

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6853870号
(P6853870)

(45) 発行日 令和3年3月31日(2021.3.31)

(24) 登録日 令和3年3月16日(2021.3.16)

(51) Int.Cl. F I
CO8G 73/10 (2006.01) CO8G 73/10
CO8J 5/18 (2006.01) CO8J 5/18 CFG

請求項の数 17 (全 24 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2019-217232 (P2019-217232) (22) 出願日 令和1年11月29日 (2019.11.29) (62) 分割の表示 特願2017-568154 (P2017-568154) の分割 原出願日 平成28年6月29日 (2016.6.29) (65) 公開番号 特開2020-37709 (P2020-37709A) (43) 公開日 令和2年3月12日 (2020.3.12) 審査請求日 令和1年11月29日 (2019.11.29) (31) 優先権主張番号 10-2015-0093710 (32) 優先日 平成27年6月30日 (2015.6.30) (33) 優先権主張国・地域又は機関 韓国 (KR)</p>	<p>(73) 特許権者 518215493 コーロン インダストリーズ インク 大韓民国 07793 ソウル ガンソグ マゴクドノロ 110 (マゴクドノ コーロン ワン アンド オンリー タワ ー) (74) 代理人 100121382 弁理士 山下 託嗣 (72) 発明者 チェ, ドゥ リ 大韓民国, 446-797 キョンギード , ヨンイン-シ, キフン-グ, マブク-ロ 154 ボン-ギル, 30</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリイミド-ポリベンゾオキサゾール前駆体溶液、ポリイミド-ポリベンゾオキサゾールフィルム、及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ジアミノフェノール化合物とジカルボニルクロリド化合物との重合物であるポリヒドロキシアミド、及びジアンヒドリド化合物とジアミン化合物との重合物であるポリアミック酸を含む、ポリイミド-ポリベンゾオキサゾール前駆体溶液であって、

このポリイミド-ポリベンゾオキサゾール前駆体溶液は、

ジアミノフェノール化合物とジカルボニルクロリド化合物とを重合反応させてポリヒドロキシアミド溶液を製造する段階(S1)と、

前記S1段階のポリヒドロキシアミド溶液中にジアミン化合物及びジアンヒドリド化合物を添加し、重合反応させてポリアミック酸溶液を製造することにより、ポリイミド-ポリベンゾオキサゾール前駆体溶液を製造する段階(S2)とにより製造されたものである、ポリイミド-ポリベンゾオキサゾール前駆体溶液。

【請求項2】

前記ポリヒドロキシアミドは、その含有量がポリヒドロキシアミドとポリアミック酸の総モルに対して20~80モル%含まれることを特徴とする、請求項1に記載のポリイミド-ポリベンゾオキサゾール前駆体溶液。

【請求項3】

前記ポリヒドロキシアミドは、その含有量がポリヒドロキシアミドとポリアミック酸の総モルに対して40~60モル%含まれることを特徴とする、請求項1に記載のポリイミド-ポリベンゾオキサゾール前駆体溶液。

【請求項4】

前記ジアミノフェノール化合物は、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(2,2-Bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)Hexafluoropropane、6FAP)、ビスアミノヒドロキシフェニルスルホン(Bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)Sulfone、BAS)、ジヒドロキシベンジジン(3,3'-Dihydroxybenzidine、HAB)、ビスアミノヒドロキシフェニルプロパン(2,2-Bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)propane)、及びビスアミノヒドロキシフェニルフルオレン(9,9-Bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)fluorene)よりなる群から選ばれる1種以上であることを特徴とする、請求項1に記載のポリイミド-ポリベンゾオキサゾール前駆体溶液。

10

【請求項5】

前記ジカルボニルクロリド化合物は、フタロイルクロリド(Phthaloyl Chloride)、テレフタロイルクロリド(Terephthaloyl Chloride、TPC)、イソフタロイルクロリド(Isophthaloyl chloride、IPC)、ピフェニルジカルボニルクロリド(4,4'-Biphenyldicarbonyl Chloride、DPDOC)、オキシビスベンゾイルクロリド(4,4'-Oxybis(benzoyl Chloride)、OBBOC)、及びナフタレンジカルボニルジクロリド(Naphthalene-2,3-dicarbonyl dichloride)よりなる群から選ばれる1種以上であることを特徴とする、請求項1に記載のポリイミド-ポリベンゾオキサゾール前駆体溶液。

20

【請求項6】

前記ジアンヒドリド化合物は、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物(6FDA)、4-(2,5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-1,2-ジカルボン酸無水物(TDA)、ピロメリット酸二無水物(1,2,4,5-benzene tetracarboxylic dianhydride、pyromellitic acid dianhydride、PMDA)、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(3,3,4,4-Benzophenone tetracarboxylic dianhydride、BTDA)、ピフェニルテトラカルボン酸二無水物(3,3,4,4-Biphenyl tetracarboxylic dianhydride、BPDA)、オキシジフタル酸二無水物(4,4-Oxydiphthalic dianhydride、ODPA)、ビスカルボキシフェニルジメチルシラン二無水物(Bis(3,4-dicarboxyphenyl)dimethyl-silane dianhydride、SiDA)、ビスジカルボキシフェノキシジフェニルスルフィド二無水物(4,4-bis(3,4-dicarboxyphenoxy)diphenyl sulfide dianhydride、BDSDA)、スルホニルジフタル酸無水物(Sulfonyldiphthalic anhydride、SO2DPA)、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物(Cyclobutane-1,2,3,4-tetracarboxylic dianhydride、CBDA)、及びイソプロピリデンジフェノキシビスフタル酸無水物(4,4'-(4,4'-Isopropylidenediphenoxy)bis(phthalic anhydride)、6HBDA)よりなる群から選ばれる1種以上であることを特徴とする、請求項1に記載のポリイミド-ポリベンゾオキサゾール前駆体溶液。

30

40

【請求項7】

前記ジアミン化合物は、オキシジアニリン(4,4'-Oxydianiline、ODA)、p-フェニレンジアミン(para-phenylene diamine、pPDA)、m-フェニレンジアミン(meta-phenylene diamine、mPDA)、p-メチレンジアニリン(para-Methylene Dianiline、pMDA)、m-メチレンジアニリン(meta-Methylene Dianiline、mMDA)、1,3-ピ

50

ス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(1,3-bis(3-aminophenoxy)benzene、133APB)、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene、134APB)、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(2,2'-bis[4(4-aminophenoxy)phenyl]hexafluoropropane、4BDAF)、ビスアミノフェニルヘキサフルオロプロパン(2,2'-bis(3-aminophenyl)hexafluoropropane、33-6F)、ビスアミノフェニルヘキサフルオロプロパン(2,2'-bis(4-aminophenyl)hexafluoropropane、44-6F)、ビス(4-アミノフェニル)スルホン(bis(4-aminophenyl)sulfone、4DDS)、ビス(3-アミノフェニル)スルホン(bis(3-aminophenyl)sulfone、3DDS)、ビストリフルオロメチルベンジジン(2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine、TFDB)、1,3-シクロヘキサンジアミン(1,3-Cyclohexanediamine、13CHD)、1,4-シクロヘキサンジアミン(1,4-Cyclohexanediamine、14CHD)、ビスアミノフェノキシフェニルプロパン(2,2-Bis[4-(4-aminophenoxy)-phenyl]propane、6HMDA)、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(2,2-Bis(3-amino-4-hydroxy-phenyl)-hexafluoropropane、DBOH)、及びビスアミノフェノキシジフェニルスルホン(4,4'-Bis(3-aminophenoxy)diphenyl sulfone、DBSDA)よりなる群から選ばれる1種以上であることを特徴とする、請求項1に記載のポリイミド-ポリベンゾオキサゾール前駆体溶液。

10

20

【請求項8】

ジアミノフェノール化合物とジカルボニルクロリド化合物との重合物が脱水閉環された第1繰返し単位、及びジアンヒドリド化合物とジアミン化合物との重合物が脱水閉環された第2繰返し単位を含み、

複屈折が0.010以下である、ポリイミド-ポリベンゾオキサゾールフィルム。

【請求項9】

前記第1繰返し単位は、前記第1繰返し単位と第2繰返し単位の総モルに対して20~80モル%含まれることを特徴とする、請求項8に記載のポリイミド-ポリベンゾオキサゾールフィルム。

30

【請求項10】

前記第1繰返し単位は、前記第1繰返し単位と第2繰返し単位の総モルに対して40~60モル%含まれることを特徴とする、請求項8に記載のポリイミド-ポリベンゾオキサゾールフィルム。

【請求項11】

前記ポリイミド-ポリベンゾオキサゾールフィルムは、線形熱膨張係数(CTE)が55ppm/以下であることを特徴とする、請求項8に記載のポリイミド-ポリベンゾオキサゾールフィルム。

