

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6947848号
(P6947848)

(45) 発行日 令和3年10月13日(2021.10.13)

(24) 登録日 令和3年9月21日(2021.9.21)

(51) Int. Cl. F I
CO8G 73/14 (2006.01) CO8G 73/14
CO8J 5/18 (2006.01) CO8J 5/18 CFG

請求項の数 5 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2019-565210 (P2019-565210)	(73) 特許権者	519065318
(86) (22) 出願日	平成29年8月7日(2017.8.7)		デリム カンパニー リミテッド
(65) 公表番号	特表2020-521036 (P2020-521036A)		大韓民国 03181 ソウル チョンノ
(43) 公表日	令和2年7月16日(2020.7.16)		ーグ トンイルーロ 134 トニムン
(86) 国際出願番号	PCT/KR2017/008493		ディータービルディング 22エフ
(87) 国際公開番号	W02018/216853	(74) 代理人	110003339
(87) 国際公開日	平成30年11月29日(2018.11.29)		特許業務法人南青山国際特許事務所
審査請求日	令和1年12月26日(2019.12.26)	(74) 代理人	100104215
(31) 優先権主張番号	10-2017-0063305		弁理士 大森 純一
(32) 優先日	平成29年5月23日(2017.5.23)	(74) 代理人	100196575
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)		弁理士 高橋 満
		(74) 代理人	100168181
			弁理士 中村 哲平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レーザー剥離容易性及び高耐熱性を有するポリアミド酸樹脂の製造方法及びこれを用いて製造したポリアミド樹脂フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ジアミン化合物単量体と、酸二無水物単量体と、有機溶媒とを含む組成物の中の前記ジアミン化合物単量体と前記酸二無水物単量体とを重合して製造するポリアミド酸樹脂の製造方法であって、

前記ポリアミド酸樹脂は、前記ジアミン化合物単量体を前記有機溶媒に溶解してジアミン含有溶液を作製した後、前記酸二無水物単量体を、30分の投入時間間隔で前記ジアミン含有溶液に5回分割投入して、40の温度で重合し、前記ジアミン化合物単量体は、5～50mol%のフッ素化芳香族ジアミンと、50～95mol%の非フッ素化芳香族ジアミンとを含み、前記酸二無水物単量体は、50～90mol%の3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)と、10～50mol%のピロメリト酸二無水物(PMDA)とを含む、ことを特徴とする、ポリアミド酸樹脂の製造方法。

【請求項 2】

前記ジアミン化合物単量体100モル%の中に、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-ベンジジン(2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine)を5～50モル%含有させることを特徴とする請求項1に記載のポリアミド酸樹脂の製造方法。

【請求項 3】

前記ポリアミド酸樹脂の粘度を、1,000～7,000cpにすることを特徴とする、請求項1に記載のポリアミド酸樹脂の製造方法。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかの製造方法で製造されたポリアミド酸樹脂を基板にコーティングし、熱処理して製造される、ポリアミド樹脂フィルムの製造方法。

【請求項 5】

請求項 4 に記載のポリアミド樹脂フィルムの製造方法であって、前記製造されたポリアミド樹脂フィルム厚さ 10 ~ 15 μm を基準に、接着力が 0.2 ~ 2.0 N/cm 、剥離エネルギーが 200 mJ/cm^2 以下 100 ~ 350 範囲における熱膨張係数が 10 ppm/ 以下であることを特徴とする、ポリアミド樹脂フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、レーザー剥離容易性及び高耐熱性を有するポリアミド酸樹脂の製造方法及びこれによって製造されたポリアミド樹脂を用いて製造したポリアミド樹脂フィルムに関し、具体的に、ガラスなどとの接着力を適度なレベルに維持しながらも、低いエネルギーでレーザー剥離が可能なので、薄膜の損傷（カール（*curl*）、欠陥（*defect*）、破損など）無しに剥離が可能であるとともに高耐熱性を有するポリアミド酸樹脂を製造し、これを用いて製造されたポリアミド樹脂フィルムをフレキシブルディスプレイ基板素材、半導体素材などに有用に用いることができる。

【背景技術】

【0002】

20

次世代ディスプレイ装置として脚光を浴びているフレキシブルディスプレイの基板素材としてフレキシブルな高分子材料が注目されている。

【0003】

フレキシブルデバイスは、一般に、有機発光ダイオード（*OLED*）ディスプレイを使用しており、高い工程温度（300 ~ 500）の *TFT* 工程が用いられている。このような高い工程温度に耐える高分子材料は極めて限られているが、特に、耐熱性に優れた高分子であるポリアミド（*PI*）樹脂が主に使用されている。

【0004】

有機発光ダイオード（*OLED*）ディスプレイは、ガラス基板に樹脂を塗布後に熱硬化してフィルム化し、数段階の工程後にガラス基板から剥がす方法によってディスプレイを製造する。

30

【0005】

このような作製過程のうち、ガラス基板に樹脂を塗布する過程における樹脂の粘度はフィルム製造において非常に重要な要素である。粘度が高すぎると、熱処理時に樹脂の溶媒が除去し難いため薄膜の物性が低下するか、コーティング時に均一に塗布し難いため薄膜の均一度が低下し、*OLED* パネル製造において製品の欠陥（*defect*）につながる可能性がある。一方、粘度が低すぎると、コーティング時に要求される厚さにし難く、薄膜の均一度も制御し難い。

【0006】

したがって、適度な粘度を有する樹脂が薄膜の製造において有利だといえる。そして、*TFT* 工程時に、高い工程温度（> 350）による熱衝撃（*Thermal shock*）によって製品の欠陥が発生することがある。

40

【0007】

したがって、ガラス基板程度の熱膨張係数を持ってこそ製品の欠陥が最小化できる。また、現在、一般的に薄膜製造後にレーザー剥離法でガラス基板から薄膜を剥離しているが、樹脂の特性上、非極性分子であり、熱処理後にガラスとの接着力が高いため、該樹脂をフィルムにした後に剥離するとき、カール（*curl*）、製品欠陥、製品破損などの問題が発生し、レーザー剥離時によく剥離されないからといって高いエネルギーを照射すると、フィルムの損傷につながる。

