

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6443579号
(P6443579)

(45) 発行日 平成30年12月26日 (2018.12.26)

(24) 登録日 平成30年12月7日 (2018.12.7)

(51) Int.Cl.		F I			
C08J	5/18	(2006.01)	C08J	5/18	CFG
B32B	17/10	(2006.01)	B32B	17/10	
B32B	27/34	(2006.01)	B32B	27/34	

請求項の数 7 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2018-184592 (P2018-184592)	(73) 特許権者	000000206
(22) 出願日	平成30年9月28日 (2018.9.28)		宇部興産株式会社
(62) 分割の表示	特願2017-108158 (P2017-108158) の分割		山口県宇部市大字小串1978番地の96
原出願日	平成29年5月31日 (2017.5.31)	(74) 代理人	100106297 弁理士 伊藤 克博
(65) 公開番号	特開2018-204034 (P2018-204034A)	(72) 発明者	岡 卓也
(43) 公開日	平成30年12月27日 (2018.12.27)		山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社内
審査請求日	平成30年10月11日 (2018.10.11)	(72) 発明者	中川 美晴
早期審査対象出願			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	久野 信治
			山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリイミドフィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリイミドを含むフィルムであって、
フィルム厚みが10 μmで測定した場合の、
400 で4時間保持した時の重量保持率が99.0%以上であり、
YI(黄色度)が10以下であり、
100~350 の間の線熱膨張係数が55 ppm/K以下であり、且つ
波長308nmの光透過率が0.1%以下であることを特徴とするポリイミドフィルム。

【請求項2】

フィルム厚みが10 μmで測定した場合の、430 で1時間保持した時の重量保持率が99.0%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フィルム。

【請求項3】

フィルム厚みが10 μmで測定した場合の、100~380 の間の線熱膨張係数が65 ppm/K以下であることを特徴とする請求項1または2に記載のポリイミドフィルム。

【請求項4】

フィルム厚みが10 μmで測定した場合の、ヘイズが2%以下であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載のポリイミドフィルム。

【請求項5】

フィルム厚みが10 μmで測定した場合の、厚み方向位相差(Rth)が1000 nm以下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ポリイミドフィルム。

【請求項6】

請求項1～5のいずれかに記載のポリイミドフィルムがガラス基材上に形成されていることを特徴とする積層体。

【請求項7】

請求項1～5のいずれかに記載のポリイミドフィルムを備えることを特徴とするディスプレイ用、タッチパネル用、または太陽電池用の基板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、ポリイミドフィルム、及びディスプレイ用、タッチパネル用、または太陽電池用の基板に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、高度情報化社会の到来に伴い、光通信分野の光ファイバーや光導波路等、表示装置分野の液晶配向膜やカラーフィルター用保護膜等の光学材料の開発が進んでいる。特に表示装置分野で、ガラス基板の代替として軽量でフレキシブル性に優れたプラスチック基板の検討や、曲げたり丸めたりすることが可能なディスプレイの開発が盛んに行われている。このため、その様な用途に用いることができる、より高性能の光学材料が求められて

20

【0003】

ガラス基板に代わるプラスチック基板として、ポリイミドフィルムが多く提案されている(例えば、特許文献1～3)。しかしながら、表示装置の基板には種々の特性が求められ、提案されているポリイミドフィルムも更なる改善が望まれていた。

【0004】

また、基板以外にも、ディスプレイ表示面を保護するカバーガラスの代替としてプラスチック製のカバーシート(保護フィルム)の検討も行われている。しかしながら、ディスプレイ表示面のカバーシート(保護フィルム)としても、従来のポリイミドフィルムは更なる改善の余地があった。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】国際公開第2013/069725号

【特許文献2】特表2010-538103号公報

【特許文献3】特開2017-82225号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、例えばディスプレイ用、タッチパネル用、または太陽電池用の基板など、種々の用途に好適に用いることができるポリイミドフィルム、具体的には、透明性、耐熱性に優れ、線熱膨張係数も低いポリイミドフィルムを提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、以下の各項に関する。