【請求項12】

前記ポリイミド-ポリベンゾオキサゾールフィルムは、透過度が88%以上であり、黄色度が10以下であることを特徴とする、請求項8に記載のポリイミド-ポリベンゾオキサゾールフィルム。

40

【請求項13】

ジアミノフェノール化合物とジカルボニルクロリド化合物とを重合反応させてポリヒドロキシアミド溶液を製造する段階(S1)と、

前記S1段階のポリヒドロキシアミド溶液中にジアミン化合物及びジアンヒドリド化合物を添加し、重合反応させてポリアミック酸溶液を製造することにより、ポリイミド-ポリベンゾオキサゾール前駆体溶液を製造する段階(S2)とを含んでなる、ポリイミド-ポリベンゾオキサゾール前駆体溶液の製造方法。

50

【請求項 14】

前記 S 1 段階における重合反応は 0 ~ 20 で 1 ~ 2 時間行われることを特徴とする、請求項 13 に記載のポリイミド - ポリベンゾオキサゾール前駆体溶液の製造方法。

【請求項 15】

前記 S 2 段階における重合反応は 25 ~ 45 で 2 ~ 5 時間行われることを特徴とする、請求項 13 に記載のポリイミド - ポリベンゾオキサゾール前駆体溶液の製造方法。

【請求項 16】

前記 S 1 段階におけるジアミノフェノール化合物とジカルボニルクロリド化合物の当量比は 1 : 0.8 ~ 1.2 であり、前記 S 2 段階におけるジアミン化合物とジアンヒドリド化合物の当量比は 1 : 0.8 ~ 1.2 であることを特徴とする、請求項 13 に記載のポリイミド - ポリベンゾオキサゾール前駆体溶液の製造方法。

10

【請求項 17】

前記 S 1 段階のポリヒドロキシアミド溶液と、前記 S 2 段階のポリアミック酸溶液との当量比は、0.2 ~ 0.8 : 0.8 ~ 0.2 であることを特徴とする、請求項 13 に記載のポリイミド - ポリベンゾオキサゾール前駆体溶液の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、ポリイミド - ポリベンゾオキサゾール前駆体溶液、ポリイミド - ポリベンゾオキサゾールフィルム、及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、ポリイミド (PI) フィルムは、ポリイミド樹脂をフィルム化したものであり、ポリイミド樹脂とは、芳香族ジアンヒドリドと、芳香族ジアミンまたは芳香族ジイソシアネートとを溶液重合してポリアミック酸誘導体を製造した後、高温で閉環脱水させてイミド化することにより製造される高耐熱樹脂をいう。

【0003】

このようなポリイミドフィルムは、優れた機械的特性、耐熱性及び電気絶縁性を持っており、半導体の絶縁膜、TFT-LCD の電極保護膜フレキシブルプリント配線回路用基板などの電子材料に幅広い分野で用いられている。

30

【0004】

ところが、ポリイミド樹脂は、高い芳香族環密度により、褐色及び黄色に着色されることで可視光線領域における透過度が低く、黄色系の色を示すことで光透過率が低く、また、大きな複屈折率を持つこととなるので、光学部材として使用するには困難な点があった。

【0005】

かかる難点を解決するために、透明性の高いポリイミドを得るために、脂環式単量体を使用する或いはフルオレン構造を含むポリイミドを重合する方法が試みられた。

40

【0006】

日本特開 2010 - 180349 号及び国際公開 WO 2008 / 010494 号には、脂環式単量体及びフルオレン構造を含有するポリイミド重合についての内容が記載されており、これは優れた透明性を有するが、熱的及び機械的特性の低下をもたらす結果を示した。

【0007】

また、米国特許第 4595548 号、同第 4603061 号、同第 4645824 号、同第 4895972 号、同第 5218083 号、同第 5093453 号、同第 5218077 号、同第 5367046 号、同第 5338826 号、同第 5986036 号、同第 6232428 号、及び韓国特許公開公報第 2003 - 0009437 号には、 - O - 、 -

50

SO₂-、CH₂-などの連結基、p位ではなくm位に連結された屈曲構造、または-CF₃などの置換基を有する芳香族ジアンヒドリドと芳香族ジアミンの単量体を用いることで、熱的特性が大きく低下しない限度内で、透過度及び色の透明度を向上させた新規構造のポリイミドが開示されているのであるが、機械的特性、耐熱性、複屈折の面で、OLED、TFT-LCD、フレキシブルディスプレイなどの表示素子の素材として使用するには不十分な結果を示した。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

そこで、本発明は、従来のポリイミド膜が持っている特性を維持しつつ、ポリベンゾオキサゾール及びその前駆体を導入することにより、耐熱性及び複屈折を改善したポリアミック酸-ポリヒドロキシアミド、ポリイミド-ポリベンゾオキサゾール膜を得ることを目的とする。

【0009】

すなわち、ポリベンゾオキサゾールを導入することにより、無色透明なポリイミド樹脂の特徴の中の、耐熱性及び複屈折を改善して、より優れたポリイミドフィルムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記課題を解決するための本発明の好適な第1実施形態は、ジアミノフェノール化合物とジカルボニルクロリド化合物との重合体であるポリヒドロキシアミド、及び、ジアンヒドリド化合物とジアミン化合物との重合体であるポリアミック酸を含む、ポリイミド-ポリベンゾオキサゾール前駆体溶液である。

【0011】

前記第1実施形態に係るポリヒドロキシアミドは、その含有量がポリヒドロキシアミドとポリアミック酸の総モルに対して20~80モル%であってもよい。

【0012】

前記第1実施形態に係るポリヒドロキシアミドは、その含有量がポリヒドロキシアミドとポリアミック酸の総モルに対して40~60モル%であってもよい。

【0013】

前記第1実施形態に係るジアミノフェノール化合物は、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(2,2-Bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)Hexafluoropropane、6FAP)、ビスアミノヒドロキシフェニルスルホン(Bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)Sulfone、BAS)、ジヒドロキシベンジジン(3,3'-Dihydroxybenzidine、HAB)、ビスアミノヒドロキシフェニルプロパン(2,2-Bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)propane)、及びビスアミノヒドロキシフェニルフルオレン(9,9-Bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)fluorene)よりなる群から選ばれる1種以上であってもよい。

【0014】

前記第1実施形態に係るジカルボニルクロリド化合物は、フタロイルクロリド(Phthaloyl Chloride)、テレフタロイルクロリド(Terephthaloyl Chloride、TPC)、イソフタロイルクロリド(Isophthaloyl chloride、IPC)、ピフェニルジカルボニルクロリド(4,4'-Biphenyldicarbonyl Chloride、DPDOC)、オキシビスベンゾイルクロリド(4,4'-Oxybis(benzoyl Chloride)、OBBOC)、及びナフタレンジカルボニルジクロリド(Naphthalene-2,3-dicarbonyl dichloride)よりなる群から選ばれる1種以上であってもよい。

【0015】

10

20

30

40

50

前記第1実施形態に係る前記ジアンヒドリド化合物は、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物(6FDA)、4-(2,5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-1,2-ジカルボン酸無水物(TDA)、ピロメリット酸二無水物(1,2,4,5-benzene tetracarboxylic dianhydride、pyromellitic acid dianhydride、PMDA)、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(3,3,4,4-Benzophenone tetracarboxylic dianhydride、BTDA)、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(3,3,4,4-Biphenyl tetracarboxylic dianhydride、BPDA)、オキシジフタル酸二無水物(4,4-Oxydiphthalic dianhydride、ODPA)、ビスカルボキシフェニルジメチルシラン二無水物(Bis(3,4-dicarboxyphenyl)dimethyl-silane dianhydride、SiDA)、ビスジカルボキシフェノキシジフェニルスルフィド二無水物(4,4-bis(3,4-dicarboxyphenoxy)diphenyl sulfide dianhydride、BDSDA)、スルホニルジフタル酸無水物(Sulfonyldiphthalic anhydride、SO2DPA)、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物(Cyclobutane-1,2,3,4-tetracarboxylic dianhydride、CBDA)、及びイソプロピリデンジフェノキシビスフタル酸無水物(4,4'-(4,4'-Isopropylidenediphenoxy)bis(phthalicanhydride)、6HBDA)よりなる群から選ばれる1種以上であってもよい。

