

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5733072号
(P5733072)

(45) 発行日 平成27年6月10日 (2015. 6. 10)

(24) 登録日 平成27年4月24日 (2015. 4. 24)

(51) Int. Cl.	F I		
CO8L 79/08 (2006.01)	CO8L 79/08	A	
CO8K 5/3445 (2006.01)	CO8K 5/3445		
CO8G 73/10 (2006.01)	CO8G 73/10		
HO5K 1/03 (2006.01)	HO5K 1/03	610P	
	HO5K 1/03	670	

請求項の数 12 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2011-154944 (P2011-154944)	(73) 特許権者	000000206
(22) 出願日	平成23年7月13日 (2011. 7. 13)		宇部興産株式会社
(65) 公開番号	特開2013-18909 (P2013-18909A)		山口県宇部市大字小串1978番地の96
(43) 公開日	平成25年1月31日 (2013. 1. 31)	(72) 発明者	中山 剛成
審査請求日	平成26年5月26日 (2014. 5. 26)		山口県宇部市大字小串1978番地の96
			宇部興産株式会社内
		(72) 発明者	中山 知則
			山口県宇部市大字小串1978番地の96
			宇部興産株式会社内
		(72) 発明者	高崎 範
			山口県宇部市大字小串1978番地の96
			宇部興産株式会社内
		審査官	繁田 えい子

最終頁に続く

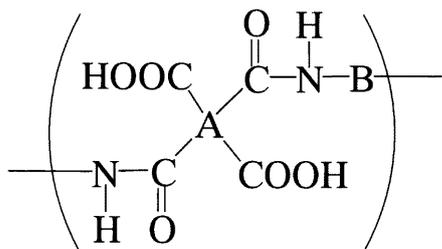
(54) 【発明の名称】 フレキシブルデバイス基板用ポリイミド前駆体樹脂組成物、フレキシブルデバイスの製造方法、及びフレキシブルデバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

テトラカルボン酸成分とジアミン成分とが反応して得られる、下記化学式(1)で表される繰返し単位からなるポリアミック酸が、前記ポリアミック酸のテトラカルボン酸成分に対して1.6倍モル以上のイミダゾール類と共に、水溶媒中に溶解してなるフレキシブルデバイス基板用ポリイミド前駆体樹脂組成物。

【化1】



化学式(1)

10

化学式(1)において、Aは芳香族テトラカルボン酸からカルボキシル基を除いた4個の基であり、Bは25℃の水に対する溶解度が0.1g/L以上である芳香族ジアミンからアミノ基を除いた2個の基である。

【請求項2】

イミダゾール類が、置換基として2個以上のアルキル基を有するイミダゾール類である

20

ことを特徴とする請求項 1 に記載のフレキシブルデバイス基板用ポリイミド前駆体樹脂組成物。

【請求項 3】

イミダゾール類が、1,2-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、4-エチル-2-メチルイミダゾール、及び1-メチル-4-エチルイミダゾールからなる群から選択されるイミダゾール類であることを特徴とする請求項 1 ~ 2 のいずれかに記載のフレキシブルデバイス基板用ポリイミド前駆体樹脂組成物。

【請求項 4】

ポリイミド前駆体水溶液組成物が、水以外の有機溶媒を含まないことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のフレキシブルデバイス基板用ポリイミド前駆体樹脂組成物。

10

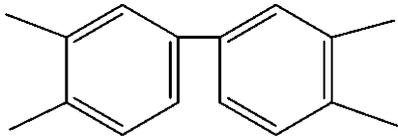
【請求項 5】

ポリアミック酸の対数粘度が 0.2 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のフレキシブルデバイス基板用ポリイミド前駆体樹脂組成物。

【請求項 6】

A が、下記化学式 (2) ~ (7) のいずれか或いはそれらの混合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のフレキシブルデバイス基板用ポリイミド前駆体樹脂組成物。

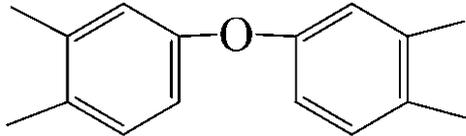
【化 2】



化学式 (2)

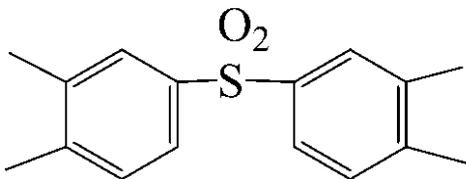
20

【化 3】



化学式 (3)

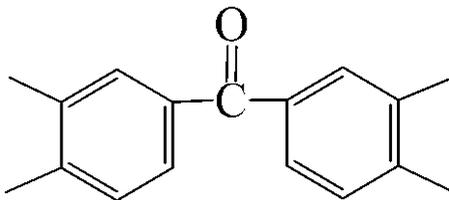
【化 4】



化学式 (4)

30

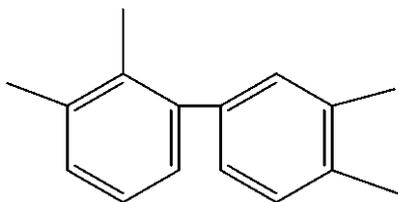
【化 5】



化学式 (5)

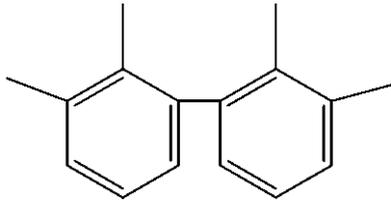
40

【化 6】



化学式 (6)

【化 7】



化学式 (7)

【請求項 7】

B が、1 ~ 2 個の芳香族環を有する芳香族ジアミンからアミノ基を除いた 2 価の基であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のフレキシブルデバイス基板用ポリイミド前駆体樹脂組成物。

10

【請求項 8】

B が、下記化学式 (8) ~ (9) のいずれか或いはそれらの混合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のフレキシブルデバイス基板用ポリイミド前駆体樹脂組成物。

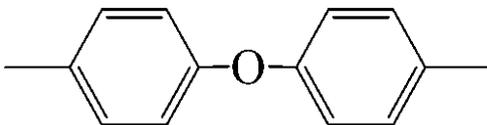
【化 8】



化学式 (8)

20

【化 9】



化学式 (9)

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のフレキシブルデバイス基板用ポリイミド前駆体樹脂組成物をキャリア基板上に塗布し、加熱処理して固体状のポリイミド樹脂膜を形成する工程、前記ポリイミド樹脂膜上に回路を形成する工程、及び、前記回路が表面に形成されたポリイミド樹脂膜を前記キャリア基板から剥離する工程を含むことを特徴とするフレキシブルデバイスの製造方法。

30

【請求項 10】

ポリイミド樹脂膜のガラス転移温度が、250 以上であることを特徴とする請求項 9 に記載のフレキシブルデバイスの製造方法。

【請求項 11】

請求項 9 ~ 10 のいずれかに記載されたフレキシブルデバイスの製造方法により製造された表示デバイス又は受光デバイスであるフレキシブルデバイス。

【請求項 12】

フレキシブルデバイスが、電子ペーパー、ディスプレイ又は太陽電池の受光素子である請求項 11 に記載のフレキシブルデバイス。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、低熱膨張、高耐熱性、韌性に優れる、各種フレキシブルデバイスにおいて、液晶ディスプレイ用基板、有機 EL ディスプレイ用基板、電子ペーパー用基板等の表示デバイスとしてのフレキシブルデバイス基板、薄膜太陽電池等の受光デバイスとしてのフレキシブルデバイス基板等のフレキシブルデバイス基板用であるポリイミド前駆体水溶液組成物に関し、特にフレキシブルディスプレイ用基板として有用であるポリイミド前駆体水溶液組成物に関する。また、本発明は前記ポリイミド前駆体水溶液組成物を用いるフレキシブルデバイスの製造方法及び前記製造方法により得られるフレキシブルデバイスに関する