【0008】

50

一方、韓国公開特許第1998-015679号は、芳香族ポリアミド樹脂フィルムの製造方法に関するものであり、芳香族ジアミンに対して過剰の酸二無水物単量体を数回に分けて添加し、有機極性溶媒を用いて5~20程度の温度で重合させて得たポリアミド酸樹脂でポリアミド樹脂フィルムを製造するので、耐熱性などの物性には優れるが、物性を維持しながら常温におけるポリアミド酸粘度を下げることもまた、ポリアミド酸溶液の粘度が高いため、フィルムキャスト時に溶液の温度を上げて粘度を下げる工程がさらに必要である点で限界があった。

【0009】

したがって、レーザー剥離時に容易に剥離されると、上記の問題点が発生しない。これは、低いエネルギーでレーザー剥離されることにより、薄膜の損傷無しで剥離が可能である。

10

【0010】

したがって、低い粘度を有しながらガラスとの適度な接着力に調節され、低いエネルギーでレーザー剥離が可能であり、高耐熱性及び低い熱膨張係数を有するポリアミド酸樹脂の開発が望まれている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

そこで、本発明者らは、上記の問題に鑑みて、高耐熱性を有するとともにレーザー剥離がしやすいポリアミド酸樹脂の開発のために、ポリアミド樹脂の製造に用いられる組成物の投入工程、分割投入の投入時間間隔及び重合温度条件を最適に調節することによって、酸二無水物過量モル比率を最小化し、粘度を容易に調節できることが分かり、また、同等レベルの粘度を基準にして既存の方法に比べて、使用される組成物のモル比を最小化し、より優れた物性的特性を有するポリアミド酸樹脂を製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。また、このような分割投入工程、投入の投入時間間隔(前回の投入時刻から次の投入時刻までの時間)及び重合温度を最適化することによって物性の低下無しで低い粘度を有するポリアミド酸樹脂が得られることが分かった。

20

【0012】

したがって、本願発明は、レーザー剥離容易性及び高耐熱性を有するポリアミド酸樹脂の製造方法を提供することにその目的がある。

30

【0013】

また、本願発明は、前記製造方法によって得たポリアミド酸樹脂を熱処理して製造されたフィルムであって、フィルム厚さ10~15 μm を基準に接着力が0.2~2.0N/cm、剥離エネルギーが200mJ/cm²以下、100~350範囲における熱膨張係数が10ppm/以下であることを特徴とするポリアミド樹脂フィルムを提供することにその目的がある。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明は、ジアミン化合物単量体と、酸二無水物単量体と、有機溶媒とを含む組成物を重合して製造するポリアミド酸樹脂の製造方法であって、前記ポリアミド酸樹脂は、前記ジアミン化合物単量体を前記有機溶媒に溶解した後、30分~60分の投入時間間隔で4回以上分割投入して重合することを特徴とする、レーザー剥離容易性及び高耐熱性を有するポリアミド酸樹脂の製造方法である。

40

また、本発明は前記酸二無水物単量体を4回以上6回以下の回数で分割して投入し、40~60の重合温度で重合させることを特徴とするポリアミド酸樹脂の製造方法である。

また、本発明は前記酸二無水物単量体を40の重合温度で30分間隔で5回分割投入することを特徴とするポリアミド酸樹脂の製造方法である。

また、本発明は、前記ジアミン化合物単量体100モル%の中に、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-ベンジジン(2,2'-bis(trifluoromethyl

50

) benzidine) を 5 ~ 50 モル% 含有させることを特徴とするポリアミド酸樹脂の製造方法である。

また、本発明は前記ポリアミド酸樹脂の粘度を、1,000 ~ 7,000 cp にすることを特徴とするポリアミド酸樹脂の製造方法である。

また、本発明は、上記いずれかの製造方法で製造されたポリアミド酸樹脂を熱処理して製造されたポリイミド樹脂フィルムであって、該ポリイミド樹脂フィルム厚さ 10 ~ 15 μm を基準に、接着力が 0.2 ~ 2.0 N/cm、剥離エネルギーが 200 mJ/cm² 以下、100 ~ 350 範囲における熱膨張係数が 10 ppm/ 以下であることを特徴とする、ポリイミド樹脂フィルムである。

【発明の効果】

【0015】

本発明の製造方法によって製造されたポリイミド樹脂は、低い粘度を有しながらも、熱硬化によって、低いエネルギーで優れたレーザー剥離力を示し、優れた機械的特性及び耐熱特性を有するポリイミド樹脂フィルムが得られる。得られたポリイミド樹脂フィルムは、フレキシブルディスプレイ基板素材、半導体素材などに有用に活用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明に係るポリアミド酸樹脂の製造時に、分割投入条件による粘度の変化を示すグラフである。

【0017】

【図2】本発明に係るポリアミド酸樹脂をガラス基板上に塗布後に熱処理して製造したポリイミド樹脂フィルムに対して、個別のエネルギー大きさをレーザーを照射し、フィルムの剥離の有無をテストした結果(写真)である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明を一具現例を挙げてさらに詳しく説明する。

【0019】

本発明は、ジアミン化合物単量体、酸二無水物単量体、及び有機溶媒を含む組成物を重合して製造されるポリアミド酸樹脂の製造方法を提供する。低い粘度を有しながらも、フィルム製造時に、適度のレーザー剥離特性、優れた耐熱性、及び低い熱膨張係数を有するポリイミド樹脂フィルムを得るために、所定の方法で製造されたポリアミド樹脂を使用する。

【0020】

具体的に、本発明のポリアミド酸樹脂の製造方法は、ジアミン化合物単量体を有機溶媒に溶解した後、酸二無水物単量体を4個以上に分割して分割した酸二無水物単量体毎に投入時間間隔を空けて投入する。

【0021】

投入の投入時間間隔は、例えば30 ~ 60分である。図1は、本発明に係るポリアミド酸樹脂の製造時に、分割投入条件による粘度の変化を示すグラフである。

【0022】

一般に、ポリアミド酸樹脂の粘度を調節するとき、酸二無水物単量体とジアミン化合物単量体のモル比を、いずれか一方が - 5 ~ 5 モル% となるように過量で添加して目標粘度に到達させることが好ましいが、これは適切な粘度調節及び貯蔵安定性の確保のためである。しかし、このようなモル比は、いずれか一方が過度に過量になると、ポリイミド樹脂フィルム製造時に様々な特性低下の原因となる。

