



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년11월09일
(11) 등록번호 10-2599925
(24) 등록일자 2023년11월03일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 79/08 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) C08K 5/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08L 79/08 (2013.01)
C08G 73/1039 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7010600
- (22) 출원일자(국제) 2016년09월30일
심사청구일자 2021년09월17일
- (85) 번역문제출일자 2018년04월13일
- (65) 공개번호 10-2018-0063137
- (43) 공개일자 2018년06월11일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2016/079145
- (87) 국제공개번호 WO 2017/057741
국제공개일자 2017년04월06일
- (30) 우선권주장
JP-P-2015-194707 2015년09월30일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2005041936 A*
KR1020150065681 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
닛산 가가쿠 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 주오쿠 니혼바시 2쵸메 5반 1코
- (72) 발명자
에바라, 카즈야
일본, 치바 2740052, 푸나바시-시, 스즈미-초, 488-6, 닛산 가가쿠 고교 가부시키키가이샤 재료 과학 연구소내
에, 청지아
대만, 82151 가오슝 시티, 루주 디스트릭트, 루크 세컨드 로드, 넘버 67, 5층, 대만 닛산 가가쿠 고분 유한공사내
호, 방칭
대만, 82151 가오슝 시티, 루주 디스트릭트, 루크 세컨드 로드, 넘버 67, 5층, 대만 닛산 가가쿠 고분 유한공사내
- (74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 한승수

(54) 발명의 명칭 수지박막형성용 조성물

(57) 요약

[과제] 내열성 및 내용제성이 우수할 뿐만 아니라, 리타레이션이 낮다는 특징도 갖는 수지박막, 특히 플렉서블 디바이스의 기관으로서 호적한 수지박막을 부여하는 수지박막형성용 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[해결수단] 폴리이미드, 질소흡착법에 의해 측정된 비표면적값으로부터 산출되는 평균입자경이 100nm 이하인 이산화규소입자, 가교제 및 유기용매를 포함하는 수지박막형성용 조성물 및 이 수지박막형성용 조성물로부터 형성된 수지박막.

(52) CPC특허분류

C08K 3/36 (2013.01)

C08K 5/0016 (2013.01)

C08K 2201/011 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

폴리이미드,

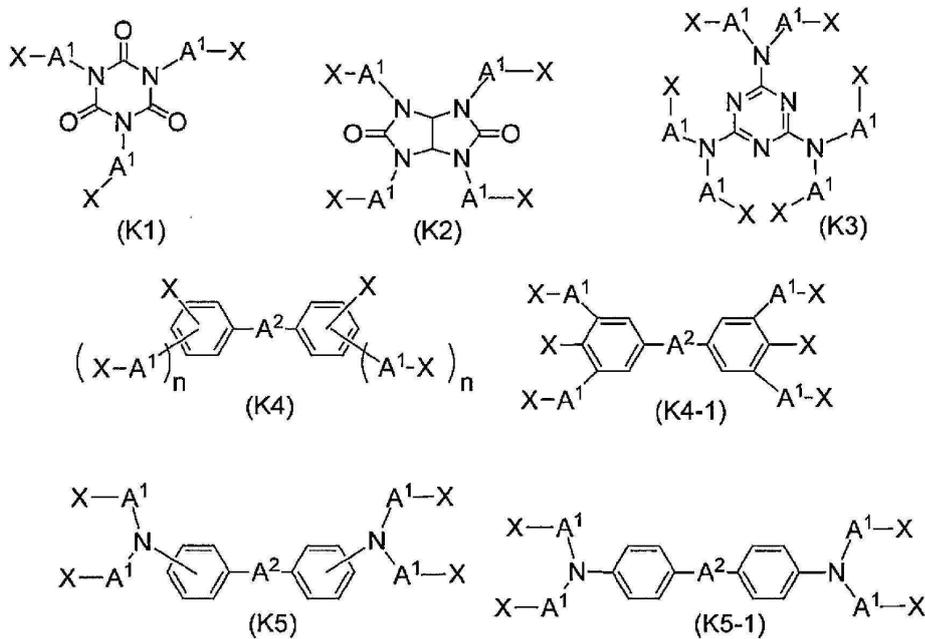
질소흡착법에 의해 측정된 비표면적값으로부터 산출되는 평균입자경이 100nm 이하인 실리카졸,

하기 식(K1), (K2), (K3), (K4), (K4-1), (K5) 또는 (K5-1)로 표시되는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 가교제, 및

유기용매

를 포함하고,

상기 가교제의 배합비율이 상기 폴리이미드 및 상기 실리카졸의 합계질량에 대하여 0.1~200질량%인, 수지박막형 성용 조성물.



(식 중, 각 A¹ 및 A²는, 서로 독립적으로, 탄소원자수 1~5의 알칸-디일기를 나타내고, 각 X는, 서로 독립적으로, 하이드록시기, 에폭시기(옥사-시클로프로필기), 또는 탄소원자수 1~5의 알콕시기를 나타내며, 식 (K4) 중, 각 n은 벤젠환에 결합하는 -(A¹-X)기의 수를 나타내고, 서로 독립적으로 1~5의 정수이다.)

청구항 2

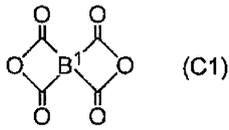
제1항에 있어서,

상기 폴리이미드가, 지환식 테트라카르본산이무수물을 포함하는 테트라카르본산이무수물성분과 함불소방향족 디아민을 포함하는 디아민성분을 반응시켜 얻어지는 폴리이미산을 이미드화하여 얻어지는 폴리이미드인, 수지박막형 성용 조성물.

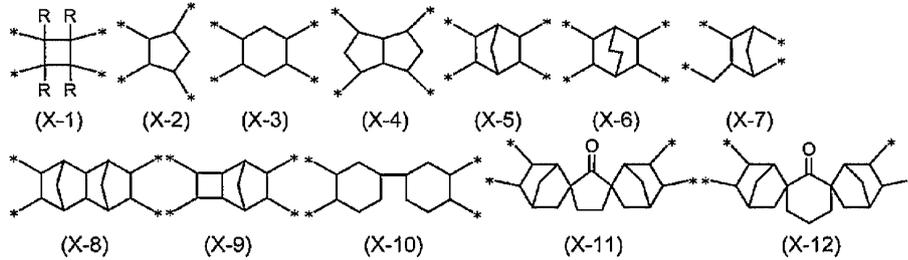
청구항 3

제2항에 있어서,

상기 지환식 테트라카르본산이무수물이, 식(C1)로 표시되는 테트라카르본산이무수물을 포함하는, 수지박막형 성용 조성물.



[식 중, B¹은, 식(X-1)~(X-12)로 이루어진 군으로부터 선택되는 4가의 기를 나타낸다.

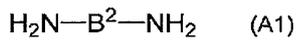


(식 중, 복수의 R은, 서로 독립적으로, 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, *는 결합수를 나타낸다.)]

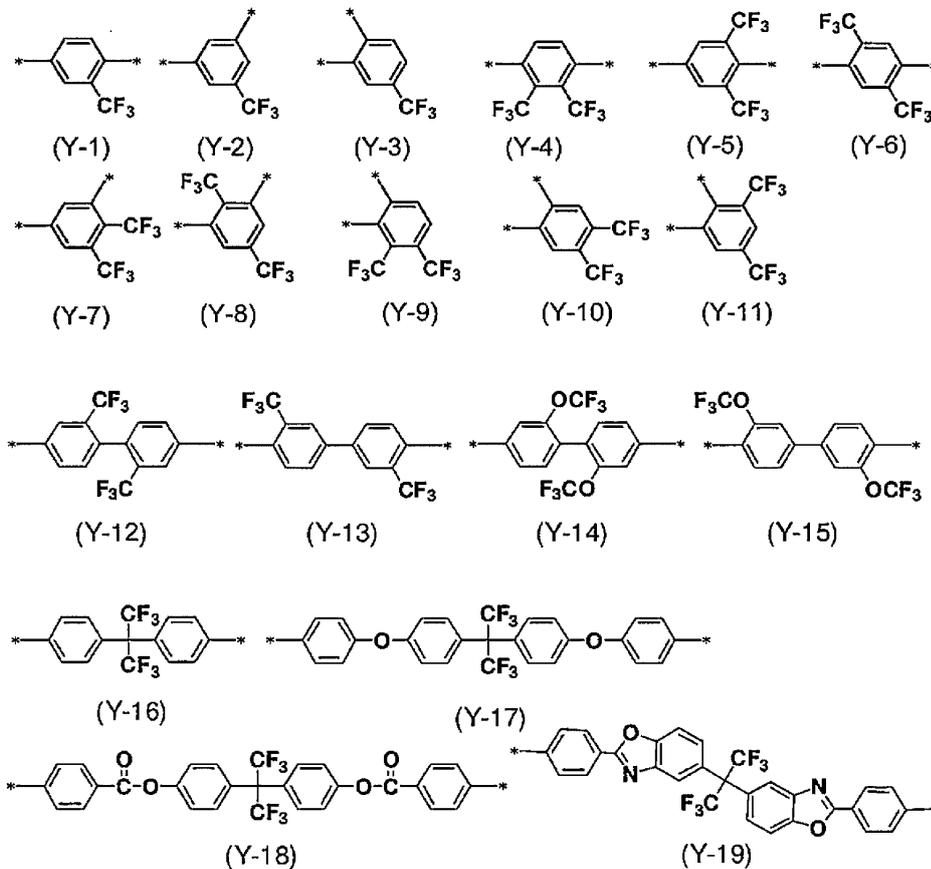
청구항 4

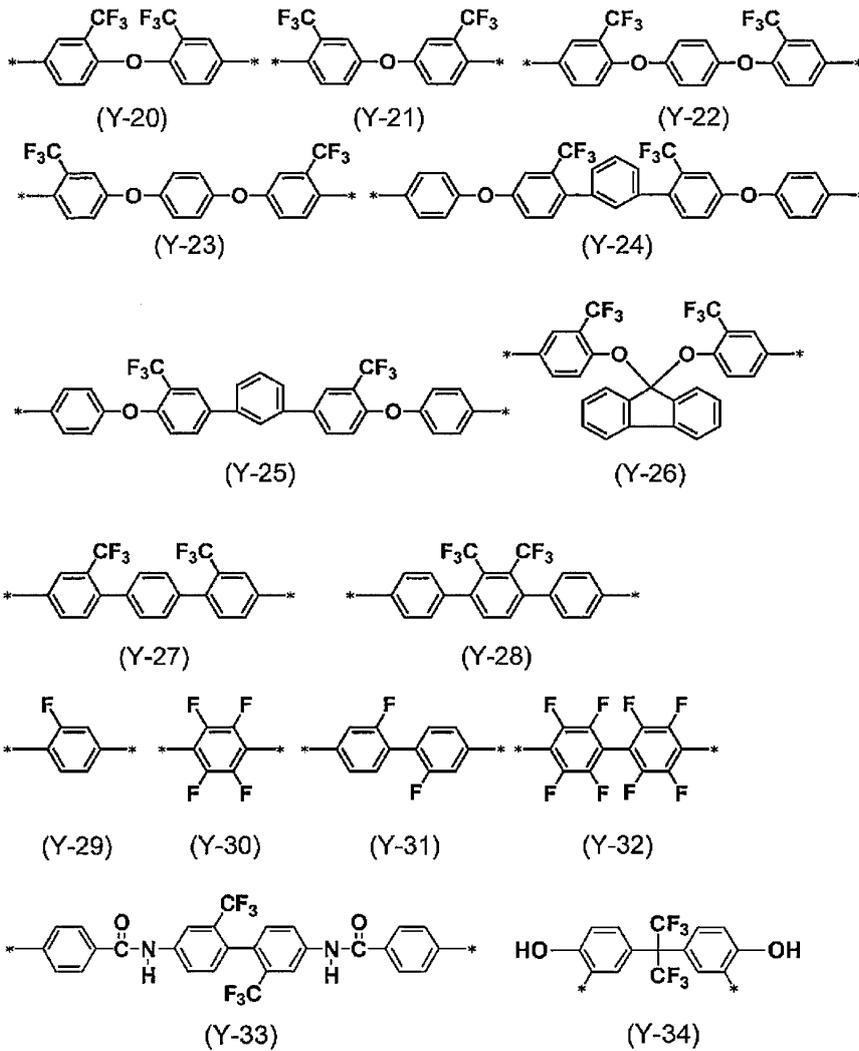
제2항에 있어서,

상기 함불소방향족 디아민이, 식(A1)로 표시되는 디아민을 포함하는, 수지막막형성용 조성물.



(식 중, B²는, 식(Y-1)~(Y-34)로 이루어진 군으로부터 선택되는 2가의 기를 나타낸다.)





(식 중, *는 결합수를 나타낸다.)

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 폴리이미드와 상기 실리카졸의 질량비가, 7:3~3:7인, 수지박막형성용 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 실리카졸의 평균입자경이, 60nm 이하인, 수지박막형성용 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 수지박막형성용 조성물로부터 형성되는 수지박막.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은, 수지박막형성용 조성물에 관한 것으로, 보다 구체적으로는, 특히 플렉서블 디스플레이기판 등의 디스플레이기판의 용도에 적합한 수지박막을 형성하기 위한 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0001]

[0002] 최근, 액정디스플레이나 유기 일렉트로 루미네선스 디스플레이 등의 일렉트로닉스의 급속한 진보에 수반하여, 디바이스의 박형화나 경량화, 더 나아가, 플렉서블화가 요구되게 되었다.