1. ポリイミドを含むフィルムであって、

フィルム厚みが10 μmで測定した場合の、

400 で4時間保持した時の重量保持率が99.0%以上であり、

YI(黄色度)が10以下であり、且つ、

100～350 の間の線熱膨張係数が55 ppm/K以下であることを特徴とする

50

ポリイミドフィルム。

2. フィルム厚みが10 μ mで測定した場合の、430 で1時間保持した時の重量保持率が99.0%以上であることを特徴とする前記項1に記載のポリイミドフィルム。

3. フィルム厚みが10 μ mで測定した場合の、100~380 の間の線熱膨張係数が65ppm/K以下であることを特徴とする前記項1または2に記載のポリイミドフィルム。

4. フィルム厚みが10 μ mで測定した場合の、ヘイズが2%以下であることを特徴とする前記項1~3のいずれかに記載のポリイミドフィルム。

5. フィルム厚みが10 μ mで測定した場合の、厚み方向位相差(Rth)が1000nm以下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ポリイミドフィルム。

6. フィルム厚みが10 μ mで測定した場合の、波長308nmの光透過率が0.1%以下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ポリイミドフィルム。

7. 前記項1~6のいずれかに記載のポリイミドフィルムがガラス基材上に形成されていることを特徴とする積層体。

8. 前記項1~6のいずれかに記載のポリイミドフィルムを備えることを特徴とするディスプレイ用、タッチパネル用、または太陽電池用の基板。

【発明の効果】

【0008】

本発明によって、透明性、耐熱性に優れ、線熱膨張係数も低いポリイミドフィルムを提供することができ、特に、ディスプレイ用、タッチパネル用、または太陽電池用の基板などに好適に用いることができるポリイミドフィルムを提供することができる。

【0009】

本発明のポリイミドフィルムは、基板以外の種々の用途にも好適に用いることができ、例えば、ディスプレイ表示面を保護するカバーシートとして好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】実施例2のポリイミドフィルムの400 で4時間保持した時の重量保持率の測定結果を示す図(TGAチャート)である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明のポリイミドフィルムは、ポリイミドを含むフィルムである。ここで、ポリイミドとは、イミド構造の繰り返し単位を含むポリマーを意味し、例えばポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエステルイミド等も含まれる。

【0012】

本発明のポリイミドフィルムは、フィルム厚みが10 μ mで測定した場合の、400 で4時間保持した時の重量保持率が99.0%以上であり、好ましくは99.1%以上、より好ましくは99.2%以上、特に好ましくは99.3%以上である。さらに、フィルム厚みが10 μ mで測定した場合の、430 で1時間保持した時の重量保持率が99.0%以上であることが好ましい。ポリイミドフィルムをディスプレイ用の基板などに用いる場合、ポリイミドフィルムの表面に導電層を形成し、トランジスタを形成する。フィルム厚みが10 μ mで測定した場合の、400 で4時間保持した時の重量保持率が99.0%以上、特に好ましくは99.3%以上であれば、また、フィルム厚みが10 μ mで測定した場合の430、1時間保持後の重量保持率も99.0%以上であれば、その高温の製造プロセスに耐えられ、良好な特性の薄膜トランジスタが得られる。また、ポリイミドの分解による製造設備の汚染を防止することができる。幅広い製造プロセスに対応するため、また、製造設備の汚染を防止しつつ、より良好な特性の薄膜トランジスタを製造するために、フィルム厚みが10 μ mで測定した場合の、400 で4時間保持した時の重量保持率が99.3%以上であることが特に望まれることもある。

【0013】

なお、本発明における400 で4時間保持した時の重量保持率、及び430 で1時

10

20

30

40

50

間保持した時の重量保持率は、試料重量（総重量）が4 mgの条件で測定した値である。フィルム厚みが10 μmのポリイミドフィルムを複数枚重ねた状態で400 で4時間、または430 で1時間加熱し、重量変化を測定してもよい。

【0014】

400 、4時間保持後の重量保持率、及び430 、1時間保持後の重量保持率は、フィルム厚みが薄くなると低下する傾向がある。

【0015】

本発明のポリイミドフィルムは、フィルム厚みが10 μmで測定した場合のY I（黄色度）が10以下であり、好ましくは9以下、より好ましくは8以下、より好ましくは7以下、より好ましくは6以下、特に好ましくは5以下である。ポリイミドフィルムをディスプレイ用の基板など、光が透過する用途に用いる場合、ポリイミドフィルムには透明性が求められる。フィルム厚みが10 μmで測定した場合のY Iが10以下、特に好ましくは5以下であれば、通常、必要とされる透明性を確保できる。なお、Y Iは、フィルム厚みが厚くなると大きくなる傾向がある。