【0023】

そこで、前記問題を解決するために、本発明のポリアミド酸樹脂の製造は、単量体の投入回数、投入の投入時間間隔及び重合温度を最適化することによって、使用する組成物モル比の過量を最小化し、且つ粘度を調節し、同等レベルの粘度を基準にしたとき、既存方法に比べてモル比を最小化するので、さらに優れた特性を有するポリアミド酸樹脂を製造

10

20

30

40

50

することができる。

【0024】

また、物性の低下無しで低い粘度を有するポリアミド酸樹脂を得ることができる。

【0025】

さらにいうと、ポリアミド樹脂の重合時に、ジアミン化合物単量体を有機溶媒に溶解させた後、酸二無水物単量体を4回以上分割投入することが好ましい。より好ましくは4～6回である。さらに好ましくは5回である。このとき、酸二無水物単量体を投入するジアミン含有溶液の重合温度は40～60が好ましい。より好ましくは40である。

【0026】

酸二無水物単量体100モル%を基準にしたとき、4～6回均等分割の場合には30～60分の時間差で投入することが好ましい。4～6回投入後、ポリアミド酸溶液の目標粘度に基づいて酸二無水物単量体の投入量を調節しながら投入する。このような分割投入方式は、分子鎖の成長を、高分子量ではなく適正な分子量レベルであるオリゴマーの形態にさせることによって、溶液状態における粘度が可能であり、熱処理してポリイミド樹脂フィルムを製造する時、イミド化過程でオリゴマー形態の分子が高分子量で結合可能である。

10

【0027】

したがって、本発明のポリアミド酸樹脂は、低い粘度を有しながらも、ポリイミド樹脂フィルムとして製造時に、優れた機械的特性、高耐熱性、及び低い熱膨張係数の特性を示すことができる。これは、後述する実験例から確認できる。なお、本発明に係るポリアミド酸樹脂の製造に用いられる組成物は、次の通りである。

20

【0028】

(A) ジアミン系化合物

本発明のポリアミド酸樹脂の製造において、基本構成となるジアミン化合物単量体は、フッ素化芳香族ジアミン及び非フッ素化ジアミンを含む。ポリアミド酸樹脂は、フッ素置換基が導入されたフッ素化芳香族ジアミンを含む場合、フッ素置換基が表面張力を高めてガラス基板との接着力を下げることによって、ポリイミド樹脂フィルムの剥離時に発生し得るカール、製品欠陥、製品破損などの問題を改善することができ、低いエネルギーで優れたレーザー剥離特性を示すことができる。また、このようなフッ素化芳香族ジアミンと非フッ素化芳香族ジアミンとを混合して使用する場合、フッ素化芳香族ジアミンのフッ素置換基によって剥離特性を与えると同時に、非フッ素化芳香族ジアミンの芳香族構造の強直性によって優れた耐熱性及び低い熱膨張係数を有するポリイミド樹脂フィルムを提供し、レーザー剥離時にポリイミド樹脂フィルムの損傷を最小化することができる。

30

【0029】

本発明で用いられるフッ素化芳香族ジアミンは、フッ素を含有する芳香族ジアミンであれば特に限定されない。例えば、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニル(2,2'-Bis(trifluoromethyl)-4,4'-Diaminobiphenyl, TFMB)、ビスアミノヒドロキシフェニルヘキサフルオロプロパン(bisaminohydroxyphenyl hexafluoropropane, DBOH)、ビスアミノフェノキシフェニルヘキサフルオロプロパン(bisaminophenoxyphenyl hexafluoropropane, 4BDAF)、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,3'-ジアミノビフェニル(2,2'-Bis(trifluoromethyl)-4,3'-Diaminobiphenyl)、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-5,5'-ジアミノビフェニル(2,2'-Bis(trifluoromethyl)-5,5'-Diaminobiphenyl)などがあるが、これに限定されない。これらは、単独で又は2種以上を混合して用いることができる。このうち、TFMBを使用する場合、剥離特性及び耐熱特性を同時に向上させることができるので好ましい。

40

【0030】

このようなフッ素化芳香族ジアミンの含有量は、特に限定されないが、全体ジアミン系

50

化合物 100 モル% を基準に 5 ~ 50 モル%、好ましくは 5 ~ 30 モル% であれば、耐熱特性を維持しながら剥離特性を発現させることができる。

【0031】

そして、本発明のポリアミド酸樹脂は、芳香族ジアミン成分として非-フッ素化芳香族ジアミンをさらに含むことができる。例えば、パラ-フェニレンジアミン (PPD)、メタ-フェニレンジアミン (MPD)、4,4'-オキシジアニリン (ODA)、ビスアミノフェノキシフェニルプロパン (6HMDA)、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン (4,4'-DDS)、9,9'-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン (FDA)、パラ-キシリレンジアミン (p-XDA)、メタ-キシリレンジアミン (m-XDA)、4,4'-メチレンジアニリン (MDA)、4,4'-ジアミノベンゾエート (4,4'-DABA)、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ピフェニル (4,4'-BAPP) などがあるが、これらは、単独で又は2種以上を混合して用いることができる。このうち、PPDを使用すると、優れた耐熱特性及び低い熱膨張係数特性を示すことができるので好ましい。

10

【0032】

このような非-フッ素化芳香族ジアミンの含有量は特に限定されないが、ジアミン系化合物 100 モル% を基準に約 50 ~ 95 モル%、好ましくは 70 ~ 95 モル% であり得る。

