1,3-디히드로-2-벤조푸란-5-카르복실산)1,4-페닐렌, 비스(1,3-디옥소-1,3-디히드로-2-벤조푸란-5-일)벤젠-1,4-디카르복실레이트, 4,4'-[4,4'-(3-옥소-1,3-디히드로-2-벤조푸란-1,1-디일)비스(벤젠-1,4-디일옥시)]디벤젠-1,2-디카르복실산, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산, 4,4'-[(3-옥소-1,3-디히드로-2-벤조푸란-1,1-디일)비스(톨루엔-2,5-디일옥시)]디벤젠-1,2-디카르복실산, 4,4'-[(3-옥소-1,3-디히드로-2-벤조푸란-1,1-디일)비스(1,4-크실렌-2,5-디일옥시)]디벤젠-1,2-디카르복실산, 4,4'-[4,4'-(3-옥소-1,3-디히드로-2-벤조푸란-1,1-디일)비스(4-이소프로필-톨루엔-2,5-디일옥시)]디벤젠-1,2-디카르복실산, 4,4'-[4,4'-(3-옥소-1,3-디히드로-2-벤조푸란-1,1-디일)비스(나프탈렌-1,4-디일옥시)]디벤젠-1,2-디카르복실산, 4,4'-[4,4'-(3H-2,1-벤즈옥사티올-1,1-디옥사이드-3,3-디일)비스(벤젠-1,4-디일옥시)]디벤젠-1,2-디카르복실산, 4,4'-[4,4'-(3H-2,1-벤즈옥사티올-1,1-디옥사이드-3,3-디일)비스(톨루엔-2,5-디일옥시)]디벤젠-1,2-디카르복실산, 4,4'-[(3H-2,1-벤즈옥사티올-1,1-디옥사이드-3,3-디일)비스(1,4-크실렌-2,5-디일옥시)]디벤젠-1,2-디카르복실산, 4,4'-[4,4'-(3H-2,1-벤즈옥사티올-1,1-디옥사이드-3,3-디일)비스(4-이소프로필-톨루엔-2,5-디일옥시)]디벤젠-1,2-디카르복실산, 4,4'-[4,4'-(3H-2,1-벤즈옥사티올-1,1-디옥사이드-3,3-디일)비스(나프탈렌-1,4-디일옥시)]디벤젠-1,2-디카르복실산, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산, 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산, 2,3,3',4'-비페닐테트라카르복실산, 피로멜리트산, 4,4'-[스피로(크산텐-9,9')-플루오렌]-2,6-디일비스(옥시카르보닐)]디프탈산, 4,4'-[스피로(크산텐-9,9')-플루오렌]-3,6-디일비스(옥시카르보닐)]디프탈산 등의 테트라카르복실산 및 이들의 산무수물을 들 수 있다. 이들 중에서도, 2개의 산무수물 구조를 갖는 이무수물이 적합하며, 특히 4,4'-(2,2-헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산이무수물, 4,4'-옥시디프탈산이무수물이 바람직하다. 또한, 방향족 테트라카르복실산류는 단독으로 이용하여도 2종 이상을 병용하여도 좋다. 방향족 테트라카르복실산류의 공중합량은, 내열성을 중시하는 경우에는, 예컨대 전체 테트라카르복실산류의 50 질량% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 60 질량% 이상이며, 더욱 바람직하게는 70 질량% 이상이고, 또 더욱 바람직하게는 80 질량% 이상이며, 특히 바람직하게는 90 질량% 이상이고, 100 질량%라도 상관없다.

[0032] 지환식 테트라카르복실산류로서는 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산, 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복실산, 1,2,3,4-시클로헥산테트라카르복실산, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복실산, 3,3',4,4'-비시클로헥실테트라카르복실산, 비시클로[2,2,1]헵탄-2,3,5,6-테트라카르복실산, 비시클로[2,2,2]옥탄-2,3,5,6-테트라카르복실산, 비시클로[2,2,2]옥트-7-엔-2,3,5,6-테트라카르복실산, 테트라히드로안트라센-2,3,6,7-테트라카르복실산, 테트라데카히드로-1,4:5,8:9,10-트리메타노안트라센-2,3,6,7-테트라카르복실산, 데카히드로나프탈렌-2,3,6,7-테트라카르복실산, 데카히드로-1,4:5,8-디메타노나프탈렌-2,3,6,7-테트라카르복실산, 데카히드로-1,4-에타노-5,8-메타노나프탈렌-2,3,6,7-테트라카르복실산, 노르보르난-2-스피로- $\alpha$ -시클로펜타논- $\alpha$ '-스피로-2''-노르보르난-5,5'',6,6''-테트라카르복실산(별칭 「노르보르난-2-스피로-2''-시클로펜타논-5''-스피로-2''-노르보르난-5,5'',6,6''-테트라카르복실산」), 메틸노르보르난-2-스피로- $\alpha$ -시클로펜타논- $\alpha$ '-스피로-2''-(메틸노르보르난)-5,5'',6,6''-테트라카르복실산, 노르보르난-2-스피로- $\alpha$ -시클로헥사논- $\alpha$ '-스피로-2''-노르보르난-5,5'',6,6''-테트라카르복실산(별칭 「노르보르난-2-스피로-2''-시클로헥사논-6''-스피로-2''-노르보르난-5,5'',6,6''-테트라카르복실산」), 메틸노르보르난-2-스피로- $\alpha$ -시클로헥사논- $\alpha$ '-스피로-2''-(메틸노르보르난)-5,5'',6,6''-테트라카르복실산, 노르보르난-2-스피로- $\alpha$ -시클로프로판논- $\alpha$ '-스피로-2''-노르보르난-5,5'',6,6''-테트라카르복실산, 노르보르난-2-스피로- $\alpha$ -시클로부타논- $\alpha$ '-스피로-2''-노르보르난-5,5'',6,6''-테트라카르복실산, 노르보르난-2-스피로- $\alpha$ -시클로헵타논- $\alpha$ '-스피로-2''-노르보르난-5,5'',6,6''-테트라카르복실산, 노르보르난-2-스피로- $\alpha$ -시클로옥타논- $\alpha$ '-스피로-2''-노르보르난-5,5'',6,6''-테트라카르복실산, 노르보르난-2-스피로- $\alpha$ -시클로노나논- $\alpha$ '-스피로-2''-노르보르난-5,5'',6,6''-테트라카르복실산, 노르보르난-2-스피로- $\alpha$ -시클로데카논- $\alpha$ '-스피로-2''-노르보르난-5,5'',6,6''-테트라카르복실산, 노르보르난-2-스피로- $\alpha$ -시클로운데카논- $\alpha$ '-스피로-2''-노르보르난-5,5'',6,6''-테트라카르복실산, 노르보르난-2-스피로- $\alpha$ -시클로도데카논- $\alpha$ '-스피로-2''-노르보르난-5,5'',6,6''-테트라카르복실산, 노르보르난-2-스피로- $\alpha$ -시클로트리데카논- $\alpha$ '-스피로-2''-노르보르난-5,5'',6,6''-테트라카르복실산, 노르보르난-2-스피로- $\alpha$ -시클로테트라데카논- $\alpha$ '-스피로-2''-노르보르난-5,5'',6,6''-테트라카르복실산, 노르보르난-2-스피로- $\alpha$ -시클로펜타데카논- $\alpha$ '-스피로-2''-노르보르난-5,5'',6,6''-테트라카르복실산, 노르보르난-2-스피로- $\alpha$ -(메틸시클로펜타논)- $\alpha$ '-스피로-2''-노르보르난-5,5'',6,6''-테트라카르복실산, 노르보르난-2-스피로- $\alpha$ -(메틸시클로헥사논)- $\alpha$ '-스피로-2''-노르보르난-

5,5'',6,6''-테트라카르복실산 등의 테트라카르복실산 및 이들의 산무수물을 들 수 있다. 또한, 식 1의 구조로 표시되는 산무수물기 함유의 더블데커형 실세스퀴옥산 유도체 등도 들 수 있다. 이들 중에서도, 2개의 산무수물 구조를 갖는 이무수물이 적합하며, 특히 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산이무수물, 1,2,3,4-시클로헥산테트라카르복실산이무수물, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복실산이무수물이 바람직하고, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산이무수물, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복실산이무수물이 보다 바람직하고, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산이무수물이 더욱 바람직하다. 또한, 이들은 단독으로 이용하여도 2종 이상을 병용하여도 좋다. 지환식 테트라카르복실산류의 공중합량은, 투명성을 중시하는 경우에는, 예컨대 전체 테트라카르복실산류의 50 질량% 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 60 질량% 이상이며, 더욱 바람직하게는 70 질량% 이상이고, 또 더욱 바람직하게는 80 질량% 이상이고, 특히 바람직하게는 90 질량% 이상이며, 100 질량%라도 상관없다.



[0033]

[0034]

트리카르복실산류로서는 트리멜리트산, 1,2,5-나프탈렌트리카르복실산, 디페닐에테르-3,3',4'-트리카르복실산, 디페닐술폰-3,3',4'-트리카르복실산 등의 방향족 트리카르복실산, 혹은 헥사히드로트리멜리트산 등의 상기 방향족 트리카르복실산의 수소 첨가물, 에틸렌글리콜비스트리멜리테이트, 프로필렌글리콜비스트리멜리테이트, 1,4-부탄디올비스트리멜리테이트, 폴리에틸렌글리콜비스트리멜리테이트 등의 알킬렌글리콜비스트리멜리테이트 및 이들의 일부수물, 에스테르화물을 들 수 있다. 이들 중에서도, 1개의 산무수물 구조를 갖는 일부수물이 적합하며, 특히 트리멜리트산무수물, 헥사히드로트리멜리트산무수물이 바람직하다. 또한, 이들은 단독으로 사용하여도 복수를 조합하여 사용하여도 좋다.

[0035]

디카르복실산류로서는 테레프탈산, 이소프탈산, 오르토프탈산, 나프탈렌디카르복실산, 4,4'-옥시디벤젠카르복실산 등의 방향족 디카르복실산, 혹은 1,6-시클로헥산디카르복실산 등의 상기 방향족 디카르복실산의 수소 첨가물, 옥살산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 헵탄2산, 옥탄2산, 아젤라산, 세바신산, 운데카2산, 도데칸2산, 2-메틸숙신산 및 이들의 산염화물 혹은 에스테르화물 등을 들 수 있다. 이들 중에서 방향족 디카르복실산 및 그 수소 첨가물이 적합하며, 특히 테레프탈산, 1,6-시클로헥산디카르복실산, 4,4'-옥시디벤젠카르복실산이 바람직하다. 또한, 디카르복실산류는 단독으로 사용하여도 복수를 조합하여 사용하여도 좋다.

[0036]

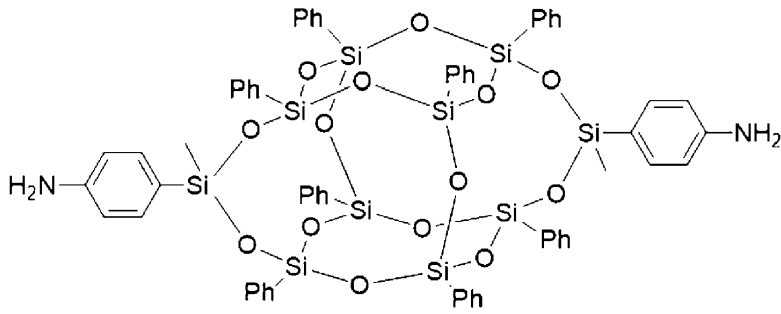
본 발명에 있어서의 무색 투명성이 높은 폴리이미드를 얻기 위한 디아민류 혹은 이소시아네이트류에는 특별히 제한은 없으며, 폴리이미드 합성, 폴리이미드이미드 합성, 폴리이미드 합성에 통상 이용되는 방향족 디아민류, 지방족 디아민류, 지환식 디아민류, 방향족 디이소시아네이트류, 지방족 디이소시아네이트류, 지환식 디이소시아네이트류 등을 이용할 수 있다. 내열성의 관점에서는, 방향족 디아민류가 바람직하고, 투명성의 관점에서는 지환식 디아민류가 바람직하다. 또한, 벤조옥사졸 구조를 갖는 방향족 디아민류를 이용하면, 높은 내열성과 함께 높은 탄성률, 낮은 열수축성, 낮은 선 팽창 계수를 발현시킬 수 있게 된다. 디아민류 및 이소시아네이트류는 단독으로 이용하여도 2종 이상을 병용하여도 좋다.