50

る。

このポリイミド前駆体水溶液組成物を用いて得られる芳香族ポリイミドフレキシブルデバイス用基板は、有機溶媒を用いたポリイミド前駆体溶液組成物を用いたフレキシブルデバイスの製造方法に較べて環境適応性が高いので好適である。しかも、このポリイミド前駆体水溶液組成物を加熱処理して得られる芳香族ポリイミドフレキシブルデバイス用基板は、好ましくは結晶性が高く、耐熱性、機械的強度、低線膨張、電気特性、耐溶剤性などの優れた特性を有することができる。したがって、特に耐熱性、低熱膨張、高い強靭性が要求される液晶ディスプレイ用基板、有機ELディスプレイ用基板、電子ペーパー用基板等の表示デバイスとしてのフレキシブルデバイス基板、薄膜太陽電池等の受光デバイスとしてのフレキシブルデバイス基板等として好適に用いることができる。

10

【背景技術】

【0002】

芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンから得られる芳香族ポリイミドは、耐熱性、機械的強度、電気特性、耐溶剤性、低線膨張などの特性が優れるために、電気電子産業分野などで広く用いられている。しかし、芳香族ポリイミドは有機溶媒への溶解性が悪いので、通常は、ポリイミド前駆体のポリアミック酸を有機溶媒に溶解した溶液組成物を、例えば基材表面上に塗布し、次いで高温で加熱して脱水閉環（イミド化）させることで芳香族ポリイミドを得ている。このように有機溶媒を用いることや高温での加熱処理が必要なことから環境面で必ずしも好適ではなく、場合によっては用途が限定されることもあった。

20

【0003】

このため、水溶性ポリイミド前駆体が提案されている。特許文献1には、有機溶媒中で得られたポリアミド酸を加水分解した後で水中に投入してポリアミド酸粉末を得、そのポリアミド酸粉末をさらに温水中で粉碎したり洗浄したりした後で、2-メチルアミノジエタノールなどの特定のアミン化合物と混合して水溶性ポリアミド酸塩を得ることが提案されている。しかし、この水溶性ポリアミド酸塩からなるポリイミド前駆体組成物は、高分子量化し難く、また得られるポリイミドの特性も改良の余地があった。

【0004】

特許文献2には、有機溶媒中で得られたポリアミック酸と1,2-ジメチルイミダゾール及び/又は1-メチル-2-エチルイミダゾールとの反応混合物から分離取得した水溶性ポリイミド前駆体が提案されている。しかし、この水溶性ポリイミド前駆体は、有機溶媒中で水溶性ポリイミド前駆体を調製後、分離することによって得られる。得られた水溶性ポリイミド前駆体は水溶媒に溶解されて水溶液組成物が得られるが、有機溶媒中で調製された水溶性ポリイミド前駆体から有機溶媒を完全に除去できない（完全に除去しようとして加熱処理するとイミド化が起こり溶解性がなくなる）ために、水溶液組成物中に有機溶媒が同伴するなどの問題があった。さらに、ここで提案された水溶性ポリイミド前駆体は、得られるポリイミドが非結晶性で熱融着性を有しており、有機あるいは無機繊維製の織物あるいは不織布の結合剤として好適に用いられるものである。すなわち、ポリイミド前駆体水溶性組成物を用いて芳香族ポリイミドフレキシブルデバイス基板等を製造することについては記載されていない。

30

40

【0005】

特許文献3には、有機溶媒中を含有するポリイミド前駆体樹脂組成物から得られるフレキシブル基板の製造方法が提案されている。しかし、このポリイミド前駆体樹脂組成物に含有している有機溶媒は、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどであり、これらの有機溶媒は毒性が高いために環境適応性が極めて低い。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平8-59832号公報

50

【特許文献2】特開2002-226582号公報

【特許文献3】特開2010-202729号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、水溶媒からなる環境適応性が良好なフレキシブルデバイス基板用ポリイミド前駆体樹脂組成物及びポリイミド前駆体水溶液組成物を用いた芳香族ポリイミドフレキシブルデバイスの製造方法を提案することである。このポリイミド前駆体水溶液組成物は、好ましくは高分子量のポリアミック酸からなり、また溶媒が水以外の有機溶媒を含まない。また、本発明の製造方法によって得られる芳香族ポリイミドフレキシブルデバイス用基板は、好ましくは結晶性が高く、耐熱性、機械的強度、低線膨張、電気特性、耐溶剤性などの優れた特性を有するために、液晶ディスプレイ用基板、有機ELディスプレイ用基板、電子ペーパー用基板等の表示デバイスとしてのフレキシブルデバイス基板、薄膜太陽電池等の受光デバイスとしてのフレキシブルデバイス基板等として好適に用いることができる。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、特に以下の各項に関する。

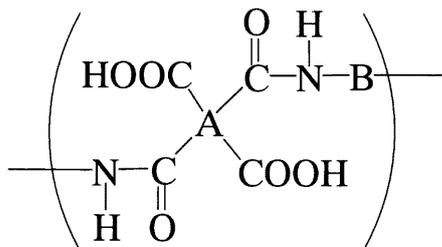
【0009】

1. テトラカルボン酸成分とジアミン成分とが反応して得られる、下記化学式(1)で表される繰返し単位からなるポリアミック酸が、前記ポリアミック酸のテトラカルボン酸成分に対して1.6倍モル以上のイミダゾール類と共に、水溶媒中に溶解してなるフレキシブルデバイス基板用ポリイミド前駆体樹脂組成物。

20

【0010】

【化1】



化学式(1)

30

化学式(1)において、Aは芳香族テトラカルボン酸からカルボキシル基を除いた4個の基であり、Bは25の水に対する溶解度が0.1g/L以上である芳香族ジアミンからアミノ基を除いた2個の基である。

【0011】

2. イミダゾール類が、置換基として2個以上のアルキル基を有するイミダゾール類であることを特徴とする前記項1に記載のフレキシブルデバイス基板用ポリイミド前駆体樹脂組成物。

40

【0012】

3. イミダゾール類が、1,2-ジメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、4-エチル-2-メチルイミダゾール、及び1-メチル-4-エチルイミダゾールからなる群から選択されるイミダゾール類であることを特徴とする前記項1または2に記載のフレキシブルデバイス基板用ポリイミド前駆体樹脂組成物。

【0013】

4. ポリイミド前駆体水溶液組成物が、水以外の有機溶媒を含まないことを特徴とする前記項1~3のいずれかに記載のフレキシブルデバイス基板用ポリイミド前駆体樹脂組成物。