[0003] 이들 디바이스에는 유리기관상에 다양한 전자소자, 예를 들어, 박막트랜지스터나 투명전극 등이 형성되고 있는데, 이 유리재료를 유연하고 경량인 수지재료로 바꿈으로써, 디바이스 자체의 박형화나 경량화, 플렉서블화도 모된다. 그리고, 이러한 수지재료의 후보로는, 폴리이미드가 주목받고 있으며, 폴리이미드 필름에 관한 다양한 보고가 종래부터 이루어지고 있다(예를 들어 특허문헌 1, 2 참조).

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 일본특허공개 S60-188427호 공보
- (특허문헌 0002) 일본특허공개 S58-208322호 공보
- (특허문헌 0003) 일본특허공개 2015-63655호 공보
- (특허문헌 0004) 국제공개 2011/149018호 팜플렛
- (특허문헌 0005) 미국특허출원공개 제2011/130495호 명세서
- (특허문헌 0006) 국제공개 2012/129422호 팜플렛

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 그런데, 폴리이미드 수지재료를 디스플레이의 기관으로서 이용할 때, 그 수지재료가 투명성이나 유연성이 우수할 뿐만 아니라, 요구성능 중 하나로서 리타레이션(Retardation)이 낮은 재료인 것이 바람직하고, 또한 요구된다. 더불어, 디스플레이의 제조공정에서 기관상에 다른 부재 등이 마련될 때에 용체에 폭로되는 경우도 있으므로, 기관용도의 폴리이미드 수지재료에는, 내용제성도 요구된다(특허문헌 3).

[0006] 한편, 리타레이션(위상차)이란, 복굴절(직교하는 2개의 굴절률의 차)과 막두께의 곱을 말하는데, 이 수치, 특히 두께방향의 리타레이션은 시야각 특성에 영향을 있는 중요한 수치이다. 큰 리타레이션값은, 디스플레이의 표시 품질의 저하를 초래하는 원인이 될 수 있는 것이 알려져 있다(예를 들어 특허문헌 4 참조).

[0007] 본 발명은, 이러한 사정을 감안하여 이루어진 것으로서, 내열성 및 유연성이 우수할 뿐만 아니라, 리타레이션이 낮은 특징도 가지며, 나아가 투명성도 우수하고, 내용제성도 있는, 디스플레이기관의 베이스필름으로서 호적한, 특히 플렉서블 디스플레이기관의 베이스필름으로서 우수한 성능을 갖는 수지박막을 부여하는 수지박막형성용 조성물을 제공하는 것도 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위하여 예의검토를 거듭한 결과, 폴리이미드에 이산화규소와 가교제를 배합한 수지박막이, 내열성이 우수하고, 리타레이션이 낮으며, 또한 유연성 및 용제내성이 우수하다는 특징도 갖는 것, 및, 해당 이산화규소의 배합량을 소정의 범위로 함으로써, 내열성이 우수하고, 리타레이션이 낮으며, 유연성이 우수하고, 또한 투명성도 우수한 수지박막을 실현할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성시켰다.

[0009] 한편, 특허문헌 5 및 6에는, 가교제를 포함하는 조성물이 개시되어 있다. 그러나, 어떤 문헌에도, 본 발명의 구성이나 이로 인해 나타나는 특유의 효과를 교시하는 기재나, 이들을 시사하는 기재는 없다.

[0010] 즉 본 발명은, 제1 관점으로서,

[0011] 폴리이미드,

[0012] 질소흡착법에 의해 측정된 비표면적값으로부터 산출되는 평균입자경이 100nm 이하인 이산화규소입자,

[0013] 수소원자, 탄소원자, 질소원자 및 산소원자만으로 구성되는 화합물로서, 하이드록시기, 에폭시기 및 탄소원자수 1~5의 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 기를 2 이상 갖고, 또한, 환상 구조를 갖는 화합물로 이루어진

가교제, 및

[0014]

유기용매

[0015]

를 포함하는 수지박막형성용 조성물에 관한 것이다.

[0016]

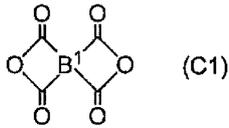
제2 관점으로서, 상기 폴리이미드가, 지환식 테트라카르본산이무수물을 포함하는 테트라카르본산이무수물성분과 함불소방향족 디아민을 포함하는 디아민성분을 반응시켜 얻어지는 폴리아믹산을 이미드화하여 얻어지는 폴리이미드인, 제1 관점에 기재된 수지박막형성용 조성물에 관한 것이다.

[0017]

제3 관점으로서, 상기 지환식 테트라카르본산이무수물이, 식(C1)로 표시되는 테트라카르본산이무수물을 포함하는, 제2 관점에 기재된 수지박막형성용 조성물에 관한 것이다.

[0018]

[화학식 1]



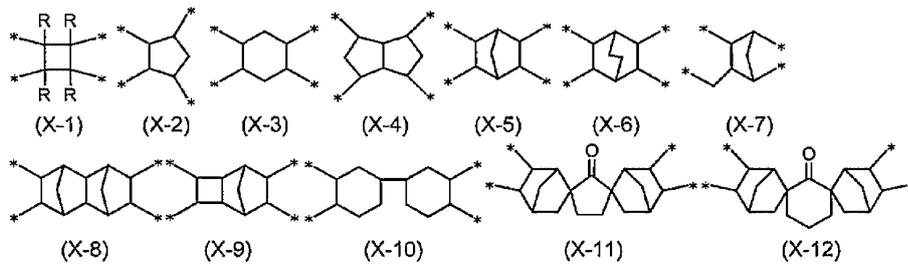
[0019]

[0020]

[식 중, B¹은, 식(X-1)~(X-12)로 이루어진 군으로부터 선택되는 4가의 기를 나타낸다.

[0021]

[화학식 2]



[0022]

[0023]

(식 중, 복수의 R은, 서로 독립적으로, 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, *는 결합수를 나타낸다.)

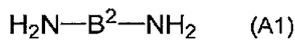
[0024]

제4 관점으로서, 상기 함불소방향족 디아민이, 식(A1)로 표시되는 디아민을 포함하는, 제2 관점 또는 제3 관점에 기재된 수지박막형성용 조성물에 관한 것이다.

[0025]

[화학식 3]

[0026]

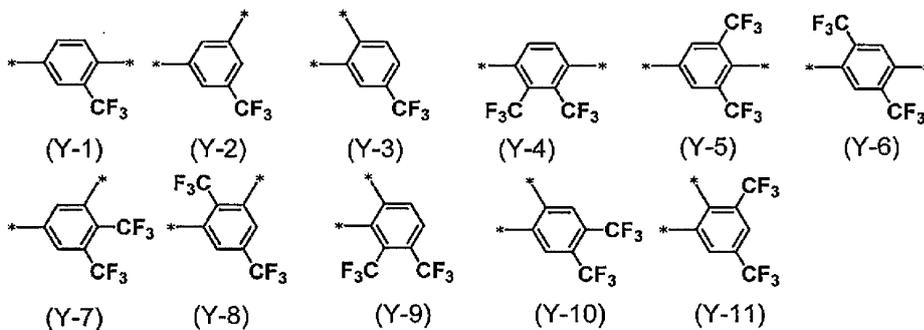


[0027]

(식 중, B²는, 식(Y-1)~(Y-34)로 이루어진 군으로부터 선택되는 2가의 기를 나타낸다.)

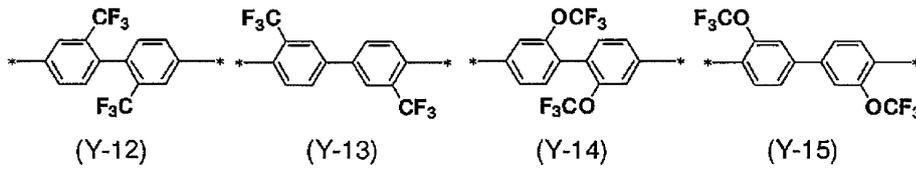
[0028]

[화학식 4]



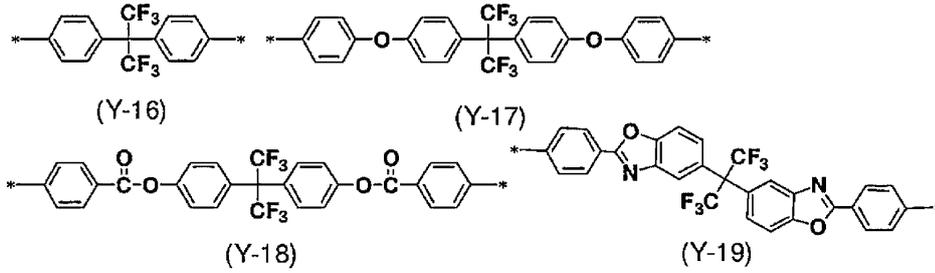
[0029]

[0030] [화학식 5]



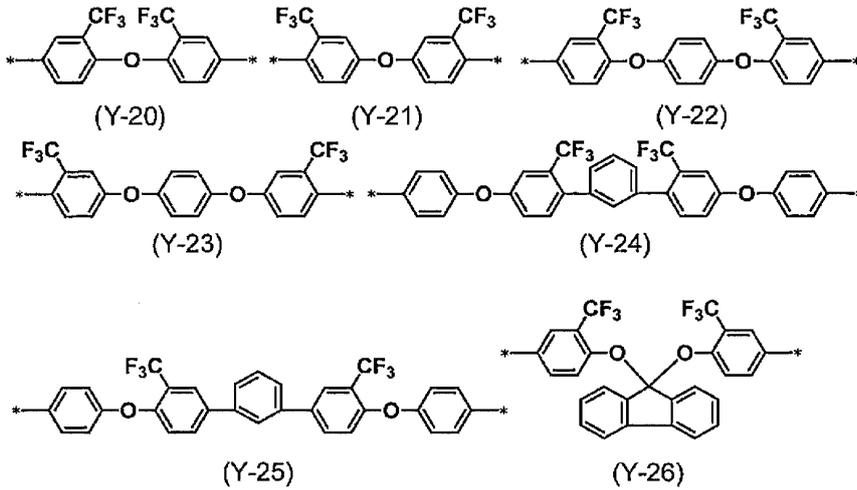
[0031]

[0032] [화학식 6]



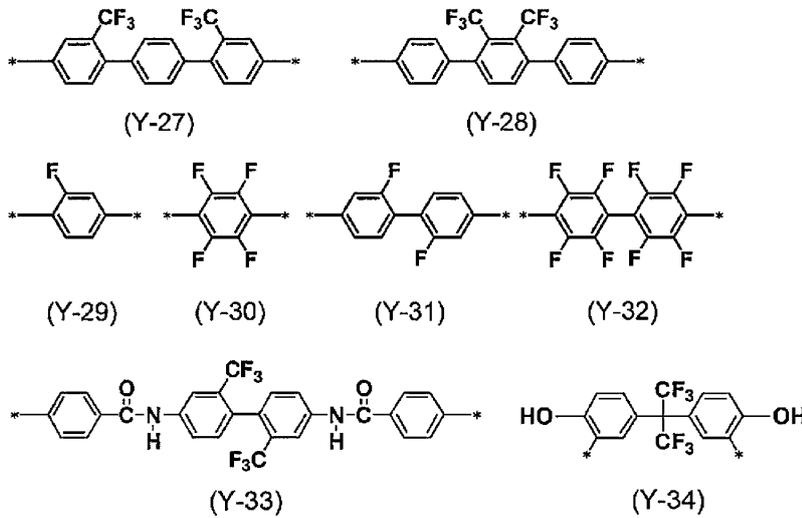
[0033]

[0034] [화학식 7]



[0035]

[0036] [화학식 8]



[0037]

[0038] (식 중, *는 결합수를 나타낸다.)

[0039] 제5 관점으로서, 상기 폴리이미드와 상기 이산화규소입자의 질량비가, 7:3~3:7인, 제1 관점 내지 제4 관점 중 어느 하나에 기재된 수지박막형성용 조성물에 관한 것이다.

[0040] 제6 관점으로서, 상기 이산화규소입자의 평균입자경이, 60nm 이하인, 제1 관점 내지 제5 관점 중 어느 하나에 기재된 수지박막형성용 조성물에 관한 것이다.

[0041] 제7 관점으로서, 제1 관점 내지 제6 관점 중 어느 하나에 기재된 수지박막형성용 조성물로부터 형성되는 수지박막에 관한 것이다.

발명의 효과

[0042] 본 발명에 따른 수지박막형성용 조성물에 따르면, 낮은 선폽창계수를 갖고, 내열성이 우수하며, 높은 투명성과 낮은 리타데이션을 갖고, 또한 유연성 및 용제내성이 우수한 수지박막을 재현성 좋게 형성할 수 있다.

[0043] 또한 본 발명에 따른 수지박막은, 저선폽창계수, 높은 투명성(높은 광선폽과율, 낮은 황색도), 낮은 리타데이션을 나타내고, 또한 유연성 및 용제내성도 우수한 점에서, 플렉서블 디바이스, 특히 플렉서블 디스플레이의 기관으로서 효과적으로 이용할 수 있다.