10

20

【0016】

前記第1実施形態に係るジアミン化合物は、オキシジアニリン(4,4'-Oxydianiline、ODA)、p-フェニレンジアミン(para-phenylenediamine、pPDA)、m-フェニレンジアミン(meta-phenylenediamine、mPDA)、p-メチレンジアニリン(para-Methylene Dianiline、pMDA)、m-メチレンジアニリン(meta-Methylene Dianiline、mMDA)、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(1,3-bis(3-aminophenoxy)benzene、133APB)、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene、134APB)、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(2,2'-bis[4(4-aminophenoxy)phenyl]hexafluoropropane、4BD AF)、2,2'-ビス(3-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン(2,2'-bis(3-aminophenyl)hexafluoropropane、33-6F)、2,2'-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン(2,2'-bis(4-aminophenyl)hexafluoropropane、44-6F)、ビスアミノフェニルスルホン(bis(4-aminophenyl)sulfone、4DDS)、ビスアミノフェニルスルホン(bis(3-aminophenyl)sulfone、3DDS)、ビストリフルオロメチルベンジジン(2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine、TFDB)、1,3-シクロヘキサレンジアミン(1,3-Cyclohexanediamine、13CHD)、1,4-シクロヘキサレンジアミン(1,4-Cyclohexanediamine、14CHD)、ビスアミノフェノキシフェニルプロパン(2,2-Bis[4-(4-aminophenoxy)-phenyl]propane、6HMDA)、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(2,2-Bis(3-amino-4-hydroxy-phenyl)-hexafluoropropane、DBOH)、及びビスアミノフェノキシジフェニルスルホン(4,4'-Bis(3-aminophenoxy)diphenyl sulfone、BDSDA)よりなる群から選ばれる1種以上であってもよい。

30

40

【0017】

50

また、本発明の好適な第2実施形態は、ジアミノフェノール化合物とジカルボニルクロリド化合物との重合物が脱水閉環された第1繰り返し単位；及びジアンヒドリド化合物とジアミン化合物との重合物が脱水閉環された第2繰り返し単位を含む、ポリイミド-ポリベンゾオキサゾールフィルムである。

【0018】

前記第2実施形態に係る第1繰り返し単位は、前記第1繰り返し単位と第2繰り返し単位の総モルに対して20～80モル%含まれてもよい。

【0019】

前記第2実施形態に係る第1繰り返し単位は、前記第1繰り返し単位と第2繰り返し単位の総モルに対して40～60モル%含まれてもよい。

10

【0020】

前記第2実施形態に係るポリイミド-ポリベンゾオキサゾールフィルムは、複屈折が0.010以下であってもよい。

【0021】

前記第2実施形態に係るポリイミド-ポリベンゾオキサゾールフィルムは、線形熱膨張係数(CTE)が55ppm/以下であってもよい。

【0022】

前記第2実施形態に係るポリイミド-ポリベンゾオキサゾールフィルムは、透過度が88%以上であり、黄色度が10以下であってもよい。

【0023】

また、本発明の好適な第3実施形態は、ジアミノフェノール化合物とジカルボニルクロリド化合物とを重合反応させてポリヒドロキシアミド溶液を製造する段階(S1)、

20

【0024】

前記S1段階のポリヒドロキシアミド溶液中に、ジアミン化合物及びジアンヒドリド化合物を添加し、重合反応させてポリアミック酸溶液を製造することにより、ポリイミド-ポリベンゾオキサゾール前駆体溶液を製造する段階(S2)と、

【0025】

前記ポリイミド-ポリベンゾオキサゾール前駆体溶液を支持体にキャストし、熱処理して脱水閉環する段階(S3)とを含む、ポリイミド-ポリベンゾオキサゾールフィルムの製造方法である。

30

【0026】

前記第3実施形態に係るS1段階で、重合反応は0～20で1～2時間行われてもよい。

【0027】

前記第3実施形態に係るS2段階で、重合反応は25～45で2～5時間行われてもよい。

【0028】

前記第3実施形態に係るS3段階で、熱処理は、80～300の温度範囲で昇温させながら60分～180分の間、行われてもよい。

【0029】

前記第3実施形態に係るS1段階で、ジアミノフェノール化合物とジカルボニルクロリド化合物の当量比は1:0.8～1.2であり、前記S2段階でジアミン化合物とジアンヒドリド化合物の当量比は1:0.8～1.2であってもよい。

40

【0030】

前記第3実施形態に係るS1段階のポリヒドロキシアミド溶液とS2段階のポリアミック酸溶液の当量比は0.2～0.8:0.8～0.2であってもよい。

【発明の効果】

【0031】

本発明によれば、ジアミノフェノール、ジカルボニルクロリド、ジアミン及びジアンヒドリドを共重合した前駆体を用いて、脱水閉環してフィルムを形成すると、ポリベンゾオ

50

キサゾール単位構造及びポリイミド単位構造を含むフィルムが完成される。前記フィルムは、ポリベンゾオキサゾール単位構造のモル分率を調節することにより、耐熱性及び複屈折に優れるとともに、光学特性に優れるポリイミド - ポリベンゾオキサゾール膜を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0032】

上記の目的を達成するために、本発明は、ジアミノフェノール化合物とジカルボニルクロリド化合物との重合体であるポリヒドロキシアミド；及びジアンヒドリド化合物とジアミン化合物との重合体であるポリアミック酸を含む、ポリイミド - ポリベンゾオキサゾール前駆体溶液を製造し、これを脱水閉環してフィルムを製造することを特徴とする。

10

【0033】

以下、本発明をより詳細に説明する。

【0034】

本発明の第1実施形態として、ジアミノフェノール化合物とジカルボニルクロリド化合物との重合体であるポリヒドロキシアミド、及びジアンヒドリド化合物とジアミン化合物との重合体であるポリアミック酸を含む、ポリイミド - ポリベンゾオキサゾール前駆体溶液を提供する。

【0035】

本発明は、ポリベンゾオキサゾールの単位構造を、ジアミノフェノール及びジカルボニルクロリドを重合して製造した後、ポリイミドフィルムに導入することにより、構造的に共役二重結合の増加により分子間の電荷移動錯体の形成度が増加した特性を獲得することができ、前記特性によって、最終製品形態であるフィルムに完成されるとき、吸収する波長帯の変化により黄色度及び透過度が低下するおそれがあるものの、耐熱性を改善した利点を得る。

20

【0036】

前記ポリヒドロキシアミドは、その含有量がポリヒドロキシアミドとポリアミック酸の総モルに対して20～80モル%であることが好ましい。前記ポリヒドロキシアミドが20モル%未満で含まれると、熱的特性及び複屈折の改善の程度が足りないおそれがあり、前記ポリヒドロキシアミドが80モル%を超えて含まれると、フィルムの黄色度が10以上であるおそれがある。前記ポリヒドロキシアミドが40～60モル%で含まれることが、熱的特性、複屈折及び黄色度を満足する観点からさらに好ましい。

30

【0037】

本発明で使用されるジカルボニルクロリド成分は、フタロイルクロリド(Phthaloyl Chloride)、テレフタロイルクロリド(Terephthaloyl Chloride、TPC)、イソフタロイルクロリド(Isophthaloyl chloride)、ビフェニルジカルボニルクロリド(4,4'-Biphenyldicarbonyl Chloride)、オキシビスベンゾイルクロリド(4,4'-Oxybis(benzoyl Chloride))、ナフタレンジカルボニルジクロリド(Naphthalene-2,3-dicarbonyl dichloride)などでありうるものであり、ジカルボニルクロリドは、単独であるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。好ましくは、イソフタロイルクロリド(Isophthaloyl chloride、IPC)、ビフェニルジカルボニルクロリド(4,4'-Biphenyldicarbonyl Chloride、DPDOC)、またはオキシビスベンゾイルクロリド(4,4'-Oxybis(benzoyl Chloride))、OBBO)が使用されることが、耐熱性を改善するための観点から良い。

40

【0038】

本発明で使用されるジアミノフェノールは、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(2,2-Bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)Hexafluoropropane、6FAP)、ビスアミノヒドロキシフェニルスルホン(Bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)Sulfone、BA

50

S)、ジヒドロキシベンジジン(3,3'-Dihydroxybenzidine、HAB)、ビスアミノヒドロキシフェニルプロパン(2,2-Bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)propane)、ビスアミノヒドロキシフェニルフルオレン(9,9-Bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)fluorene)などであり、ジアミノフェノールは、単独で或いは2種以上を組み合わせで使用することができる。これらの種類に限定されるものではないが、6FAP、BASまたはHABを使用することが好ましく、最も好ましくはビスアミノヒドロキシフェニルスルホン(Bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)Sulfone、BAS)を使用することが、耐熱性を改善するための観点から好ましい。