【0014】

50

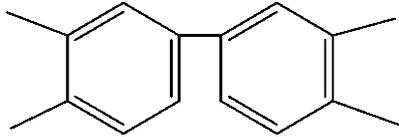
5. ポリアミック酸の対数粘度が0.2以上であることを特徴とする前記項1～4のいずれかに記載のフレキシブルデバイス基板用ポリイミド前駆体樹脂組成物。

【0015】

6. Aが、下記化学式(2)～(4)のいずれか或いはそれらの混合物であることを特徴とする前記項1～5のいずれかに記載のフレキシブルデバイス基板用ポリイミド前駆体樹脂組成物。

【0016】

【化2】

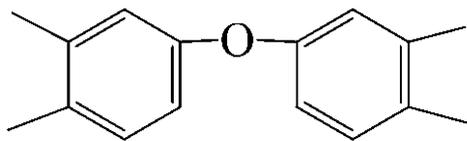


化学式(2)

10

【0017】

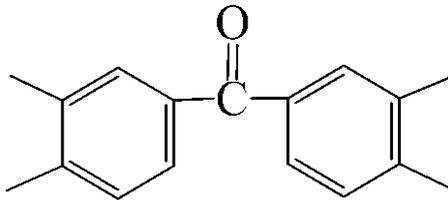
【化3】



化学式(3)

【0018】

【化4】



化学式(4)

20

【0019】

7. Bが、1～2個の芳香族環を有する芳香族ジアミンからアミノ基を除いた2価の基であることを特徴とする前記項1～6のいずれかに記載のフレキシブルデバイス基板用ポリイミド前駆体樹脂組成物。

【0020】

8. Bが、下記化学式(5)～(6)のいずれか或いはそれらの混合物であることを特徴とする前記項1～7のいずれかに記載のフレキシブルデバイス基板用ポリイミド前駆体樹脂組成物。

【0021】

【化5】

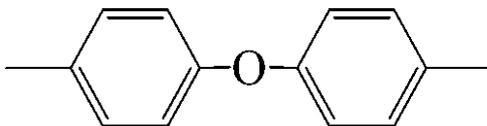


化学式(5)

40

【0022】

【化6】



化学式(6)

【0023】

9. 前記項1～8のいずれかに記載のフレキシブルデバイス基板用ポリイミド前駆体樹脂組成物をキャリア基板上に塗布し、加熱処理して固体状のポリイミド樹脂膜を形成する工程、前記ポリイミド樹脂膜上に回路を形成する工程、及び、前記回路が表面に形成され

50

たポリイミド樹脂膜を前記キャリア基板から剥離する工程を含むことを特徴とするフレキシブルデバイスの製造方法。

【0024】

10. ポリイミド樹脂膜のガラス転移温度が、250 以上である前記項9に記載のフレキシブルデバイスの製造方法。

【0025】

11. 前記項9～10のいずれかに記載されたフレキシブルデバイスの製造方法により製造された表示デバイス又は受光デバイスであるフレキシブルデバイス。

【0026】

12. フレキシブルデバイスが、電子ペーパー、ディスプレイ又は太陽電池の受光素子である前記項11に記載のフレキシブルデバイス。

【発明の効果】

【0027】

本発明によって、水溶媒からなる環境適応性が良好なフレキシブルデバイス基板用ポリイミド前駆体樹脂組成物及びポリイミド前駆体水溶液組成物を用いた芳香族ポリイミドフレキシブルデバイスの製造方法を提案することである。このポリイミド前駆体水溶液組成物は、好ましくは高分子量のポリアミック酸からなり、また溶媒が水以外の有機溶媒を含まない。また、本発明の製造方法によって得られる芳香族ポリイミドフレキシブルデバイス用基板は、好ましくは結晶性が高く、耐熱性、機械的強度、低線膨張、電気特性、耐溶剤性などの優れた特性を有するために、液晶ディスプレイ用基板、有機ELディスプレイ用基板、電子ペーパー用基板等の表示デバイスとしてのフレキシブルデバイス基板、薄膜太陽電池等の受光デバイスとしてのフレキシブルデバイス基板等として好適に用いることができる。

【発明を実施するための形態】

【0028】

本発明のフレキシブルデバイス基板用ポリイミド前駆体樹脂組成物及びポリイミド前駆体水溶液組成物を用いた芳香族ポリイミドフレキシブルデバイスの製造方法は、前記化学式(1)で表される繰返し単位からなるポリアミック酸が、前記ポリアミック酸のカルボキシル基に対して0.8倍当量以上のイミダゾール類と共に、水溶媒中に均一に溶解してなるポリイミド前駆体水溶液組成物を、基材の表面に塗布或いは吹き付けしてポリイミド前駆体水溶液組成物層からなる塗膜を形成し、そのポリイミド前駆体水溶液組成物を加熱処理することを特徴とする。

【0029】

本発明のポリイミド前駆体水溶液組成物を構成するポリアミック酸は、化学式(1)で表される繰返し単位からなる。

【0030】

化学式(1)のAは、ポリアミック酸のテトラカルボン酸成分に由来する化学構造であり、芳香族テトラカルボン酸からカルボキシル基を除いた4価の基であって、好ましくは前記化学式(2)～(4)或いはそれらの混合物である。すなわち、本発明において、Aは、芳香族テトラカルボン酸からカルボキシル基を除いた4価の基であれば特に限定するものではなく、例えば、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸、ピロメリット酸、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、4,4'-オキシジフタル酸などの通常の芳香族ポリイミドに用いられる芳香族テトラカルボン酸からカルボキシル基を除いた4価の基であればよいが、得られるポリアミック酸が水に対して十分な溶解性を有すると共に、得られる芳香族ポリイミドの結晶性をより高くして高い特性の芳香族ポリイミドフレキシブルデバイス用基板を容易に得るためには、好ましくは前記化学式(2)～(4)のいずれか或いはそれらの混合物であり、さらに好ましくは前記化学式(2)～(3)のいずれか或いはそれらの混合物であることが好適である。

【0031】

10

20

30

40

50

化学式(1)のBは、ポリアミック酸のジアミン成分に由来する化学構造であるが、本発明においては、25の水に対する溶解度が0.1g/L以上である芳香族ジアミンからアミノ基を除いた2価の基である。25における水に対する溶解度が0.1g/L以上である芳香族ジアミンであることは、均一に溶解したポリイミド前駆体水溶液組成物を得るために特に必要な特性であって、水に対する溶解度が0.1g/L未満では、均一に溶解したポリイミド前駆体水溶液組成物を得るのが難しくなるので好ましくない。

【0032】

化学式(1)のBは、芳香族ジアミンの25における水に対する溶解度が0.1g/L以上のものであって、好ましくは1~2個の芳香族環を有する芳香族ジアミンからアミノ基を除いた2価の基である。すなわち、本発明で用いるポリアミック酸の芳香族ジアミン成分は、芳香族ジアミンの25における水に対する溶解度が0.1g/L以上のものであって、好ましくは1~2個の芳香族環を有する芳香族ジアミンある。

10

芳香族ジアミンが2個を超える芳香族環を持つ場合には、通常芳香族ジアミン分子中に複数の屈曲性が高い結合が含まれるので、その様な芳香族ジアミンから得られる芳香族ポリイミドは結晶性が低下して高い特性を得ることが難しくなる。