[0037]

방향족 디아민류로서는 예컨대 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 1,4-비스[2-(4-아미노페닐)-2-프로필]벤젠, 1,4-비스(4-아미노-2-트리플루오로메틸페녹시)벤젠, 2,2'-디트리플루오로메틸-4,4'-디아미노비페닐, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 4,4'-비스(3-아미노페녹시)비페닐, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]케톤, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술폰, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, m-페닐렌디아민, o-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, m-아미노벤질아민, p-아미노벤질아민, 4-아미노-N-(4-아미노페닐)벤즈아미드, 3,3'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 2,2'-트리플루오로메틸-4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,3'-디아미노디페닐술폰, 3,4'-디아미노디페닐술폰, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 3,3'-디아미노디페닐술폰, 3,4'-디아미노디페닐술폰, 3,3'-디아미노벤조페논, 3,4'-디아미노벤조페논, 4,4'-디아미노벤조페논, 3,3'-디아미노디페닐메탄, 3,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]

메탄, 1,1-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]에탄, 1,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]에탄, 1,1-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 1,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 1,3-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 1,1-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]부탄, 1,3-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]부탄, 1,4-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]부탄, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]부탄, 2,3-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]부탄, 2-[4-(4-아미노페녹시)페닐]-2-[4-(4-아미노페녹시)-3-메틸페닐]프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)-3-메틸페닐]프로판, 2-[4-(4-아미노페녹시)페닐]-2-[4-(4-아미노페녹시)-3,5-디메틸페닐]프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)-3,5-디메틸페닐]프로판, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 1,4-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]케톤, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폰, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폰, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]에테르, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]에테르, 1,3-비스[4-(4-아미노페녹시)벤조일]벤젠, 1,3-비스[4-(3-아미노페녹시)벤조일]벤젠, 1,4-비스[4-(3-아미노페녹시)벤조일]벤젠, 4,4'-비스[(3-아미노페녹시)벤조일]벤젠, 1,1-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]프로판, 1,3-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]프로판, 3,4'-디아미노디페닐술폰, 2,2-비스[3-(3-아미노페녹시)페닐]-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]메탄, 1,1-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]에탄, 1,2-비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]에탄, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술폰, 4,4'-비스[3-(4-아미노페녹시)벤조일]디페닐에테르, 4,4'-비스[3-(3-아미노페녹시)벤조일]디페닐에테르, 4,4'-비스[4-(4-아미노- $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸벤질)페녹시]벤조페논, 4,4'-비스[4-(4-아미노- $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸벤질)페녹시]디페닐술폰, 비스[4-(4-(4-아미노페녹시)페녹시)페닐]술폰, 1,4-비스[4-(4-아미노페녹시)페녹시- $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸벤질]벤젠, 1,3-비스[4-(4-아미노페녹시)페녹시- $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸벤질]벤젠, 1,3-비스[4-(4-아미노-6-트리플루오로메틸페녹시)- $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸벤질]벤젠, 1,3-비스[4-(4-아미노-6-플루오로페녹시)- $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸벤질]벤젠, 1,3-비스[4-(4-아미노-6-메틸페녹시)- $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸벤질]벤젠, 1,3-비스[4-(4-아미노-6-시아노페녹시)- $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸벤질]벤젠, 3,3'-디아미노-4,4'-디페녹시벤조페논, 4,4'-디아미노-5,5'-디페녹시벤조페논, 3,4'-디아미노-4,5'-디페녹시벤조페논, 3,3'-디아미노-4-페녹시벤조페논, 4,4'-디아미노-5-페녹시벤조페논, 3,4'-디아미노-4-페녹시벤조페논, 3,4'-디아미노-5'-페녹시벤조페논, 3,3'-디아미노-4,4'-디비페녹시벤조페논, 4,4'-디아미노-5,5'-디비페녹시벤조페논, 3,4'-디아미노-4,5'-디비페녹시벤조페논, 3,3'-디아미노-4-비페녹시벤조페논, 4,4'-디아미노-5-비페녹시벤조페논, 3,4'-디아미노-4-비페녹시벤조페논, 3,4'-디아미노-5'-비페녹시벤조페논, 1,3-비스(3-아미노-4-페녹시벤조일)벤젠, 1,4-비스(3-아미노-4-페녹시벤조일)벤젠, 1,3-비스(4-아미노-5-페녹시벤조일)벤젠, 1,4-비스(4-아미노-5-페녹시벤조일)벤젠, 1,3-비스(3-아미노-4-비페녹시벤조일)벤젠, 1,4-비스(3-아미노-4-비페녹시벤조일)벤젠, 1,3-비스(4-아미노-5-비페녹시벤조일)벤젠, 1,4-비스(4-아미노-5-비페녹시벤조일)벤젠, 2,6-비스[4-(4-아미노- $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸벤질)페녹시]벤조니트릴, 4,4'-[9H-플루오렌-9,9-디일]비스아닐린(별칭 「9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌」), 스피로(크산텐-9,9'-플루오렌)-2,6-디일비스(옥시카르보닐)비스아닐린, 4,4'-[스피로(크산텐-9,9'-플루오렌)-2,6-디일비스(옥시카르보닐)]비스아닐린, 4,4'-[스피로(크산텐-9,9'-플루오렌)-3,6-디일비스(옥시카르보닐)]비스아닐린, 식 2의 구조로 표시되는 아미노기 함유의 더블데커형 실세스퀴옥산 유도체 등을 들 수 있다. 또한, 상기 방향족 디아민의 방향환 상의 수소 원자의 일부 혹은 전부가 할로젠 원자, 탄소수 1~3의 알킬기 혹은 알콕실기, 또는 시아노기로 치환되어도 좋고, 또한 상기 탄소수 1~3의 알킬기 혹은 알콕실기의 수소 원자의 일부 혹은 전부가 할로젠 원자로 치환되어도 좋다. 또한, 상기 벤조옥사졸 구조를 갖는 방향족 디아민류로서는 특별히 한정되지 않으며, 예컨대 5-아미노-2-(p-아미노페닐)벤조옥사졸, 6-아미노-2-(p-아미노페닐)벤조옥사졸, 5-아미노-2-(m-아미노페닐)벤조옥사졸, 6-아미노-2-(m-아미노페닐)벤조옥사졸, 2,2'-p-페닐렌비스(5-아미노벤조옥사졸), 2,2'-p-페닐렌비스(6-아미노벤조옥사졸), 1-(5-아미노벤조옥사졸로)-4-(6-아미노벤조옥사졸로)벤젠, 2,6-(4,4'-디아미노디페닐)벤조[1,2-d:5,4-d']비스옥사졸, 2,6-(4,4'-디아미노디페닐)벤조[1,2-d:4,5-d']비스옥사졸, 2,6-(3,4'-디아미노디페닐)벤조[1,2-d:5,4-d']비스옥사졸, 2,6-(3,4'-디아미노디페닐)벤조[1,2-d:4,5-d']비스옥사졸, 2,6-(3,3'-디아미노디페닐)벤조[1,2-d:5,4-d']비스옥사졸, 2,6-(3,3'-디아미노디페닐)벤조[1,2-d:4,5-d']비스옥사졸 등을 들 수 있다. 이들 중에서 특히 2,2'-디트리플루오로메틸-4,4'-디아미노비페닐, 4-아미노-N-(4-아미노페닐)벤즈아미드, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 3,3'-디아미노벤조페논이 바람직하다. 또한, 방향족 디아민류는 단독으로 사용하여도 복수를 조합하여 사용하여도 좋다.





식 2

[0038]

[0039]

지환식 디아민류로서는 예컨대 1,4-디아미노시클로hex산, 1,4-디아미노-2-메틸시클로hex산, 1,4-디아미노-2-에틸시클로hex산, 1,4-디아미노-2-n-프로필시클로hex산, 1,4-디아미노-2-이소프로필시클로hex산, 1,4-디아미노-2-n-부틸시클로hex산, 1,4-디아미노-2-이소부틸시클로hex산, 1,4-디아미노-2-sec-부틸시클로hex산, 1,4-디아미노-2-tert-부틸시클로hex산, 4,4'-메틸렌비스(2,6-디메틸시클로hex실아민) 등을 들 수 있다. 이들 중에서 특히 1,4-디아미노시클로hex산, 1,4-디아미노-2-메틸시클로hex산이 바람직하고, 1,4-디아미노시클로hex산이 보다 바람직하다. 또한, 지환식 디아민류는 단독으로 사용하여도 복수를 조합하여 사용하여도 좋다.

[0040]

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

[0041]

<폴리아믹산의 열경화물>

[0042]

본 발명의 폴리아믹산의 열경화물은 상기 폴리아믹산을 가열하여 경화한 것이다. 폴리아믹산의 열경화물의 층(이하, 폴리아믹산의 열경화물층 또는 폴리아믹산의 열경화물 필름이라고도 한다.)은, 단층 구성이라도 상관없고, 2층 이상의 복층(적층) 구성이라도 상관없다. 폴리아믹산의 열경화물층이 복층 구성인 경우, 각각의 폴리아믹산의 열경화물층은 동일 조성이라도 상관없고, 다른 조성이라도 상관없다. 폴리아믹산의 열경화물이 단층 구성인 경우는, 폴리아믹산의 열경화물(융점, 유리 전이 온도, 황색도 지수, 전광선 투과율, 헤이즈, CTE 등)은 폴리아믹산의 열경화물 전체의 값을 가리킨다. 폴리아믹산의 열경화물이 복층 구조를 갖는 경우는, 폴리아믹산의 열경화물의 물성은 무기 기판에 접해 있는 층 단층만의 값을 가리킨다. 그 때문에, 무기 기판에 접하지 않은 층(무기 기판에 접하는 층 이외의 전체 층)의 물성은 제한되지 않는다.

[0043]

폴리아믹산의 열경화물의 30℃부터 250℃ 사이의 평균의 선 팽창 계수(CTE)는 50 ppm/K 이하인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 45 ppm/K 이하이며, 더욱 바람직하게는 40 ppm/K 이하이고, 보다 더욱 바람직하게는 30 ppm/K 이하이며, 특히 바람직하게는 20 ppm/K 이하이다. 또한, -5 ppm/K 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 -3 ppm/K 이상이며, 더욱 바람직하게는 1 ppm/K 이상이다. CTE가 상기 범위이면, 일반적인 지지체(무기 기판)와의 선 팽창 계수의 차를 작게 유지할 수 있어, 열을 가하는 프로세스에 제공하여도, 폴리아믹산의 열경화물과 무기 기판이 벗겨지거나 혹은 지지체마다 휘는 것을 피할 수 있다. 여기에 CTE란, 온도에 대하여 가역적인 신축을 나타내는 팩터이다. 또한, 상기 폴리아믹산의 열경화물의 CTE란, 폴리아믹산의 도공 방향(MD 방향) CTE 및 폭 방향(TD 방향) CTE의 평균치를 가리킨다. 상기 폴리아믹산의 열경화물의 CTE 측정 방법은 실시예

에 기재한 방법에 의한다.