[0044] 이러한 본 발명에 따른 수지박막형성용 조성물 및 수지박막은, 높은 유연성, 낮은 선폽창계수, 높은 투명성(높은 광선폽과율, 낮은 황색도), 낮은 리타데이션 등의 특성이 요구되는 플렉서블 디바이스용 기관, 특히 플렉서블 디스플레이용 기관의 분야에 있어서의 진전에 충분히 대응할 수 있는 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0045] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

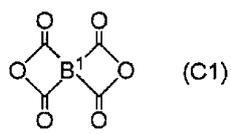
[0046] 본 발명의 수지박막형성용 조성물은, 하기 특정의 폴리이미드, 이산화규소입자, 가교제 및 유기용매를 함유한다.

[0047] [폴리이미드]

[0048] 본 발명에서 사용하는 폴리이미드는, 바람직하게는, 지환식 테트라카르본산이무수물을 포함하는 테트라카르본산이무수물성분과 함불소방향족 디아민을 포함하는 디아민성분을 반응시켜 얻어지는 폴리이미산을 이미드화하여 얻어지는 폴리이미드이다.

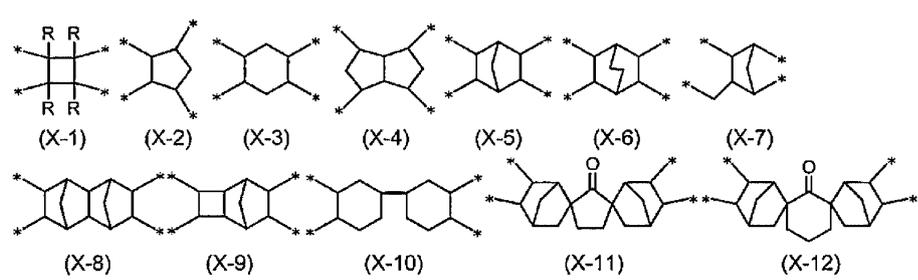
[0049] 그 중에서도, 상기 지환식 테트라카르본산이무수물이, 하기 식(C1)로 표시되는 테트라카르본산이무수물을 포함하는 것이며, 상기 함불소방향족 디아민이, 하기 식(A1)로 표시되는 디아민을 포함하는 것이 바람직하다.

[0050] [화학식 9]



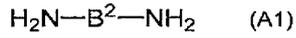
[0051] [식 중, B¹은, 식(X-1)~(X-12)로 이루어진 군으로부터 선택되는 4개의 기를 나타낸다.

[0053] [화학식 10]



[0054] [식 중, 복수의 R은, 서로 독립적으로, 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, *는 결합수를 나타낸다.]

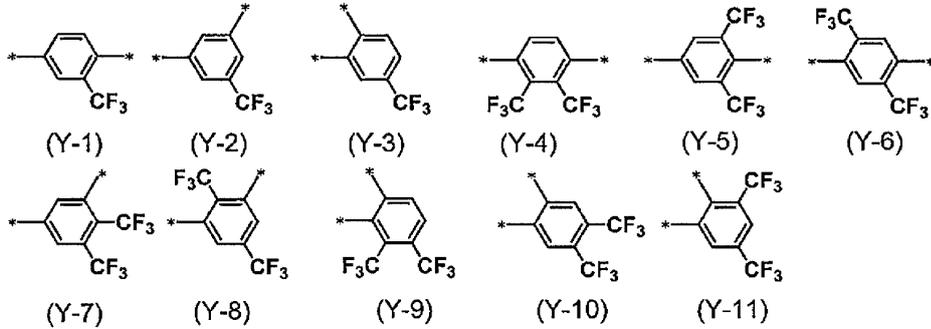
[0056] [화학식 11]



[0057]

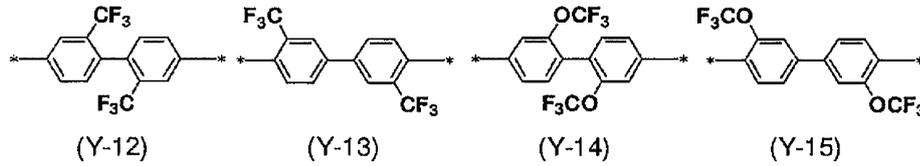
[0058] (식 중, B²는, 식(Y-1)~(Y-34)로 이루어진 군으로부터 선택되는 2개의 기를 나타낸다.)

[0059] [화학식 12]



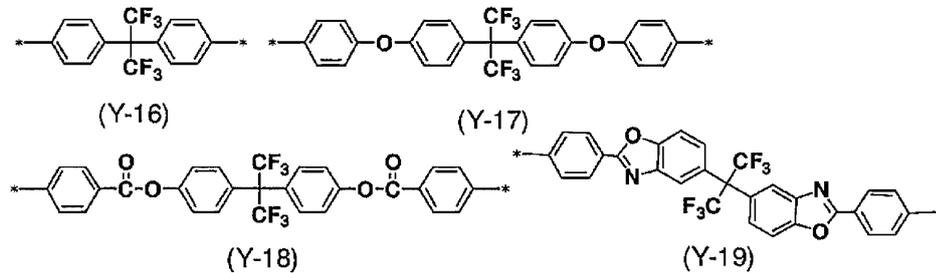
[0060]

[0061] [화학식 13]



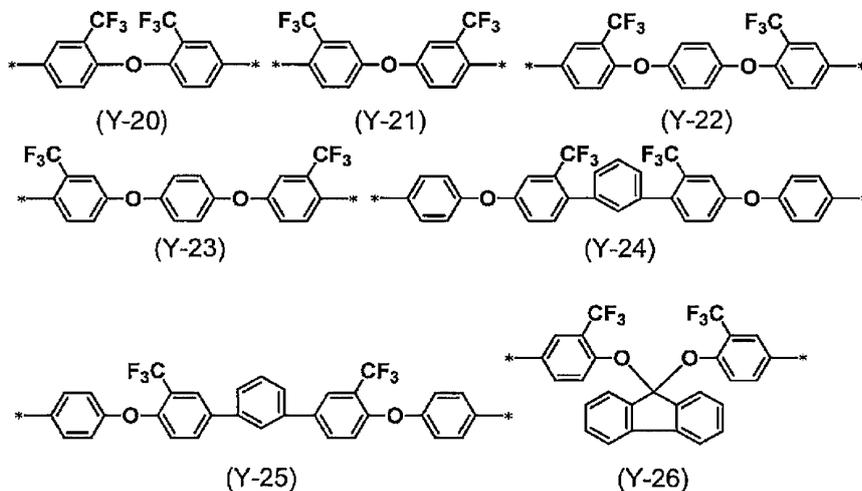
[0062]

[0063] [화학식 14]



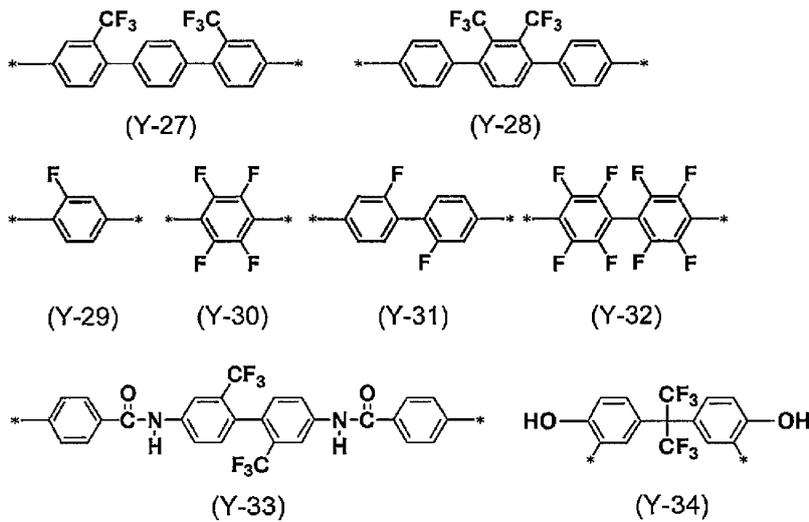
[0064]

[0065] [화학식 15]



[0066]

[0067] [화학식 16]



[0068]

[0069] (식 중, *는 결합수를 나타낸다.)

[0070] 상기 식(C1)로 표시되는 테트라카르본산이무수물 중에서도, 식 중의 B¹이 식(X-1), (X-4), (X-6), (X-7)로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.

[0071] 또한 상기 (A1)로 표시되는 디아민 중에서도, 식 중의 B²가 식(Y-12), (Y-13)으로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.

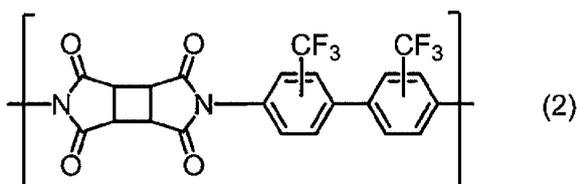
[0072] 호적한 예로서, 상기 식(C1)로 표시되는 테트라카르본산이무수물과 상기 식(A1)로 표시되는 디아민을 반응시켜 얻어지는 폴리아믹산을 이미드화하여 얻어지는 폴리이미드는, 후술하는 식(2)로 표시되는 모노머단위를 포함한다.

[0073] 본 발명의 목적인 저선팽창계수, 저리타데이션 및 고투명성의 특성을 갖고, 유연성이 우수한 수지박막을 얻기 위해서는, 테트라카르본산이무수물성분의 전체몰수에 대하여, 지환식 테트라카르본산이무수물, 예를 들어 상기 식(C1)로 표시되는 테트라카르본산이무수물이 90몰% 이상인 것이 바람직하고, 95몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 특히 전체(100몰%)가 상기 식(C1)로 표시되는 테트라카르본산이무수물인 것이 최적이다.

[0074] 또한 마찬가지로, 상기 저선팽창계수, 저리타데이션 및 고투명성의 특성을 갖고, 유연성이 우수한 수지박막을 얻기 위해서는, 디아민성분의 전체몰수에 대하여, 함불소방향족 디아민, 예를 들어 식(A1)로 표시되는 디아민이 90몰% 이상인 것이 바람직하고, 95몰% 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한 디아민성분의 전체(100몰%)가 상기 식(A1)로 표시되는 디아민일 수도 있다.

[0075] 호적한 태양의 일례로서, 본 발명에서 사용하는 폴리이미드는, 하기 식(2)로 표시되는 모노머단위를 포함한다.

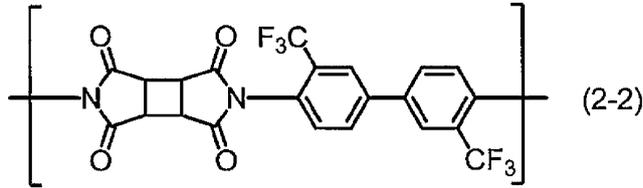
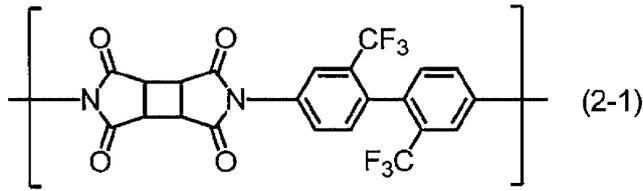
[0076] [화학식 17]



[0077]

[0078] 상기 식(2)로 표시되는 모노머단위로는, 식(2-1) 또는 식(2-2)로 표시되는 것이 바람직하고, 식(2-1)로 표시되는 것이 보다 바람직하다.

[0079] [화학식 18]

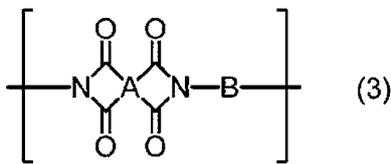


[0080]

[0081] 본 발명의 폴리이미드는, 상기 서술한 식(C1)로 표시되는 테트라카르본산이무수물을 포함하는 지환식 테트라카르본산이무수물성분과, 식(A1)로 표시되는 디아민을 포함하는 디아민성분으로부터 유도되는 모노머단위 이외에도, 다른 모노머단위를 포함할 수도 있다. 이외의 모노머단위의 함유비율은, 본 발명의 수지박막형성용 조성물로부터 형성되는 수지박막의 특성을 손상시키지 않는 한 임의로 결정된다. 그 비율은, 상기 서술한 식(C1)로 표시되는 테트라카르본산이무수물을 포함하는 지환식 테트라카르본산이무수물성분과, 식(A1)로 표시되는 디아민을 포함하는 디아민성분으로부터 유도되는 모노머단위의 총몰수에 대하여, 20몰% 미만인 것이 바람직하고, 10몰% 미만인 것이 보다 바람직하고, 5몰% 미만인 것이 보다 더욱 바람직하다.

[0082] 이러한 다른 모노머단위로는, 예를 들어 식(3)으로 표시되는 다른 폴리이미드구조를 갖는 모노머단위를 들 수 있으나, 이것으로 한정되는 것은 아니다.