【0033】

すなわち、本発明で用いる好ましい芳香族ジアミン成分としては、p-フェニレンジアミン(25における水に対する溶解度は120g/L、以下同様)、m-フェニレンジアミン(77g/L)、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(0.19g/L)、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル(0.24g/L)、4,4'-ジアミノジフェニルメタン(0.54g/L)、2,4-トルエンジアミン(62g/L)、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノビフェニル(1.3g/L)、ビス(4-アミノ-3-カルボキシフェニル)メタン(200g/L)などを例示できるが、水溶性が高く、得られるポリイミドの結晶性が高く優れた特性を得ることができるので、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、及びそれらの混合物が好ましく、さらにp-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、及びそれらの混合物がより好ましい。

20

なお、25における水に対する溶解度は、当該物質が、25の水1L(リットル)に溶解する限界量(g)を意味する。この値は、ケミカル・アブストラクトなどのデータベースに基づいた検索サービスとして知られるSciFinder(登録商標)によって容易に検索することができる。ここでは、種々の条件下での溶解度のうち、Advanced Chemistry Development(ACD/Labs)Software V11.02(Copyright 1994-2011 ACD/Labs)によって算出されたpHが7における値を採用した。

30

【0034】

特にフレキシブルデバイス基板として用いる場合、得られる芳香族ポリイミドのガラス転移温度が高くなるので、テトラカルボン酸成分の主成分が3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、及び/又はベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物であり、ジアミン成分の主成分がp-フェニレンジアミン、及び/又はm-フェニレンジアミン、及び/又は4,4'-ジアミノジフェニルエーテルであることが好ましく、テトラカルボン酸成分の主成分が3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物であり、ジアミン成分の主成分がp-フェニレンジアミンであることが、より好ましい。

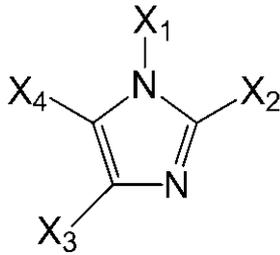
40

【0035】

本発明で用いるイミダゾール類(化合物)としては、下記化学式(7)の化合物を好適に挙げることができる。

【0036】

【化7】



化学式 (7)

化学式(7)において、 $X_1 \sim X_4$ は、それぞれ独立に、水素原子、或いは炭素数が1～5のアルキル基である。

10

【0037】

本発明で用いるイミダゾール類としては、25における水に対する溶解度が0.1g/L以上特に1g/L以上であることが好ましい。化学式(7)のイミダゾール類においては、 $X_1 \sim X_4$ が、それぞれ独立に、水素原子、或いは炭素数が1～5のアルキル基であって、 $X_1 \sim X_4$ のうち少なくとも2個が、炭素数が1～5のアルキル基であるイミダゾール類、すなわち置換基として2個以上のアルキル基を有するイミダゾール類がより好ましい。

【0038】

置換基として2個以上のアルキル基を有するイミダゾール類は水に対する溶解性が高いので、それらを用いることによって、加熱処理をして芳香族ポリイミドフレキシブルデバイス用基板となるポリイミド前駆体水溶液組成物を容易に製造することができる。これらのイミダゾール類としては、1,2-ジメチルイミダゾール(25における水に対する溶解度は239g/L、以下同様)、2-エチル-4-メチルイミダゾール(1000g/L)、4-エチル-2-メチルイミダゾール(1000g/L)、及び1-メチル-4-エチルイミダゾール(54g/L)などが好適である。

20

なお、25における水に対する溶解度は、当該物質が、25の水1L(リットル)に溶解する限界量(g)を意味する。この値は、ケミカル・アブストラクトなどのデータベースに基づいた検索サービスとして知られるSciFinder(登録商標)によって容易に検索することができる。ここでは、種々の条件下での溶解度のうち、Advanced Chemistry Development(ACD/Labs)Software V11.02(Copyright 1994-2011 ACD/Labs)によって算出されたpHが7における値を採用した。

30

【0039】

本発明で用いるイミダゾール類の使用量は、ポリアミック酸のカルボキシル基に対して0.8倍当量以上、好ましくは1.0倍当量以上、より好ましくは1.2倍当量以上である。イミダゾール類の使用量がポリアミック酸のカルボキシル基に対して0.8倍当量未満では、均一に溶解したポリイミド前駆体水溶液組成物を得るのが難しくなるので好ましくない。また、イミダゾール類の使用量の上限は、特に限定されないが、通常は10倍当量未満、好ましくは5倍当量未満、より好ましくは3倍当量未満である。イミダゾール類の使用量が多過ぎると、非経済的になるし、且つポリイミド前駆体水溶液組成物の保存安定性が悪くなることがある。

40

本発明において、イミダゾール類の量を規定するポリアミック酸のカルボキシル基に対する倍当量とは、ポリアミック酸のアミド酸基を形成するカルボキシル基1個に対して何個(何分子)の割合でイミダゾール類を用いるかを表す。なお、ポリアミック酸のアミド酸基を形成するカルボキシル基の数は、原料のテトラカルボン酸成分1分子当たり2個のカルボキシル基を形成するものとして計算される。

したがって、本発明で用いるイミダゾール類の使用量は、原料のテトラカルボン酸二無水物に対して、好ましくは1.6倍モル以上、より好ましくは2.0倍モル以上、さらに好ましくは2.4倍モル以上である。

【0040】

50

本発明で用いるイミダゾール類の特徴は、ポリアミック酸のカルボキシル基と塩を形成して水に対する溶解性を高めるだけでなく、さらにポリイミド前駆体をイミド化（脱水閉環）してポリイミドにする際に、極めて高い触媒的な作用を有することにある。この結果、本発明のポリイミド前駆体水溶液組成物を用いると、例えばより低温且つ短時間の加熱処理によっても、容易に極めて高い物性を有する芳香族ポリイミドフレキシブルデバイス用基板を製造することが可能になる。

【0041】

本発明のポリイミド前駆体水溶液組成物は、特許文献1, 2などの方法に準じ、
(i) 有機溶媒を反応溶媒とし、テトラカルボン酸成分とジアミン成分とを反応して得られたポリアミド酸を水中に投入してポリアミド酸粉末を得、そのポリアミド酸粉末を水溶液中でイミダゾール類（好ましくは2個以上のアルキル基を有するイミダゾール類）と共に混合溶解して水溶液組成物を得る方法、

(ii) 有機溶媒を反応溶媒とし、イミダゾール類（好ましくは2個以上のアルキル基を有するイミダゾール類）の存在下にテトラカルボン酸成分とジアミン成分とを反応して水溶性ポリイミド前駆体を得、それを分離後、水溶媒に溶解する方法、或いは、

(iii) 有機溶媒を反応溶媒とし、テトラカルボン酸成分とジアミン成分とを反応してポリアミック酸を得、そのポリアミック酸を、有機溶媒を反応溶媒として、イミダゾール類（好ましくは2個以上のアルキル基を有するイミダゾール類）と反応して水溶性ポリイミド前駆体を得、それを分離後、水溶媒に溶解する方法

などでも得ることができる。但し、前述の通り、有機溶媒の含有量が極めて少ない、さらには有機溶媒を含まないポリイミド前駆体水溶液組成物を得るためには、ポリイミド前駆体を有機溶媒中で調製することは好ましくない。