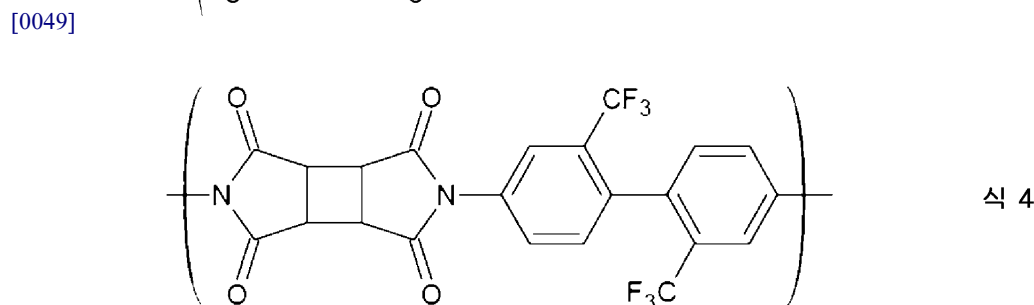
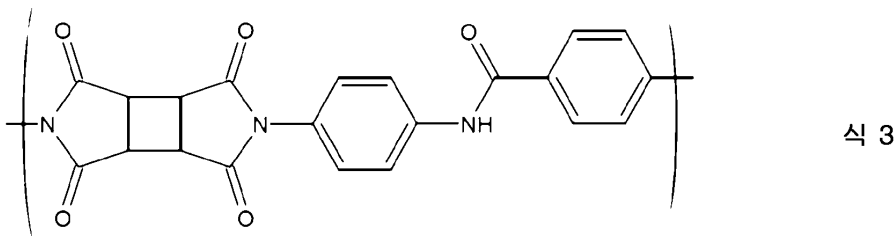
[0044] 상기 폴리아믹산의 열경화물이 투명 폴리이미드인 경우, 그 황색도 지수(이하, 「옐로우 인덱스」 또는 「YI」라고도 한다.)는 10 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 7 이하이며, 더욱 바람직하게는 5 이하이고, 더한층 바람직하게는 3 이하이다. 상기 투명 폴리이미드의 황색도 지수의 하한은 특별히 제한되지 않지만, 플렉시블 전자 디바이스로서 이용하기 위해서는 0.1 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.2 이상이며, 더욱 바람직하게는 0.3 이상이다.

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

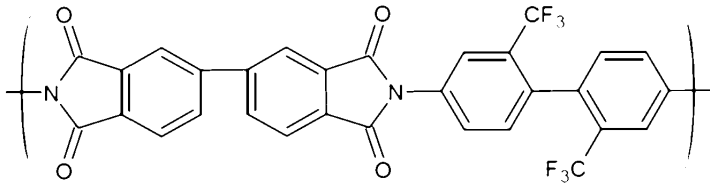
[0046] 본 발명에 있어서의 폴리아믹산의 열경화물의 헤이즈는 1.0 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.8 이하이며, 더욱 바람직하게는 0.5 이하이고, 더한층 바람직하게는 0.3 이하이다. 하한은 특별히 한정되지 않지만, 공업적으로는 0.01 이상이면 문제 없고, 0.05 이상이라도 상관없다.

[0047] 폴리아믹산의 열경화물은, 바람직하게는 용점이 250℃ 이상이며, 보다 바람직하게는 300℃ 이상이고, 더욱 바람직하게는 400℃ 이상이다. 또한, 유리 전이 온도가 200℃ 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 320℃ 이상이며, 더욱 바람직하게는 380℃ 이상이다. 본 명세서에 있어서, 용점 및 유리 전이 온도는 시차 열 분석(DSC)에 의해 구하는 것이다. 또한, 용점이 500℃를 넘는 경우에는, 그 온도에서 가열했을 때의 열 변형 거동을 눈으로 확인하여 관찰함으로써 용점에 달했는지 여부를 판단하면 된다. 폴리아믹산의 열경화물이 복층 구조를 갖는 경우는, 폴리아믹산의 열경화물의 물성은 무기 기판에 접해 있는 층 단층만의 값을 가리킨다. 그 때문에, 무기 기판에 접하지 않은 층(무기 기판에 접하는 층 이외의 전체 층)의 물성은 제한되지 않는다. 무기 기판에 접해 있는 층의 물성을 측정하는 경우, 무기 기판에 접해 있는 층만을 단리하는 것이 바람직하다. 상기 층의 단리 방법은 특별히 한정되지 않으며, 예컨대 복층 구성의 필름으로부터 무기 기판에 접해 있는 층만을 커터 등으로 깎아내어도 좋고, 무기 기판에 접하지 않은 층만이 용해하는 용제에 용해시켜 제거하여도 좋다. 또한, 무기 기판에 접해 있는 층만의 단리가 곤란한 경우는, 무기 기판 상에 물성을 측정하고 싶은 층만을 도공, 소성하여 얻어지는 단독 조성의 층을 평가하여도 좋다.

[0048] 폴리아믹산의 열경화물이 2층 이상의 적층 구성을 갖는 경우, 상기 무기 기판과 접촉하는 폴리아믹산의 열경화물층은, 하기 식 3, 하기 식 4 및 하기 식 5로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 구조를 갖는 폴리이미드를 함유하는 것이 바람직하다. 폴리아믹산의 열경화물층 중, 하기 식 3, 하기 식 4 및 식 5로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 구조를 갖는 폴리이미드의 함계량이 70 질량% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 80 질량% 이상이며, 더욱 바람직하게는 90 질량% 이상이고, 특히 바람직하게는 95 질량% 이상이고, 100 질량%라도 상관없다. 식 3, 식 4 및 식 5로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 구조를 갖는 폴리이미드를 상기 범위 내에서 함유함으로써, 폴리아믹산의 열경화물이 우수한 CTE를 발현할 수 있다.



[0050]



식 5

[0051]

[0052]

본 발명에 있어서의 폴리아미산의 열경화물층의 두께는 5  $\mu\text{m}$  이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 8  $\mu\text{m}$  이상이며, 더욱 바람직하게는 15  $\mu\text{m}$  이상이고, 더한층 바람직하게는 20  $\mu\text{m}$  이상이다. 상기 폴리아미산의 열경화물층의 두께의 상한은 특별히 제한되지 않지만, 플렉시블 전자 디바이스로서 이용하기 위해서는 200  $\mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 150  $\mu\text{m}$  이하이며, 더욱 바람직하게는 90  $\mu\text{m}$  이하이다. 지나치게 얇으면 디바이스 형성 후의 핸들링이 곤란하게 되는 경우가 있고, 지나치게 두꺼우면 플렉시블성이 손상되는 경우가 있다.

[0053]

상기 폴리아미산의 열경화물층의 두께 얼룩은 20% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 12% 이하이며, 더욱 바람직하게는 7% 이하이고, 특히 바람직하게는 4% 이하이다. 두께 얼룩이 20%를 넘으면, 협소부에 적용하기 어렵게 되는 경향이 있다. 또한, 폴리아미산의 열경화물층의 두께 얼룩은, 예컨대 폴리아미산의 열경화물층을 무기 기판으로부터 박리한 후, 폴리아미산의 열경화물의 위치를 작위로 10점 정도 추출하고, 접촉식 막후계로 폴리아미산의 열경화물의 두께를 측정하여, 하기 식에 기초하여 구할 수 있다.

[0054]

폴리아미산의 열경화물의 두께 얼룩(%)

[0055]

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

[0056]

폴리아미산의 열경화물에는, 필요에 따라서 이미드화 촉매, 무기 미립자 등을 함유하여도 좋다. 상기 이미드화 촉매, 무기 미립자 등은 상기 폴리아미산 용액에 필요에 따라서 첨가해 두는 것이 바람직하다.

[0057]

이미드화 촉매에는 3급 아민을 이용하는 것이 바람직하다. 3급 아민으로서는 복소환식 3급 아민이 더욱 바람직하다. 복소환식 3급 아민의 바람직한 구체예로서는 피리딘, 2,5-디에틸피리딘, 피롤린, 퀴놀린, 이소퀴놀린 등을 들 수 있다. 이미드화제의 사용량은, 폴리아미산(폴리이미드 전구체)의 반응 부위에 대하여 0.01~2.00 당량, 특히 0.02~1.20 당량인 것이 바람직하다. 이미드화 촉매가 0.01 당량보다 적은 경우는, 촉매의 효과가 충분히 얻어지지 않기 때문에 바람직하지 못하다. 2.00 당량보다 많은 경우는, 반응에 관여하지 않는 촉매의 비율이 증가하기 때문에, 비용의 면에서 바람직하지 못하다.

[0058]

무기 미립자로서는, 미립자형 이산화규소(실리카) 분말, 산화알루미늄 분말 등의 무기 산화물 분말 및 미립자형 탄산칼슘 분말, 인산칼슘 분말 등의 무기 염 분말을 들 수 있다. 본 발명의 분야에서는, 이들 무기 미립자의 조대(粗大)한 입자가 다음 공정 이후에서의 결함 원인으로 될 가능성이 있기 때문에, 이들 무기 미립자는 균일하게 분산되는 것이 바람직하다.

[0059]

본 발명에 있어서, 특히 폴리아미산의 열경화물은 2층 이상 적층 구성(복층 구조)인 것이 바람직하다. 물성이 다른 재료(수지)를 2층 구성으로 함으로써 다양한 특성을 겸비하는 적층체를 제작할 수도 있다. 또한, 두께 방향으로 대칭 구조로 적층(예컨대 투명 경화물층 A/투명 고내성 경화물층 B/투명 경화물층 A)시킴으로써, 폴리아미산의 열경화물 전체의 CTE 밸런스가 양호하게 되어, 휘어짐이 일어나기 어려운 적층체로 할 수 있다. 또한, 어느 한 층을 자외나 적외에 흡수를 갖는 층으로 함으로써 분광 특성에 특징을 갖게 하는 것이나, 굴절률이 다른 층에 의해서 빛의 입사 출사를 제어하는 것 등을 생각할 수 있다.

[0060]

얻어지는 폴리아미산의 열경화물(예컨대 폴리이미드)의 기계 강도, 박리 강도에 폴리아미산의 분자량이 영향을 미치므로, 폴리아미산의 평균 분자량은, GPC의 PEG(폴리에틸렌글리콜) 환산으로 측정했을 때에 중량 평균 분자량이 30,000 이상일 필요가 있다. 바람직하게는 50,000 이상이며, 보다 바람직하게는 80,000 이상이고, 더욱 바람직하게는 100,000 이상이다. 폴리아미산의 중량 평균 분자량이 30,000 이상이면, 폴리아미산 용액 중의 분자말단을 적절하게 줄일 수 있어, 무기 기판(특히 유리 기판)과의 과도한 결합 반응을 억제하여, 무기 기판과 강고하게 밀착하는 것을 억제할 수 있다. 또한, 폴리아미산의 열경화물이 취약하게 되는 것을 억제하여, 디바이스가 달린 상태에서의 핸들링이 양호하게 된다. 폴리아미산의 중량 평균 분자량의 상한은 특별히 규정되지 않지만, 중합 반응 용이성 등에서 봤을 때, 실질적으로 1,000,000 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 500,000 이하이다.