【0039】

本発明で使用されるジアミンは、オキシジアニリン(4,4'-Oxydianiline、ODA)、p-フェニレンジアミン(para-phenylenediamine、PPDA)、m-フェニレンジアミン(meta-phenylenediamine、mPDA)、p-メチレンジアニリン(para-Methylene Dianiline、pMDA)、m-メチレンジアニリン(meta-Methylene Dianiline、mMDA)、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(1,3-bis(3-aminophenoxy)benzene、133APB)、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene、134APB)、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(2,2'-bis[4(4-aminophenoxy)phenyl]hexafluoropropane、4BD AF)、ビスアミノフェニルヘキサフルオロプロパン(2,2'-bis(3-aminophenyl)hexafluoropropane、33-6F)、ビスアミノフェニルヘキサフルオロプロパン(2,2'-bis(4-aminophenyl)hexafluoropropane、44-6F)、ビスアミノフェニルスルホン(bis(4-aminophenyl)sulfone、4DDS)、ビスアミノフェニルスルホン(bis(3-aminophenyl)sulfone、3DDS)、ビストリフルオロメチルベンジジン(2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine、TFDB)、1,3-シクロヘキサレンジアミン(1,3-Cyclohexanediamine、13CHD)、1,4-シクロヘキサレンジアミン(1,4-Cyclohexanediamine、14CHD)、ビスアミノフェノキシフェニルプロパン(2,2-Bis[4-(4-aminophenoxy)-phenyl]propane、6HM DA)、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(2,2-Bis(3-amino-4-hydroxy-phenyl)-hexafluoropropane、DBOH)、ビスアミノフェノキシジフェニルスルホン(4,4'-Bis(3-amino phenoxy)diphenyl sulfone、DBSDA)などであり、これらの種類に限定されるものではない。ジアミンは、単独で或いは2種以上を組み合わせで使用することができる。

【0040】

本発明で使用されるジアンヒドリドは、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンジアンヒドリド(6FDA)、4-(2,5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-1,2-ジカルボン酸無水物(TDA)、ピロメリット酸二無水物(1,2,4,5-benzene tetracarboxylic dianhydride、pyromellitic acid dianhydride、PMDA)、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(3,3,4,4-Benzophenone tetracarboxylic dianhydride、BTDA)、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(3,3,4,4-Biphenyl tetracarboxylic dianhydride、BPDA)、オキシジフタル酸二無水物(4,4-Oxydiphthalic dianhydride、ODPA)、ビスカルボキシフェニルジメチルシラン二無水物(Bis(3,4dicarboxyphenyl)dimethyl-silane d

10

20

30

40

50

シアミドを溶解する溶媒であれば、特に限定されない。公知の反応溶媒として、*m*-クレゾール、*N*-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMAc)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、アセトン、エチルアセテート、ジエチルホルムアミド(DEF)、ジエチルアセトアミド(DEA)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME; Propylene glycol monomethyl ether)、及びプロピレングリコールモノエチルエーテル(PGMEA; Propylene glycol monomethyl ether Acetate)の中から選ばれた1種以上の極性溶媒を使用する。この他にも、テトラヒドロフラン(THF)、クロロホルムなどの低沸点溶液またはγ-ブチロラクトンなどの低吸収性溶媒を使用することができる。このような溶媒は、目的に応じて単独で或いは2種以上を組み合わせ使用することができる。

10

【0051】

有機溶媒の含有量については特に限定されないが、適切なポリアミド酸及びポリヒドロキシアミド溶液の分子量と粘度を得るために、有機溶媒の含有量は、全部のポリアミック酸及びポリヒドロキシアミド溶液に対して、50~95重量%が好ましく、さらに好ましくは70~90重量%である。

【0052】

前記S1段階のポリヒドロキシアミドと、S2段階のポリアミック酸溶液との当量比は0.2~0.8:0.8~0.2であってもよい。前記当量比の調節によって、本発明は、最適な、耐熱特性、複屈折及び光学特性を有する。ここで、ポリアミック酸溶液に対してポリヒドロキシアミド溶液の比率が増加するほど、耐熱特性及び複屈折は改善されたが、光学特性が低下した。特に、0.4:0.6~0.6:0.4の当量比で最適な効果を示した。このことから、前記モル比は0.4:0.6乃至0.6:0.4であることが好ましいことを確認することができる。

20

【0053】

化学イミド化法の後、沈殿、乾燥させて溶媒に溶かし、溶液化して支持体に塗布するが、塗布されたフィルムは、乾燥空気及び熱処理によって支持体上でゲル化される。塗布されたフィルムのゲル化温度条件は100~250℃が好ましく、支持体としてはガラス、アルミ箔、循環ステンレスベルト、ステンレスドラムなどを使用することができる。

【0054】

ゲル化に必要な処理時間は、温度、支持体の種類、塗布されたポリアミック酸溶液の量、触媒の混合条件によって異なり、一定の時間に限定されていない。好ましくは5分~30分の範囲で行うことがよい。

30

【0055】

ゲル化されたフィルムは、支持体から剥離させて熱処理することにより、乾燥及びイミド化を完了させる。熱処理温度は100~500℃とし、処理時間は1分~30分とする。ゲル化されたフィルムは、熱処理の際に支持体に固定させて行う。ゲルフィルムは、ピン型のフレームまたはクリップ型のものを用いて固定することができる。

【0056】

熱処理を済ませたフィルムの残留揮発分は5%以下であり、好ましくは3%以下である。

40

【0057】

熱処理を済ませたフィルムは、一定の張力下で熱処理することにより、製膜の際に発生したフィルム内部の残留応力を除去する。ここで、最後の熱処理を施さない場合、熱膨張係数値が既存のフィルムからずれた、非常に減少した値を得ることになるが、これは、フィルム内の収縮しようとする残留応力が、熱膨張を減少させるためである。熱処理によって熱膨張係数の履歴現象を減らすことができる。ここで、張力及び温度条件は互いに相関関係を持つので、温度に応じて張力条件は変わり得る。温度は100~500℃の範囲に維持することが望ましく、時間は1分~3時間の範囲維持することが好ましい。

【0058】

50

得られるポリイミド - ポリベンゾオキサゾールフィルムの厚さは、特に限定されるものではないが、10 ~ 250 μm の範囲であることが好ましく、より好ましくは10 ~ 100 μm であることがよい。

【0059】

以上のジアミノフェノール、ジカルボニルクロリド成分と、ジアミン、ジアンヒドリド成分とは等モル量となるようにして有機溶媒中に溶解して反応させることにより、ポリイミド - ポリベンゾオキサジン前駆体溶液を製造し、これをキャストした後、熱処理して脱水閉環することによりフィルムを製造したのである。

【0060】

本発明は、ジアミノフェノール化合物とジカルボニルクロリド化合物との重合物が脱水閉環された第1繰返し単位；及びジアンヒドリド化合物とジアミン化合物との重合物が脱水閉環された第2繰返し単位を含む、ポリイミド - ポリベンゾオキサゾールフィルムを提供することができる。

10

【0061】

前記第1繰返し単位は、前記第1繰返し単位と第2繰返し単位の総モルに対して20 ~ 80モル%であってもよい。前記第1繰返し単位は、総モルに対して20モル%未満含まれる場合には熱特性の改善が微々たるものであり得、80モル%超で含まれる場合には黄色度が10以上であり得る。前記第1繰返し単位は40 ~ 60モル%であることが、熱的特性と黄色度を満足する観点から好ましい。

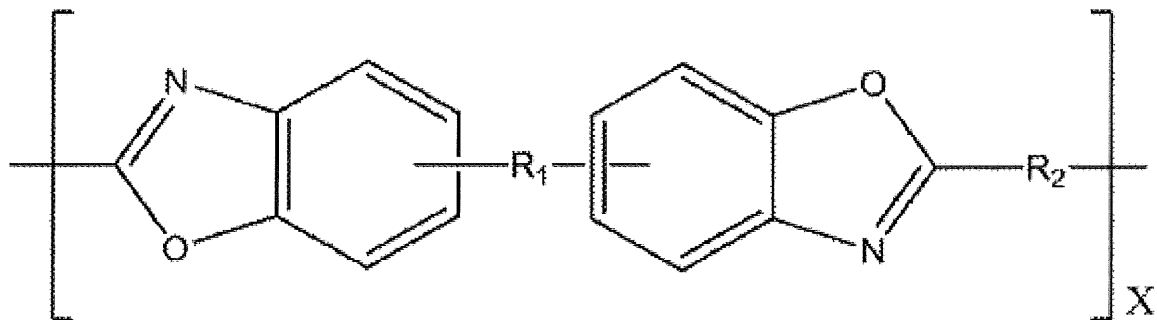
【0062】

20

すなわち、本発明は、前記前駆体溶液からジアミノフェノールとジカルボニルクロリドの重合反応物である化学式1で表わされる第1繰返し単位；及びジアミンとジアンヒドリドの重合反応物である化学式2で表わされる第2繰返し単位を含む、ポリイミド - ポリベンゾオキサゾールフィルムを提供することができる。