【0033】

(B) 酸二無水物単量体

本発明のポリアミド酸樹脂は、酸二無水物単量体成分として芳香族酸二無水物単量体を含む。

20

【0034】

前記ポリアミド酸樹脂において芳香族の酸二無水物単量体を使用する場合、ポリアミドの耐熱特性及び低い熱膨張係数特性を向上させることができる。芳香族の酸二無水物の強直な分子構造によって、耐熱特性に優れたポリアミド樹脂フィルムを製造することができる。前記芳香族の酸二無水物単量体は、特に限定されず、例えば、4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物 (6FDA)、4,4'-(4,4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンジフェノキシ)ビス-(フタル酸無水物) (6-FDPDA)、ピロメリト酸二無水物 (PMDA)、3,3',4,4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA)、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (BTDA)、4,4'-オキシジフタル酸無水物 (ODPA)、2,2'-ビス[4-3,4-ジカルボキシフェノキシ]フェニル]プロパン二無水物 (BPADA)、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物 (DSDA)、エチレングリコールビス(4-トリメリテート無水物) (TMEG) などがあるが、これに限定されない。これらは、単独で又は2種以上を混合して用いることができる。このうち、芳香族の酸二無水物単量体として PMDA 又は BPDA を使用すると好ましい。

30

【0035】

前述した芳香族の酸二無水物単量体の含有量は特に限定されないが、酸二無水物単量体の合計 100 モル% を基準に、BPDA 50 ~ 90 モル%、PMDA 10 ~ 50 モル% であり、好ましくは、BPDA 70 ~ 100 モル%、PMDA 0 ~ 30 モル% である場合に、優れた耐熱特性を示すことができる。

40

【0036】

(C) 有機溶媒

本発明のポリアミド酸樹脂の製造に用いられる溶媒としては、ポリアミド酸樹脂が溶解すれば構わなく、特にその構造は限定されない。例えば、m-クレゾール、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、N-エチル-2-ピロリドン (NEP)、N,N-ジメチルホルムアミド (DMF)、N,N-ジエチルホルムアミド (DEF)、N,N-ジメチルアセトアミド (DMAc)、N,N-ジエチルアセトアミド (DEAc)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、ジエチルアセテート (DEA)、3-メトキシ-N,N-ジメチ

50

ルプロパンアミド (DMPA) のような極性溶媒、テトラヒドロフラン (THF)、クロロホルムなどのような低沸点溶媒、又はガンマ - ブチロラクトン (GBL) のような低吸水性溶媒を使用することが好ましい。これらは、単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0037】

(D) 反応触媒

本発明のポリアミド酸樹脂は、反応性によってトリメチルアミン (Trimethylamine)、キシレン (Xylene)、ピリジン (Pyridine) 及びキノリン (Quinoline) からなる群から1種以上の反応触媒剤をさらに含むことができ、必ずしもこれに制限されない。また、ポリアミド酸樹脂は、本発明の目的及び効果を顕著に損傷させない範囲内で、必要によって可塑剤、酸化防止剤、難燃化剤、分散剤、粘度調節剤、及びレベリング剤からなる群から選ばれる1種以上の添加剤を少量含むことができる。

10

【0038】

前述した本発明のポリアミド酸樹脂において芳香族ジアミン (B)、芳香族の酸二無水物単量体 (C)、有機溶媒 (D)、触媒 (E) の含有量は特に限定されない。本発明のポリアミド酸樹脂及び溶媒を含み、溶媒、酸二無水物単量体成分及びジアミン成分の合計量に対して、酸二無水物単量体成分及びジアミン成分の合計量が5質量%以上、好ましくは10質量%以上、より好ましくは15質量%以上の比率であると好ましい。また、普通は、60質量%以下、好ましくは50質量%以下が好ましい。この濃度が低すぎると、ポリイミド樹脂フィルム

20

【0039】

この時、反応は、前記有機溶媒条件下でジアミン化合物単量体95~100モル%及び酸二無水物単量体100~105モル%を混合して10~70 温度条件で8~24時間行うことが好ましい。ここで、酸二無水物単量体はジアミン化合物単量体に対して-5~5モル%を過量添加して目標粘度に到達させることが好ましいが、これは適度な粘度調節及び貯蔵安定性の確保のためである。また、反応時間が4時間未満であると、ポリアミド酸樹脂の貯蔵安定性の側面で限界があり、24時間を超えると生産性の側面で限界があるので、前記範囲内で製造することが好ましい。

30

【0040】

このような反応によって生成されたポリアミド酸樹脂は、粘度が1,000~7,000 cP 範囲であることが好ましい。粘度が1,000 cP 未満であると適度なポリイミド樹脂フィルム厚さを得るのに問題があり、7,000 cP を超えると均一なコーティング及び効果的な溶媒の除去に問題があるので、前記範囲内が好ましい。

【0041】

なお、本発明においてポリイミド樹脂フィルムの製造方法は、次の通りである。本発明は、前述したポリアミド酸樹脂を熱イミド化して製造されたポリイミド樹脂フィルムを提供する。本発明に係るポリアミド酸樹脂は粘性を有するものであり、ポリイミド樹脂フィルム製造時にガラス基板等の表面が平坦な基板に適切な方法でコーティング後に熱処理して製造される。

40

【0042】

前記コーティング方法は、周知の通常の方法を制限なく用いることができ、例えば、スピニング (Spin coating)、ディップコーティング (Dip coating)、溶媒キャスト (Solvent casting)、スロットダイコーティング (Slot die coating)、スプレーコーティング (Spray coating) などがあるが、これらに限定されない。

【0043】

本発明のポリアミド酸樹脂は、高温対流オーブンで熱処理してポリイミド樹脂フィルム

50

として作ることができる。このとき、熱処理条件は、窒素雰囲気下で行われ、100～500 条件で60～300分間行われる。より好ましくは100 / 30分、150 / 10分、300 / 15分、500 / 10分の温度及び時間条件下でポリイミド樹脂フィルムを得ることが好ましい。これは、適切な溶媒の除去と特性の極大化ができるイミド化のためである。

【0044】

本発明の透明ポリイミド樹脂フィルムは前記ポリアミド酸樹脂を用いて製造するので、高い透明性を示すと同時に低い熱膨張係数を有する。

【0045】

本発明のポリイミド樹脂フィルムは、フィルム厚さ10～15 μm を基準に、接着力が0.2～2.0N/cm、剥離エネルギーが200mJ/cm²以下、100～350範囲における熱膨張係数が10ppm/以下である。好ましくは、5ppm/以下と低い。本発明のポリイミド樹脂フィルムは、ガラス基板からのレーザー剥離時に、カール、膨脹及び収縮による基板上の素子の欠陥を抑制することができる。