[0061]

<무기 기판>

- [0062] 상기 무기 기관으로서, 무기물로 이루어진 기관으로서 이용할 수 있는 판형인 것이면 되며, 예컨대 유리판, 세라믹판, 반도체 웨이퍼, 금속 등을 주체로 한 것, 그리고 이들 유리판, 세라믹판, 반도체 웨이퍼, 금속의 복합체로서 이들을 적층한 것, 이들이 분산되어 있는 것, 이들의 섬유가 함유되어 있는 것 등을 들 수 있다.
- [0063] 상기 유리판으로서, 석영 유리, 고규산 유리(96% 실리카), 소다석회 유리, 납 유리, 알루미늄노규산 유리, 붕규산 유리(파이렉스(등록상표)), 붕규산 유리(무알칼리), 붕규산 유리(마이크로시트), 알루미늄노규산염 유리 등이 포함된다. 이들 중에서도 선 팽창 계수가 5 ppm/K 이하인 것이 바람직하고, 시판 제품이라면 액정용 유리인 코닝사 제조의 「코닝(등록상표) 7059」나 「코닝(등록상표) 1737」, 「EAGLE」, 아사히가라스사 제조의 「AN100」, 닛본텐키가라스사 제조의 「OA10, OA11G」, SCHOTT사 제조의 「AF32」 등이 바람직하다.
- [0064] 상기 반도체 웨이퍼로서는 특별히 한정되지 않지만, 실리콘 웨이퍼, 게르마늄, 실리콘-게르마늄, 갈륨-비소, 알루미늄-갈륨-인듐, 질소-인-비소-안티몬, SiC, InP(인듐인), InGaAs, GaInNAs, LT, LN, ZnO(산화아연)이나 CdTe(카드뮴텔루륨), ZnSe(셀레늄화아연) 등의 웨이퍼를 들 수 있다. 그 중에서도 바람직하게 이용되는 웨이퍼는 실리콘 웨이퍼이며, 특히 바람직하게는 8 인치 이상 사이즈의 경면 연마 실리콘 웨이퍼이다.
- [0065] 상기 금속으로서, W, Mo, Pt, Fe, Ni, Au와 같은 단일 원소 금속이나 인코넬, 모넬, 니모닉, 탄소구리, Fe-Ni계 인바 합금, 수퍼 인바 합금과 같은 합금 등이 포함된다. 또한, 이들 금속에, 다른 금속층, 세라믹층을 부가하여 이루어지는 다층 금속판도 포함된다. 이 경우, 부가층과의 전체 선 팽창 계수(CTE)가 낮으면, 주 금속층에 Cu, Al 등도 이용된다. 부가 금속층으로서 사용되는 금속으로서, 폴리아믹산의 열경화물과의 밀착성을 강고하게 하는 것, 확산이 없는 것, 내약품성이나 내열성이 좋은 것 등의 특성을 갖는 것이라면 한정되는 것이 아니지만, Cr, Ni, TiN, Mo 함유 Cu 등을 적합한 예로서 들 수 있다.
- [0066] 본 발명에 있어서의 세라믹판으로서, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 멀라이트, ALN, SiC, 결정화 유리, 코디에라이트, 스포듀민, Pb-BSG+CaZrO<sub>3</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 결정화 유리+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 결정화 Ca-BSG, BSG+석영, BSG+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pb-BSG+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 유리 세라믹, 제로듀어재 등의 기반용 세라믹스가 포함된다.
- [0067] 상기 무기 기관의 두께는 특별히 제한되지 않지만, 취급성의 관점에서 10 mm 이하의 두께가 바람직하고, 3 mm 이하가 보다 바람직하고, 1.3 mm 이하가 더욱 바람직하다. 두께의 하한에 관해서는 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 0.07 mm 이상, 보다 바람직하게는 0.15 mm 이상, 더욱 바람직하게는 0.3 mm 이상이다. 지나치게 얇으면 파손되기 쉬워 핸들링이 곤란하게 된다. 또한 지나치게 두꺼우면 무거워져 핸들링이 곤란하게 된다.
- [0068] 무기 기관의 습윤성, 접착성을 개선할 목적으로 표면 처리를 실시하여도 좋다. 표면처리제로서는 실란커플링제, 알루미늄계 커플링제, 티타네이트계 커플링제 등의 커플링제를 이용할 수 있다. 특히 실란커플링제를 이용한 경우에 우수한 특성을 얻을 수 있다.
- [0069] <실란커플링제(SCA)>
- [0070] 적층체에 있어서, 폴리아믹산의 열경화물층과 무기 기관의 사이에 실란커플링제층(실란커플링제 축합층이라고도 한다)을 갖는 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서, 실란커플링제란 Si(규소)의 성분을 10 질량% 이상 함유하는 화합물을 말한다. 실란커플링제층을 이용함으로써 폴리아믹산의 열경화물층과 무기 기관의 중간층을 얇게 할 수 있기 때문에 가열 중의 탈가스 성분이 적고, 웨트 프로세스에 있어서도 용출하기 어렵고, 설령 용출이 일어나더라도 미량에 머문다고 하는 효과가 나온다. 실란커플링제는, 내열성 향상을 위해서 산화규소 성분을 많이 포함하는 것이 바람직하고, 특히 400℃ 정도 온도에서의 내열성을 갖는 것이 바람직하다. 실란커플링제층의 두께는 200 nm 이하(0.2 μm 이하)인 것이 바람직하다. 플렉시블 전자 디바이스로서 사용하는 범위로서는, 100 nm 이하(0.1 μm 이하)가 바람직하고, 보다 바람직하게는 50 nm 이하이며, 더욱 바람직하게는 10 nm이다. 일반적으로 제작하면 0.10 μm 이하 정도가 된다. 또한, 최대한 실란커플링제가 적을 것이 요구되는 프로세스에서는 5 nm 이하라도 사용 가능하다. 0.1 nm 미만이면, 박리 강도가 저하하거나 혹은 부분적으로 붙지 않는 부분이 나올 우려가 있기 때문에, 0.1 nm 이상인 것이 바람직하고, 0.5 nm 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0071] 본 발명에 있어서의 실란커플링제는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 아미노기 혹은 에폭시기를 가진 것이 바람직하다. 실란커플링제의 구체예로서는 N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-트리에톡시실릴-N-(1,3-디메틸-부틸리덴)프로필아민, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란비닐트리클로르실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클

로핵실)에틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, p-스티릴트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(비닐벤질)-2-아미노에틸-3-아미노프로필트리메톡시실란염산염, 3-우레이도프로필트리에톡시실란, 3-클로로프로필트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필메틸디메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 비스(트리에톡시실릴프로필)테트라술퍼드, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란, 트리스(3-트리메톡시실릴프로필)이소시아누레이트, 클로로메틸페네틸트리메톡시실란, 클로로메틸트리메톡시실란 등을 들 수 있다. 이 중 바람직한 것으로서는 N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-트리에톡시실릴-N-(1,3-디메틸-부틸리덴)프로필아민, 2-(3,4-에폭시시클로핵실)에틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 아미노페닐트리메톡시실란, 아미노페닐아미노메틸페네틸트리메톡시실란 등을 들 수 있다. 프로세스에서 내열성이 요구되는 경우, Si와 아미노기 등의 사이를 방향족으로 이은 것이 바람직하다.

- [0072] <적층체의 제조 방법>
- [0073] 무기 기관과 폴리아믹산의 열경화물의 적층체는, 상술한 폴리아믹산 용액을 무기 기관 상에 유연(流延)하여 열이미드화(열경화)함으로써 제조할 수 있다.
- [0074] 폴리아믹산 용액의 유연 방법에는 공지된 방법을 이용할 수 있다. 예컨대 그라비아코트법, 스펀코트법, 실크스 크린법, 딥코트법, 바코트법, 나이프코트법, 롤코트법, 다이코트법 등의 공지된 유연 방법을 들 수 있다.
- [0075] 폴리아믹산 용액에는 상술한 중합 용액을 그대로 이용하여도 좋지만, 필요에 따라서 용매를 제거하거나 혹은 첨가하여도 좋다. 폴리아믹산 용액에 이용할 수 있는 용매로서는, N,N-디메틸포름아미드 N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 외에, 예컨대 디메틸술폰, 헥사메틸포스포라이드, 아세토니트릴, 아세톤, 테트라히드로푸란을 들 수 있다. 또한, 보조 용매로서, 크실렌, 톨루엔, 벤젠, 디에틸렌글리콜에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 1,2-비스-(2-메톡시에톡시)에탄비스(2-메톡시에틸)에테르, 부틸셀로솔브, 부틸셀로솔브아세테이트, 프로필렌글리콜메틸에테르 및 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트를 병용하여도 상관없다.
- [0076] 본 발명의 폴리아믹산은 300℃ 이상 450℃ 이하에서 열이미드화(열경화)하는 것이 바람직하다. 즉, 본 발명의 폴리아믹산의 열경화물은 상기 폴리아믹산을 300~450℃에서 열이미드화(열경화)시킨 것이 바람직하다.
- [0077] 열이미드화는 탈수폐환제 등을 작용시키지 않고서 가열만으로 이미드화 반응을 진행시키는 방법이다. 이때의 가열 온도 및 가열 시간은 적절하게 결정할 수 있으며, 예컨대 이하와 같이 하면 된다. 우선, 용매를 휘발시키기 위해서 온도 90~200℃에서 3~120분 가열한다. 가열 분위기는 공기 하, 감압 하 또는 질소 등의 불활성 가스 중에서 행할 수 있다. 또한, 가열 장치에는 열풍 오븐, 적외 오븐, 진공 오븐, 핫플레이트 등의 공지된 장치를 이용할 수 있다. 이어서, 추가로 이미드화를 진행시키기 위해서 온도 200~450℃에서 3~240분 가열한다. 이때의 가열 조건은 저온에서부터 서서히 고온으로 하는 것이 바람직하다. 또한, 최고 온도는 300~450℃의 범위가 바람직하다. 최고 온도가 300℃보다 낮으면, 열이미드화가 진행되기 어렵게 되어, 얻어진 폴리이미드 필름의 역학 특성이 악화하기 때문에 바람직하지 못하다. 최고 온도가 450℃보다 높으면, 폴리이미드의 열 열화(劣化)가 진행되어, 특성이 악화하기 때문에 바람직하지 못하다. 또한, 폴리아믹산의 종류나 두께, 무기 기관의 종류나 표면 상태 및 가열 시에 가열 조건, 가열 방법에 따라서는, 가열 처리 시에 무기 기관으로부터 필름이 자연스럽게 박리되는 경우가 있다. 자연 박리가 일어나면, 우수한 특성을 갖는 적층체를 얻기가 어렵게 되기 때문에 바람직하지 못하다. 일반적으로 필름의 두께가 두꺼울수록 자연 박리는 일어나기 쉽게 되기 때문에 두께마다 상술한 조건을 조정하는 것이 바람직하다. 또한, 자연 박리를 억제하기 위해, 여러 번으로 나눠 폴리아믹산 용액의 유연과 열이미드화 작업을 행하여도 좋다.
- [0078] 폴리아믹산의 열경화물에 포함되는 용매의 함유량은, 1 질량% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5 질량% 이하이며, 더욱 바람직하게는 0.1 질량% 이하이다. 용매의 함유량은 적은 쪽이 바람직하기 때문에 하한은 특별히 한정되지 않지만, 공업적으로는 0.01 질량% 이상이면 좋고, 0.05 질량% 이상이라도 상관없다.
- [0079] 본 발명에 있어서의 무기 기관에 대한 폴리아믹산 용액의 도공은 다른 복수의 폴리아믹산 용액을 축차로 혹은 동시에 복층 도공하여도 좋다. 여기서 말하는 다른 복수의 폴리아믹산 용액이란, 구체적으로는 조성을 달리하는 폴리아믹산 용액, 이미드화율을 달리하는 폴리아믹산 용액, 첨가한 무기 입자나 첨가제의 종류, 양을 달리하는

폴리아믹산 용액을 가리킨다. 무기 기판에 직접 접하는 폴리아믹산 용액 이외에는 열이미드화가 완결된 폴리이미드 용액이라도 좋다.