[0083] [화학식 19]

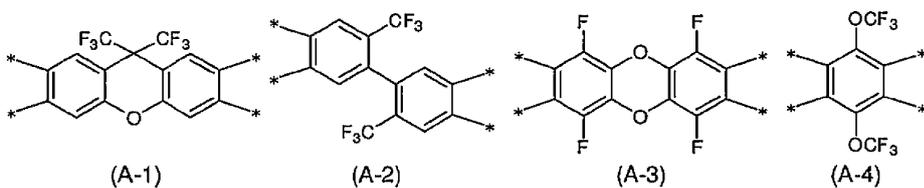


[0084]

[0085] 식(3) 중, A는 4가의 유기기를 나타내고, 바람직하게는 하기 식(A-1)~(A-4) 중 어느 하나로 표시되는 4가의 기를 나타낸다. 또한 상기 식(3) 중, B는 2가의 유기기를 나타내고, 바람직하게는 식(B-1)~(B-11) 중 어느 하나로 표시되는 2가의 기를 나타낸다. 각 식 중, *는 결합수를 나타낸다. 한편, 식(3) 중, A가 하기 식(A-1)~(A-4) 중 어느 하나로 표시되는 4가의 기를 나타내는 경우, B는 상기 서술한 식(Y-1)~(Y-34) 중 어느 하나로 표시되는 2가의 기일 수도 있다. 혹은 식(3) 중, B가 하기 식(B-1)~(B-11) 중 어느 하나로 표시되는 2가의 기를 나타내는 경우, A는 상기 서술한 식(X-1)~(X-12) 중 어느 하나로 표시되는 4가의 기일 수도 있다.

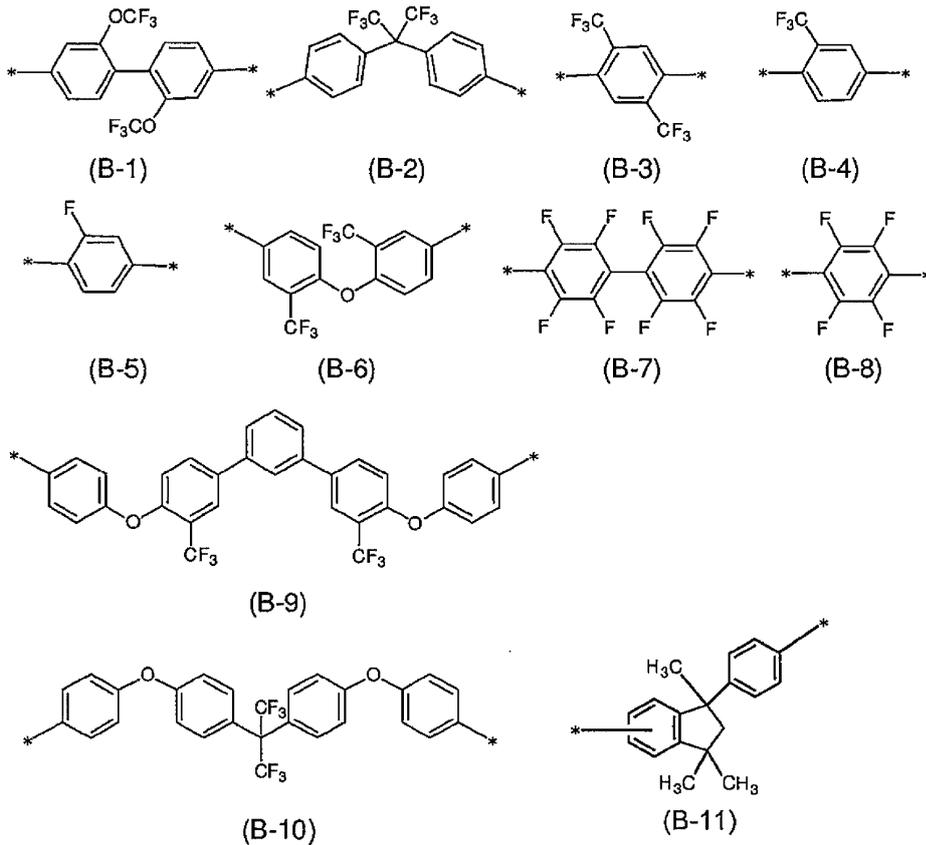
[0086] 본 발명의 폴리이미드에 있어서 식(3)으로 표시되는 모노머단위가 포함되는 경우, A 및 B는, 예를 들어 하기 식에서 예시된 기 중 1종만으로 구성되는 모노머단위만을 포함할 수도 있고, A 및 B의 적어도 일방이 하기에 예시된 2종 이상의 기로부터 선택되는 2종 이상의 모노머단위를 포함할 수도 있다.

[0087] [화학식 20]



[0088]

[0089] [화학식 21]



[0090]

[0091]

[0092]

[0093]

[0094]

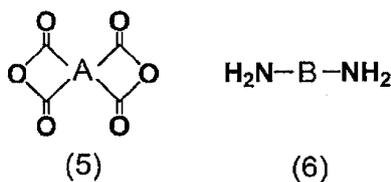
[0095]

[0096]

한편, 본 발명에서 이용하는 폴리이미드 중에서는, 각 모노머단위는 임의의 순서로 결합하고 있다.

또한 본 발명에서 사용하는 폴리이미드가, 상기 서술한 식(C1)로 표시되는 테트라카르본산이무수물을 포함하는 지환식 테트라카르본산이무수물성분과, 식(A1)로 표시되는 디아민을 포함하는 디아민성분으로부터 유도되는 모노머단위에 더하여, 상기 식(3)으로 표시되는 다른 모노머단위를 갖는 경우, 각 모노머단위를 함유하는 폴리이미드는, 테트라카르본산이무수물성분으로서 상기 식(C1)로 표시되는 테트라카르본산이무수물에 더하여 하기 식(5)로 표시되는 테트라카르본산이무수물과, 디아민성분으로서 상기(A1)로 표시되는 디아민에 더하여 하기 식(6)으로 표시되는 디아민을 유기용매 중에서 중합시켜, 얻어지는 폴리아믹산을 이미드화함으로써 얻어진다.

[화학식 22]



상기 식(5) 중의 A 및 식(6) 중의 B는, 상기 서술한 식(3) 중의 A 및 B와 각각 동일한 의미를 나타낸다.

구체적으로는, 식(5)로 표시되는 테트라카르본산이무수물로는, 피로멜리트산이무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르본산이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르본산이무수물, 3,3',4,4'-디페닐에테르테트라카르본산이무수물, 3,3',4,4'-디페닐설포테트라카르본산이무수물, 4,4'-(헥사플루오로이소프로필렌)디프탈산이무수물, 11,11-비스(트리플루오로메틸)-1H-디플루오로[3,4-b:3',4'-i]크산텐-1,3,7,9-(11H-테트라온), 6,6'-비스(트리플루오로메틸)-[5,5'-비소벤조푸란]-1,1',3,3'-테트라온, 4,6,10,12-테트라플루오로디프로[3,4-b:3',4'-i]디벤조[b,e][1,4]디옥신-1,3,7,9-테트라온, 4,8-비스(트리플루오로메톡시)벤조[1,2-c:4,5-c']디푸란-1,3,5,7-테트라온, N,N'-[2,2'-비스(트리플루오로메틸)비페닐-4,4'-디일]비스(1,3-디옥소-1,3-디하이드로이소벤조푸란-5-카르보아미드) 등의 방향족 테트라카르본산; 1,2-디메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르본산이무수물, 1,2,3,4-테트라메

틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르본산이무수물, 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르본산이무수물, 1,2,3,4-시클로헥산테트라카르본산이무수물, 3,4-디카르복시-1,2,3,4-테트라하이드로-1-나프탈렌식신산이무수물 등의 지환식 테트라카르본산이무수물; 1,2,3,4-부탄테트라카르본산이무수물 등의 지방족 테트라카르본산이무수물을 들 수 있으나, 이들로 한정되지 않는다.

[0097] 이들 중에서도, 식(5) 중의 A가 상기 식(A-1)~(A-4) 중 어느 하나로 표시되는 4가의 기인 테트라카르본산이무수물이 바람직하고, 즉, 11,11-비스(트리플루오로메틸)-1H-디플루오로[3,4-b:3',4'-i]크산텐-1,3,7,9-(11H-테트라온), 6,6'-비스(트리플루오로메틸)-[5,5'-비이소벤조푸란]-1,1',3,3'-테트라온, 4,6,10,12-테트라플루오로디프로[3,4-b:3',4'-i]디벤조[b,e][1,4]디옥신-1,3,7,9-테트라온, 4,8-비스(트리플루오로메톡시)벤조[1,2-c:4,5-c']디푸란-1,3,5,7-테트라온을 바람직한 화합물로서 들 수 있다.

[0098] 또한 식(6)으로 표시되는 디아민으로는, 예를 들어 2-(트리플루오로메틸)벤젠-1,4-디아민, 5-(트리플루오로메틸)벤젠-1,3-디아민, 5-(트리플루오로메틸)벤젠-1,2-디아민, 2,5-비스(트리플루오로메틸)벤젠-1,4-디아민, 2,3-비스(트리플루오로메틸)벤젠-1,4-디아민, 2,6-비스(트리플루오로메틸)벤젠-1,4-디아민, 3,5-비스(트리플루오로메틸)벤젠-1,2-디아민, 테트라키스(트리플루오로메틸)-1,4-페닐렌디아민, 2-(트리플루오로메틸)-1,3-페닐렌디아민, 4-(트리플루오로메틸)-1,3-페닐렌디아민, 2-메톡시-1,4-페닐렌디아민, 2,5-디메톡시-1,4-페닐렌디아민, 2-하이드록시-1,4-페닐렌디아민, 2,5-디하이드록시-1,4-페닐렌디아민, 2-플루오로벤젠-1,4-디아민, 2,5-디플루오로벤젠-1,4-디아민, 2-클로로벤젠-1,4-디아민, 2,5-디클로로벤젠-1,4-디아민, 2,3,5,6-테트라플루오로벤젠-1,4-디아민, 4,4'-(피플루오로프로판-2,2-디일)디아닐린, 4,4'-옥시비스[3-(트리플루오로메틸)아닐린], 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3'-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 벤지딘, 2-메틸벤지딘, 3-메틸벤지딘, 2-(트리플루오로메틸)벤지딘, 3-(트리플루오로메틸)벤지딘, 2,2'-디메틸벤지딘(m-톨리딘), 3,3'-디메틸벤지딘(o-톨리딘), 2,3'-디메틸벤지딘, 2,2'-디메톡시벤지딘, 3,3'-디메톡시벤지딘, 2,3'-디메톡시벤지딘, 2,2'-디하이드록시벤지딘, 3,3'-디하이드록시벤지딘, 2,3'-디하이드록시벤지딘, 2,2'-디플루오로벤지딘, 3,3'-디플루오로벤지딘, 2,3'-디플루오로벤지딘, 2,2'-디클로로벤지딘, 3,3'-디클로로벤지딘, 2,3'-디클로로벤지딘, 4,4'-디아미노벤즈아닐리드, 4-아미노페닐-4'-아미노벤조에이트, 옥타플루오로벤지딘, 2,2',5,5'-테트라메틸벤지딘, 3,3',5,5'-테트라메틸벤지딘, 2,2',5,5'-테트라키스(트리플루오로메틸)벤지딘, 3,3',5,5'-테트라키스(트리플루오로메틸)벤지딘, 2,2',5,5'-테트라클로로벤지딘, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 4,4'-비스(3-아미노페녹시)비페닐, 4,4'-{[3,3"-비스(트리플루오로메틸)-(1,1':3',1"-터페닐)-4,4"-디일]-비스(옥시)}디아닐린, 4,4'-{[(피플루오로프로판-2,2-디일)비스(4,1-페닐렌)]비스(옥시)}디아닐린, 1-(4-아미노페닐)-2,3-디하이드로-1,3,3-트리메틸-1H-인덴-5(또는 6)아민 등의 방향족 디아민; 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실아민), 4,4'-메틸렌비스(3-메틸시클로헥실아민), 이소포론디아민, 트랜스-1,4-시클로헥산디아민, 시스-1,4-시클로헥산디아민, 1,4-시클로헥산비스(메틸아민), 2,5-비스(아미노메틸)비시클로 [2.2.1] 헵탄, 2,6-비스(아미노메틸)비시클로 [2.2.1] 헵탄, 3,8-비스(아미노메틸)트리시클로 [5.2.1.0] 데칸, 1,3-디아미노아다만탄, 2,2-비스(4-아미노시클로헥실)프로판, 2,2-비스(4-아미노시클로헥실)헥사플루오로프로판, 1,3-프로판디아민, 1,4-테트라메틸렌디아민, 1,5-펜타메틸렌디아민, 1,6-헥사메틸렌디아민, 1,7-헵타메틸렌디아민, 1,8-옥타메틸렌디아민, 1,9-노나메틸렌디아민 등의 지방족 디아민을 들 수 있으나, 이들로 한정되지 않는다.