10

【0046】

図2は、本発明に係るポリアミド酸樹脂をガラス基板上に塗布後に熱処理して製造したポリイミド樹脂フィルムに対して、個別のエネルギー大きさをレーザーを照射し、ポリイミド樹脂フィルムの剥離の有無をテストした結果(写真)である。低いエネルギーのレーザーを照射した場合にも(160mJ/cm²)ポリイミドがよく剥離されたが、照射するレーザーのエネルギーが高くなるほど(220mJ/cm²)、ガラス基板上のポリイミド樹脂フィルムが損傷する現象が見られた。

20

【0047】

本発明のポリイミド樹脂フィルムは、様々な分野に利用することができ、OLED用ディスプレイ、液晶素子用ディスプレイ、TFT基板、フレキシブル印刷回路基板、フレキシブル(Flexible)OLED面照明基板、電子ペーパー用基板素材のようなフレキシブルディスプレイ用基板及び保護膜として提供することができる。

【実施例】

【0048】

以下、本発明を、実施例を用いてより詳しく説明する。ただし、これらの実施例は本発明を例示するためのもので、本発明の範囲を限定するものではない。

30

【0049】

<分割投入工程>

比較例1

下記表1に示す組成物として、ジアミン化合物単量体であるPPD19.141g(0.177mole)とTFMB2.882g(0.009mole)を有機溶媒であるNMP455.04gに入れ、窒素雰囲気、常温で30分～1時間溶解させ、ジアミン含有溶液を作製した。その後、酸二無水物単量体であるBPDA57.961g(0.197mole)をジアミン含有溶液に投入して6時間攪拌し、ポリアミド酸樹脂重合温度を製造した(重合温度:23、この時、固形分は反応溶媒の全重量に対して15重量%となるように維持させる)。粘度測定装置(BrookfieldDV2T,SC4-27)で測定した結果、粘度は5,900cPであった。

40

【0050】

比較例2及び3

下記表1の酸二無水物単量体のジアミン含有溶液への投入回数(2～3回)、投入の投入時間間隔(30分)、酸二無水物過量モル比率を使用した以外は比較例1と同じ方法でポリアミド酸樹脂を製造した。

【0051】

実施例1～3

酸二無水物単量体の投入回数(4～6回)と投入時間(30分)と酸二無水物過量モル比率とを下記表1とした以外は比較例1と同じ方法でポリアミド酸樹脂を製造した。

50

即ち、ジアミン化合物単量体である PPD 19.141g (0.177 mole) と TFMB 2.882g (0.009 mole) を有機溶媒である NMP 455.04g に入れ、窒素雰囲気、常温で30分～1時間溶解させた。その後、酸二無水物単量体である BPD A を表1の投入回数と、投入時間と、酸二無水物過量となる量とで投入して6時間攪拌し、ポリアミド酸樹脂を製造した(重合温度: 23、この時、固形分は反応溶媒の全重量に対して15重量%となるように維持させる。)

【0052】

< 実験例1: 物性測定 >

前記比較例及び実施例のポリアミド酸樹脂をガラス板上にパーコーターを用いてコートした後、高温対流オープンで熱処理をした。熱処理条件は、窒素雰囲気で行い、100 / 30分、150 / 10分、300 / 15分、500 / 10分の温度及び時間条件で最終ポリアミド樹脂フィルムを得た。このようにして得たポリアミド樹脂フィルムは、下記のような方法で物性を測定し、下記表1にその結果を示した。

10

【0053】

(a) 粘度測定

Brookfield viscometer (Brookfield DV2T, SC4-27) を用いて測定した。

【0054】

(b) 接着力測定 (peel test)

100mm x 100mm ガラス基板にポリアミド酸樹脂を熱処理してポリアミド樹脂フィルムとして製造後に、幅25mmにカットした後、Instron社のUTMを用いて300mm/分の速度で90°接着力テストを行った。

20

【0055】

(c) 熱的特性

ポリアミド樹脂フィルムの熱膨張係数 (CTE) は、Netzsch社のTMA 402 F3を用いて測定した。テンションモード (Tension mode) の力 (Force) は0.05Nに設定し、測定温度は30 から5 / 分の速度で500 まで昇温し、100 ~ 350 の範囲における平均値として線熱膨張係数を測定した。

【0056】

熱分解温度 ($T_d, 1\%$) は、Netzsch社のTG 209 F3を用いて測定した。測定温度は、30 から120 まで昇温して10分間維持 220 に昇温して1時間維持 460 で3時間維持 700 に昇温 (分当り10 昇温) して460 3時間維持後の重量減少%を測定した。

30

【0057】

(d) 機械的特性

ポリアミド樹脂フィルムの機械的物性を測定するためにInstron社のUTMを使用した。ポリアミド樹脂フィルム試験片は、幅を10mm、グリップ間隔を100mmに設定し、50mm/分の速度で試験片を引っ張りながら測定した。

【0058】

【表 1】

[表 1]

区分		実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	実施例 1	実施例 3
重合 条件	酸二無水物(単位:モ ル%)	BPDA=100					
	ジアミン(単位:モル%)	PPD:TFMB=95:5					
	溶媒	NMP					
	重合温度	23°C					
	酸二無水物分割投入回 数	5	1	2	3	4	6
	酸二無水物過量モル比率 (excess) (%)	3.5	6.0	4.5	4.0	3.6	3.4
物性 測定	粘度(23°C, cP)	5,500	5,900	5,400	5,600	5,300	5,400
	460°C、3時間、Td(%)	1.89	3.25	2.67	2.31	1.94	1.92
	CTE(100~300°C/ppm/°C)	7.1	13.1	11.7	8.3	7.3	7.0
	張力(MPa)	255	200	220	228	250	261
	伸率(%)	15	8	11	12	14	15
*BPDA: 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(3, 3', 4, 4'-Biphenyl tetracarboxylic dianhydride) *TFMB: 2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン(2, 2'-bis (trifluoromethyl)benzidine) *PPD: パラフェニレンジアミン(p-Phenylene diamine) *NMP: N-メチル-2-ピロリドン(N-methyl-2-pyrrolidone)							