- [0080] 무기 기판에 대한 복수의 폴리아믹산 용액의 도공은 예컨대 2층 다이코터 등을 이용하여 행할 수 있다. 복층 다이코터를 사용하거나, 축차 도공에 의해 무기 기판과 2층 이상의 복층 구조를 갖는 폴리아믹산의 열경화물의 적층체를 얻을 수 있다.
- [0081] 본 발명에 있어서의 무기 기판에 대한 폴리아믹산 용액의 도공은, 1번째 층을 무기 기판에 도공한 후, 온도 100~200℃에서 3~120분 가열함으로써 용매를 휘발시키고, 그 위에서 2번째 층의 폴리아믹산 용액을 도공하여도 좋다.
- [0082] 본 발명에 있어서의 무기 기판과 폴리아믹산의 열경화물의 적층체는, 무기 기판 상에 폴리아믹산 용액을 도공한 후, 가열 전에 폴리이미드 필름을 맞붙이고 나서 가열을 행하여, 최종적으로 무기 기판과 폴리이미드의 적층체로 하여도 좋다.
- [0083] 본 발명에 있어서의 무기 기판과 폴리아믹산의 열경화물의 적층체를 얻기 위해서는, 별도의 지지체 상에 미리 단층 혹은 복층으로 도공한 폴리아믹산 용액을 가열하여, 자기 지지성이 있는 필름으로 한 다음에 무기 기판과 맞붙이고, 이것을 가열함으로써 얻을 수도 있다.
- [0084] 본 발명에 있어서의 무기 기판과 폴리아믹산의 열경화물의 적층체는, 미리 단층 혹은 복층의 필름형으로 한 폴리아믹산의 열경화물을 무기 기판에 맞붙임으로써 얻을 수도 있다. 단층 혹은 복층의 폴리아믹산의 열경화물 필름은, 금속 벨트나 수지 필름과 같은 지지체 상에 폴리아믹산 용액을 도공, 건조시켜, 자기 지지성을 갖는 필름으로 한 후, 열이미드화를 행함으로써 얻을 수 있다. 지지체 상에 대한 폴리아믹산 용액의 도공은, 동시 복층 도공이라도 좋고, 1번째 층을 도공, 건조시키고, 그 위에 폴리아믹산 용액을 도공, 건조, 이미드화를 행하여도 좋다. 폴리아믹산 용액을 3층 이상으로 적층하는 경우도 마찬가지로, 동시 혹은 축차로 도공, 가열을 반복함으로써 복층 필름을 얻을 수 있다.
- [0085] 본 발명의 적층체는 예컨대 이하의 수순으로 제작할 수도 있다. 미리 무기 기판의 적어도 한 면을 실란커플링제 처리하여, 실란커플링제 처리된 면과, 필름형으로 한 폴리아믹산의 열경화물을 서로 겹치고, 양자를 가압에 의해서 적층하는 적층체를 얻을 수 있다. 또한, 미리 필름형으로 한 폴리아믹산의 열경화물의 적어도 한 면을 실란커플링제 처리하여, 실란커플링제 처리된 면과, 무기 기판을 서로 겹치고, 양자를 가압에 의해서 적층하여도 적층체를 얻을 수 있다. 가압 방법으로서, 대기 중에서의 통상의 프레스 혹은 라미네이트 혹은 진공 중에서의 프레스 혹은 라미네이트를 들 수 있지만, 전체면의 안정적인 박리 강도를 얻기 위해서는, 큰 사이즈의 적층체(예컨대 200 mm 초과)에서는 대기 중에서의 라미네이트가 바람직하다. 이에 대하여, 200 mm 이하 정도의 작은 사이즈의 적층체라면 진공 중에서의 프레스가 바람직하다. 진공도는 통상의 오일 회전 펌프에 의한 진공으로 충분하며, 10 Torr 이하 정도이면 충분하다. 바람직한 압력으로서, 1 MPa부터 20 MPa이고, 더욱 바람직하게는 3 MPa부터 10 MPa이다. 압력이 높으면 기판을 파손할 우려가 있고, 압력이 낮으면 밀착하지 않는 부분이 나오는 경우가 있다. 바람직한 온도로서는 90℃부터 300℃, 더욱 바람직하게는 100℃부터 250℃이며, 온도가 높으면 폴리아믹산의 열경화물에 손상을 주고, 온도가 낮으면 밀착력이 약한 경우가 있다.
- [0086] 적층체 형상은 특별히 한정되지 않으며, 정방형이라도 장방형이라도 상관없다. 바람직하게는 장방형이며, 장변의 길이가 300 mm 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 500 mm 이상이며, 더욱 바람직하게는 1000 mm 이상이다. 상한은 특별히 한정되지 않지만, 공업적으로는 20000 mm 이하이면 충분하며, 10000 mm 이하라도 상관없다.
- [0087] <접착제>
- [0088] 본 발명의 무기 기판과 폴리아믹산의 열경화물의 사이에는 실질적으로 접착제층이 개재하지 않는 것이 바람직하다. 여기서, 본 발명에서 말하는 접착제층이란, Si(규소) 성분을 질량비로 10% 미만(10 질량% 미만)인 것을 가리킨다. 또한, 실질적으로 사용하지 않는(개재하지 않는)이란, 무기 기판과 폴리아믹산의 열경화물의 사이에 개재하는 접착제층의 두께가 0.4 μm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.3 μm 이하이며, 더욱 바람직하게는 0.2 μm 이하이고, 특히 바람직하게는 0.1 μm 이하이며, 가장 바람직하게는 0 μm이다.
- [0089] 본 발명의 적층체는, 적층체 제작 후에, 250℃에서 60분간 가열한 후의 상기 무기 기판과 상기 폴리아믹산의 열경화물층과의 90° 박리 강도가 0.3 N/cm 이하일 필요가 있다. 이로써, 폴리아믹산의 열경화물층 상에 디바이스를 형성한 후, 그 폴리아믹산의 열경화물층과 무기 기판의 박리가 매우 용이하게 된다. 그 때문에, 대량 생산이 가능한 디바이스 연결체를 제조할 수 있어, 플렉시블 전자 디바이스의 제조가 용이하게 된다. 상기 박리

강도는, 0.25 N/cm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.2 N/cm 이하이며, 더욱 바람직하게는 0.15 N/cm 이하이고, 특히 바람직하게는 0.1 N/cm 이하이다. 또한, 0.01 N/cm 이상인 것이 바람직하다. 폴리아미산의 열경화물층 상에 디바이스를 형성할 때에 적층체가 박리하지 않게 되므로, 보다 바람직하게는 0.02 N/cm 이상이며, 더욱 바람직하게는 0.03 N/cm 이상이고, 특히 바람직하게는 0.05 N/cm 이상이다.

[0090] 실시예

[0091] 이하, 본 발명에 관하여 실시예를 이용하여 상세히 설명하지만, 본 발명은 그 요지를 넘지 않는 한, 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0092] [제조예 1(폴리아미드 용액 1의 제조)]

[0093] 질소 도입관, 디스탁관 및 환류관, 온도계, 교반 막대를 갖춘 반응 용기에 질소 가스를 도입하면서 19.86 질량부의 4,4'-디아미노디페닐술폰(4,4'-DDS), 4.97 질량부의 3,3'-디아미노디페닐술폰(3,3'-DDS), 80 질량부의 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc)를 가했다. 이어서, 31.02 질량부의 4,4'-옥시디프탈산이무수물(ODPA), 24 질량부의 GBL, 13 질량부의 톨루엔을 실온에서 가한 후, 내부 온도 160℃까지 승온하고, 160℃에서 1시간 가열 환류를 행하여 이미드화를 행했다. 이미드화 완료 후, 180℃까지 승온하고, 톨루엔을 뽑아내면서 반응을 계속했다. 12 시간 반응 후, 오일 배스를 벗겨 실온으로 되돌리고, 고형분이 20 질량% 농도가 되도록 DMAc를 가하여, 환원 점도 0.70 dl/g의 폴리아미드 용액 1을 얻었다.

[0094] [제조예 2(폴리아미산 용액 1의 제조)]

[0095] 질소 도입관, 환류관, 교반 막대를 갖춘 반응 용기 내부를 질소 치환한 후, 22.73 질량부의 4,4'-디아미노벤즈아닐리드(DABAN), 201.1 질량부의 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc)와 윤활제로서 콜로이드실리카를 디메틸아세트아미드에 분산하여 이루어지는 분산체(닛산가가쿠고교 제조 「스노우텍스(등록상표) DMAC-ST-ZL」)를 실리카(윤활제)가 폴리아미산 용액 중의 폴리머 고형분 총량으로 0.4 질량%가 되도록 첨가하여 완전히 용해시키고, 이어서, 24.57 질량부의 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산이무수물(CBDA)을 고체 그대로 분할 첨가한 후, 실온에서 24시간 교반했다. 그 후, 173.1 질량부의 DMAc를 가하고 희석하여, 고형분(NV) 13 질량%, 환원 점도 3.1 dl/g의 폴리아미산 용액 1을 얻었다. 이하의 조건으로 중량 평균 분자량(Mw)을 측정할 때, Mw는 100,000이었다.

[0096] <분자량 측정 조건>

[0097] 본 발명에 있어서의 중량 평균 분자량(Mw)은 TOSOH HLC-8420GPC를 이용하여 하기 조건으로 측정했다.

[0098] 컬럼: TSKgel SuperAWM-Hx2

[0099] 컬럼 온도: 40℃

[0100] 용리액: DMAc/LiBr(30 mmol/L 브롬화리튬을 포함하는 DMAc)

[0101] 유속: 0.3 mL/min

[0102] 주입량: 10 μL

[0103] 검출기: RI

[0104] 표준 시료: PEG(폴리에틸렌글리콜)

[0105] [제조예 3(폴리아미산 용액 2의 제조)]

[0106] 질소 도입관, 환류관, 교반 막대를 갖춘 반응 용기 내부를 질소 치환한 후, 22.73 질량부의 4,4'-디아미노벤즈아닐리드(DABAN), 201.1 질량부의 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc)와 윤활제로서 콜로이드실리카를 디메틸아세트아미드에 분산하여 이루어지는 분산체(닛산가가쿠고교 제조 「스노우텍스(등록상표) DMAC-ST-ZL」)를 실리카(윤활제)가 폴리아미산 용액 중의 폴리머 고형분 총량으로 0.4 질량%가 되도록 첨가하여 완전히 용해시키고, 이어서, 22.73 질량부의 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산이무수물(CBDA)을 고체 그대로 분할 첨가한 후, 실온에서 24시간 교반했다. 그 후, 173.1 질량부의 DMAc를 가하고 희석하여, 고형분(NV) 12 질량%, 환원 점도 8.1 dl/g의 폴리아미산 용액 2를 얻었다. 제조예 2와 같은 식으로 Mw를 측정할 때, Mw는 550,000이었다.

[0107] [제조예 4(폴리아미산 용액 3의 제조)]

[0108] 질소 도입관, 환류관, 교반 막대를 갖춘 반응 용기 내부를 질소 치환한 후, 22.73 질량부의 4,4'-디아미노벤즈아닐리드(DABAN), 201.1 질량부의 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc)와 윤활제로서 콜로이드실리카를 디메틸아세트

아미드에 분산하여 이루어지는 분산체(닛산가가쿠고교 제조 「스노우텍스(등록상표) DMAC-ST-ZL」)를 실리카(유효제)가 폴리아믹산 용액 중의 폴리머 고형분 총량으로 0.4 질량%가 되도록 첨가하여 완전히 용해시키고, 이어서, 23.08 질량부의 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산이무수물(CBDA)을 고체 그대로 분할 첨가한 후, 실온에서 24시간 교반했다. 그 후, 173.1 질량부의 DMAC를 가하고 희석하여, 고형분(NV) 12 질량%, 환원 점도 5.3 dl/g의 폴리아믹산 용액 3을 얻었다. 제조예 2와 같은 식으로 Mw를 측정할 바, 360,000이었다.

[제조예 5(폴리아믹산 용액 4의 제조)]

[0110] 질소 도입관, 환류관, 교반 막대를 갖춘 반응 용기 내부를 질소 치환한 후, 22.73 질량부의 4,4'-디아미노벤즈아닐리드(DABAN), 201.1 질량부의 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc)와 유효제로서 콜로이드실리카를 디메틸아세트아미드에 분산하여 이루어지는 분산체(닛산가가쿠고교 제조 「스노우텍스(등록상표) DMAC-ST-ZL」)를 실리카(유효제)가 폴리아믹산 용액 중의 폴리머 고형분 총량으로 0.4 질량%가 되도록 첨가하여 완전히 용해시키고, 이어서, 27.32 질량부의 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산이무수물(CBDA)을 고체 그대로 분할 첨가한 후, 실온에서 24시간 교반했다. 그 후, 173.1 질량부의 DMAc를 가하고 희석하여, 고형분(NV) 13 질량%, 환원 점도 2.1 dl/g의 폴리아믹산 용액 4를 얻었다. 제조예 2와 같은 식으로 Mw를 측정할 바, 28,000이었다.