【0063】

<化学式1>

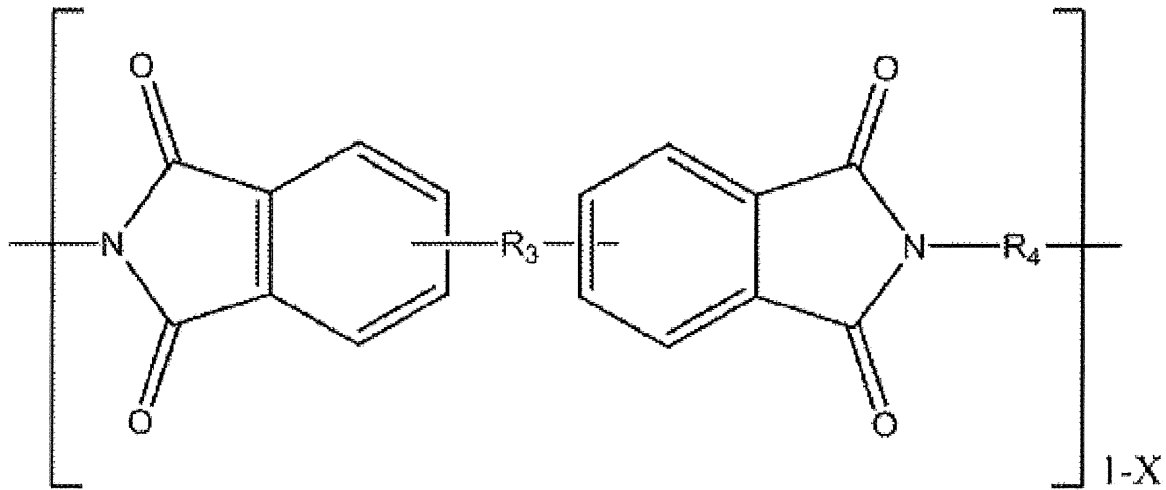


30

【0064】

<化学式2>

40



10

【0065】

前記X及び1-Xは、モル分率を意味し、範囲は $0 < X < 1$ であり、

【0066】

R₁は、ジアミノフェノールである、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(2,2-Bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)Hexafluoropropane、6FAP)、ビスアミノヒドロキシフェニルスルホン(Bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)Sulfone、BAS)、ジヒドロキシベンジジン(3,3'-Dihydroxybenzidine、HAB)、ビスアミノヒドロキシフェニルプロパン(2,2-Bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)propane)、ビスアミノヒドロキシロキシフェニルフルオレン(9,9-Bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)fluorene)などから誘導された構造であり得、R₂は、ジカルボニルクロリド成分である、フタロイルクロリド(Phthaloyl Chloride)、テレフタロイルクロリド(Terephthaloyl Chloride、TPC)、イソフタロイルクロリド(Isophthaloyl chloride)、ビフェニルジカルボニルクロリド(4,4'-Biphenyldicarbonyl chloride)、オキシビスベンゾイルクロリド(4,4'-Oxybis(benzoyl chloride))、ナフタレンジカルボニルジクロリド(Naphthalene-2,3-dicarbonyl dichloride)などから誘導された構造であり得る。R₃は、ジアンヒドリドである、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンジアンヒドリド(6FDA)、4-(2,5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-1,2-ジカルボン酸無水物(TDA)、ピロメリット酸二無水物(1,2,4,5-benzene tetracarboxylic dianhydride、pyromellitic acid dianhydride、PMDA)、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(3,3,4,4-Benzophenone tetracarboxylic dianhydride、BTDA)、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(3,3,4,4-Biphenyl tetracarboxylic dianhydride、BPDA)、オキシジフタル酸二無水物(4,4-Oxydiphthalic dianhydride、ODPA)、ビスカルボキシフェニルジメチルシラン二無水物(Bis(3,4-dicarboxyphenyl)dimethyl-silane dianhydride、SiDA)、ビスジカルボキシフェノキシジフェニルスルフィド二無水物(4,4-bis(3,4-dicarboxyphenoxy)diphenyl sulfide dianhydride、BDSDA)、スルホニルジフタル酸無水物(Sulfonyldiphthalic anhydride、SO2DPA)、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物(Cyclobutane-1,2,3,4-tetracarbo

20

30

40

50

xylic dianhydride、CBDA)、イソプロピリデンジフェノキシビスフタル酸無水物(4,4'-(4,4'-Isopropylidenediphenoxy)bis(phthalic anhydride)、6HBDA)などから誘導された構造であり得る。R₄は、ジアミンである、オキシジアニリン(4,4'-Oxydianiline、ODA)、p-フェニレンジアミン(para-phenylenediamine、pPDA)、m-フェニレンジアミン(meta-phenylenediamine、mPDA)、p-メチレンジアニリン(para-Methylene Dianiline、pMDA)、m-メチレンジアニリン(meta-Methylene Dianiline、mMDA)、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(1,3-bis(3-aminophenoxy)benzene、133APB)、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene、134APB)、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(2,2'-bis[4(4-aminophenoxy)phenyl]hexafluoropropane、4BDAF)、ビスアミノフェニルヘキサフルオロプロパン(2,2'-bis(3-aminophenyl)hexafluoropropane、33-6F)、ビスアミノフェニルヘキサフルオロプロパン(2,2'-bis(4-aminophenyl)hexafluoropropane、44-6F)、ビス(4-アミノフェニル)スルホン(bis(4-aminophenyl)sulfone、4DDS)、ビス(3-アミノフェニル)スルホン(bis(3-aminophenyl)sulfone、3DDS)、ビストリフルオロメチルベンジジン(2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine、TFDB)、1,3-シクロヘキサジアミン(1,3-Cyclohexanediamine、13CHD)、1,4-シクロヘキサジアミン(1,4-Cyclohexanediamine、14CHD)、ビスアミノフェノキシフェニルプロパン(2,2-Bis[4-(4-aminophenoxy)-phenyl]propane、6HMDA)、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(2,2-Bis(3-amino-4-hydroxy-phenyl)-hexafluoropropane、DBOH)、及びビスアミノフェノキシジフェニルスルホン(4,4'-Bis(3-amino phenoxy)diphenyl sulfone、DBSDA)などから誘導された構造であってもよい。

10

20

【0067】

30

前記光透過度、黄変度及び耐熱性を満足する本発明のポリイミドフィルムは、従来のポリイミドフィルムが持つ黄色により使用が制限されていた、保護膜、またはTFT-LCDなどにおける拡散板及びコーティング膜、例えば、TFT-LCDにおける層間膜(Interlayer)、ゲート絶縁膜(Gate Insulator)及び液晶配向膜など、透明性が要求される分野への使用が可能であり、液晶配向膜に前記透明ポリイミドを適用するとき、開口率の増加に寄与して高コントラスト比のTFT-LCDの製造が可能である。また、既存のディスプレイにおいて、ガラスを代替するフレキシブルディスプレイ基板(Flexible Display substrate)及びハードコーティング(Hard Coating)フィルムとしても使用が可能である。

【0068】

40

本発明のポリベンゾオキサゾール-イミドフィルムは、50~250 で熱膨張係数(Coefficient of Thermal Expansion)が55ppm/以下であり、無色透明である特徴を持つ。前記熱膨張係数は、熱機械分析装置(TMA;TA Instrument社製、Q400)を用い、熱機械分析法(TMA-Method)により、2回にわたって50~250での線形熱膨張係数を測定したものである。この際、試験片のサイズは4mm×24mm、荷重は0.02N、昇温速度は10/minとした。

【0069】

前記ポリイミド-ポリベンゾオキサゾールフィルムは、フィルム厚さ10~100µmを基準にUV分光計で測定するとき、380~780nmでの平均透過度が80%以上で

50

あり、551～78nmでの平均透過度が85%以上であることを特徴とする。前記平均透過度は、UV分光計(コニカミノルタ社製、CM-3700d)を用いて550nmで透過度を3回測定し、その平均値を求めたものである。

【0070】

このとき、ポリイミド-ポリベンゾオキサゾールフィルムは、フィルム厚さ10～100μmを基準にUV分光計で測定するとき、550nmでの透過度が85%以上、500nmでの透過度が80%以上であることを特徴とする。

【0071】

前記ポリイミド-ポリベンゾオキサゾールフィルムは、フィルム厚さ10～100μmを基準に黄色度が10以下であることを特徴とする。黄色度は、UV分光計(コニカミノルタ社製、CM-3700d)を用いてASTM E313規格で測定したものである。これにより、本発明のポリベンゾオキサゾール-ポリイミドフィルムは無色透明であることを確認した。

10

【0072】

前記ポリイミド-ポリベンゾオキサゾールフィルムは、複屈折 $n = TE$ (Transverse Electric) - TM (Transverse magnetic) = 0.010以下のフィルム値を持つ。前記複屈折は、複屈折分析器(Prism Coupler, Sairon SPA4000)を用いて532nmで、 TE (Transverse Electric)モード、 TM (Transverse magnetic)モードにて、それぞれ3回測定し、その平均値を測定したのである。

20

【0073】

上述した熱膨張係数、透過度、黄色度などの物性は、これを測定するとき、フィルム厚さが10～100μmの範囲内にあるフィルム、例えば11μm、12μm、13μm、・・・、100μmなどの厚さを持つフィルムで測定することができ、前記厚さ内にあるフィルムをそれぞれ測定するとき、前記物性の範囲をすべて満たすことができる。この際、前記フィルムの厚さの範囲は、前記物性を測定するための測定方法に該当するものであり、特に言及がない限り、フィルムの厚さを限定する意味ではない。