10

20

【0059】

前記表 1 に示すように、同等レベルの粘度を有する組成物に対して酸二無水物単量体を 5 回均等分割投入した実施例 2 の場合、耐熱特性、460 3 時間維持後の Td (%) 及び CTE が、酸二無水物単量体を 1 ~ 3 回、均等分割投入した比較例 1 ~ 3 に比べて優れており、4 回、6 回均等分割投入した実施例 1, 3 とは同等レベルの特性を示すことが分かる。

30

【0060】

これは、酸二無水物単量体の投入方式を変えて酸二無水物過量モル比率を最小化することによって、同等レベルの粘度を有しながらも、耐熱及び機械的物性面において優れた結果を示すものといえる。

【0061】

上の結果から、本発明に係る酸二無水物単量体の分割投入回数は、4 ~ 6 回が適切であり、5 回分割投入が好ましい。

【0062】

< 分割投入時間 >

比較例 4

下記表 2 に示す組成物として、ジアミン化合物単量体である PPD 19.141 g (0.177 mole) と TFMB 2.882 g (0.009 mole) を有機溶媒である NMP 455.04 g に入れ、窒素雰囲気、常温で 30 分 ~ 1 時間溶解させジアミン含有溶液を作製した。

40

【0063】

その後、酸二無水物単量体である BPDA 56.64 g (0.193 mole) をジアミン含有溶液に 5 回均等分割投入した。この時、分割投入の投入時間間隔を 10 分にして添加し、6 時間攪拌してポリアミド酸樹脂を製造した(ジアミン含有溶液の温度である重

50

合温度は23 にした。この時、固形分は反応溶媒の全重量に対して15重量%となるように維持させた。)。分割投入する投入時間間隔が短いため酸二無水物単量体が十分に溶解しなかった。

【0064】

比較例5

下記表2の酸二無水物単量体の分割投入する投入時間間隔(20分)以外は比較例4と同じ方法でポリアミド酸樹脂を製造した。同様に、分割投入の投入時間間隔が短いため酸二無水物単量体が十分に溶解しなかった。

【0065】

実施例2-1~2-4

下記表2の酸二無水物単量体の分割投入の投入時間間隔以外は比較例4と同じ条件でポリアミド酸樹脂を製造した。

即ち、下記表2に示す組成物として、比較例1と同量の、ジアミン化合物単量体であるPPDとTFMBとを有機溶媒である同量のNMPに入れてジアミン含有溶液を作製し、窒素雰囲気、常温で30分~1時間溶解させた。

酸二無水物単量体である同量のBPDAを、表2に示す分割投入回数(5回)と分割投入時間間隔(分)でジアミン含有溶液に投入し、6時間攪拌してポリアミド酸樹脂を製造した(重合温度:23、この時、固形分は反応溶媒の全重量に対して15重量%となるように維持させた。)

【0066】

<実験例2:物性測定>

実験例1と同じ方法でポリアミド樹脂フィルムを製造し、物性を測定してその結果を下記表2に示した。

【0067】

【表2】

[表2] 分割投入時間間隔の最適化

区分		比較例 4	比較例 5	実施例 2-1	実施例 2-2	実施例 2-3	実施例 2-4
重合 条件	酸二無水物(単位:モル%)	BPDA=100					
	ジアミン(単位:モル%)	PPD:TFMB=95:5					
	溶媒	NMP					
	重合温度	23°C					
	酸二無水物分割投入回数	5					
	酸二無水物過量モル比率(%)	3.5					
	分割投入時間間隔(分)	10	20	30	40	50	60
	投入時間間隔による単量体溶解の有無	X	X	○	○	○	○
物性 測定	粘度(23°C, cP)	-	-	5,500	5,300	5,600	5,500
	460°C, 3時間, Td(%)	-	-	1.89	1.95	1.85	1.92
	CTE(100~300°C/ppm/°C)	-	-	7.1	6.9	7.2	7.0
	張力(MPa)	-	-	255	248	245	251
	伸率(%)	-	-	15	13	14	14

【0068】

前記表2に示すように、酸二無水物単量体の分割投入回数を5回に固定し、分割投入時間間隔の最適化を評価した。比較例4及び5では、分割投入時間間隔が短いため投入された酸二無水物単量体が十分に溶解しない。このため、特性の良いポリアミド酸樹脂の製造ができなかった。

【0069】

一方、実施例 2 - 1 ~ 実施例 2 - 4 のように、酸二無水物単量体の単量体の分割投入時間間隔を 30 ~ 60 分にして投入すると、投入された酸二無水物単量体は十分に溶解され、特性の良いポリアミド酸樹脂が得られた。

【 0 0 7 0 】

実施例 2 - 1 ~ 実施例 2 - 4 の特性結果にみられるように、酸二無水物単量体が十分に溶解し得る分割投入時間間隔では、分割投入時間間隔の増加にかかわらず同等レベルの特性を示している。この結果から、酸二無水物単量体の単量体の分割投入時間間隔は 30 ~ 60 分が適切であり、30 分が好ましい。

【 0 0 7 1 】

< 重合温度 >

実施例 2 - 1、実施例 2 - 5 ~ 2 - 7、及び比較例 6

下記表 3 の重合温度、酸二無水物過量モル比率以外は実施例 1 と同じ方法でポリアミド酸樹脂を製造した。

【 0 0 7 2 】

< 実験例 3 : 物性測定 >

実験例 1 と同じ方法でポリアミド樹脂フィルムを製造し、物性を測定してその結果を下記表 3 に示した。

【 0 0 7 3 】

【表 3】

[表 3]

区分		実施例 2-1	実施例 2-5	実施例 2-6	実施例 2-7	比較例 6
重合条件	酸二無水物(単位:モル%)	BPDA=100				
	ジアミン(単位:モル%)	PPD:TFMB=95:5				
	溶媒	NMP				
	酸二無水物分割投入回数	5				
	酸二無水物過量モル比率 (%)	3.5	1.6	1.5	1.3	1.2
	分割投入時間間隔(分)	30				
	重合温度(°C)	23	40	50	60	70
物性測定	粘度(23°C, cP)	5,500	5,600	5,400	5,800	5,400
	460°C, 3 時間, Td (%)	1.89	0.43	0.44	0.42	0.61
	CTE(100~300°C/ppm/°C)	7.1	4.1	4.5	4.3	5.4
	張力(MPa)	255	373	388	380	320
	伸率(%)	15	25	27	27	20