[0111] [제조예 6(폴리아믹산 용액 5의 제조)]

[0112] 질소 도입관, 환류관, 교반 막대를 갖춘 반응 용기 내부를 질소 치환한 후, 22.73 질량부의 4,4'-디아미노벤즈아닐리드(DABAN), 201.1 질량부의 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc)와 유효제로서 콜로이드실리카를 디메틸아세트아미드에 분산하여 이루어지는 분산체(닛산가가쿠고교 제조 「스노우텍스(등록상표) DMAC-ST-ZL」)를 실리카(유효제)가 폴리아믹산 용액 중의 폴리머 고형분 총량으로 0.4 질량%가 되도록 첨가하여 완전히 용해시키고, 이어서, 29.10 질량부의 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산이무수물(CBDA)을 고체 그대로 분할 첨가한 후, 실온에서 24시간 교반했다. 그 후, 173.1 질량부의 DMAc를 가하고 희석하여, 고형분(NV) 14 질량%, 환원 점도 1.3 dl/g의 폴리아믹산 용액 5를 얻었다. 제조예 2와 같은 식으로 Mw를 측정할 바, 10,000이었다.

[0113] [제조예 7(폴리아믹산 용액 6의 제조)]

[0114] 질소 도입관, 환류관, 교반 막대를 갖춘 반응 용기 내부를 질소 치환한 후, 22.02 질량부의 2,2'-디트리플루오로메틸-4,4'-디아미노비페닐(TFMB), 252.1 질량부의 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc)와 유효제로서 콜로이드실리카를 디메틸아세트아미드에 분산하여 이루어지는 분산체(닛산가가쿠고교 제조 「스노우텍스(등록상표) DMAC-ST-ZL」)를 실리카(유효제)가 폴리아믹산 용액 중의 폴리머 고형분 총량으로 0.4 질량%가 되도록 첨가하여 완전히 용해시키고, 이어서, 22.02 질량부의 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산이무수물(CBDA)을 고체 그대로 분할 첨가한 후, 실온에서 24시간 교반했다. 그 후, 165.7 질량부의 DMAc를 가하고 희석하여, 고형분(NV) 11 질량%, 환원 점도 4.1 dl/g의 폴리아믹산 용액 6을 얻었다. 제조예 2와 같은 식으로 Mw를 측정할 바, 210,000이었다.

[0115] [제조예 8(폴리아믹산 용액 7의 제조)]

[0116] 질소 도입관, 환류관, 교반 막대를 갖춘 반응 용기 내부를 질소 치환한 후, 22.0 질량부의 2,2'-디트리플루오로메틸-4,4'-디아미노비페닐(TFMB), 252.1 질량부의 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc)와 유효제로서 콜로이드실리카를 디메틸아세트아미드에 분산하여 이루어지는 분산체(닛산가가쿠고교 제조 「스노우텍스(등록상표) DMAC-ST-ZL」)를 실리카(유효제)가 폴리아믹산 용액 중의 폴리머 고형분 총량으로 0.4 질량%가 되도록 첨가하여 완전히 용해시키고, 이어서, 22.0 질량부의 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산이무수물(BPDA)을 고체 그대로 분할 첨가한 후, 실온에서 24시간 교반했다. 그 후, 165.7 질량부의 DMAc를 가하고 희석하여, 고형분(NV) 11 질량%, 환원 점도 3.5 dl/g의 폴리아믹산 용액 7을 얻었다. 제조예 2와 같은 식으로 Mw를 측정할 바, 70,000이었다.

[0117] [제조예 9(폴리이미드 필름 F1의 제작)]

[0118] 제조예 3에서 얻은 폴리아믹산 용액 2를, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 A4100(도요보가부시키가이샤 제조의 지지체)의 무활재면(無滑材面) 상에 콤팩터를 이용하여 최종 막 두께가 0.3 μm가 되도록 조정하여 코팅했다. 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 A04100은 열풍로 안을 통과하여 권취되어 가며, 이때 100℃에서 10분간 건조했다. 이것을 권취한 후에 콤팩터 측에 다시 셋트하고, 이어서 제조예 1에서 얻은 폴리이미드 용액 1을 폴리아믹산 용액 2의 건조물 상에 최종 막 두께가 25 μm가 되도록 도포했다. 이것을 100℃에서 10분간 건조했다. 건조 후에 자기 지지성을 얻은 폴리아믹산 필름을 지지체로부터 박리하고, 핀을 배치한 핀 시트를 갖는 핀 텐터에 통과시켜, 필름 단부를 핀에 끼워 넣음으로써 파지하여, 필름이 파단하지 않게 또한 불필요한 늘어짐이 생기지 않게 핀 시트 간격을 조정하여 반송하고, 200℃에서 3분, 250℃에서 3분, 300℃에서 6분의 조건으로 가열하여, 이미드화 반응을 진행시켰다. 그 후, 2분 동안 실온까지 냉각하고, 필름 양끝의 평면성이 나쁜 부분을 슬리터로



잘라내고, 롤 형상으로 감아 올려, 폭 450 mm의 폴리이미드 필름 F1을 500 m 얻었다.

- [0119] [제조예 10(폴리이미드 필름 F2의 제작)]
- [0120] 제조예 3에서 얻은 폴리아미산 용액 2를 제조예 8에서 얻은 폴리아미산 용액 7로 변경한 것 이외에는, 제조예 9의 폴리이미드 필름 F1 제작 시와 동일한 조작으로 하여, 폴리이미드 필름 F2를 얻었다.
- [0121] <폴리아미산의 열경화물의 선 팽창 계수(CTE)>
- [0122] 폴리아미산 용액 1~7을 바코터로 건조 두께가 25  $\mu\text{m}$ 가 되도록 무알칼리 유리 상에 도공하고, 열풍 오븐 내에서 120℃에서 1시간 건조하고, 이어서 150℃에서 30분간 건조했다. 이 유리와 폴리아미산의 적층체를 또 5℃/분으로 서서히 350℃까지 승온하고, 또 10분 가열하여 열이미드화함으로써 폴리이미드 필름과 유리의 적층체를 얻었다. 유리로부터 폴리이미드 필름을 박리하여, 도공 방향(MD 방향) 및 폭 방향(TD 방향)에 있어서, 하기 조건으로 신축률을 측정하고, 30℃~32℃, 32℃~34℃와 같이 2℃ 간격으로 신축률/온도를 측정하며, 이 측정을 200℃까지 행하여, 전체 측정치의 평균치를 CTE로서 산출했다.
- [0123] 폴리이미드 필름 F1, F2에 관해서는 흐름 방향(MD 방향) 및 폭 방향(TD 방향)에 있어서 측정했다. 결과를 표 1, 2에 나타낸다.
- [0124] 기기명; MAC사이언스사 제조 TMA4000S
- [0125] 시료 길이; 20 mm
- [0126] 시료 폭; 2 mm
- [0127] 승온 시작 온도; 25℃
- [0128] 승온 종료 온도; 300℃
- [0129] 승온 속도; 10℃/min
- [0130] 분위기; 아르곤
- [0131] <전광선 투과율>
- [0132] HAZEMETER(NDH5000, 닛폰덴쇼쿠사 제조)를 이용하여 필름의 전광선 투과율(TT)을 측정했다. 광원에는 D65 램프를 사용했다. 또한, 같은 측정을 3회 행하여, 그 산술 평균치를 채용했다.
- [0133] <옐로우 인덱스(YI)>
- [0134] 컬러미터(ZE6000, 닛폰덴쇼쿠사 제조) 및 C2 광원을 사용하고, ASTM D1925에 준거하여 필름의 3차극치 XYZ 값을 측정하고, 하기 식에 의해 황색도 지수(YI)를 산출했다. 또한, 같은 측정을 3회 행하여, 그 산술 평균치를 채용했다.
- [0135]  $YI=100 \times (1.28X-1.06Z)/Y$
- [0136] <헤이즈>
- [0137] HAZEMETER(NDH5000, 닛폰덴쇼쿠사 제조)를 이용하여 필름의 헤이즈를 측정했다. 광원에는 D65 램프를 사용했다. 또한, 같은 측정을 3회 행하여, 그 산술 평균치를 채용했다.
- [0138] (실시예 1)
- [0139] 폴리아미산 용액 1을 양변 150 mm, 두께 0.7 mm의 정방형 무알칼리 유리(코닝사 제조 이글2000) 상에 바코터로 건조 두께가 10  $\mu\text{m}$ 가 되도록 유연하고, 열풍 오븐 내에서 110℃에서 1시간 건조했다. 이렇게 해서 얻어진 유리와 폴리아미산 용액의 건조물의 적층체를 또 5℃/min으로 서서히 330℃까지 승온하고, 또 10 min 동안 가열하여 이미드화함으로써, 두께 약 10  $\mu\text{m}$ 의 폴리아미산의 열경화물과 무알칼리 유리판의 적층체를 얻었다.
- [0140] (실시예 2)
- [0141] 폴리아미산 용액 1을 폴리아미산 용액 2로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 같은 식으로 하여, 폴리아미산의 열경화물과 무알칼리 유리판의 적층체를 얻었다.
- [0142] (실시예 3)

- [0143] 폴리아믹산 용액 1을 폴리아믹산 용액 6으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 같은 식으로 하여, 폴리아믹산의 열경화물과 무알칼리 유리판의 적층체를 얻었다.
- [0144] (실시예 4)
- [0145] 폴리아믹산 용액 7을 양변 150 mm, 두께 0.7 mm의 정방형 무알칼리 유리(코닝사 제조 이글2000) 상에 바코터로 건조 두께가 10  $\mu\text{m}$ 가 되도록 유연하고, 열풍 오븐 내에서 90°C에서 1시간 건조했다. 이렇게 해서 얻어진 유리와 폴리아믹산 용액의 건조물의 적층체를 또 5°C/min으로 서서히 300°C까지 승온하고, 또 10 min 동안 가열하여 이미드화함으로써, 두께 약 10  $\mu\text{m}$ 의 폴리아믹산의 열경화물과 무알칼리 유리판의 적층체를 얻었다.
- [0146] (실시예 5)
- [0147] 무알칼리 유리판의 폴리아믹산 용액을 도포하는 면에 실란커플링제(KBM-903, 신에츠실리콘 제조)를 도포한 것 이외에는, 실시예 4와 같은 식으로 하여, 폴리아믹산의 열경화물과 무알칼리 유리판의 적층체를 얻었다.
- [0148] (실시예 6)
- [0149] 폴리아믹산 용액 3 및 폴리이미드 용액 1을 양변 150 mm, 두께 0.7 mm의 정방형 무알칼리 유리(코닝사 제조 이글2000) 상에 탁상 다이코터(블루오션테크놀로지가부시키가이샤 제조)로 건조 두께가 각각 3  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$ 가 되도록 유연하고, 열풍 오븐 내에서 110°C에서 1시간 건조했다. 도공은 유리판, 폴리아믹산 용액 3, 폴리이미드 용액 1의 순으로 적층되도록 실시했다. 이렇게 해서 얻어진 유리와 폴리아믹산 용액의 건조물의 적층체를 또 5°C/min으로 서서히 330°C까지 승온하고, 또 10 min 동안 가열하여 이미드화함으로써, 두께 약 13  $\mu\text{m}$ 의 폴리아믹산의 열경화물과 무알칼리 유리판의 적층체를 얻었다.
- [0150] (실시예 7)
- [0151] 폴리아믹산 용액 3을 폴리아믹산 용액 6으로 변경한 것 이외에는, 실시예 6과 같은 식으로 하여, 폴리아믹산의 열경화물과 무알칼리 유리판의 적층체를 얻었다.
- [0152] (실시예 8)
- [0153] 폴리아믹산 용액 7 및 폴리이미드 용액 1을 양변 150 mm, 두께 0.7 mm의 정방형 무알칼리 유리(코닝사 제조 이글2000) 상에 탁상 다이코터(블루오션테크놀로지가부시키가이샤 제조)로 건조 두께가 각각 3  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$ 가 되도록 유연하고, 열풍 오븐 내에서 90°C에서 1시간 건조했다. 도공은 유리판, 폴리아믹산 용액 3, 폴리이미드 용액 1의 순으로 적층되도록 실시했다. 이렇게 해서 얻어진 유리와 폴리아믹산 용액의 건조물의 적층체를 또 5°C/min으로 서서히 300°C까지 승온하고, 또 10 min 동안 가열하여 이미드화함으로써, 두께 약 13  $\mu\text{m}$ 의 폴리아믹산의 열경화물과 무알칼리 유리판의 적층체를 얻었다.
- [0154] (실시예 9)
- [0155] 제조예 9에서 얻어진 필름 F1을 이용했다. 실란커플링제를 유리판에 도포하고, 거기에 필름 F1의 폴리아믹산 용액 2의 층을 유리판 측에 접하도록 라미네이트, 가열함으로써 유리와 적층체를 얻었다. 유리 기판에 실란커플링제를 도포하는 방법은 도 1에 도시하는 장치를 이용하여 실시했다. 도 1은 유리 기판에 실란커플링제를 도포하는 장치의 모식도이다. 유리 기판 1(100 mm×100 mm 사이즈로 절단한, 두께 0.7 mm의 0A11G 유리(NEG사 제조))을 사용했다. 또한, 유리 기판 1은, 순수 세정, 건조 후에 UV/O3 조사기(LAN테크니칼 제조 SKR1102N-03)로 1분간 조사하여 드라이 세정한 것을 이용했다. 용량 1 L의 약액 탱크 안에 3-아미노프로필트리메톡시실란(실란커플링제, 신에츠가가쿠 KBM903) 150 g을 넣고, 이 외층의 중탕을 43°C로 따뜻하게 했다. 그리고 나오는 증기를 클린 드라이 에어와 함께 챔버로 보냈다. 가스 유량은 25 L/min, 기판 온도는 24°C로 했다. 클린 드라이 에어의 온도는 23°C, 습도는 1.2% RH였다. 배기는 부압의 배기구에 접속했기 때문에, 챔버는 10 Pa 정도의 부압으로 되어 있는 것을 차압계에 의해서 확인했다.
- [0156] 이어서, 상기 실란커플링제층 상에 필름 F1(70 mm×70 mm 사이즈)을 맞붙여 적층체를 얻었다. 맞붙일 때는 MCK사 제조 라미네이터를 이용하고, 맞붙이기 조건은, 압축 공기의 압력: 0.6 MPa, 온도: 22°C, 습도: 55% RH, 라미네이트 속도: 50 mm/sec로 했다. 이 F1/유리 적층체를 110°C에서 10 min 가열하여, 폴리아믹산의 열경화물 필름 F1과 유리판의 적층체를 얻었다.
- [0157] (실시예 10)
- [0158] 사용하는 필름을 F1에서 필름 F2로 변경한 것 이외에는 실시예 9와 동일하게 하여 적층체를 얻었다. 또한, 필름