[0099] 이들 중에서도, 식(6) 중의 B가 상기 식(B-1)~(B-11) 중 어느 하나로 표시되는 2가의 기인 방향족 디아민이 바람직하고, 즉, 2,2'-비스(트리플루오로메톡시)-(1,1'-비페닐)-4,4'-디아민[별칭: 2,2'-디메톡시벤지딘], 4,4'-(피플루오로프로판-2,2-디일)디아닐린, 2,5-비스(트리플루오로메틸)벤젠-1,4-디아민, 2-(트리플루오로메틸)벤젠-1,4-디아민, 2-플루오로벤젠-1,4-디아민, 4,4'-옥시비스[3-(트리플루오로메틸)아닐린], 2,2',3,3',5,5',6,6'-옥타플루오로[1,1'-비페닐]-4,4'-디아민[별칭: 옥타플루오로벤지딘], 2,3,5,6-테트라플루오로벤젠-1,4-디아민, 4,4'-{[3,3"-비스(트리플루오로메틸)-(1,1':3',1"-터페닐)-4,4"-디일]-비스(옥시)}디아닐린, 4,4'-{[(피플루오로프로판-2,2-디일)비스(4,1-페닐렌)]비스(옥시)}디아닐린, 1-(4-아미노페닐)-2,3-디하이드로-1,3,3-트리메틸-1H-인덴-5(또는 6)아민을 바람직한 디아민으로서 들 수 있다.

[0100] <폴리아미드산의 합성>

[0101] 본 발명에서 사용하는 폴리아미드산, 상기 서술한 바와 같이, 상기 식(C1)로 표시되는 지환식 테트라카르본산이무수물을 포함하는 테트라카르본산이무수물성분과, 상기 식(A1)로 표시되는 함불소방향족 디아민을 포함하는 디아민성분을 반응시켜 얻어지는 폴리아미드산을 이미드화하여 얻어진다.

[0102] 상기 2성분으로부터 폴리아미드산에 대한 반응은, 유기용매 중에서 비교적 용이하게 진행시킬 수 있고, 또한 부생

성물이 생성되지 않는 점에서 유리하다.

- [0103] 이들 테트라카르본산이무수물성분과 디아민성분의 반응에 있어서의 디아민성분의 투입비(몰비)는, 폴리아믹산, 더 나아가 그 후 이미드화시킴으로써 얻어지는 폴리아미드의 분자량 등을 감안하여 적당히 설정되는 것이긴 하나, 디아민성분 1에 대하여, 통상, 테트라카르본산이무수물성분 0.8~1.2 정도로 할 수 있고, 예를 들어 0.9~1.1 정도, 바람직하게는 0.95~1.02 정도이다. 통상의 중축합반응과 마찬가지로, 이 몰비가 1.0에 가까울수록 생성되는 폴리아믹산의 분자량은 커진다.
- [0104] 상기 테트라카르본산이무수물성분과 디아민성분의 반응시에 이용하는 유기용매는, 반응에 악영향을 미치지 않고, 또한 생성된 폴리아믹산이 용해되는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 이하에 그 구체예를 든다.
- [0105] 예를 들어, m-크레졸, 2-피롤리돈, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, N-비닐-2-피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 3-메톡시-N,N-디메틸프로필아미드, 3-에톡시-N,N-디메틸프로필아미드, 3-프로폭시-N,N-디메틸프로필아미드, 3-이소프로폭시-N,N-디메틸프로필아미드, 3-부톡시-N,N-디메틸프로필아미드, 3-sec-부톡시-N,N-디메틸프로필아미드, 3-tert-부톡시-N,N-디메틸프로필아미드, γ-부티로락톤, N-메틸카프로락탐, 디메틸설폭사이드, 테트라메틸요소, 피리딘, 디메틸설포, 이소프로필알코올, 메톡시메틸펜타올, 디펜텐, 에틸아밀케톤, 메틸노닐케톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소아밀케톤, 메틸이소프로필케톤, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 부틸카르비톨, 에틸카르비톨, 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜모노아세테이트, 에틸렌글리콜모노이소프로필에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜-tert-부틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜모노아세테이트, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노아세테이트모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노아세테이트모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노프로필에테르, 디프로필렌글리콜모노아세테이트모노프로필에테르, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트, 트리프로필렌글리콜메틸에테르, 3-메틸-3-메톡시부탄올, 디이소프로필에테르, 에틸이소부틸에테르, 디이소부틸렌, 아밀아세테이트, 부틸부틸레이트, 부틸에테르, 디이소부틸케톤, 메틸시클로헥센, 프로필에테르, 디헥실에테르, 디옥산, n-헥산, n-펜탄, n-옥탄, 디에틸에테르, 시클로헥사논, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 유산메틸, 유산에틸, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산n-부틸, 아세트산프로필렌글리콜모노에틸에테르, 피루브산메틸, 피루브산에틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산메틸에틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산, 3-메톡시프로피온산, 3-메톡시프로피온산프로필, 3-메톡시프로피온산부틸, 디글라임, 4-하이드록시-4-메틸-2-펜탄온 등을 들 수 있으나 이들로 한정되지 않는다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.
- [0106] 나아가, 폴리아믹산을 용해시키지 않는 용매여도, 생성된 폴리아믹산이 석출되지 않는 범위에서, 상기 용매에 혼합하여 사용할 수도 있다. 또한, 유기용매 중의 수분은 중합반응을 저해하고, 더 나아가 생성된 폴리아믹산을 가수분해시키는 원인이 되므로, 유기용매는 가능한 한 탈수건조시킨 것을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0107] 상기 테트라카르본산이무수물성분과 디아민성분을 유기용매 중에서 반응시키는 방법으로는, 디아민성분을 유기용매에 분산 혹은 용해시킨 분산액 또는 용액을 교반시키고, 여기에 테트라카르본산이무수물성분을 그대로 첨가하거나, 또는 그 성분을 유기용매에 분산 혹은 용해시킨 것을 첨가하는 방법, 반대로 테트라카르본산이무수물성분을 유기용매에 분산 혹은 용해시킨 분산액 또는 용액에 디아민성분을 첨가하는 방법, 그리고 테트라카르본산이무수물성분과 디아민화합물성분을 교호로 첨가하는 방법 등을 들 수 있고, 이들 중 어떤 방법일 수도 있다.
- [0108] 또한, 테트라카르본산이무수물성분 및/또는 디아민성분이 복수종의 화합물로 이루어진 경우는, 미리 혼합한 상태로 반응시킬 수도 있고, 개별로 순차반응시킬 수도 있고, 또한 개별로 반응시킨 저분자량체를 혼합반응시켜 고분자량체로 할 수도 있다.
- [0109] 상기의 폴리아믹산합성시의 온도는, 상기 서술한 사용하는 용매의 융점으로부터 비점까지의 범위에서 적당히 설정하면 되고, 예를 들어 -20℃~150℃의 임의의 온도를 선택할 수 있으나, -5℃~100℃, 통상 0~100℃ 정도, 바람직하게는 0~70℃ 정도인 것이 좋다.
- [0110] 반응시간은, 반응온도나 원료물질의 반응성에 의존하기 때문에 일괄적으로 규정할 수 없으나, 통상 1~100시간 정도이다.
- [0111] 또한, 반응은 임의의 농도로 행할 수 있으나, 농도가 지나치게 낮으면 고분자량의 중합체를 얻는 것이 어려워지고, 농도가 지나치게 높으면 반응액의 점성이 지나치게 높아져 균일한 교반이 곤란해지므로, 테트라카르본산이무수물성분과 디아민성분의 반응용액 중에서의 합계농도가, 바람직하게는 1~50질량%, 보다 바람직하게는 5~40질

량%이다. 반응초기는 고농도로 행하고, 그 후, 유기용매를 추가할 수도 있다.

- [0112] <폴리아믹산의 이미드화>
- [0113] 폴리아믹산을 이미드화시키는 방법으로는, 폴리아믹산의 용액을 그대로 가열하는 열이미드화, 폴리아믹산의 용액에 촉매를 첨가하는 촉매이미드화를 들 수 있다.
- [0114] 폴리아믹산을 용액 중에서 열이미드화시키는 경우의 온도는, 100℃~400℃, 바람직하게는 120℃~250℃이며, 이미드화반응에 의해 생성되는 물을 계외로 제거하면서 행하는 편이 바람직하다.
- [0115] 폴리아믹산의 화학(촉매)이미드화는, 폴리아믹산의 용액에, 염기성 촉매와 산무수물을 첨가하고, -20~250℃, 바람직하게는 0~180℃에서의 온도조건으로 계내를 교반함으로써 행할 수 있다.
- [0116] 염기성 촉매의 양은 폴리아믹산의 아미드산기의 0.5~30몰배, 바람직하게는 1.5~20몰배이며, 산무수물의 양은 폴리아믹산의 아미드산기의 1~50몰배, 바람직하게는 2~30몰배이다.
- [0117] 염기성 촉매로는 피리딘, 트리에틸아민, 트리메틸아민, 트리부틸아민, 트리옥틸아민, 1-에틸피페리딘 등을 들 수 있고, 그 중에서도 피리딘은 반응을 진행시키는 것에 적절한 염기성을 가지므로 바람직하다.
- [0118] 산무수물로는, 무수아세트산, 무수트리멜리트산, 무수피로멜리트산 등을 들 수 있고, 그 중에서도 무수아세트산을 이용하면 반응종료후의 정제가 용이해지므로 바람직하다.
- [0119] 촉매이미드화에 의한 이미드화율은, 촉매량과 반응온도, 반응시간을 조절함으로써 제어할 수 있다.
- [0120] 본 발명에 이용하는 폴리아미드 수지에 있어서, 아미드산기의 탈수폐환율(이미드화율)은, 반드시 100%일 필요는 없고, 용도나 목적에 따라 임의로 조정하여 이용할 수 있다. 특히 바람직하게는 50% 이상이다.
- [0121] 본 발명에 있어서, 상기 반응용액을 여과한 후, 그 여액을 그대로 이용하거나, 또는, 희석 혹은 농축하고, 이것에 후술하는 이산화규소 등을 배합하여 수지박막형성용 조성물로 할 수도 있다. 이와 같이 여과를 거친 경우, 얻어지는 수지박막의 내열성, 유연성 혹은 선펡창계수특성의 악화의 원인이 될 수 있는 불순물의 혼입을 저감할 수 있을 뿐만 아니라, 효율종계 수지박막형성용 조성물을 얻을 수 있다.
- [0122] 또한, 본 발명에 이용하는 폴리아미드는, 수지박막의 강도, 수지박막을 형성할 때의 작업성, 수지박막의 균일성 등을 고려하여 겔침투크로마토그래피(GPC)의 폴리스티렌환산에 의한 중량평균분자량(Mw)이 5,000 내지 200,000 인 것이 바람직하다.
- [0123] <폴리머 회수>
- [0124] 폴리아믹산 및 폴리아미드의 반응용액으로부터, 폴리머성분을 회수하고, 이용하는 경우에는, 반응용액을 빈용매에 투입하여 침전시키면 된다. 침전에 이용하는 빈용매로는 메탄올, 아세톤, 헥산, 부틸셀로솔브, 헵탄, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 에탄올, 톨루엔, 벤젠, 이소프로판올, 물 등을 들 수 있다. 빈용매에 투입하여 침전시킨 폴리머는 여과하여 회수한 후, 상압 혹은 감압하에서, 상온 혹은 가열하여 건조할 수 있다.
- [0125] 또한, 침전회수한 중합체를, 유기용매에 재용해시키고, 재침전회수하는 조작을 2 내지 10회 반복하면, 중합체 중의 불순물을 줄일 수 있다. 이때의 빈용매로서 예를 들어 알코올류, 케톤류, 탄화수소 등 3종류 이상의 빈용매를 이용하면, 보다 더욱 정제의 효율이 높아지므로 바람직하다.
- [0126] 재침전회수공정에 있어서 수지성분을 용해시키는 유기용매는 특별히 한정되지 않는다. 구체예로는, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, N-메틸카프로락탐, 2-피롤리돈, N-에틸피롤리돈, N-비닐피롤리돈, 디메틸설폭사이드, 테트라메틸요소, 피리딘, 디메틸설포, γ-부티로락톤, 1,3-디메틸-이미다졸리디논, 디펜텐, 에틸아밀케톤, 메틸노닐케톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소아밀케톤, 메틸이소프로필케톤, 시클로헥사논, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 디글라임, 4-하이드록시-4-메틸-2-펜탄온 등을 들 수 있다. 이들 용매는 2종류 이상을 혼합하여 이용할 수도 있다.
- [0127] [이산화규소]
- [0128] 본 발명에 이용하는 이산화규소(실리카)는 특별히 한정되지 않으나, 입자형태의 이산화규소, 예를 들어 평균입자경이 100nm 이하, 예를 들어 5nm~100nm, 바람직하게는 5nm~55nm이며, 보다 고투명의 박막을 재현성 좋게 얻는 관점에서, 바람직하게는 5nm~50nm, 보다 바람직하게는 5nm~45nm, 보다 더욱 바람직하게는 5nm~35nm, 더욱 바람직하게는 5nm~30nm이다.