【0042】

本発明のポリイミド前駆体水溶液組成物は、好ましくは、水を反応溶媒として、イミダゾール類の存在下に、好ましくは置換基として2個以上のアルキル基を有するイミダゾール類の存在下に、テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とを反応することによって、極めて簡便に（直接的に）製造することが可能である。

【0043】

この反応は、テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分を略等モル用い、イミド化反応を抑制するために100以下好ましくは80以下の比較的低温で行なわれる。限定するものではないが、通常の反応温度は25～100、好ましくは40～80、より好ましくは50～80であり、反応時間は0.1～24時間程度、好ましくは2～12時間程度である。反応温度及び反応時間を前記範囲内とすることによって、生産効率よく高分子量のポリイミド前駆体水溶液組成物を容易に得ることができる。なお、反応は、空気雰囲気間でも構わないが、通常は不活性ガス好ましくは窒素ガス雰囲気下で好適に行われる。

また、テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分を略等モルとは、具体的にはモル比[テトラカルボン酸成分/ジアミン成分]で0.90～1.10程度、好ましくは0.95～1.05程度である。

【0044】

本発明のポリイミド前駆体水溶液組成物においては、ポリイミド前駆体（実質的にポリアミック酸）に起因する固形分濃度に基づいて温度30、濃度0.5g/100mL（水溶解）で測定した対数粘度が0.2以上、好ましくは0.4以上、より好ましくは0.6以上、さらに好ましくは0.8以上、特に好ましくは1.0以上または超の高分子量であることが好適である。対数粘度が前記範囲よりも低い場合には、ポリイミド前駆体の分子量が低いことから、本発明のポリイミド前駆体水溶液組成物を用いても、高い特性の芳香族ポリイミドフレキシブルデバイス用基板を得ることが難しくなることがある。

【0045】

「水を反応溶媒として」とは、溶媒の主成分として水を用いることを意味する。したがって、本発明のポリイミド前駆体水溶液組成物は、水溶媒を用いるが、水以外のポリイミ

10

20

30

40

50

ック酸を調製する際に用いられる公知の有機溶媒を全溶媒中50質量%以下、好ましくは30質量%以下、より好ましくは10質量%以下の割合で用いてもよい。なお、ここで言う有機溶媒には、テトラカルボン酸二無水物等のテトラカルボン酸成分、ジアミン成分、ポリアミック酸等のポリイミド前駆体、及びイミダゾール類は含まれない。

【0046】

前記有機溶媒とは、例えばN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルカプロラクタム、ヘキサメチルホスホロトリアミド、1,2-ジメトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン、テトラヒドロフラン、ビス[2-(2-メトキシエトキシ)エチル]エーテル、1,4-ジオキサン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、ジフェニルエーテル、スルホラン、ジフェニルスルホン、テトラメチル尿素、アニソール、m-クレゾール、フェノール、 γ -ブチロラクトンなどが挙げられる。

【0047】

本発明のポリイミド前駆体水溶液組成物の製造方法においては、環境適応性が高いので、反応溶媒が、有機溶媒の含有量が5%未満である溶媒であることが好ましく、水以外の有機溶媒を含まない水溶媒であることが特に好ましい。反応溶媒の組成は、製造するポリイミド前駆体水溶液組成物の所望の溶媒組成に応じて適宜選択することができ、ポリイミド前駆体水溶液組成物の所望の溶媒組成と同一であることが好ましい場合がある。

【0048】

本発明のポリイミド前駆体水溶液組成物は、ポリイミド前駆体(実質的にポリアミック酸)に起因する固形分濃度が、限定されないが、ポリイミド前駆体と溶媒との合計量に対して、好ましくは5質量%~45質量%、より好ましくは7質量%~40質量%、さらに好ましくは10質量%超~30質量%であることが好適である。固形分濃度が5質量%より低いと著しく生産性が悪くなることがあり、45質量%より高いと溶液の流動性がなくなることがある。また本発明のポリイミド前駆体水溶液組成物の30における溶液粘度は、限定されないが、好ましくは1000Pa・sec以下、より好ましくは0.5~500Pa・sec、さらに好ましくは1~300Pa・sec、特に好ましくは3~200Pa・secであることが取り扱い上好適である。

溶液粘度が1000Pa・secを超えると、流動性がなくなるため金属やガラスなどへの均一な塗布が困難となり、また、0.5Pa・secよりも低いと、金属やガラスなどへの塗布時にたれやハジキなどが生じるので好ましくなく、また高い特性の芳香族ポリイミドフレキシブルデバイス用基板を得ることが難しくなることがある。

【0049】

本発明の芳香族ポリイミドフレキシブルデバイス用基板の製造方法において、ポリイミド前駆体水溶液組成物は、加熱処理によって水溶媒を除去するとともにイミド化(脱水閉環)することによって好適に芳香族ポリイミドフレキシブルデバイス用基板を得ることができる。加熱処理条件は、特に限定されないが、概ね100以上、好ましくは120~600、より好ましくは150~500で、更に好ましくは150~350で、好ましくは段階的に温度を上げながら、0.01時間~30時間、好ましくは0.01~10時間である。

この加熱処理は、常圧下で好適に行うこともできるが、水溶媒を効率よく除去するために減圧下で行っても構わない。また初期段階で減圧下比較的低温で加熱処理して脱泡処理しても構わない。いきなり加熱処理温度を高くすると、発泡などの不具合が生じて好適なフレキシブルデバイス用基板を得ることができないことがある。

本発明の芳香族ポリイミドフレキシブルデバイス用基板の製造方法においては、比較的低温(例えば150~300、好ましくは200~280)で加熱処理しただけで、通常の有機溶媒を用いたポリイミド前駆体(ポリアミック酸)溶液組成物を用いた場合に較べて遜色ない優れた特性を容易に得ることができる。

【 0 0 5 0 】

本発明のポリイミド前駆体水溶液組成物の塗布は、キャリア基板（支持体）に均一な厚みを形成できる方法であれば、種類を問わず適用できる。例として、ダイコーティングやスピンコーティング、スクリーン印刷による塗布が可能である。

キャリア基板にポリアミック酸水溶液組成物からなる塗膜を上記手段などを用いて形成し、比較的低温で加熱処理して水溶媒除去を行って自己支持性膜（皮膜の流動が発生しない状態、水溶媒の除去と共に重合及び一部イミド化反応が進んでいる）を形成し、次いで自己支持性膜をそのままの状態、或いは必要に応じて基材から剥がした状態で加熱処理して脱水・イミド化する方法によってフレキシブルデバイス用基板を好適に得ることができる。ここで用いた「水溶媒除去」或いは「脱水・イミド化」は、当該工程で、それぞれ水溶媒除去のみ或いは脱水・イミド化のみが進行することを意味しない。水溶媒除工程でも相当程度の脱水・イミド化は進行するし、脱水・イミド化工程でも残存水溶媒の除去が進行する。

10

【 0 0 5 1 】

本発明のポリイミド前駆体水溶液組成物は、得られる芳香族ポリイミドフレキシブルデバイス用基板の用途に応じて、他の添加成分を含有していてもよい。また、得られる芳香族ポリイミドフレキシブルデバイス用基板は、さらに他の樹脂層を積層したものであってもよい。