【 0 0 7 4 】

前記表 3 に示すように、酸二無水物単量体の投入回数(5 回)、投入時間間隔(30 分)を固定し、重合温度の最適化を評価した。実施例 2 - 1 に比べて実施例 2 - 5 ~ 2 - 7 の結果にみられるように、重合温度が増加しながら酸二無水物過量モル比率が減ることにより、同等レベルの粘度を示しながらも耐熱特性及び機械的特性は増加した。実施例 2 - 5 ~ 2 - 7 の重合温度 40 ~ 60 °C では同等レベルの特性を示すことが分かる。一方、比較例 6 の結果にみられるように、重合温度 70 °C では、酸二無水物過量モル比率が小さくなっており、同等レベルの粘度であるにもかかわらず、実施例 2 - 5 ~ 2 - 7 に比べて特性が低下している。この結果から、重合温度は 40 ~ 60 °C が適切であり、40 °C が好ましい。

【 0 0 7 5 】

上記の結果から、ジアミン化合物単量体を有機溶媒に溶解させた後、40 ~ 60 °C の重合温度で酸二無水物単量体を 4 回以上分割して投入するが、30 ~ 60 分間隔の時間差で投入し重合して得たポリアミド酸樹脂の場合、レーザー剥離の容易性と高耐熱性を有する

ポリアミド樹脂フィルムを製造できるということが分かる。

【0076】

<参考例>

比較例7

下記表4に示す組成物として、ジアミン化合物単量体であるTFMB 41.630g (0.130mol)を有機溶媒であるNMP 455.04gに入れ、窒素雰囲気、常温で30分～1時間溶解させた。その後、酸二無水物単量体であるBPDA 38.837g (0.132mol)を5回分割添加して6時間攪拌し、ポリアミド酸樹脂を製造した(重合温度:60 / 6時間攪拌後に25、この時、固形分は反応溶媒の全重量に対して15重量%となるように維持させる。)粘度測定装置(Brookfield DV2T, SC4-27)で測定した結果、粘度が6,000cPであった。

10

【0077】

比較例8

下記表4に示す組成物として、ジアミン化合物単量体であるPPD 21.304g (0.197mol)を有機溶媒であるNMP 455.04gに入れ、窒素雰囲気、常温で30分～1時間溶解させ、ジアミン含有溶液を作製した。その後、酸二無水物単量体であるBPDA 58.844g (0.200mol)を5回分割添加して6時間攪拌し、ポリアミド酸樹脂を製造した(重合温度:60 / 6時間攪拌後に25、この時、固形分は反応溶媒の全重量に対して15重量%となるように維持させる。)粘度測定装置(Brookfield DV2T, SC4-27)で測定した結果、粘度が6,100cPであった。

20

【0078】

実施例4

下記表4に示す組成物として、ジアミン化合物単量体であるPPD 19.681g (0.182mol)、TFMB 3.202g (0.010mol)を有機溶媒であるNMP 455.04gに入れ、窒素雰囲気、常温で30分～1時間溶解させた。その後、酸二無水物単量体であるBPDA 57.373g (0.195mol)を5回分割添加して6時間攪拌し、ポリアミド酸樹脂を製造した(重合温度:40 / 6時間攪拌後に25、この時、固形分は反応溶媒の全重量に対して15重量%となるように維持させる。)粘度測定装置(Brookfield DV2T, SC4-27)で測定した結果、粘度が5,800cPであった。

30

【0079】

実施例5

下記表4に示す組成物として、ジアミン化合物単量体であるPPD 18.276g (0.169mol)、TFMB 6.084g (0.019mol)を有機溶媒であるNMP 455.04gに入れ、窒素雰囲気、常温で30分～1時間溶解させた。その後、酸二無水物単量体であるBPDA 55.901g (0.190mol)を5回分割添加して6時間攪拌し、ポリアミド酸樹脂を製造した(重合温度:60 / 6時間攪拌後に25、この時、固形分は反応溶媒の全重量に対して15重量%となるように維持させる。)粘度測定装置(Brookfield DV2T, SC4-27)で測定した結果、粘度が5,300cPであった。

40

【0080】

実施例6

下記表4に示す組成物として、ジアミン化合物単量体であるPPD 8.435g (0.078mol)、TFMB 24.978g (0.078mol)を有機溶媒であるNMP 455.04gに入れ、窒素雰囲気、常温で30分～1時間溶解させた。その後、酸二無水物単量体であるBPDA 46.781g (0.159mol)を5回分割添加して6時間攪拌し、ポリアミド酸樹脂を製造した(重合温度:60 / 6時間攪拌後に25、この時、固形分は反応溶媒の全重量に対して15重量%となるように維持させる。)粘度測定装置(Brookfield DV2T, SC4-27)で測定した結

50

果、粘度が5,500cPであった。

【0081】

実施例7

下記表4に示す組成物として、ジアミン化合物単量体であるPPD 21.304g (0.197mol)、TFMB 3.202g (0.010mol)を有機溶媒であるNMP 455.04gに入れ、窒素雰囲気、常温で30分~1時間溶解させた。その後、酸二無水物単量体であるBPDA 37.071g (0.126mol)、PMDA 18.322g (0.084mol)を5回分割添加して6時間攪拌し、ポリアミド酸樹脂を製造した(重合温度:60 / 24時間攪拌後に25、この時、固形分は反応溶媒の全重量に対して15重量%となるように維持させる。)。粘度測定装置(Brookfield DV2T, SC4-27)で測定した結果、粘度が5,900cPであった。

10

【0082】

<実験例4:物性測定>

実験例1と同じ方法でポリアミド樹脂フィルムを製造し、物性を測定してその結果を下記表4に示した。

【0083】

【表4】

[表4]