【0074】

また、本発明に係るポリイミド-ポリベンゾオキサゾールフィルムは、上記の物性、すなわち熱膨張係数、透過度、黄色度、複屈折それぞれの範囲をすべて満たすことを特徴とする。

30

【0075】

最終的に、本発明は、前記ポリイミド-ポリベンゾオキサゾールフィルムを含む映像表示素子を提供することができる。

【実施例】

【0076】

以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。これらの実施例は、本発明をより具体的に説明するためのものに過ぎず、本発明を限定するものではない。

【0077】

<実施例1>

40

攪拌機、窒素注入装置、滴下漏斗、温度調節器及び冷却器を取り付けた500mlの反応器に、窒素を通過させながら、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)284.867gを満たした後、6FAP7.398g(0.022mol)を溶解し、10 でIPC4.466g(0.022mol)を入れて2時間反応させた。その後、TFDB28.180g(0.088mol)を溶解した後、BPDA15.535g(0.053mol)を入れて5時間反応させ、6FDA15.638g(0.035mol)を入れた。その後、溶液の温度を常温に維持した後、18時間反応させた。その結果、固形分濃度20重量%及び粘度202poiseの溶液を得た。反応終了の後、得られた溶液をステンレス板に塗布し、10～20μmにキャストし、80 の熱風で20分、120にて20分、300にて等温で10分、熱風で乾燥させた後、徐々に冷却して板から分

50

離することにより、厚さ12 μ mのポリイミドフィルムを製造した。

【0078】

<実施例2>

攪拌機、窒素注入装置、滴下漏斗、温度調節器及び冷却器を取り付けた500mlの反応器に、窒素を通過させながら、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)272.971gを満した後、6FAP14.795g(0.044mol)を溶解し、10でIPC8.933g(0.044mol)を入れて2時間反応させた。その後、TFDB21.135g(0.066mol)を溶解した後、BPDA11.651g(0.040mol)を入れて5時間反応させ、6FDA11.728g(0.026mol)を入れた。その後、溶液の温度を常温に維持した後、18時間反応させた。その結果、固形分濃度20重量%及び粘度187poiseの溶液を得た。反応終了の後、得られた溶液をステンレス板に塗布し、10~20 μ mにキャストし、80の熱風で20分、120にて20分、300にて等温で10分、熱風で乾燥させた後、徐々に冷却して板から分離することにより、厚さ12 μ mのポリイミドフィルムを製造した。

10

【0079】

<実施例3>

攪拌機、窒素注入装置、滴下漏斗、温度調節器及び冷却器を取り付けた500mlの反応器に、窒素を通過させながら、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)261.075gを満した後、6FAP22.193g(0.066mol)を溶解させ、10でIPC13.399g(0.066mol)を入れて2時間反応させた。その後、TFDB14.090g(0.044mol)を溶解した後、BPDA7.767g(0.026mol)を入れて5時間反応させ、6FDA7.819g(0.018mol)を入れた。その後、溶液の温度を常温に維持した後、18時間反応させ、その結果、固形分濃度20重量%及び粘度161poiseの溶液を得た。反応終了の後、得られた溶液をステンレス板に塗布し、10~20 μ mにキャストし、80の熱風で20分、120にて20分、300にて等温で10分、熱風で乾燥させた後、徐々に冷却して板から分離することにより、厚さ13 μ mのポリイミドフィルムを製造した。

20

【0080】

<実施例4>

攪拌機、窒素注入装置、滴下漏斗、温度調節器及び冷却器を取り付けた500mlの反応器に、窒素を通過させながら、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)254.357gを満した後、6FAP29.591g(0.088mol)を溶解し、10でIPC17.866g(0.088mol)を入れて2時間反応させた。その後、TFDB7.045g(0.022mol)を溶解した後、BPDA3.884g(0.013mol)を入れて5時間反応させ、6FDA3.909g(0.009mol)を入れた。その後、溶液の温度を常温に維持した後、18時間反応させ、その結果、固形分濃度20重量%及び粘度160poiseの溶液を得た。反応終了の後、得られた溶液をステンレス板に塗布し、10~20 μ mにキャストし、80の熱風で20分、120にて20分、300にて等温で10分、熱風で乾燥させた後、徐々に冷却して板から分離することにより、厚さ13 μ mのポリイミドフィルムを製造した。

30

40

【0081】

<実施例5>

攪拌機、窒素注入装置、滴下漏斗、温度調節器及び冷却器を取り付けた500mlの反応器に、窒素を通過させながら、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)289.387gを満した後、BAS5.606g(0.020mol)を溶解し、10でDPDOC5.582g(0.020mol)を入れて2時間反応させた。その後、TFDB25.618g(0.080mol)を溶解した後、6FDA35.540g(0.080mol)を入れて5時間反応させた。その後、溶液の温度を常温に維持した後、18時間反応させ、その結果、固形分濃度20重量%及び粘度245poiseの溶液を得た。反応終了の後、得られた溶液をステンレス板に塗布した後、10~20 μ mにキャスト

50

し、80 の熱風で20分、120 にて20分、300 にて等温で10分、熱風で乾燥させた後、徐々に冷却して板から分離することにより、厚さ11 μ mのポリイミドフィルムを製造した。

【0082】

<実施例6>

攪拌機、窒素注入装置、滴下漏斗、温度調節器及び冷却器を取り付けた500mlの反応器に、窒素を通過させながら、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)272.982gを満した後、BAS11.212g(0.040mol)を溶解し、10 でDPD OC11.165g(0.040mol)を入れて2時間反応させた。その後、TFDB19.124g(0.060mol)を溶解した後、6FDA26.655g(0.60mol)を入れて5時間反応させた。その後、溶液の温度を常温に維持した後、18時間反応させた。その結果、固形分濃度20重量%及び粘度238poiseの溶液を得た。反応終了の後、得られた溶液をステンレス板に塗布した後、10~20 μ mにキャストイングし、80 の熱風で20分、120 にて20分、300 にて等温で10分、熱風で乾燥させた後、徐々に冷却して板から分離することにより、厚さ13 μ mのポリイミドフィルムを製造した。

10

【0083】

<実施例7>

攪拌機、窒素注入装置、滴下漏斗、温度調節器及び冷却器を取り付けた500mlの反応器に、窒素を通過させながら、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)256.578gを満した後、BAS16.818g(0.060mol)を溶解し、10 でDPD OC16.747g(0.060mol)を入れて2時間反応させた。その後、TFDB12.809g(0.040mol)を溶解した後、6FDA17.770g(0.040mol)を入れて5時間反応させた。その後、溶液の温度を常温に維持した後、18時間反応させ、その結果として、固形分濃度20重量%及び粘度232poiseの溶液を得た。反応終了の後、得られた溶液をステンレス板に塗布した後、10~20 μ mにキャストイングし、80 の熱風で20分、120 にて20分、300 で10分、熱風で乾燥させた後、徐々に冷却して板から分離することにより、厚さ12 μ mのポリイミドフィルムを製造した。

20

【0084】

<実施例8>

攪拌機、窒素注入装置、滴下漏斗、温度調節器及び冷却器を取り付けた500mlの反応器に、窒素を通過させながら、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)240.173gを満した後、BAS22.424g(0.080mol)を溶解し、10 でDPD OC22.330g(0.080mol)を入れて2時間反応させた。その後、TFDB6.405g(0.020mol)を溶解した後、6FDA8.885g(0.020mol)を入れて5時間反応させた。その後、溶液の温度を常温に維持した後、18時間反応させ、その結果、固形分濃度20重量%および粘度221poiseの溶液を得た。反応終了の後、得られた溶液をステンレス板に塗布した後、10~20 μ mにキャストイングし、80 の熱風で20分、120 にて20分、300 にて等温で10分、熱風で乾燥させた後、徐々に冷却して板から分離することにより、厚さ12 μ mのポリイミドフィルムを製造した。

30

40

【0085】

<実施例9>

攪拌機、窒素注入装置、滴下漏斗、温度調節器及び冷却器を取り付けた500mlの反応器に、窒素を通過させながら、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)240.406gを満した後、BAS5.606g(0.020mol)を溶解し、10 でIPC4.060g(0.020mol)を入れて2時間反応させた。その後、TFDB25.618g(0.080mol)を溶解した後、ODPA24.817g(0.080mol)を入れて5時間反応させた。その後、溶液の温度を常温に維持した後、18時間反応さ

50

せた。その結果、固形分濃度20重量%及び粘度220 poiseの溶液を得た。反応終了の後、得られた溶液をステンレス板に塗布した後、10~20 µmにキャストし、80 °Cの熱風で20分、120 °Cにて20分、300 °Cにて等温で10分、熱風で乾燥させた後、徐々に冷却して板から分離することにより、厚さ12 µmのポリイミドフィルムを製造した。