本発明における液状ポリイミド前駆体樹脂組成物を塗布、乾燥、イミド閉環して得られるポリイミド樹脂膜の厚さは、1～20 μmであることが望ましい。これは、厚さが1 μmに満たない場合にポリイミドフィルムが十分な耐性を保持できず、フレキシブルデバイスとして使用したとき応力に耐え切れず破壊されるためである。また、20 μmを超えて厚くなると、フレキシブルデバイスの薄型化が困難となってしまう。したがって、フレキシブルデバイスとして十分な耐性を保持しながらより薄膜化するには、2～10 μmの厚みであることが最も望ましい。

20

【 0 0 5 2 】

本発明によって、水溶媒からなる環境適応性が良好なフレキシブルデバイス基板用ポリイミド前駆体樹脂組成物及びポリイミド前駆体水溶液組成物を用いた芳香族ポリイミドフレキシブルデバイスの製造方法を提案することである。このポリイミド前駆体水溶液組成物は、好ましくは高分子量のポリアミック酸からなり、また溶媒が水以外の有機溶媒を含まない。また、本発明の製造方法によって得られる芳香族ポリイミドフレキシブルデバイス用基板は、好ましくは結晶性が高く、耐熱性、機械的強度、低線膨張、電気特性、耐溶剤性などの優れた特性を有するために、液晶ディスプレイ用基板、有機ELディスプレイ用基板、電子ペーパー用基板等の表示デバイスとしてのフレキシブルデバイス基板、薄膜太陽電池等の受光デバイスとしてのフレキシブルデバイス基板等として好適に用いることができる。

30

【 0 0 5 3 】

本発明のフレキシブルデバイスの製造方法においては、以上のようにして形成したポリイミド膜の上に、表示デバイス、受光デバイスに必要な回路を形成する工程を含む。この工程はフレキシブルデバイスの種類により異なる。例えば、TFT液晶ディスプレイデバイスを製造する場合には、この上に例えばアモルファスシリコンのTFTを形成することが出来る。TFTは、ゲート金属層、窒化ケイ素ゲート誘電体層、ITI画素電極を含む。さらにこの上に液晶ディスプレイに必要な構造を、公知の方法によって形成することも出来る。本発明において得られるポリイミド樹脂膜は耐熱性、靱性等各種特性に優れるので、回路等を形成する手法は特に制限されない。

40

以上のようにして、回路等が表面に形成された固体状のポリイミド樹脂膜を前記キャリア基板から剥離する。剥離方法に特に制限はなく、例えばキャリア基板側からレーザー等を照射することで剥離を行っても良い。本発明により得られるポリイミド樹脂膜は、高い靱性を有するので、キャリア基板（支持体）と単に物理的に剥離することも可能である。

本発明における、フレキシブルデバイスとしては、液晶ディスプレイ、有機ELディス

50

プレイ、電子ペーパーといった表示デバイス、太陽電池、CMOSなどの受光デバイスを挙げることが出来る。特に、薄型化かつフレキシブル性を付与したいデバイスへの適用に最適である。

【実施例】

【0054】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

【0055】

以下の例で用いた特性の測定方法を以下に示す。

< 固形分濃度 >

試料溶液（その質量を w_1 とする）を、熱風乾燥機中 120°C で10分間、 250°C で10分間、次いで 350°C で30分間加熱処理して、加熱処理後の質量（その質量を w_2 とする）を測定する。固形分濃度 [質量%] は、次式によって算出した。

$$\text{固形分濃度 [質量\%]} = (w_2 / w_1) \times 100$$

【0056】

< 対数粘度 >

試料溶液を、固形分濃度に基づいて濃度が 0.5 g/dl （溶媒は水）になるように希釈した。この希釈液を、 30°C にて、キャノンフェンスケ No. 100 を用いて流下時間（ T_1 ）を測定した。対数粘度は、ブランクの水の流下時間（ T_0 ）を用いて、次式から算出した。

$$\text{対数粘度} = \{ \ln(T_1 / T_0) \} / 0.5$$

【0057】

< 溶液粘度（回転粘度） >

トキメック社製 E 型粘度計を用いて 30°C で測定した。

【0058】

< フレキシブルデバイス用基板の状態観察 >

発泡または割れなどの不具合が全くないものを、発泡または割れなどの不具合がある領域が全体の 30% 以下のものを、発泡または割れなどの不具合がある領域が 30% を越えているものを \times とした。

【0059】

< 機械的特性（引張試験） >

引張り試験機（オリエンテック社製 RTC - 1225A）を用いて、ASTM D882 に準拠して引張試験を行い、引張弾性率、引張破断伸び、引張破断強度を求めた。

【0060】

< ガラス転移温度測定 >

TA インストルメンツ（株）製 固体粘弾性アナライザー RSA III（圧縮モード動的測定、周波数 62.8 rad/sec （ 10 Hz ）、歪量はサンプル高さの 3% に設定）を用い、雰囲気窒素気流中、 -140°C から 450°C まで温度ステップ 3°C で、各温度到達後 30 秒後に測定を行ない次の温度に昇温して測定を繰り返す方法で、損失弾性率（ E'' ）の極大点を求め、その温度をガラス転移点（ T_g ）として求めた。

【0061】

以下の例で使用した化合物の略号について説明する。

s - BPDA : 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

a - BPDA : 2, 3', 3, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

ODPA : 4, 4' - オキシジフタル酸二無水物

PMDA : ピロメリット酸二無水物

PPD : p - フェニレンジアミン（ 25°C における水に対する溶解度： 120 g/L 、以下同様）

MPD : m - フェニレンジアミン（ 77 g/L ）

ODA : 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル（ 0.19 g/L ）

10

20

30

40

50

B A P P : 2 , 2 - ビス〔 4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル 〕プロパン (0 . 0 0 0 0 1 9 g / L)

T P E - R : 1 , 3 - ビス (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン (0 . 0 0 1 8 g / L)

1 , 2 - D M Z : 1 , 2 - ジメチルイミダゾール

2 E 4 M Z : 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール

D M A c : N , N - ジメチルアセトアミド

【 0 0 6 2 】

〔 実施例 1 〕

攪拌機、窒素ガス導入・排出管を備えた内容積 5 0 0 m L のガラス製の反応容器に、溶媒として水の 4 5 0 g を加え、これに P P D の 1 3 . 4 4 g (0 . 1 2 4 モル) と、1 , 2 - D M Z の 2 9 . 8 7 g (カルボキシル基に対して 1 . 2 5 倍当量) とを加え 2 5 ° C で 1 時間攪拌し、溶解させた。この溶液に s - B P D A の 3 6 . 5 6 g (0 . 1 2 4 モル) を加え、7 0 ° C で 4 時間攪拌して、固形分濃度 9 . 1 質量 % 、溶液粘度 6 3 . 0 P a ・ s 、対数粘度 1 . 8 6 のポリイミド前駆体水溶液組成物を得た。

得られたポリイミド前駆体水溶液組成物を、基材のガラス板上にバーコーターによって塗布し、その塗膜を、減圧下 2 5 ° C で 3 0 分間、脱泡及び予備乾燥した後で、常圧下、熱風乾燥器に入れて、8 0 ° C で 3 0 分間、1 2 0 ° C で 3 0 分間、2 0 0 ° C で 1 0 分間、次いで 2 5 0 ° C で 1 0 分間加熱処理して、厚さが 1 0 μ m のポリイミドフィルムを形成した。