区分		実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例7	比較例8	
組成物	酸二無水物過量モル比率(%)	BPDA	100	100	100	60	100	
		PMDA	-	-	-	40	-	
	ジアミン(単位:モル%)	TFMB	5	10	50	5	100	
		PPD	95	90	50	95	-	
	酸二無水物分割投入回数		5					
	分割投入時間間隔(分)		30					
	重合温度(°C)		40					
	有機溶媒		NMP					
物性測定	区分	目標値	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例7	比較例8
	粘度(cP, 23°C)	1000~7000	5800	5300	5500	5900	6000	6100
	厚さ(μm)	10~15	11	10	12	11	12	13
	接着力(N/cm)	0.5~2.0	1.8	1.5	0.8	2.0	<0.2	2.3
	レーザー剥離エネルギー(mJ/cm ²)	0~200	180	180	140	200	100	220
	460°C、180min/weight loss(%)	<1.0	0.42	0.46	1.48	0.21	3.32	0.30
	CTE(100~350°C, ppm/°C)	≤10	4.3	4.8	8.7	3.8	13.3	4.1
	張力(MPa)	>300	380	383	341	383	314	302
	伸率(%)	>20	27	25	28	23	27	20

20

30

40

【0084】

前記表4に示すように、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-ベンジジン(TFMB)5~50モル%を含む実施例4~7の場合、ガラス基板に対して接着力が0.5~2.0(N/cm)であることが確認できる。TFMBの含有量を調節することによって接着力を調節でき、ガラス基板との適正な接着力を有し、剥離時にカール、製品欠陥を最小化することができる。

50

【 0 0 8 5 】

また、レーザー剥離時に低いエネルギーで剥離可能なので、ポリイミド樹脂フィルム損傷無しで剥離することができる。しかも、耐熱特性及び機械的な面にも優れていることが確認できる。比較例 7 は、接着力が 0 . 2 (N / c m) 未満であって、接着力が弱すぎ、比較例 8 は、接着力が 2 . 3 (N / c m) であって、接着力が強すぎる。また、レーザー剥離エネルギーが高すぎるため、剥離時にポリイミド樹脂フィルム損傷を起こすことがある。このように、接着力が弱すぎるか強すぎると、フィルム剥離時にカール又は製品欠陥につながるだろう。

【 0 0 8 6 】

したがって、本発明によって製造されたポリアミド酸樹脂は、接着力が 0 . 2 ~ 2 . 0 N / c m、剥離エネルギーが 2 0 0 m J / c m²以下、1 0 0 ~ 3 5 0 範囲における熱膨張係数が 1 0 p p m / 以下であることを特徴とするポリイミド樹脂フィルムとして提供され得る。

10

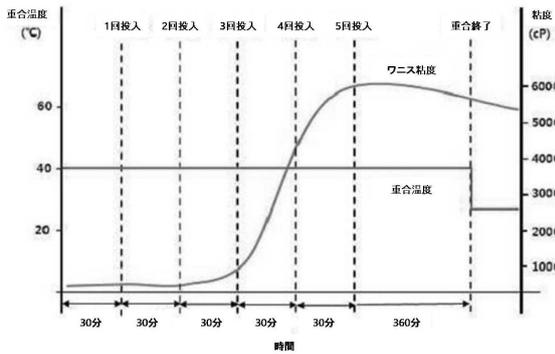
【産業上の利用可能性】

【 0 0 8 7 】

上記の結果に基づいて、単量体分割投入、投入時間調節及び重合温度の最適化によって製造した本発明のポリアミド酸樹脂は、低粘度であるとともに、優れた機械的特性及び耐熱性と低い熱膨張係数を有し、且つ適度な接着力を維持し、低いエネルギーでレーザー剥離が可能なので、剥離時にカール、製品欠陥を招かず、有機発光ダイオードのガラス基板上の接着フィルムとして広く利用可能である。

20

【 図 1 】



【 図 2 】

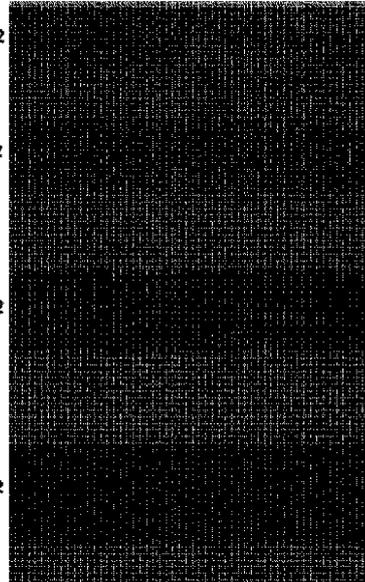
[図 2]

160mj/cm²

180mj/cm²

200mj/cm²

220mj/cm²



フロントページの続き

- (74)代理人 100160989
弁理士 関根 正好
- (74)代理人 100117330
弁理士 折居 章
- (74)代理人 100168745
弁理士 金子 彩子
- (74)代理人 100176131
弁理士 金山 慎太郎
- (74)代理人 100197398
弁理士 千葉 絢子
- (74)代理人 100197619
弁理士 白鹿 智久
- (74)代理人 100102875
弁理士 石島 茂男
- (72)発明者 カン ジン ス
大韓民国 3 0 0 9 8 セジョン ボデウム 2 - 口 4 3 1 5 0 8 - 7 0 2
- (72)発明者 キム ジン モ
大韓民国 3 4 1 4 0 デジョン ユソン - グ オウン - 口 5 7 1 2 6 - 1 5 0 3
- (72)発明者 アン ヨン ホ
大韓民国 3 4 1 0 8 デジョン ユソン - グ シンソンナム - 口 1 0 6
- (72)発明者 ハン スン ジン
大韓民国 4 1 9 5 0 デグ ジュン - グ デボン - 口 2 6 0 1 0 8 - 1 1 0 6

審査官 堀 洋樹

- (56)参考文献 国際公開第2016/147958(WO, A1)
特開平09-095533(JP, A)
特開2006-336012(JP, A)
特開2008-248067(JP, A)
特開2006-182928(JP, A)
特開2004-352912(JP, A)
特開2009-029935(JP, A)
特開2008-050694(JP, A)
特開2008-214412(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 8 G 7 3 / 1 4 - 7 3 / 2 6
C 0 8 J 5 / 1 8