【0086】

<実施例10>

攪拌機、窒素注入装置、滴下漏斗、温度調節器及び冷却器を取り付けた500 mlの反応器に、窒素を通過させながら、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)228.637 gを満した後、BAS11.212 g(0.040 mol)を溶解し、10 °CでIPC 8.121 g(0.040 mol)を入れて2時間反応させた。その後、TFDB19.214 g(0.060 mol)を溶解した後、ODPA18.613 g(0.060 mol)を入れて5時間反応させた。その後、溶液の温度を常温に維持した後、18時間反応させた。その結果、固形分濃度20重量%及び粘度215 poiseの溶液を得た。反応終了の後、得られた溶液をステンレス板に塗布した後、10~20 µmにキャストし、80 °Cの熱風で20分、120 °Cにて20分、300 °Cにて等温で10分、熱風で乾燥させた後、徐々に冷却して板から分離することにより、厚さ13 µmのポリイミドフィルムを製造した。

【0087】

<実施例11>

攪拌機、窒素注入装置、滴下漏斗、温度調節器及び冷却器を取り付けた500 mlの反応器に、窒素を通過させながら、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)216.867 gを満した後、BAS16.818 g(0.060 mol)を溶解し、10 °CでIPC 12.181 g(0.060 mol)を入れて2時間反応させた。その後、TFDB12.809 g(0.040 mol)を溶解した後、ODPA12.408 g(0.040 mol)を入れて5時間反応させた。その後、溶液の温度を常温に維持した後、18時間反応させた。その結果、固形分濃度20重量%及び粘度218 poiseの溶液を得た。反応終了の後、得られた溶液をステンレス板に塗布した後、10~20 µmにキャストし、80 °Cの熱風で20分、120 °Cにて20分、300 °Cにて10分、熱風で乾燥させた後、徐々に冷却して板から分離することにより、厚さ12 µmのポリイミドフィルムを製造した。

【0088】

<実施例12>

攪拌機、窒素注入装置、滴下漏斗、温度調節器及び冷却器を取り付けた500 mlの反応器に、窒素を通過させながら、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)205.098 gを満した後、BAS22.424 g(0.080 mol)を溶解し、10 °CでIPC 16.242 g(0.080 mol)を入れて2時間反応させた。その後、TFDB6.405 g(0.020 mol)を溶解した後、ODPA6.204 g(0.020 mol)を入れて5時間反応させた。その後、溶液の温度を常温に維持した後、18時間反応させた。その結果、固形分濃度20重量%及び粘度209 poiseの溶液を得た。反応終了の後、得られた溶液をステンレス板に塗布した後、10~20 µmにキャストし、80 °Cの熱風で20分、120 °Cにて20分、300 °Cにて等温で10分、熱風で乾燥させた後、徐々に冷却して板から分離することにより、厚さ12 µmのポリイミドフィルムを製造した。

【0089】

<実施例13>

攪拌機、窒素注入装置、滴下漏斗、温度調節器及び冷却器を取り付けた500 mlの反応器に、窒素を通過させながら、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)258.498 gを満した後、6FAP7.325 g(0.020 mol)を溶解し、10 °CでOBB OC5.902 g(0.020 mol)を入れて2時間反応させた。その後、TFDB2

10

20

30

40

50

5.618 g (0.080 mol) を溶解した後、BTDA 25.778 g (0.080 mol) を入れて5時間反応させた。その後、溶液の温度を常温に維持した後、18時間反応させた。その結果、固形分濃度20重量%及び粘度249 poise の溶液を得た。反応終了の後、得られた溶液をステンレス板に塗布した後、10~20 μm にキャストし、80 °C の熱風で20分、120 °C にて20分、300 °C にて等温で10分、熱風で乾燥させた後、徐々に冷却して板から分離することにより、厚さ11 μm のポリイミドフィルムを製造した。

【0090】

<実施例14>

攪拌機、窒素注入装置、滴下漏斗、温度調節器及び冷却器を取り付けた500 ml の反応器に、窒素を通過させながら、N-メチル-2-ピロリドン(NMP) 260.011 g を満たした後、6FAP 14.650 g (0.040 mol) を溶解し、10 °C でOBBOC 11.805 g (0.040 mol) を入れて2時間反応させた。その後、TFDB 19.214 g (0.060 mol) を溶解した後、BTDA 19.334 g (0.060 mol) を入れて5時間反応させた。その後、溶液の温度を常温に維持した後、18時間反応させた。その結果、固形分濃度20重量%及び粘度251 poise の溶液を得た。反応終了の後、得られた溶液をステンレス板に塗布した後、10~20 μm にキャストし、80 °C の熱風で20分、120 °C にて20分、300 °C にて等温で10分、熱風で乾燥させた後、徐々に冷却して板から分離することにより、厚さ11 μm のポリイミドフィルムを製造した。

【0091】

<実施例15>

攪拌機、窒素注入装置、滴下漏斗、温度調節器及び冷却器を取り付けた500 ml の反応器に、窒素を通過させながら、N-メチル-2-ピロリドン(NMP) 261.525 g を満たした後、6FAP 21.976 g (0.060 mol) を溶解し、10 °C でOBBOC 17.707 g (0.060 mol) を入れて2時間反応させた。その後、TFDB 12.809 g (0.040 mol) を溶解した後、BTDA 12.889 g (0.040 mol) を入れて5時間反応させた。その後、溶液の温度を常温に維持した後、18時間反応させた。その結果、固形分濃度20重量%及び粘度241 poise の溶液を得た。反応終了の後、得られた溶液をステンレス板に塗布した後、10~20 μm にキャストし、80 °C の熱風で20分、120 °C にて20分、300 °C にて等温で10分、熱風で乾燥させた後、徐々に冷却して板から分離することにより、厚さ12 μm のポリイミドフィルムを製造した。

【0092】

<実施例16>

攪拌機、窒素注入装置、滴下漏斗、温度調節器及び冷却器を取り付けた500 ml の反応器に、窒素を通過させながら、N-メチル-2-ピロリドン(NMP) 263.038 g を満たした後、6FAP 29.301 g (0.080 mol) を溶解し、10 °C でOBBOC 23.610 g (0.080 mol) を入れて2時間反応させた。その後、TFDB 6.405 g (0.020 mol) を溶解した後、BTDA 6.445 g (0.020 mol) を入れて5時間反応させた。その後、溶液の温度を常温に維持した後、18時間反応させた。その結果、固形分濃度20重量%及び粘度238 poise の溶液を得た。反応終了の後、得られた溶液をステンレス板に塗布した後、10~20 μm にキャストし、80 °C の熱風で20分、120 °C にて20分、300 °C にて等温で10分、熱風で乾燥させた後、徐々に冷却して板から分離することにより、厚さ13 μm のポリイミドフィルムを製造した。

【0093】

<比較例1>

攪拌機、窒素注入装置、滴下漏斗、温度調節器及び冷却器を取り付けた500 ml の反応器に、窒素を通過させながら、N-メチル-2-ピロリドン(NMP) 269.785

10

20

30

40

50

gを満した後、TFDB32.023g(0.010mol)を溶解し、BPDA17.653g(0.060mol)を入れて5時間反応させ、6FDA17.770g(0.010mol)を入れた。その後、溶液の温度を常温に維持した後、18時間反応させた。その結果、固形分濃度20重量%及び粘度235poiseの溶液を得た。反応終了の後、得られた溶液をステンレス板に塗布した後、10~20μmにキャストし、80℃の熱風で20分、120℃にて20分、300℃にて等温で10分、熱風で乾燥させた後、徐々に冷却して板から分離することにより、厚さ12μmのポリイミドフィルムを製造した。

【0094】

<比較例2>

攪拌機、窒素注入装置、滴下漏斗、温度調節器及び冷却器を取り付けた500mlの反応器に、窒素を通過させながら、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)305.792gを満した後、TFDB32.023g(0.010mol)を溶解し、6FDA44.425g(0.010mol)を入れて5時間反応させた。その後、溶液の温度を常温に維持した後、18時間反応させた。その結果、固形分濃度20重量%及び粘度231poiseの溶液を得た。反応終了の後、得られた溶液をステンレス板に塗布した後、10~20μmにキャストし、80℃の熱風で20分、120℃にて20分、300℃にて等温で10分、熱風で乾燥させた後、徐々に冷却して板から分離することにより、厚さ13μmのポリイミドフィルムを製造した。

【0095】

<比較例3>

攪拌機、窒素注入装置、滴下漏斗、温度調節器及び冷却器を取り付けた500mlの反応器に、窒素を通過させながら、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)252.176gを満した後、TFDB32.023g(0.010mol)を溶解し、ODPA31.021g(0.010mol)を入れて5時間反応させた。その後、溶液の温度を常温に維持した後、18時間反応させた。その結果、固形分濃度20重量%及び粘度202poiseの溶液を得た。反応終了の後、得られた溶液をステンレス板に塗布した後、10~20μmにキャストし、80℃の熱風で20分、120℃にて20分、300℃にて等温で10分、熱風で乾燥させた後、徐々に冷却して板から分離することにより、厚さ13μmのポリイミドフィルムを製造した。