【0016】

透明性の点では、本発明のポリイミドフィルムは、フィルム厚みが10 μmで測定した場合の波長400 nmの光透過率は、好ましくは70%以上、より好ましくは72%以上、より好ましくは74%以上、特に好ましくは75%以上であることが好ましい。また、本発明のポリイミドフィルムは、フィルム厚みが10 μmで測定した場合の全光透過率（波長380 nm～780 nmの平均光透過率）が、好ましくは70%以上、より好ましくは75%以上、より好ましくは80%以上、より好ましくは82%以上、特に好ましくは84%以上であることが好ましい。なお、波長400 nmの光透過率、及び全光透過率も、フィルム厚みが厚くなると低下する傾向がある。

【0017】

本発明のポリイミドフィルムは、フィルム厚みが10 μmで測定した場合の、100～350 の間の線熱膨張係数が55 ppm/K以下であり、好ましくは50 ppm/K以下、特に好ましくは45 ppm/K以下である。ある実施態様においては、フィルム厚みが10 μmで測定した場合の、100～350 の間の線熱膨張係数がさらに低いことが好ましく、より好ましくは40 ppm/K以下、より好ましくは35 ppm/K以下、特に好ましくは30 ppm/K以下、あるいは30 ppm/K未満であることが好ましい。ポリイミドフィルムをディスプレイ用の基板などに用いる場合、ポリイミドフィルムの表面に導電層を形成し、トランジスタを形成する。その製造プロセスにおける温度範囲でポリイミドフィルムの線熱膨張係数が大きいと、金属などの導体との線熱膨張係数の差が大きくなり、そのため、基板の反りが増大するなどの不具合が生じることがある。通常の製造プロセスで、問題なく、良好な特性の薄膜トランジスタを得るには、少なくとも、フィルム厚みが10 μmで測定した場合の、100～350 の間の線熱膨張係数が55 ppm/K以下、特に好ましくは40 ppm/K以下であることが必要である。

【0018】

また、より幅広い製造プロセスに対応できるためには、より高温までポリイミドフィルムの線熱膨張係数が低いことが好ましい。具体的には、フィルム厚みが10 μmで測定した場合の、100～380 、より好ましくは100～390 、より好ましくは100～400 、より好ましくは100～410 、特に好ましくは100～420 の間の線熱膨張係数が、好ましくは65 ppm/K以下、より好ましくは60 ppm/K以下、より好ましくは55 ppm/K以下、より好ましくは50 ppm/K以下、特に好ましくは45 ppm/K以下であることが好ましい。ある実施態様においては、フィルム厚みが10 μmで測定した場合の、100～380 、より好ましくは100～390 、より好ましくは100～400 、より好ましくは100～410 、より好ましくは100～420 の間の線熱膨張係数が、好ましくは40 ppm/K以下、より好ましくは35 ppm/K以下、特に好ましくは30 ppm/K以下、あるいは30 ppm/K未満であることが好ましい。

【0019】

また、ある実施態様においては、フィルム厚みが10 μ mで測定した場合の、100～430の間の線熱膨張係数が65ppm/K以下であることが好ましい。さらに、フィルム厚みが10 μ mで測定した場合の、100～430の間の線熱膨張係数が60ppm/K以下、より好ましくは55ppm/K以下であることが好ましいことがある。

【0020】

なお、本発明における上記の線熱膨張係数は、フィルム厚みが10 μ mのポリイミドフィルムについて、フィルム幅が4mm、チャック間距離が15mm、引張荷重が2g、昇温速度が20/分の条件で測定した値である。ここで、線熱膨張係数は、フィルム厚みが厚くなると小さくなる傾向がある。

10

【0021】

本発明のポリイミドフィルムは、フィルム厚みが10 μ mで測定した場合のヘイズが、好ましくは2%以下、より好ましくは1.5%以下であることが好ましい。ポリイミドフィルムをディスプレイ用途などに用いる場合、ヘイズが高いと、光が散乱して画像がぼやけることがある。フィルム厚みが10 μ mで測定した場合のヘイズが2%以下であれば、通常、そのような問題を防ぐことができる。なお、ヘイズは、フィルム厚みが厚くなると大きくなる傾向がある。