- [0129] 본 발명에 있어서 이산화규소입자의 평균입자경이란, 이산화규소입자를 이용하여 질소흡착법에 의해 측정된 비표면적값으로부터 산출되는 평균입자경값이다.
- [0130] 특히 본 발명에서는, 상기 평균입자경의 값을 갖는 콜로이드실리카를 호적하게 사용할 수 있고, 이 콜로이드실리카로는, 실리카졸을 이용할 수 있다. 실리카졸로는, 규산나트륨수용액을 원료로서 공지의 방법에 의해 제조되는 수성 실리카졸 및 이 수성 실리카졸의 분산매인 물을 유기용매에 치환하여 얻어지는 오가노실리카졸을 사용할 수 있다.
- [0131] 또한, 메틸실리케이트나 에틸실리케이트 등의 알콕시실란을, 알코올 등의 유기용매 중에서 촉매(예를 들어, 암모니아, 유기아민 화합물, 수산화나트륨 등의 알칼리촉매)의 존재하에 있어서 가수분해하고, 축합하여 얻어지는 실리카졸, 또는 그 실리카졸을 다른 유기용매에 용매치환한 오가노실리카졸도 이용할 수 있다.
- [0132] 이들 중에서도 본 발명은 분산매가 유기용매인 오가노실리카졸을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0133] 상기 서술한 오가노실리카졸에 있어서의 유기용매의 예로는, 메틸알코올, 에틸알코올, 이소프로판올 등의 저급알코올; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 직쇄아미드류; N-메틸-2-피롤리돈 등의 환상아미드류; γ -부티로락톤 등의 에테르류; 에틸셀로솔브, 에틸렌글리콜 등의 글리콜류, 아세토니트릴 등을 들 수 있다. 이 치환은, 증류법, 한외여과법 등에 의한 통상의 방법에 의해 행할 수 있다.
- [0134] 상기의 오가노실리카졸의 점도는, 20℃에서, 0.6mPa·s~100mPa·s 정도이다.
- [0135] 상기 오가노실리카졸의 시판품의 예로는, 예를 들어 상품명 MA-ST-S(메탄올분산실리카졸, 닛산화학공업(주)제), 상품명 MT-ST(메탄올분산실리카졸, 닛산화학공업(주)제), 상품명 MA-ST-UP(메탄올분산실리카졸, 닛산화학공업(주)제), 상품명 MA-ST-M(메탄올분산실리카졸, 닛산화학공업(주)제), 상품명 MA-ST-L(메탄올분산실리카졸, 닛산화학공업(주)제), 상품명 IPA-ST-S(이소프로판올분산실리카졸, 닛산화학공업(주)제), 상품명 IPA-ST(이소프로판올분산실리카졸, 닛산화학공업(주)제), 상품명 IPA-ST-UP(이소프로판올분산실리카졸, 닛산화학공업(주)제), 상품명 IPA-ST-L(이소프로판올분산실리카졸, 닛산화학공업(주)제), 상품명 IPA-ST-ZL(이소프로판올분산실리카졸, 닛산화학공업(주)제), 상품명 NPC-ST-30(n-프로필셀로솔브분산실리카졸, 닛산화학공업(주)제), 상품명 PGM-ST(1-메톡시-2-프로판올분산실리카졸, 닛산화학공업(주)제), 상품명 DMAC-ST(디메틸아세트아미드분산실리카졸, 닛산화학공업(주)제), 상품명 XBA-ST(자일렌·n-부탄올혼합용매분산실리카졸, 닛산화학공업(주)제), 상품명 EAC-ST(아세트산에틸분산실리카졸, 닛산화학공업(주)제), 상품명 PMA-ST(프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트분산실리카졸, 닛산화학공업(주)제), 상품명 MEK-ST(메틸에틸케톤분산실리카졸, 닛산화학공업(주)제), 상품명 MEK-ST-UP(메틸에틸케톤분산실리카졸, 닛산화학공업(주)제), 상품명 MEK-ST-L(메틸에틸케톤분산실리카졸, 닛산화학공업(주)제) 및 상품명 MIBK-ST(메틸이소부틸케톤분산실리카졸, 닛산화학공업(주)제) 등을 들 수 있으나, 이들로 한정되지 않는다.
- [0136] 본 발명에 있어서 이산화규소, 예를 들어 오가노실리카졸로서 사용되는 상기 제품에 드는 것과 같은 이산화규소는, 2종 이상을 혼합하여 이용할 수도 있다.
- [0137] [가교제]
- [0138] 본 발명에서 사용하는 가교제는, 수소원자, 탄소원자, 질소원자 및 산소원자만으로 구성되는 화합물로서, 하이드록시기, 에폭시기 및 탄소원자수 1~5의 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 기를 2개 이상 갖고, 또한, 환구조를 갖는 화합물로 이루어진 가교제이다. 여기서 “수소원자, 탄소원자, 질소원자 및 산소원자만으로 구성된다”란, 상기 4원자로 이루어진 군으로부터 선택되는 원자만으로 구성되는 것을 가리키고, 즉, 상기 4원자를 전부 포함하여 이들 원자만으로 구성될 뿐만 아니라, 상기 4원자 중의 3원자만(예를 들어 수소원자, 탄소원자 및 산소원자 등)으로 구성될 수도 있다. 이러한 가교제를 이용함으로써, 내용제성이 우수한 수지박막을 재현성 좋게 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 보존안정성이 보다 개선된 수지조성물을 실현할 수 있다.
- [0139] 그 중에서도, 가교제에 있어서의 한 화합물당 하이드록시기, 에폭시기 및 탄소원자수 1~5의 알콕시기의 합계수는, 얻어지는 수지박막의 내용제성을 재현성 좋게 실현하는 관점에서, 바람직하게는 3 이상이며, 얻어지는 수지박막의 유연성을 재현성 좋게 실현하는 관점에서, 바람직하게는 10 이하, 보다 바람직하게는 8 이하, 보다 더욱 바람직하게는 6 이하이다.
- [0140] 가교제가 갖는 환구조의 구체예로는, 벤젠 등의 아릴환, 피리딘, 피라진, 피리미딘, 피리다진, 1,3,5-트리아진 등의 함질소원자헤테로아릴환, 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헵탄 등의 시클로알칸환, 피페리딘, 피페라진, 헥사하이드로피리미딘, 헥사하이드로피리다진, 헥사하이드로-1,3,5-트리아진 등의 환상아민 등을 들 수 있다.

[0141] 가교제에 있어서의 한 화합물당 환구조의 수는, 1 이상이면 특별히 한정되지 않으나, 가교제의 용매에 대한 용해성을 확보하여 평탄성이 높은 수지박막을 얻는 관점에서, 1 또는 2가 바람직하다.

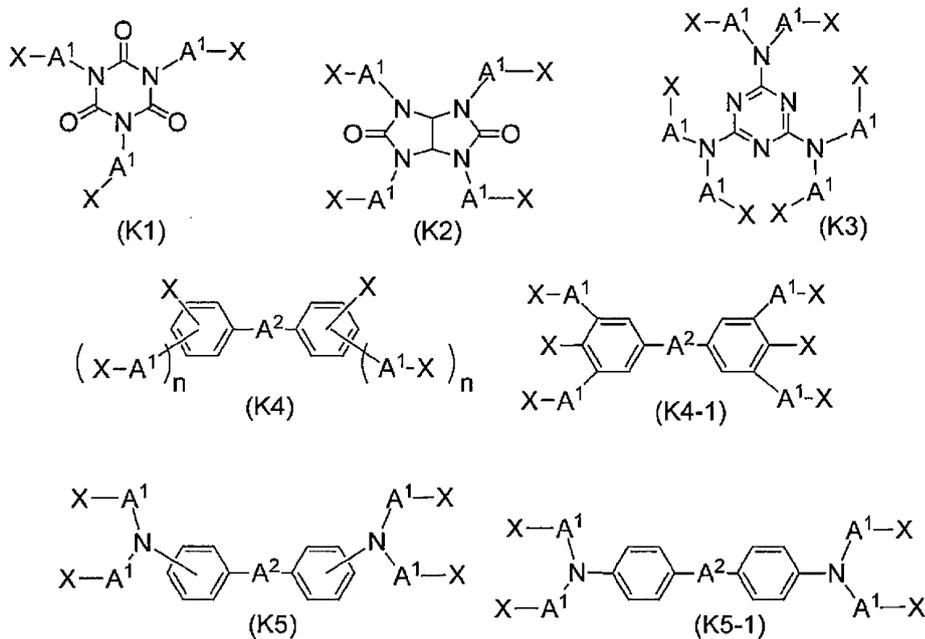
[0142] 한편, 환구조가 2 이상 존재하는 경우, 환구조끼리가 축합할 수도 있고, 메틸렌기, 에틸렌기, 트리에틸렌기, 프로판-2,2-디일기 등의 탄소원자수 1-5의 알칸-디일기 등의 연결기를 개재하여 환구조끼리가 결합할 수도 있다.

[0143] 가교제의 분자량은, 가교능을 갖고, 또한, 이용하는 용매에 용해되는 한 특별히 한정되는 것은 아니나, 얻어지는 수지박막의 용제내성, 가교제 자체의 유기용매에 대한 용해성, 입수용이성이나 가격 등을 고려하면, 바람직하게는 100~500 정도이며, 보다 바람직하게는 150~400 정도이다.

[0144] 가교제는, 케톤기, 에스테르기(결합) 등, 수소원자, 탄소원자, 질소원자 및 산소원자로부터 유도할 수 있는 기를 추가로 가질 수도 있다.

[0145] 가교제로서 바람직한 예로는, 하기 식(K1)~(K5)로 표시되는 화합물을 들 수 있고, 식(K4)의 바람직한 태양 중 하나로는, 식(K4-1)로 표시되는 화합물이, 식(K5)의 바람직한 태양 중 하나로는, 식(K5-1)로 표시되는 화합물을, 각각 들 수 있다.

[0146] [화학식 23]



[0147]

[0148] 상기 식 중, 각 A¹ 및 A²는, 서로 독립적으로, 메틸렌기, 에틸렌기, 트리에틸렌기, 프로판-2,2-디일기 등의 탄소원자수 1~5의 알칸-디일기를 나타내고, 그 중에서도 A¹로는, 메틸렌기, 에틸렌기가 바람직하고, 메틸렌기가 보다 바람직하고, A²로는, 메틸렌기, 프로판-2,2-디일기가 바람직하다.

[0149] 각 X는, 서로 독립적으로, 하이드록시기, 에폭시기(옥사-시클로프로필기), 또는 메톡시기, 에톡시기, 1-프로필옥시기, 이소프로필옥시기, 1-부틸옥시기, t-부틸옥시기 등의 탄소원자수 1~5의 알콕시기를 나타낸다.

[0150] 그 중에서도, 가교제의 입수용이성, 가격 등을 고려하면, X는, 식(K1) 및 (K5)에 있어서는 에폭시기가 바람직하고, 식(K2) 및 (K3)에 있어서는 탄소원자수 1~5의 알콕시기가 바람직하고, 식(K4)에 있어서는 하이드록시기가 바람직하다.

[0151] 식(K4) 중, 각 n은, 벤젠환에 결합하는 -(A¹-X)기의 수를 나타내고, 서로 독립적으로 1~5의 정수이나, 바람직하게는 2~3, 보다 바람직하게는 3이다.

[0152] 각 화합물에 있어서, 각 A¹은, 전부 동일한 기인 것이 바람직하고, 각 X는, 전부 동일한 기인 것이 바람직하다.

[0153] 상기 식(K1)~(K5)로 표시되는 화합물은, 이들 각 화합물 중의 환구조와 동일한 환구조를 갖는 아릴 화합물, 헤테로아릴 화합물, 환상 아민 등의 골격 화합물과, 에폭시알킬할라이드 화합물, 알콕시할라이드 화합물 등을 탄

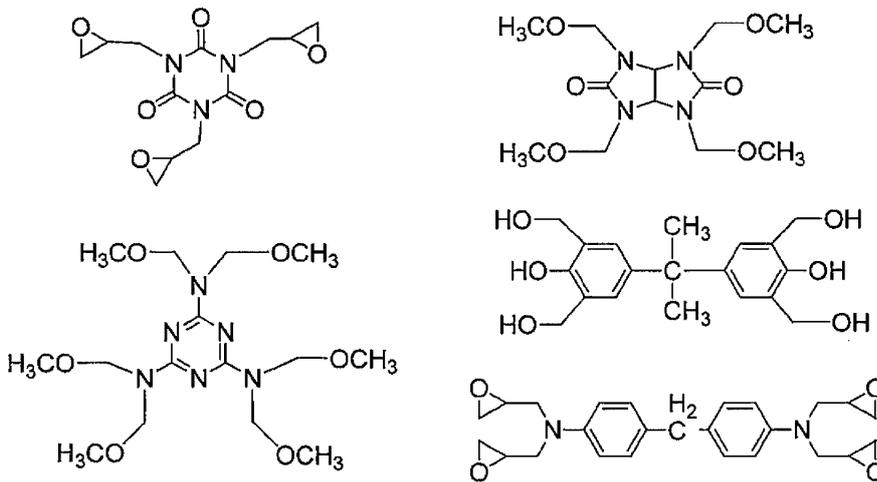
소-탄소커플링반응이나 N-알킬화반응에 의해 반응시키거나, 결과물인 알콕시부위를 가수분해함으로써, 얻을 수 있다.

[0154] 가교제는, 시판품을 이용할 수도 있고, 공지의 합성방법으로 합성한 것을 이용할 수도 있다.