【0096】

<比較例4>

攪拌機、窒素注入装置、滴下漏斗、温度調節器及び冷却器を取り付けた500mlの反応器に、窒素を通過させながら、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)256.984gを満した後、TFDB32.023g(0.010mol)を溶解し、BTDA32.223g(0.010mol)を入れて5時間反応させた。その後、溶液の温度を常温に維持した後、18時間反応させた。その結果、固形分濃度20重量%及び粘度226poiseの溶液を得た。反応終了の後、得られた溶液をステンレス板に塗布した後、10~20μmにキャストし、80℃の熱風で20分、120℃にて20分、300℃にて等温で10分、熱風で乾燥させた後、徐々に冷却して板から分離することにより、厚さ13μmのポリイミドフィルムを製造した。

【0097】

上記の実施例及び比較例で製造されたポリイミドフィルムの物性を次の方法で評価し、その結果を下記表1及び表2に示す。

【0098】

(1)透過度の測定

UV分光計(コニカミノルタ社製、CM-3700d)を用いて550nmで透過度を3回測定し、その平均値を表1に示した。

【0099】

(2)粘度

10

20

30

40

50

ブルックフィールド (Brookfield) 粘度計 (RVDV-II+P) を用い、25 で6番または7番のスピンドルを用いて50rpmで2回測定し、その平均値を測定した。

【0100】

(3) 黄色度 (Y.I.) を測定

UV分光計 (コニカミノルタ社製、CM-3700d) を用いてASTM E313規格で黄色度を測定した。

【0101】

(4) 複屈折測定

複屈折分析器 (Prism Coupler, Sairon SPA4000) を用いて532nmでTE (Transverse Electric) モード、TM (Transverse magnetic) モードで、それぞれ3回測定し、その平均値を測定した。

10

【0102】

(5) 熱膨張係数 (CTE) の測定

熱機械分析装置 (TMA; TA Instrument社製、Q400) を用いて熱機械分析法 (TMA-Method) により、2回にわたって50~250での線形熱膨張係数を測定した。試験片のサイズは4mm×24mm、荷重は0.02N、昇温速度は10/minとした。

【0103】

フィルムを製膜し、熱処理によってフィルム内に残留応力が残っているおそれがあるため、一番目の作動 (Run) で残留応力を完全に除去した後、2番目の値を実測定値として提示した。

20

【0104】

【表 1】

区分	成分	モル比	フィルムの厚さ (μm)	550nmでの透過度 (%)	Y. I.	線形熱膨張係数 (ppm/°C)
実施例 1	6FAP:IPC/TFDB:BPDA:6FDA	0.2:0.2/0.8:0.48:0.32	12	87.39	4.87	51.59
実施例 2	6FAP:IPC/TFDB:BPDA:6FDA	0.4:0.4/0.6:0.36:0.24	12	86.42	5.84	51.18
実施例 3	6FAP:IPC/TFDB:BPDA:6FDA	0.6:0.6/0.4:0.24:0.16	13	83.29	9.02	48.93
実施例 4	6FAP:IPC/TFDB:BPDA:6FDA	0.8:0.8/0.2:0.12:0.08	13	79.42	12.57	46.11
実施例 5	BAS:DPDOC/TFDB:6FDA	0.2:0.2/0.8:0.8	11	88.98	3.59	56.24
実施例 6	BAS:DPDOC/TFDB:6FDA	0.4:0.4/0.6:0.6	13	87.25	4.97	54.22
実施例 7	BAS:DPDOC/TFDB:6FDA	0.6:0.6/0.4:0.4	12	85.36	8.14	51.86
実施例 8	BAS:DPDOC/TFDB:6FDA	0.8:0.8/0.2:0.2	12	82.78	10.21	47.93
実施例 9	BAS:IPC/TFDB:ODPA	0.2:0.2/0.8:0.8	12	87.51	6.26	57.12
実施例 10	BAS:IPC/TFDB:ODPA	0.4:0.4/0.6:0.6	13	86.36	8.09	54.24
実施例 11	BAS:IPC/TFDB:ODPA	0.6:0.6/0.4:0.4	12	85.02	10.24	50.56
実施例 12	BAS:IPC/TFDB:ODPA	0.8:0.8/0.2:0.2	12	82.10	13.37	46.47
実施例 13	6FAP:OBBOC/TFDB:BTDA	0.2:0.2/0.8:0.8	11	86.20	7.12	53.21
実施例 14	6FAP:OBBOC/TFDB:BTDA	0.4:0.4/0.6:0.6	11	85.75	9.32	50.63
実施例 15	6FAP:OBBOC/TFDB:BTDA	0.6:0.6/0.4:0.4	12	84.87	11.09	46.03
実施例 16	6FAP:OBBOC/TFDB:BTDA	0.8:0.8/0.2:0.2	13	82.96	14.55	43.34
比較例 1	TFDB:BPDA:6FDA	1:0.6:0.4	12	89.40	4.05	51.20
比較例 2	TFDB:6FDA	1:1	12	90.47	1.47	57.28
比較例 3	TFDB:ODPA	1:1	13	88.09	4.35	59.69
比較例 4	TFDB:BTDA	1:1	13	87.82	5.57	55.44

10

20

【 0 1 0 5 】

30

【表 2】

区分	プリズムコープラー		
	TEモード	TMモード	複屈折
実施例 1	1. 6 1 0 3	1. 6 0 0 9	0. 0 0 9 4
実施例 2	1. 6 0 9 5	1. 6 0 0 7	0. 0 0 8 8
実施例 3	1. 6 1 0 1	1. 6 0 4 4	0. 0 0 5 7
実施例 4	1. 6 1 0 2	1. 6 0 7 3	0. 0 0 2 9
実施例 5	1. 5 6 0 0	1. 5 5 1 2	0. 0 0 8 8
実施例 6	1. 5 5 9 4	1. 5 5 1 9	0. 0 0 7 5
実施例 7	1. 5 5 8 8	1. 5 5 2 8	0. 0 0 6 0
実施例 8	1. 5 5 7 8	1. 5 5 3 2	0. 0 0 4 6
実施例 9	1. 6 3 1 0	1. 6 2 3 2	0. 0 0 7 8
実施例 10	1. 6 3 0 3	1. 6 2 3 5	0. 0 0 6 8
実施例 11	1. 6 3 0 2	1. 6 2 4 7	0. 0 0 5 5
実施例 12	1. 6 2 9 9	1. 6 2 6 0	0. 0 0 3 9
実施例 13	1. 6 3 5 9	1. 6 2 4 8	0. 0 1 1 1
実施例 14	1. 6 3 6 0	1. 6 2 6 1	0. 0 0 9 9
実施例 15	1. 6 3 5 7	1. 6 2 6 6	0. 0 0 9 1
実施例 16	1. 6 3 5 5	1. 6 2 7 3	0. 0 0 8 2
比較例 1	1. 6 0 6 6	1. 5 9 6 3	0. 0 1 0 3
比較例 2	1. 5 6 0 4	1. 5 5 0 7	0. 0 0 9 7
比較例 3	1. 6 3 1 3	1. 6 2 2 7	0. 0 0 8 6
比較例 4	1. 6 3 6 2	1. 6 2 3 5	0. 0 1 2 7

10

20

【0106】

表 1 及び表 2 に示すように、実施例 1 ~ 16 のポリイミドフィルムは、比較例のレベルで無色透明でありながらも、より低い複屈折率を有することが分かる。特に、線形熱膨張係数により表される耐熱特性が、10%以上改善されたことを確認することができる。これにより、ベンゾオキサゾールの含有量が増加するにつれて耐熱性が改善されることが分かる。しかし、実施例 1 ~ 16 の結果に基づいてベンゾオキサゾール単位構造のモル分率 X が増えるほど、前記組成において耐熱特性及び複屈折は改善されるが、光学特性が低下することを確認した。0 < X < 0.6 の範囲であるときに、得ようとする 10 以下の、Y . I . (Yellow Index) 値を有する無色透明なポリイミド - ポリベンゾオキサゾールフィルムを得ることができる。

30

【産業上の利用可能性】

【0107】

本発明に係るポリイミド - ポリベンゾオキサゾール前駆体溶液、ポリイミド - ポリベンゾオキサゾールフィルム、及びその製造方法は、OLED、TFT-LCD、フレキシブルディスプレイなどの表示素子の素材に利用可能である。

40

フロントページの続き

(72)発明者 チョン, ハク キ

大韓民国, 446-797 キョンギ-ド, ヨンイン-シ, キフン-グ, マプク-ロ 154ボン
-ギル, 30

審査官 齋藤 光介

(56)参考文献 米国特許出願公開第2011/0263136 (US, A1)

J.Appl.Polym.Sci., 2009年, Vol.113, p.2301-2312

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G

C08J

C08K

C08L