F2의 폴리아믹산 용액 7의 층을 유리판 측에 접하도록 적층했다.

[0159] (비교예 1)

[0160] 폴리아믹산 용액 1을 폴리아믹산 용액 4로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 같은 식으로 하여, 폴리아믹산의 열경화물과 무알칼리 유리판의 적층체를 얻었다.

[0161] (비교예 2)

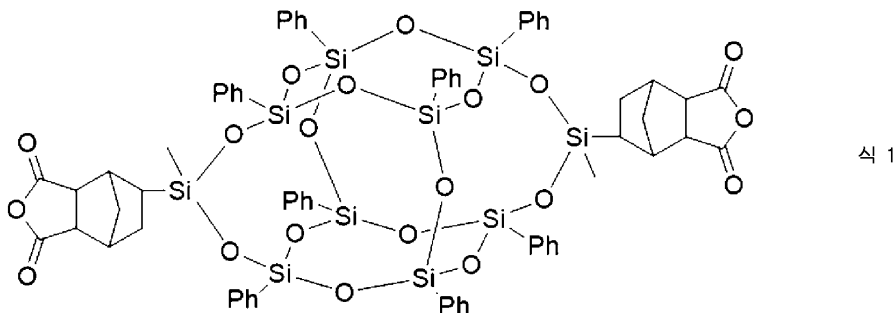
[0162] 폴리아믹산 용액 1을 폴리아믹산 용액 5로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 같은 식으로 하여, 폴리아믹산의 열경화물과 무알칼리 유리판의 적층체를 얻었다. 얻어진 폴리아믹산의 경화물은 취약하여, 유리로부터 박리하기는 곤란했다.

[0163] [제조예 11(폴리아믹산 용액 8의 제조)]

[0164] 질소 도입관, 환류관, 교반 막대를 갖춘 반응 용기 내부를 질소 치환한 후, 320 질량부의 2,2'-디트리플루오로메틸-4,4'-디아미노비페닐(TFMB), 1,500 질량부의 N,N-디메틸아세트아미드와 윤활제로서 콜로이드실리카를 디메틸아세트아미드에 분산하여 이루어지는 분산체(닛산가가쿠고교 제조 「스노우텍스(등록상표) DMAC-ST-ZL」)를 실리카(윤활제)가 폴리아믹산 용액 중의 폴리머 고형분 총량으로 0.4 질량%가 되도록 첨가하여 완전히 용해시키고, 이어서, 980 질량부의 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산이무수물(CBDA), 103 질량부의 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산이무수물(BPDA), 47 질량부의 4,4'-옥시디프탈산(OPDA)을 고체 그대로 분할 첨가한 후, 실온에서 24시간 교반했다. 그 후, 1,717 질량부의 DMAc를 가하고 희석하여, 고형분(NV) 15 질량%, 환원 점도 4.8 dl/g의 폴리아믹산 용액 8을 얻었다. 제조예 2와 같은 식으로 Mw를 측정할 바, Mw는 480,000이었다.

[0165] [제조예 12(폴리아믹산 용액 9의 제조)]

[0166] 식 1의 구조로 표시되는 산무수물기 함유의 더블데커형 실세스퀴옥산 유도체(AASQ1)를 닛폰자이료기켄(주)로부터 입수했다.

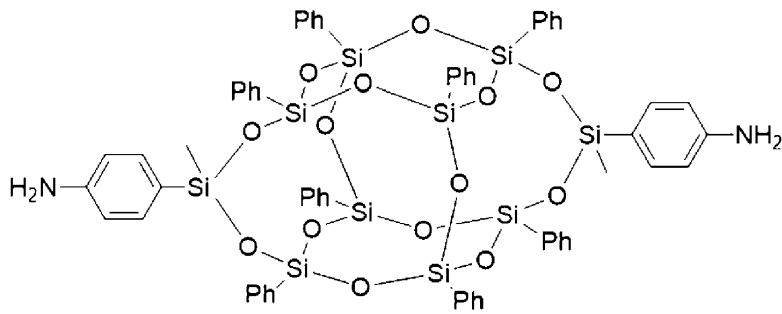


[0167]

[0168] 이어서, 질소 도입관, 온도계, 교반 막대를 갖춘 반응 용기 내부를 질소 치환한 후, 490 질량부의, 2'-디트리플루오로메틸-4,4'-디아미노비페닐(TFMB), 5,340 질량부의 N-메틸-2-피롤리돈과 윤활제로서 콜로이드실리카를 디메틸아세트아미드에 분산하여 이루어지는 분산체(닛산가가쿠고교 제조 「스노우텍스(등록상표) DMAC-ST-ZL」)를 실리카(윤활제)가 폴리아믹산 용액 중의 폴리머 고형분 총량으로 0.4 질량%가 되도록 첨가하여 완전히 용해시키고, 이어서, 327 질량부의 피로멜리트산이무수물(PMDA), 45 질량부의 AASQ1를 고체 그대로 분할 첨가한 후, 실온에서 24시간 교반하여, 고형분(NV) 14 질량%, 환원 점도 1.5 dl/g의 폴리아믹산 용액 9를 얻었다. 제조예 2와 같은 식으로 Mw를 측정할 바, Mw는 100,000이었다.

[0169] [제조예 13(폴리아믹산 용액 10의 제조)]

[0170] 식 2의 구조로 표시되는 아미노기 함유의 더블데커형 실세스퀴옥산 유도체(AMSQ1)를 일본 특허공개 2006-052146호 공보에 기재된 방법으로 제조했다.



식 2

[0171]

[0172]

이어서, 질소 도입관, 온도계, 교반 막대를 갖춘 반응 용기 내부를 질소 치환한 후, 471 질량부의 2'-디트리플루오로메틸-4,4'-디아미노비페닐(TFMB), 40 질량부의 AMSQ1, 6880 질량부의 N-메틸-2-피롤리돈과 윤활제로서 콜로이달실리카를 디메틸아세트아미드에 분산하여 이루어지는 분산체(닛산가가쿠고교 제조 「스노우텍스(등록상표) DMAC-ST-ZL」)를 실리카(윤활제)가 폴리아믹산 용액 중의 폴리머 고형분 총량으로 0.4 질량%가 되도록 첨가하여 완전히 용해시키고, 이어서, 326 질량부의 피로멜리트산이무수물(PMDA)을 고체 그대로 분할 첨가한 후, 실온에서 24시간 교반하여, 고형분(NV) 11 질량%, 환원 점도 3.5 dl/g의 폴리아믹산 용액 10을 얻었다. 제조예 2와 같은 식으로 Mw를 측정할 바, Mw는 300,000이었다.

[0173]

[제조예 14(폴리이미드 필름 F3의 제작)]

[0174]

제조예 3에서 얻은 폴리아믹산 용액 2를, 폴리에틸렌테레프탈레이트제 필름 A4100(도요보가부시키가이샤 제조의 지지체)의 무활재면 상에 콤팩터를 이용하여 최종 막 두께가 0.3 μm가 되도록 조정하여 코팅했다. 폴리에틸렌테레프탈레이트제 필름 A04100은, 열풍로 안을 통과하여 권취되어 가고, 이때 100℃에서 10분간 건조했다. 이것을 권취한 후에 콤팩터 측에 다시 셋트하고, 이어서 제조예 11에서 얻은 폴리아믹 용액 8을 폴리아믹산 용액 2의 건조물 상에 최종 막 두께가 25 μm가 되도록 도포했다. 이것을 90℃에서 15분간 건조했다. 건조 후에 자기 지지성을 얻은 폴리아믹산 필름을 지지체로부터 박리하고, 편을 배치한 편 시트를 갖는 편 텐터에 통과시켜, 필름 단부를 편에 끼워 넣음으로써 파지하고, 필름이 파단하지 않게 또한 불필요한 늘어짐이 생기지 않게 편 시트 간격을 조정하여 반송하고, 200℃에서 3분, 250℃에서 3분, 300℃에서 3분, 350℃에서 3분의 조건으로 가열하여, 이미드화 반응을 진행시켰다. 그 후, 2분 동안 실온까지 냉각하고, 필름 양끝의 평면성이 나쁜 부분을 슬리터로 잘라내고, 롤 형상으로 감아 올려, 폭 450 mm의 폴리이미드 필름 F3을 500 m 얻었다.

[0175]

[제조예 15(폴리이미드 필름 F4의 제작)]

[0176]

제조예 12에서 얻은 폴리아믹산 용액 9를, 폴리에틸렌테레프탈레이트제 필름 A4100(도요보가부시키가이샤 제조의 지지체)의 무활재면 상에 콤팩터를 이용하여 최종 막 두께가 25 μm가 되도록 조정하여 코팅했다. 폴리에틸렌테레프탈레이트제 필름 A04100은, 열풍로 안을 통과하여 권취되어 가고, 이때 90℃에서 15분간 건조했다. 건조 후에 자기 지지성을 얻은 폴리아믹산 필름을 지지체로부터 박리하고, 편을 배치한 편 시트를 갖는 편 텐터에 통과시켜, 필름 단부를 편에 끼워 넣음으로써 파지하고, 필름이 파단하지 않게 또한 불필요한 늘어짐이 생기지 않게 편 시트 간격을 조정하여 반송하고, 200℃에서 3분, 250℃에서 3분, 300℃에서 3분, 350℃에서 3분의 조건으로 가열하여, 이미드화 반응을 진행시켰다. 그 후, 2분 동안 실온까지 냉각하고, 필름 양끝의 평면성이 나쁜 부분을 슬리터로 잘라내고, 롤 형상으로 감아 올려, 폭 450 mm의 폴리이미드 필름 F4를 500 m 얻었다.