得られたポリイミド前駆体水溶液組成物及びポリイミドフレキシブルデバイス用基板について、状態観察及び特性の評価結果を表 1 に示した。

【 0 0 6 3 】

〔 実施例 2 〕

攪拌機、窒素ガス導入・排出管を備えた内容積 5 0 0 m L のガラス製の反応容器に、溶媒として水の 4 5 0 g を加え、これに P P D の 1 3 . 4 4 g (0 . 1 2 4 モル) と、2 E 4 M Z の 3 4 . 2 3 g (カルボキシル基に対して 1 . 2 5 倍当量) とを加え 2 5 ° C で 1 時間攪拌し、溶解させた。この溶液に s - B P D A の 3 6 . 5 6 g (0 . 1 2 4 モル) を加え、7 0 ° C で 4 時間攪拌して、固形分濃度 9 . 6 質量 % 、溶液粘度 1 0 . 3 P a ・ s 、対数粘度 0 . 6 4 のポリイミド前駆体水溶液組成物を得た。

得られたポリイミド前駆体水溶液組成物を、基材のガラス板上にバーコーターによって塗布し、その塗膜を、減圧下 2 5 ° C で 3 0 分間、脱泡及び予備乾燥した後で、常圧下、熱風乾燥器に入れて、8 0 ° C で 3 0 分間、1 2 0 ° C で 3 0 分間、2 0 0 ° C で 1 0 分間、次いで 2 5 0 ° C で 1 0 分間加熱処理して、厚さが 1 0 μ m のポリイミドフィルムを形成した。

得られたポリイミド前駆体水溶液組成物及びポリイミドフレキシブルデバイス用基板について、状態観察及び特性の評価結果を表 1 に示した。

【 0 0 6 4 】

〔 実施例 3 〕

攪拌機、窒素ガス導入・排出管を備えた内容積 5 0 0 m L のガラス製の反応容器に、溶媒として水の 4 5 0 g を加え、これに O D A の 2 0 . 2 5 g (0 . 1 0 1 モル) と、1 , 2 - D M Z の 2 4 . 3 1 g (カルボキシル基に対して 1 . 2 5 倍当量) とを加え 2 5 ° C で 1 時間攪拌し、溶解させた。この溶液に s - B P D A の 2 9 . 7 5 g (0 . 1 0 1 モル) を加え、7 0 ° C で 4 時間攪拌して、固形分濃度 8 . 7 質量 % 、溶液粘度 3 2 . 0 P a ・ s 、対数粘度 0 . 4 2 のポリイミド前駆体水溶液組成物を得た。

得られたポリイミド前駆体水溶液組成物を、基材のガラス板上にバーコーターによって塗布し、その塗膜を、減圧下 2 5 ° C で 3 0 分間、脱泡及び予備乾燥した後で、常圧下、熱風乾燥器に入れて、8 0 ° C で 3 0 分間、1 2 0 ° C で 3 0 分間、2 0 0 ° C で 1 0 分間、次いで 2 5 0 ° C で 1 0 分間加熱処理して、厚さが 1 0 μ m のポリイミドフィルムを形成した。

得られたポリイミド前駆体水溶液組成物及びポリイミドフレキシブルデバイス用基板について、状態観察及び特性の評価結果を表 1 に示した。

【 0 0 6 5 】

〔 実施例 4 〕

10

20

30

40

50

攪拌機、窒素ガス導入・排出管を備えた内容積500mLのガラス製の反応容器に、溶媒として水の450gを加え、これにODAの10.97g(0.055モル)及びPPDの5.92g(0.055モル)と、1,2-DMZの20.43g(カルボキシル基に対して1.25倍当量)とを加え25℃で1時間攪拌し、溶解させた。この溶液にs-BPDAの16.12g(0.055モル)及びODPAの16.99g(0.055モル)を加え、70℃で4時間攪拌して、固形分濃度9.1質量%、溶液粘度6.5Pa・s、対数粘度0.50のポリイミド前駆体水溶液組成物を得た。

得られたポリイミド前駆体水溶液組成物を、基材のガラス板上にバーコーターによって塗布し、その塗膜を、減圧下25℃で30分間、脱泡及び予備乾燥した後で、常圧下、熱風乾燥器に入れて、80℃で30分間、120℃で30分間、200℃で10分間、次いで250℃で10分間加熱処理して、厚さが10μmのポリイミドフィルムを形成した。

得られたポリイミド前駆体水溶液組成物及びポリイミドフレキシブルデバイス用基板について、状態観察及び特性の評価結果を表1に示した。

【0066】

〔実施例5〕

攪拌機、窒素ガス導入・排出管を備えた内容積500mLのガラス製の反応容器に、溶媒として水の450gを加え、これにODAの14.86g(0.074モル)及びPPDの3.44g(0.032モル)と、1,2-DMZの20.43g(カルボキシル基に対して1.25倍当量)とを加え25℃で1時間攪拌し、溶解させた。この溶液にs-BPDAの21.83g(0.074モル)及びODPAの9.87g(0.032モル)を加え、70℃で4時間攪拌して、固形分濃度9.0質量%、溶液粘度5.2Pa・s、対数粘度0.46のポリイミド前駆体水溶液組成物を得た。

得られたポリイミド前駆体水溶液組成物を、基材のガラス板上にバーコーターによって塗布し、その塗膜を、減圧下25℃で30分間、脱泡及び予備乾燥した後で、常圧下、熱風乾燥器に入れて、80℃で30分間、120℃で30分間、200℃で10分間、次いで250℃で10分間加熱処理して、厚さが10μmのポリイミドフィルムを形成した。

得られたポリイミド前駆体水溶液組成物及びポリイミドフレキシブルデバイス用基板について、状態観察及び特性の評価結果を表1に示した。

【0067】

〔実施例6〕

攪拌機、窒素ガス導入・排出管を備えた内容積500mLのガラス製の反応容器に、溶媒として水の450gを加え、これにMPDの13.44g(0.124モル)と、1,2-DMZの29.87g(カルボキシル基に対して1.25倍当量)とを加え25℃で1時間攪拌し、溶解させた。この溶液にs-BPDAの36.56g(0.124モル)を加え、70℃で4時間攪拌して、固形分濃度8.9質量%、溶液粘度13.5Pa・s、対数粘度0.75のポリイミド前駆体水溶液組成物を得た。

得られたポリイミド前駆体水溶液組成物を、基材のガラス板上にバーコーターによって塗布し、その塗膜を、減圧下25℃で30分間、脱泡及び予備乾燥した後で、常圧下、熱風乾燥器に入れて、80℃で30分間、120℃で30分間、200℃で10分間、次いで250℃で10分間加熱処理して、厚さが10μmのポリイミドフィルムを形成した。

得られたポリイミド前駆体水溶液組成物及びポリイミドフレキシブルデバイス用基板について、状態観察及び特性の評価結果を表1に示した。

【0068】

〔参考例1〕

攪拌機、窒素ガス導入・排出管を備えた内容積500mLのガラス製の反応容器に、溶媒として水の450gを加え、これにPPDの13.44g(0.124モル)と、1,2-DMZの17.92g(カルボキシル基に対して0.75倍当量)とを加え25℃で1時間攪拌し、溶解させた。この溶液にs-BPDAの36.56g(0.124モル)を加え、70℃で4時間攪拌したが、均一に溶解することができなかつた。