[0155] 시판품으로는, CYMEL(등록상표) 300, 동(同) 301, 동 303LF, 동 303ULF, 동 304, 동 350, 동 3745, 동 XW3106, 동 MM-100, 동 323, 동 325, 동 327, 동 328, 동 385, 동 370, 동 373, 동 380, 동 1116, 동 1130, 동 1133, 동 1141, 동 1161, 동 1168, 동 3020, 동 202, 동 203, 동 1156, 동 MB-94, 동 MB-96, 동 MB-98, 동 247-10, 동 651, 동 658, 동 683, 동 688, 동 1158, 동 MB-14, 동 MI-12-I, 동 MI-97-IX, 동 U-65, 동 UM-15, 동 U-80, 동 U-21-511, 동 U-21-510, 동 U-216-8, 동 U-227-8, 동 U-1050-10, 동 U-1052-8, 동 U-1054, 동 U-610, 동 U-640, 동 UB-24-BX, 동 UB-26-BX, 동 UB-90-BX, 동 UB-25-BE, 동 UB-30-B, 동 U-662, 동 U-663, 동 U-1051, 동 UI-19-I, 동 UI-19-IE, 동 UI-21-E, 동 UI-27-EI, 동 U-38-I, 동 UI-20-E동 659, 동 1123, 동 1125, 동 5010, 동 1170, 동 1172, 동 NF3041, 동 NF2000 등(이상, allnex사제); TEPIC(등록상표) V, 동 S, 동 HP, 동 L, 동 PAS, 동 VL, 동 UC(이상, 닛산화학공업(주)제), TM-BIP-A(아사히유기재공업(주)제), 1,3,4,6-테트라키스(메톡시메틸)글리콜우릴(이하, TMG라 약칭함)(도쿄화학공업(주)제), 4,4'-메틸렌비스(N,N-디글리시딜아릴린)(Aldrich사제) 등을 들 수 있다.

[0156] 이하, 가교제로서 바람직한 구체예를 드나, 이들로 한정되지 않는다.

[0157] [화학식 24]



[0158]

[0159] 가교제의 배합비율은, 상기 폴리이미드 및 상기 이산화규소의 합계질량에 대하여, 0.1~200질량%, 바람직하게는, 0.2~100질량%이다.

[0160] [유기용매]

[0161] 본 발명의 수지박막형성용 조성물은, 상기 폴리이미드 및 이산화규소에 더하여, 유기용매를 포함한다. 이 유기용매는, 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들어, 상기 폴리아믹산 및 폴리이미드의 조제시에 이용한 반응용매의 구체예와 동일한 것을 들 수 있다. 보다 구체적으로는, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 1,3-디메틸-2-이미다졸리돈, N-에틸-2-피롤리돈, γ-부티로락톤 등을 들 수 있다. 한편, 유기용매는, 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0162] 이들 중에서도, 평탄성이 높은 수지박막을 재현성 좋게 얻는 것을 고려하면, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, γ-부티로락톤이 바람직하다.

[0163] [수지박막형성용 조성물]

[0164] 본 발명은, 상기 폴리이미드와 이산화규소와 유기용매를 함유하는 수지박막형성용 조성물이다. 여기서 본 발명의 수지박막형성용 조성물은, 균일한 것으로서, 상분리는 보이지 않는 것이다.

[0165] 본 발명의 수지박막형성용 조성물에 있어서, 상기 폴리이미드와 상기 이산화규소의 배합비는, 질량비로, 폴리이미드:이산화규소=10:1~1:10인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 8:2~2:8, 예를 들어 7:3~3:7이다.

- [0166] 본 발명의 수지박막형성용 조성물에 있어서, 가교제의 배합비율은, 상기 폴리이미드 및 상기 이산화규소의 합계 질량에 대하여, 0.1~200질량%, 바람직하게는 0.2~100질량%이다.
- [0167] 또한 본 발명의 수지박막형성용 조성물에 있어서의 고형분량의 배합량은, 통상 0.5~30질량% 정도, 바람직하게는 5~25질량% 정도이다. 고형분농도가 0.5질량% 미만이면 수지박막을 제작함에 있어서 제막효율이 낮아지고, 또한 수지박막형성용 조성물의 점도가 낮아지므로, 표면이 균일한 도막을 얻기 어렵다. 또한 고형분농도가 30질량%를 초과하면, 수지박막형성용 조성물의 점도가 지나치게 높아져, 역시 성막효율의 악하나 도막의 표면균일성이 결여될 우려가 있다. 한편 여기서 말하는 고형분량이란, 유기용매 이외의 성분의 총질량을 의미하고, 액상의 모노머 등이어도 고형분으로서 중량에 포함하는 것으로 한다.
- [0168] 한편 수지박막형성용 조성물의 점도는, 제작하는 수지박막의 두께 등을 감안하여 적당히 설정하는 것이기는 하나, 특히 5~50 μm 정도의 두께의 수지박막을 재현성 좋게 얻는 것을 목적으로 하는 경우, 통상, 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 500~50,000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 정도, 바람직하게는 1,000~20,000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 정도이다.
- [0169] 본 발명의 수지박막형성용 조성물에는, 가공특성이나 각종 기능성을 부여하기 위하여, 그 외에 다양한 유기 또는 무기의 저분자 또는 고분자 화합물을 배합해도 된다. 예를 들어, 촉매, 소포제, 레벨링제, 계면활성제, 염료, 가소제, 미립자, 커플링제, 증감제 등을 이용할 수 있다. 예를 들어 촉매는 수지박막의 리타레이션이나 선펡창계수를 저하시키는 목적으로 첨가될 수 있다. 한편, 상기 폴리이미드, 이산화규소 및 유기용매에 더하여, 추가로 촉매를 포함하는 수지박막형성용 조성물도 본 발명의 대상으로 할 수 있다.
- [0170] 본 발명의 수지박막형성용 조성물은, 상기 서술한 방법으로 얻어진 폴리이미드 그리고 이산화규소를 상기 서술한 유기용매에 용해하여 얻을 수 있고, 폴리이미드의 조제후의 반응용액에 이산화규소를 첨가하고, 필요에 따라 상기 유기용매를 추가로 첨가한 것으로 할 수도 있다.
- [0171] [수지박막]
- [0172] 이상 설명한 본 발명의 수지박막형성용 조성물을 기재에 도포하여 건조·가열함으로써 유기용매를 제거하고, 높은 내열성과, 높은 투명성과, 적절한 유연성과, 적절한 선펡창계수를 갖고, 게다가 리타레이션이 작은 수지박막을 얻을 수 있다.
- [0173] 그리고 상기 수지박막, 즉 상기 폴리이미드와, 상기 무기실리카 화합물을 함유하는 수지박막도 본 발명의 대상이다. 또한 상기 폴리이미드 및 이산화규소에 더하여, 추가로 촉매를 포함하는 수지박막도 본 발명의 대상이다.
- [0174] 수지박막의 제조에 이용하는 기재로는, 예를 들어, 플라스틱(폴리카보네이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리스티렌, 폴리에스테르, 폴리올레핀, 에폭시, 멜라민, 트리아세틸셀룰로오스, ABS, AS, 노보넨계 수지 등), 금속, 스테인레스강(SUS), 목재, 종이, 유리, 실리콘웨이퍼, 슬레이트 등을 들 수 있다.
- [0175] 특히, 전자디바이스의 기관재료로서 적용하는 경우에 있어서는, 기존 설비를 이용할 수 있다는 관점에서, 적용하는 기재가 유리, 실리콘웨이퍼인 것이 바람직하고, 또한 얻어지는 수지박막이 양호한 박리성을 나타내는 점에서 유리인 것이 더욱 바람직하다. 한편, 적용하는 기재의 선펡창계수로는 도공후의 기재의 휨의 관점에서, 30ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 이하, 더욱 바람직하게는, 20ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0176] 기재에 대한 수지박막형성용 조성물의 도포법은, 특별히 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 캐스트코트법, 스핀코트법, 블레이드코트법, 딥코트법, 롤코트법, 바코트법, 다이코트법, 잉크젯법, 인쇄법(볼록판, 오탁판, 평판, 스크린인쇄 등) 등을 들 수 있고, 목적에 따라 이들을 적당히 이용할 수 있다.
- [0177] 가열온도는, 300 $^{\circ}\text{C}$ 이하가 바람직하다. 300 $^{\circ}\text{C}$ 를 초과하면, 얻어지는 수지박막이 연해지고, 특히 디스플레이기판용도에 적합한 수지박막을 얻을 수 없는 경우가 있다.
- [0178] 또한, 얻어지는 수지박막의 내열성과 선펡창계수특성을 고려하면, 도포한 수지박막형성용 조성물을 40 $^{\circ}\text{C}$ ~100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5분간~2시간 가열한 후에, 그대로 단계적으로 가열온도를 상승시키고, 최종적으로 175 $^{\circ}\text{C}$ 초과~280 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분~2시간 가열하는 것이 바람직하다. 이와 같이, 용매를 건조시키는 단계와 분자배향을 촉진하는 단계의 2단계 이상의 온도에서 가열함으로써, 저열팽창특성을 발현시킬 수 있다.
- [0179] 특히, 도포한 수지박막형성용 조성물은, 40 $^{\circ}\text{C}$ ~100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5분간~2시간 가열한 후에, 100 $^{\circ}\text{C}$ 초과~175 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5분간~2시간, 이어서, 175 $^{\circ}\text{C}$ 초과~280 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5분~2시간 가열하는 것이 바람직하다.
- [0180] 가열에 이용하는 기구는, 예를 들어 핫플레이트, 오븐 등을 들 수 있다. 가열분위기는, 공기하일 수도 질소 등

의 불활성 가스하일 수도 있고, 또한, 상압하일 수도 있고 감압하일 수도 있고, 또한 가열의 각 단계에 있어서 상이한 압력을 적용할 수도 있다.

- [0181] 수지박막의 두께는, 특히 플렉서블 디스플레이용 기판으로서 이용하는 경우, 통상 1~60 μm 정도, 바람직하게는 5~50 μm 정도이며, 가열전의 도막의 두께를 조정하여 원하는 두께의 수지박막을 형성한다.
- [0182] 한편 이와 같이 하여 형성된 수지박막을 기재로부터 박리하는 방법으로는 특별히 한정은 없고, 이 수지박막을 기재마다 냉각하고, 박막에 칼집을 넣고 박리하는 방법이나 물을 개재하여 장력을 부여하여 박리하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0183] 이와 같이 하여 얻어지는 본 발명의 바람직한 하나의 태양에 따른 수지박막은, 파장 400nm에서의 광투과율이 75% 이상이라는 높은 투명성을 실현할 수 있다.
- [0184] 또한, 이 수지박막은, 예를 들어 50℃ 내지 200℃에 있어서의 선폽창계수가 60ppm/℃ 이하, 특히 10ppm/℃ 내지 35ppm/℃라는 낮은 값을 가질 수 있고, 가열시의 치수안정성이 우수한 것이다.
- [0185] 특히 이 수지박막은, 입사광의 파장을 590nm로 한 경우에 있어서의 복굴절(면내의 직교하는 2개의 굴절률의 차)과 막두께의 곱으로 표시되는 면내 리타데이션 R_0 , 그리고, 두께방향의 단면에서 봤을 때의 2개의 복굴절(면내의 2개의 굴절률과 두께방향의 굴절률의 각각의 차)에 각각 막두께를 곱하여 얻어지는 2개의 위상차의 평균값으로서 표시되는 두께방향 리타데이션 R_{th} 이, 모두 매우 작은 것을 특징으로 한다. 본 발명의 수지박막은, 평균막 두께가 대략 15 μm~40 μm인 경우에, 두께방향의 리타데이션 R_{th} 이 700nm 미만, 예를 들어 300nm 이하, 예를 들어 1nm~300nm이며, 면내 리타데이션 R_0 이 4 미만, 예를 들어 0.1~3.9이며, 복굴절 Δn 이, 0.01 미만, 예를 들어 0.0003~0.009라는 매우 낮은 값을 갖는다.
- [0186] 이상 설명한 본 발명의 수지박막은, 상기의 특성을 갖는 점에서, 플렉서블 디스플레이기판의 베이스필름으로서 필요한 각 조건을 만족시키는 것이며, 플렉서블 디스플레이기판의 베이스필름으로서 특히 호적하게 이용할 수 있다.
- [0187] 실시예
- [0188] 이하에 실시예를 들어, 본 발명을 더욱 상세히 설명하나, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다. 한편, 사용한 시약의 약어 그리고 사용한 장치 및 그 조건은, 이하와 같다.
- [0189] <수평균분자량(Mn) 및 중량평균분자량(Mw)의 측정>
- [0190] 장치: 쇼와덴코(주)제, Showdex GPC-101
- [0191] 컬럼: KD803 및 KD805
- [0192] 컬럼온도: 50℃
- [0193] 용출용매: DMF, 유량: 1.5ml/분
- [0194] 검량선: 표준 폴리스티렌
- [0195] <산이무수물>
- [0196] CBDA: 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르본산이무수물
- [0197] BODAx: 비시클로[2,2,2]옥탄-2,3,5,6-테트라카르본산이무수물
- [0198] <디아민>
- [0199] TFMB: 2,2'-비스(트리플루오로메틸)벤지딘
- [0200] <유기용매>
- [0201] NMP: N-메틸-2-피롤리돈
- [0202] GBL: γ -부티로락톤
- [0203] [폴리이미드(I)의 합성예]
- [0204] 질소주입/배출구를 갖고, 딘스타크장치와 메카니칼스터러가 부착된 250mL의 3구 반응플라스크내에, TFMB

12.8092g(0.04mol), γ -부티로락톤(GBL) 60.85g을 첨가하고, 교반을 개시하였다. 디아민(TFMB)이 용매에 완전히 용해된 후, BODAx 5.001g(0.02몰) 및 GBL 13.04g을 첨가하고, 질소분위기하에서 90℃에서 20분간 가열하였다. 그 후, CBDA 3.922g(0.02mol)과 GBL(γ -부티로락톤) 13.04g을 첨가하고, 질소분위기하에서 20분간 반응시켰다. 1-에틸피페리딘 0.87g(0.0076mol)을 반응물에 첨가하고, 온도 180℃로 승온시키고, 7시간 유지하였다. 반응혼합물에 GBL을 첨가하여, 고형분농도(유기용매를 제거한 성분의 농도)가 10질량%가 되도록 희석하였다. 그 후, 희석한 반응혼합물을 메탄올 760g에 첨가하고, 30분간 교반하고, 그리고 여과에 의해 여물을 회수하였다. 이 순서를 3회 반복하였다.