[0177]

[제조예 16(폴리이미드 필름 F5의 제작)]

[0178]

제조예 13에서 얻은 폴리아믹산 용액 10을, 폴리에틸렌테레프탈레이트제 필름 A4100(도요보가부시키가이샤 제조의 지지체)의 무활재면 상에 콤팩터를 이용하여 최종 막 두께가 25 μm가 되도록 조정하여 코팅했다. 폴리에틸렌테레프탈레이트제 필름 A04100은, 열풍로 안을 통과하여 권취되어 가고, 이때 90℃에서 15분간 건조했다. 건조 후에 자기 지지성을 얻은 폴리아믹산 필름을 지지체로부터 박리하고, 편을 배치한 편 시트를 갖는 편 텐터에 통과시켜, 필름 단부를 편에 끼워 넣음으로써 파지하고, 필름이 파단하지 않게 또한 불필요한 늘어짐이 생기지 않게 편 시트 간격을 조정하여 반송하고, 250℃에서 3분, 300℃에서 3분, 350℃에서 3분, 400℃에서 3분의 조건으로 가열하여, 이미드화 반응을 진행시켰다. 그 후, 2분 동안 실온까지 냉각하고, 필름 양끝의 평면성이 나쁜 부분을 슬리터로 잘라내고, 롤 형상으로 감아 올려, 폭 450 mm의 폴리이미드 필름 F5를 500 m 얻었다.

[0179]

(실시에 11)

[0180]

폴리아믹산 용액 8을 양면 150 mm, 두께 0.7 mm의 정방형 무알칼리 유리(코닝사 제조 이글2000) 상에 바코터로

건조 두께가 10  $\mu\text{m}$ 가 되도록 유연하고, 열풍 오븐 내에서 110°C에서 1시간 건조했다. 이렇게 해서 얻어진 유리 와 폴리아믹산 용액의 건조물의 적층체를 또 5°C/min으로 서서히 350°C까지 승온하고, 또 10 min 동안 가열하여 이미드화함으로써, 두께 약 10  $\mu\text{m}$ 의 폴리아믹산의 열경화물과 무알칼리 유리판의 적층체를 얻었다.

[0181] (실시예 12)

[0182] 폴리아믹산 용액 8을 폴리아믹산 용액 9로 변경한 것 이외에는, 실시예 11과 같은 식으로 하여, 폴리아믹산의 열경화물과 무알칼리 유리판의 적층체를 얻었다.

[0183] (실시예 13)

[0184] 폴리아믹산 용액 10을 양변 150 mm, 두께 0.7 mm의 정방형 무알칼리 유리(코닝사 제조 이글2000) 상에 바코터로 건조 두께가 10  $\mu\text{m}$ 가 되도록 유연하고, 열풍 오븐 내에서 110°C에서 1시간 건조했다. 이렇게 해서 얻어진 유리 와 폴리아믹산 용액의 건조물의 적층체를 또 5°C/min으로 서서히 400°C까지 승온하고, 또 10 min 동안 가열하여 이미드화함으로써, 두께 약 10  $\mu\text{m}$ 의 폴리아믹산의 열경화물과 무알칼리 유리판의 적층체를 얻었다.

[0185] (실시예 14)

[0186] 무알칼리 유리판의 폴리아믹산 용액을 도포하는 면에 실란커플링제(KBM-903, 신에츠실리콘 제조)를 도포한 것 이외에는, 실시예 13과 같은 식으로 하여, 폴리아믹산의 열경화물과 무알칼리 유리판의 적층체를 얻었다.

[0187] (실시예 15)

[0188] 폴리아믹산 용액 3 및 폴리아믹산 용액 8을 양변 150 mm, 두께 0.7 mm의 정방형 무알칼리 유리(코닝사 제조 이글2000) 상에 탁상 다이코터(블루오션테크놀로지가부시키기아사 제조)로 건조 두께가 각각 3  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$ 가 되도록 유연하고, 열풍 오븐 내에서 90°C에서 1시간 건조했다. 도공은 유리판, 폴리아믹산 용액 3, 폴리아믹산 용액 8의 순으로 적층되도록 실시했다. 이렇게 해서 얻어진 유리 와 폴리아믹산 용액의 건조물의 적층체를 또 5°C/min으로 서서히 350°C까지 승온하고, 또 10 min 동안 가열하여 이미드화함으로써, 두께 약 13  $\mu\text{m}$ 의 폴리아믹산의 열경화물과 무알칼리 유리판의 적층체를 얻었다.

[0189] (실시예 16)

[0190] 사용하는 필름을 F1에서 필름 F3으로 변경한 것 이외에는 실시예 9와 동일하게 하여 적층체를 얻었다. 또한, 필름 F3의 폴리아믹산 용액 3의 층을 유리판 측에 접하도록 적층했다.

[0191] (실시예 17)

[0192] 제조예 15에서 얻어진 필름 F4를 이용했다. 실란커플링제를 유리판에 도포하고, 거기에 필름 F4를 라미네이트, 가열함으로써 유리와의 적층체를 얻었다. 유리 기판에 실란커플링제를 도포하는 방법은 도 1에 도시하는 장치를 이용하여 실시했다. 도 1은 유리 기판에 실란커플링제를 도포하는 장치의 모식도이다. 유리 기판 1(100 mm×100 mm 사이즈로 절단한, 두께 0.7 mm의 OA11G 유리(NEG사 제조))를 사용했다. 여기서, 유리 기판 1은, 순수 세정, 건조 후에 UV/03 조사기(LAN 테크니칼 제조 SKR1102N-03)로 1분간 조사하여 드라이 세정한 것을 이용했다. 용량 1 L의 약액 탱크 안에 3-아미노프로필트리메톡시실란(실란커플링제 신에츠가가쿠 KBM903) 150 g을 넣고, 이 외측의 중탕을 43°C로 따뜻하게 했다. 그리고 나오는 증기를 클린 드라이 에어와 함께 챔버에 보냈다. 가스 유량은 25 L/min, 기판 온도는 24°C로 했다. 클린 드라이 에어의 온도는 23°C, 습도는 1.2% RH였다. 배기는 부압의 배기구에 접속했기 때문에, 챔버는 10 Pa 정도의 부압으로 되어 있는 것을 차압계에 의해서 확인했다.

[0193] 이어서, 상기 실란커플링제층 상에 필름 F4(70 mm×70 mm 사이즈)를 맞붙여 적층체를 얻었다. 맞붙일 때는 MCK 사 제조 라미네이터를 이용하고, 맞붙이기 조건은, 압축 공기의 압력: 0.6 MPa, 온도: 22°C, 습도: 55% RH, 라미네이트 속도: 50 mm/sec로 했다. 이 F4/유리 적층체를 110°C에서 10 min 가열하여, 폴리아믹산의 열경화물 필름 F4와 유리판의 적층체를 얻었다.

[0194] (실시예 18)

[0195] 사용하는 필름을 F4에서 필름 F5로 변경한 것 이외에는 실시예 17과 동일하게 하여 적층체를 얻었다.

[0196] <90° 박리 강도의 측정>

[0197] 상기 적층체의 제작에서 얻어진 적층체를, 질소 분위기 하에, 250°C 60분간 열처리했다. 그 후, 유리 기판과 폴리이미드 필름 사이의 90° 박리 강도를 측정했다. 결과를 표 1, 2에 나타낸다.

- [0198] 90° 박리 강도의 측정 조건은 하기와 같다.
- [0199] 무기 기판에 대하여 필름을 90° 의 각도로 잡아 벗겨낸다.
- [0200] 5회 측정을 하여 평균치를 측정치로 한다.
- [0201] 측정 장치; 시마즈세이사쿠쇼사 제조 오토그래프 AG-IS
- [0202] 측정 온도; 실온(25℃)
- [0203] 박리 속도; 100 mm/min
- [0204] 분위기; 대기
- [0205] 측정 샘플 폭; 2.5 cm

표 1

폴리아미산	실시예 1		실시예 2		실시예 3		실시예 4		실시예 5		실시예 6		실시예 7		실시예 8		실시예 9		실시예 10	
	CBDA/DABAN	비닐시 도공	CBDA/DABAN	비닐시 도공	CBDA/TFMB	비닐시 도공	BPOA/TFMB	비닐시 도공	BPOA/TFMB	비닐시 도공	CBDA/DABAN	비닐시 도공	CBDA/TFMB	비닐시 도공	BPOA/TFMB	비닐시 도공	CBDA/DABAN	비닐시 도공	BPOA/TFMB	비닐시 도공
무기 기판과 접하는 면의 폴리아미산의 열 안정성 평가 (x10 <sup>9</sup> )	1		5.5		2.1		0.8		0.8		3.6		2.1		0.8		5.5		0.9	
절단카탈리스트 농도 (wt%)	없음		없음		없음		없음		있음		없음		없음		없음		있음		있음	
무기 기판과 접하는 폴리아미산의 열 안정성 (단축의 CTG (ppm))	17		17		19		22		22		17		19		22		17		22	
평균인 두께 (nm)	87.3		87.3		86.1		86.4		86.4		87.6		85.9		86.5		87.5		86.6	
Y 1	3.5		3.5		3.3		3.5		3.4		3.2		3.5		3.5		3.3		3.3	
제이즈 (N/cm)	0.9		0.9		0.2		0.6		0.5		0.5		0.2		0.5		0.5		0.6	
250℃ 가열 처리 후 열적 강도 (N/cm)	0.19		0.14		0.21		0.23		0.08		0.22		0.24		0.26		0.13		0.1	

[0206]

표 2

	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16	실시예 17	실시예 18	비교예 1	비교예 2
폴리아미산	폴리아미산 용액 8	폴리아미산 용액 9	폴리아미산 용액 10	폴리아미산 용액 10	폴리아미산 용액 3, 폴리아미산 용액 8	폴리아미산 용액 2, 폴리아미산 용액 8	폴리아미산 용액 9	폴리아미산 용액 10	폴리아미산 용액 4	폴리아미산 용액 5
	CBDA/BPDA /OPP4/TFMB	PMDA/AASQ1 /TFMB	PMDA/TFMB /AASQ1	PMDA/TFMB /AASQ1	CBDA/IDABAN, CBDA/BPDA /OPP4/TFMB	CBDA/IDABAN, CBDA/BPDA /OPP4/TFMB	PMDA/AASQ1 /TFMB	PMDA/TFMB /AASQ1	CBDA/IDABAN	CBDA/IDABAN
유리섬유의 적용	바니시 도공	바니시 도공	바니시 도공	바니시 도공	바니시 도공	바니시 도공	필름 롤이기	필름 롤이기	바니시 도공	바니시 도공
무기 기판과 접착하는 면의 폴리아미산의 중량 평균 분자량 (x10 <sup>5</sup> )	4.8	1	3	3	3.6, 4.8	3.6, 4.8	1	3	0.28	0.1
실란커플링제	없음	없음	없음	있음	없음	있음	있음	있음	없음	없음
실란커플링제 중 두께 (nm)	-	-	-	12	-	8	8	8	-	-
무기 기판과 접착하는 폴리아미산의 열 경화물 단층의 CTD (ppm)	41	5	4	4	17	17	5	4	17	19
전용인 도파물	89.2	85.0	85.0	85.0	88.9	88.9	85.0	85.0	87.5	87.7
	Y 1	2.9	13.0	12.0	3.0	3.0	13.0	12.0	3.4	3.3
헤이즈	0.5	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.9	0.8
	0.22	0.11	0.11	0.09	0.19	0.13	0.12	0.12	0.57	0.28
250°C 가열 처리 후 굴곡 강도 (N/cm)	0.22	0.11	0.11	0.09	0.19	0.13	0.12	0.12	0.57	0.28

부호의 설명

1: 플로우미터, 2: 가스 도입구, 3: 약액 탱크(실란커플링제의 조(槽)), 4: 온수조(증탕), 5: 히터, 6: 처리실(챔버), 7: 기재, 8: 배기구.

[0207]

[0208]

도면

도면1