10

20

30

40

50

結果を表 2 に示した。

【 0 0 6 9 】

〔参考例 2〕

攪拌機、窒素ガス導入・排出管を備えた内容積 5 0 0 m L のガラス製の反応容器に、溶媒として水の 4 5 0 g を加え、これに B A P P の 2 9 . 1 3 g (0 . 0 7 1 モル) と、1, 2 - D M Z の 1 7 . 0 5 g (カルボキシル基に対して 1 . 2 5 倍当量) とを加え 2 5 で 1 時間攪拌し、溶解させた。この溶液に s - B P D A の 2 0 . 8 7 g (0 . 0 7 1 モル) を加え、7 0 で 4 時間攪拌したが、均一に溶解することがなく、ポリイミド前駆体水溶液組成物を得ることができなかった。

結果を表 2 に示した。

10

【 0 0 7 0 】

〔参考例 3〕

攪拌機、窒素ガス導入・排出管を備えた内容積 5 0 0 m L のガラス製の反応容器に、溶媒として水の 4 5 0 g を加え、これに T P E - R の 2 4 . 9 2 g (0 . 0 8 5 モル) と、1, 2 - D M Z の 2 0 . 4 9 g (カルボキシル基に対して 1 . 2 5 倍当量) とを加え 2 5 で 1 時間攪拌し、溶解させた。この溶液に a - B P D A の 2 5 . 0 8 g (0 . 0 8 5 モル) を加え、7 0 で 4 時間攪拌したが、均一に溶解することがなく、ポリイミド前駆体水溶液組成物を得ることができなかった。

結果を表 2 に示した。

【 0 0 7 1 】

20

〔参考例 4〕

攪拌機、窒素ガス導入・排出管を備えた内容積 5 0 0 m L のガラス製の反応容器に、溶媒として水の 4 5 0 g を加え、これに T P E - R の 2 4 . 2 6 g (0 . 0 8 3 モル) と、1, 2 - D M Z の 1 9 . 9 5 g (カルボキシル基に対して 1 . 2 5 倍当量) とを加え 2 5 で 1 時間攪拌し、溶解させた。この溶液に O D P A の 2 5 . 7 4 g (0 . 0 8 3 モル) を加え、7 0 で 4 時間攪拌したが、均一に溶解することがなく、ポリイミド前駆体水溶液組成物を得ることができなかった。

結果を表 2 に示した。

【 0 0 7 2 】

〔参考例 5〕

T P E - R の 2 9 . 2 3 g (0 . 1 モル) と D M A c の 2 3 4 . 6 0 g とを、攪拌機、還流冷却器 (水分分離器付き)、温度計、窒素導入管を備えた 1 0 0 0 m L のガラス製反応容器に、2 5 において添加し、その混合液に窒素ガス流通下攪拌しながら、a - B P D A の 2 9 . 4 2 g (0 . 1 モル) を添加し、2 時間反応させポリイミド前駆体溶液を得た。そして、この溶液を D M A c の 2 9 3 . 2 5 g で希釈し 3 0 において 1 . 3 ポイズとした。この溶液に D M Z の 5 . 8 7 g (0 . 0 6 モル) を添加し、この溶液を、ホモジナイザーを備えたアセトン (6 . 5 L) に徐々に加えポリイミド前駆体粉末を析出させた。この懸濁液を濾過し、アセトン洗浄し、4 0 で 1 0 時間真空乾燥して、6 0 . 5 2 g のポリイミド前駆体の粉末を得た。

30

【 0 0 7 3 】

このポリイミド前駆体粉末 3 g に対して、水の 2 6 . 1 0 g および 1, 2 - D M Z の 0 . 9 g (0 . 0 0 9 4 モル) を加え、6 0 で攪拌しながら 2 時間で溶解し均一なポリイミド前駆体水溶液を得た。この水溶液を G C - M S を用いて発生ガスの分析を行ったところ、6 . 2 8 % の D M A c が検出された。

40

【 0 0 7 4 】

【表 1】

表1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
ポリイミド前駆体水溶液の組成							
酸成分	s-BPDA(モル%)	100	100	100	50	70	100
	ODPA(モル%)				50	30	
ジアミン成分	PPD(モル%)	100	100		50	30	
	ODA(モル%)			100	50	70	
	MPD(モル%)						100
イミダゾール類	1,2-DMZ(モル当量)	1.25		1.25	1.25	1.25	1.25
	2E4MZ(モル当量)		1.25				
ポリイミド前駆体水溶液							
	重合温度	70	70	70	70	70	70
	重合時間	4	4	4	4	4	4
	対数粘度	1.86	0.64	0.42	0.50	0.46	0.75
	固形分濃度(質量%)	9.1	9.6	8.7	9.1	9.0	8.9
	溶液粘度(Pa・s)	63.0	10.3	32.0	6.5	5.2	13.5
フレキシブルデバイス用基板の特性							
	状態観察	○	○	○	○	○	○
	ガラス転移温度(°C)	333	331	260	265	260	320
	引張弾性率(GPa)	9.1	8.9	3.9	4.5	4.1	3.8
	引張破断伸び(%)	12	11	25	28	35	20
	引張破断強度(MPa)	255	245	175	185	198	128

10

20

30

【 0 0 7 5 】

【表 2】

表2

		参考例1	参考例2	参考例3	参考例4
ポリイミド前駆体水溶液の組成					
酸成分	s-BPDA(モル%)	100	100		
	a-BPDA(モル%)			100	
	ODPA(モル%)				100
ジアミン成分	PPD(モル%)	100			
	BAPP(モル%)		100		
	TPE-R(モル%)			100	100
イミダゾール類	1,2-DMZ(モル当量)	0.75	1.25	1.25	1.25
	2MZ(モル当量)				
	DBU(モル当量)				
ポリイミド前駆体水溶液					
	重合温度	70	70	70	70
	重合時間	4	4	4	4
	対数粘度	ポリイミド前駆体水溶液は得られず (均一に溶解しない)			
	固形分濃度(質量%)				
	溶液粘度(Pa·s)				

【産業上の利用可能性】

【0076】

本発明によって、水溶媒からなる環境適応性が良好なフレキシブルデバイス基板用ポリイミド前駆体樹脂組成物及びポリイミド前駆体水溶液組成物を用いた芳香族ポリイミドフレキシブルデバイスの製造方法を提案することである。このポリイミド前駆体水溶液組成物は、好ましくは高分子量のポリアミック酸からなり、また溶媒が水以外の有機溶媒を含まない。また、本発明の製造方法によって得られる芳香族ポリイミドフレキシブルデバイス用基板は、好ましくは結晶性が高く、耐熱性、機械的強度、低線膨張、電気特性、耐溶剤性などの優れた特性を有するために、液晶ディスプレイ用基板、有機ELディスプレイ用基板、電子ペーパー用基板等の表示デバイスとしてのフレキシブルデバイス基板、薄膜太陽電池等の受光デバイスとしてのフレキシブルデバイス基板等として好適に用いることができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2003-13351(JP,A)
特開2002-226582(JP,A)
特開2006-232911(JP,A)
特開平11-254467(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 79

C08G 73

CAplus/REGISTRY(STN)