[0205] 마지막으로, 얻어진 여물을 진공오븐하 150℃에서 8시간 건조하여, 목적으로 하는 폴리이미드(I) 18.77g을 얻었다.(수율 86.4%, Mw: 205,321, Mn: 77,087).

[0206] [실리카졸의 조제예(GBL-M)]

[0207] 1000mL의 둥근바닥 플라스크에, 닛산화학공업(주)제 메탄올분산실리카졸: MA-ST-M 350g(실리카고형분농도: 40.4질량%)과 γ -부틸락톤 419g을 넣었다. 그리고, 그 플라스크를 진공증발기와 이어서 플라스크내를 감압으로 하고, 약 35℃의 온수욕에 20~50분간 침지함으로써, 용매가 메탄올로부터 γ -부틸락톤으로 치환된 실리카졸(GBL-M) 약 560.3g을 얻었다(실리카고형분농도: 25.25질량%).

[0208] 한편, 상기 실리카졸에 있어서, 질소흡착법에 의해 측정된 비표면적값으로부터 산출되는 평균입자경은 22nm였다. 한편 구체적으로는, 실리카졸의 건조분말의 비표면적을 유아사아이오닉스사제, 비표면적측정장치 모노소브MS-16을 이용하여 측정하고, 측정된 비표면적S(m²/g)을 이용하여 D(nm)=2720/S의 식으로 평균입자입자경을 산출하였다.

[0209] [수지박막형성용 조성물의 조제]

[0210] [실시에 1-1]

[0211] 실온에서, 합성예에서 조제한 분말폴리이미드(I) 1g을 GBL에 용해하고, 얻어진 용액을 5 μ m의 필터를 이용하여 천천히 가압여과하고, 고형분농도가 8질량%인 용액(폴리이미드용액(I))을 조제하였다. 이 폴리이미드(I)용액 중에, 조제예에서 조제한 GBL-M실리카졸(실리카고형분농도: 25.25질량%) 9.24g과 사이멜(Cymel) 303(순도 100%) 1.428g을 첨가하고, 하룻밤 교반하여, 수지박막형성용 조성물을 얻었다.

[0212] [실시에 1-2]

[0213] 사이멜(Cymel) 303 1.428g을 대신하여, 1,3,4,6-테트라키스(메톡시메틸)글리콜우릴(TMG)(순도 99%) 1.442g을 이용한 것 이외에는, 실시예 1-1과 동일한 방법으로 수지박막형성용 조성물을 얻었다.

[0214] [실시에 1-3]

[0215] GBL-M실리카졸 9.24g과 사이멜(Cymel) 303 1.428g을 대신하여, GBL-M실리카졸 3.96g과 TEPIC-L(순도 99%) 0.866g을 이용한 것 이외에는, 실시예 1-1과 동일한 방법으로 수지박막형성용 조성물을 얻었다.

[0216] [실시에 1-4]

[0217] 사이멜(Cymel) 303 1.428g을 대신하여, 사이멜(Cymel) 303(순도 100%) 0.594g과 TM-BIP-A(순도 98%) 0.0396g을 이용한 것 이외에는, 실시예 1-1과 동일한 방법으로 수지박막형성용 조성물을 얻었다.

[0218] [비교예 1-A]

[0219] 사이멜(Cymel) 303 1.428g을 사용하지 않는 것 이외에는, 실시예 1-1과 동일한 방법으로 수지박막형성용 조성물을 얻었다.

[0220] [수지박막의 작성]

[0221] [실시에 2-1]

[0222] 실시예 1-1에서 얻어진 수지박막형성용 조성물을 유리기판에 도포하고, 도막을 대기하에서 50℃에서 30분간, 140℃에서 30분간, 200℃에서 60분간, 계속해서 질소분위기하에서 280℃에서 60분간 순차 가열하여 수지박막을 얻었다.

[0223] 얻어진 박막을 기계적 절단으로 벗겨서, 그 후의 평가에 제공하였다.

- [0224] [실시에 2-2~실시에 2-4, 비교예 2-A]
- [0225] 실시예 1-1에서 얻어진 수지박막형성용 조성물을 대신하여, 실시예 1-2-1-4 및 비교예 1-A에서 얻어진 수지박막형성용 조성물을 이용한 것 이외는, 상기와 동일한 방법으로, 각 수지박막을 얻었다.
- [0226] [박막의 평가]
- [0227] 상기 서술한 순서로 제작한 각 수지박막(평가시료)의 내열성 및 광학특성, 즉, 50℃ 내지 200℃에 있어서의 선팽창계수(CTE), 5%중량감소온도(Td_{5%}), 광선투과율(T_{308nm}, T_{400nm}, T_{550nm}) 및 CIE b*값(황색평가), 리타레이션(R_{th}, R₀) 그리고 복굴절(Δn)에 관하여, 하기 순서에 따라서 각각 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0228] 1) 선팽창계수(CTE)
- [0229] TA인스트루먼트사제 TMA Q400을 이용하여, 박막을 폭 5mm, 길이 16mm의 사이즈로 컷트하고, 우선 10℃/min로 승온하여 50 내지 300℃까지 가열(제1 가열)하고, 이어서 10℃/min로 강온하여 50℃까지 냉각한 후에, 10℃/min로 승온하여 50 내지 420℃까지 가열(제2 가열)했을 때의, 제2 가열의 50℃ 내지 200℃에 있어서의 선팽창계수(CTE[ppm/℃])의 값을 측정함으로써 구하였다. 한편, 제1 가열, 냉각 및 제2 가열을 통하여, 하중 0.05N을 가하였다.
- [0230] 2) 5% 중량감소온도(Td_{5%})
- [0231] 5% 중량감소온도(Td_{5%}[℃])는, TA인스트루먼트사제 TGA Q500을 이용하고, 질소 중, 박막 약 5 내지 10mg을 50 내지 800℃까지 10℃/min로 승온하여 측정함으로써 구하였다.
- [0232] 3) 광선투과율(투명성)(T_{308nm}, T_{400nm}, T_{550nm}) 및 CIE b*값(CIE b*)
- [0233] 파장 308nm, 400nm 및 550nm의 광선투과율(T_{308nm}, T_{400nm}, T_{550nm}[%]) 및 CIE b*값(CIE b*)은, 일본전색공업(주)제 SA4000스펙트로미터를 이용하여, 실온에서, 레퍼런스를 공기로서 하여, 측정을 행하였다.
- [0234] 4) 리타레이션(R_{th}, R₀)
- [0235] 두께방향 리타레이션(R_{th}) 및 면내 리타레이션(R₀)을, 오지계측기기(주)제, KOBURA 2100ADH를 이용하여, 실온에서 측정하였다.
- [0236] 한편, 두께방향 리타레이션(R_{th}) 및 면내 리타레이션(R₀)은 이하의 식으로 산출된다.
- [0237] $R_0 = (N_x - N_y) \times d = \Delta N_{xy} \times d$
- [0238] $R_{th} = [(N_x + N_y) / 2 - N_z] \times d = [(\Delta N_{xz} \times d) + (\Delta N_{yz} \times d)] / 2$
- [0239] N_x, N_y: 면내의 직교하는 2개의 굴절률(N_x>N_y, N_x를 지상축(遲相軸), N_y를 진상축(進相軸)이라고도 칭함)
- [0240] N_z: 면에 대하여 두께(수직)방향(수직)의 굴절률
- [0241] d: 막두께
- [0242] ΔN_{xy}: 면내의 2개의 굴절률의 차(N_x-N_y)(복굴절)
- [0243] ΔN_{xz}: 면내의 굴절률N_x과 두께방향의 굴절률N_z의 차(복굴절)
- [0244] ΔN_{yz}: 면내의 굴절률N_y과 두께방향의 굴절률N_z의 차(복굴절)
- [0245] 5) 막두께(d)
- [0246] 얻어진 박막의 막두께는, (주)테크룩제 시크니스게이지(thickness gauge)로 측정하였다.
- [0247] 6) 복굴절(Δn)
- [0248] 상기 서술한 <4> 리타레이션>에 의해 얻어진 두께방향 리타레이션(R_{th})의 값을 이용하여, 이하의 식으로 산출하였다.

[0249] $\Delta N = [R_{th} / d(\text{필름막두께})] / 1000$

[0250] [실시예 3-1]

[0251] 실온에서, 실시예 2-1에서 얻어진 박막(3cm×3cm의 장방형 필름)을, 60 내지 70℃의 시험용매에 3 내지 5분간 침지하였다. 시험용매로서, TOK106(도쿄오카공업(주)제), NMP, 용매A(NMP:PGME:탈이온수:테트라하이드로푸르푸릴알코올=30질량%:30질량%:20질량%:20질량%), 또는 용매B(NMP:PGME:탈이온수:테트라하이드로푸르푸릴알코올=50질량%:10질량%:20질량%:20질량%)를 이용하였다.

[0252] 용매시험후, 필름을 탈이온수로 세정하고, 물방울을 200℃의 대기오븐에서 10분간 건조시켰다.

[0253] 본 시험전후에 필름질량을 측정하고, 그 변화율을 산출하여 질량감소[%]로 하여 평가하였다(마이너스값은 질량이 감소한 것을 반영). 또한 본 시험전후의 필름외관을 육안으로 관찰하였다.

[0254] [실시예 3-2~3-4, 비교예 3-A]

[0255] 실시예 2-2~2-4 및 비교예 2-A에서 얻어진 박막을 이용하여, 실시예 3-1과 마찬가지로 용매침지시험을 실시하였다. 한편 실시예 3-3 및 실시예 3-4는 시험용매로서 TOK106만을 이용하여 시험을 실시하였다.

[0256] 각 수지박막형성용 조성물로부터 얻어진 수지박막의 내열성 및 광학특성의 평가를 표 1에, 용매침지시험의 결과를 표 2에, 각각 나타낸다.

[0257] [표 1]

표 1

	CTE (50-200°C) [ppm/°C]	T _{308nm} [%]	T _{400nm} [%]	T _{550nm} [%]	Td _{5%} [°C]	CIE b*	R _{th} [nm]	R ₀ [nm]	Δn	막두께 [μm]
실시예 2-1	34.5	38.8	89.2	91.3	405.6	0.75	224.7	3.9	0.006	37
실시예 2-2	21.9	67.3	86.8	91.4	400.4	1.44	132.8	3.4	0.009	15
실시예 2-3	29.4	9.8	82.3	91.2	410.1	0.77	40.1	4.1	0.004	10
실시예 2-4	21.6	17.5	-	90.1	436.6	2.06	3.9	2.3	0.0003	13
비교예 2-A	13.6	66.5	87.5	91.9	437.9	1.44	34.4	3.3	0.001	34

[0258]

[0259] [표 2]

표 2

		TOK106	NMP	용매 A	용매 B
실시예3-1	외관	○	○	○	○
	질량감소[%]	-2.80		-1.14	-2.80
실시예3-2	외관	×	△	△	△
	질량감소[%]	용해	-	-3.00	-2.70
실시예3-3	외관	○			
	질량감소[%]	-1.20			
실시예3-4	외관	○			
	질량감소[%]	0.45			
실시예3-A	외관	×	×	×	×
	질량감소[%]	용해	용해	-2.89	-2.22

○:용매시험후, 필름은 수축되지 않음

△:용매시험후, 필름은 조금 수축됨

×:용매시험후, 필름은 용해되거나 혹은 수축됨

[0260]

[0261]

표 1 및 표 2에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 수지박막은, 선팅창계수[ppm/°C](50~200°C)가 낮고(35ppm/°C 미만), 광선투과율[%]이 높으며, 나아가 내열성도 개선되고, 황색도(CIE b*)도 낮다는 결과가 되었다. 또한 두께방향 리타레이션R_{th}이 300nm 미만으로 매우 낮고, 복굴절Δn도 0.01 미만이라는 매우 낮은 값이 되고, 또한 각종 용매에 대하여 용제내성을 갖고 있었다.

[0262]

한편 비교예의 수지박막은, 실시예와 동일한 내열성 및 광학특성을 갖고는 있었지만, 내용제성이 뒤떨어지는 결과가 되었다.

[0263]

이와 같이, 본 발명의 수지박막형성용 조성물을 디아민을 이용하여 제조한 수지박막은, 저선팅창계수, 높은 투명성(높은 광선투과율, 낮은 황색도), 낮은 리타레이션, 우수한 용제내성이라는 특성을 갖고, 즉 플렉서블 디스플레이기판의 베이스필름으로서 필요한 요건을 만족시키는 것이며, 플렉서블 디스플레이기판의 베이스필름으로서 특히 호적하게 이용가능한 것을 기대할 수 있다.