【0022】

本発明のポリイミドフィルムは、フィルム厚みが10 μ mで測定した場合の厚み方向位相差(Rth)が、好ましくは1000nm以下、より好ましくは850nm以下、より好ましくは830nm以下であることが好ましい。ポリイミドフィルムをディスプレイ用途などに用いる場合、厚み方向の位相差が大きいと、透過光の色が正しく表示されない、色のにじみや視野角が狭くなるといった問題が起こることがある。なお、厚み方向位相差(Rth)は、フィルム厚みが厚くなると大きくなる傾向がある。

20

【0023】

さらに、本発明のポリイミドフィルムは、フィルム厚みが10 μ mで測定した場合の波長308nmの光透過率が、好ましくは0.1%以下、より好ましくは0.05%以下であることが好ましい。ポリイミドフィルムを基板などに用いる場合、多くの製造プロセスでは、ポリイミド前駆体のワニス(ポリイミド前駆体を含む組成物)もしくは、ポリイミドのワニス(ポリイミドを含む組成物)をガラス等の基材上に流延、加熱することでポリイミド/基材積層体を得た後、基材(ガラス)面からレーザー光(波長308nm)を照射して、ポリイミドフィルムを基材から剥離させる。ポリイミドフィルムが波長308nmの光透過率が高く、波長308nmの光(レーザー光)のエネルギーを吸収しないと、ポリイミドフィルムを基材から剥離できない。レーザーでポリイミドフィルムを基材から剥離する工程を含むプロセスに適用するためには、フィルム厚みが10 μ mで測定した場合の波長308nmの光透過率が低いこと、好ましくは0.1%以下であることが必要である。なお、波長308nmの光透過率は、フィルム厚みが厚くなると低下する傾向がある。

30

【0024】

上記のような物性値を満たすことで、特にディスプレイ用の基板に好適に用いることができるポリイミドフィルム、さらにはタッチパネル用の基板、太陽電池用の基板などにも好適に用いることができるポリイミドフィルムが得られる。

40

【0025】

上記の物性値の測定方法の詳細については、後述の実施例で説明する。

【0026】

本発明のポリイミドフィルムは、厚みが10 μ mのものに限定されない。ポリイミドフィルムの厚みは用途に応じて適宜選択され、通常、1～250 μ m、より好ましくは1～150 μ m、より好ましくは1～50 μ m、特に好ましくは1～30 μ mである。

【0027】

本発明のポリイミドフィルムは、必要に応じて、フィラー(シリカ等の無機粒子や有機

50

粒子)、酸化防止剤、紫外線吸収剤、染料、顔料、シランカップリング剤などのカップリング剤、プライマー、難燃材、レベリング剤、剥離剤、その他のポリイミドフィルムに一般的に使用されている各種添加剤などを含有することができる。

【0028】

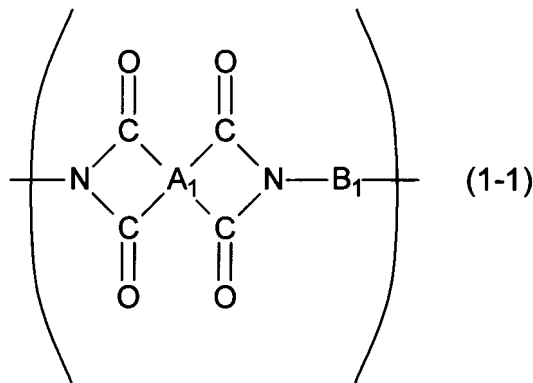
ある実施態様においては、フィルム強度やフィルム表面の平滑性の点から、あるいは製造の容易さ、コストの点から、本発明のポリイミドフィルムは、シリカ等の無機粒子、及び有機粒子(フィラー)を含有しないことが好ましい。

【0029】

本発明のポリイミドフィルムは、例えば、下記化学式(1-1)で表される繰り返し単位1種以上を全繰り返し単位に対して50モル%以上、より好ましくは60モル%以上、より好ましくは70モル%以上含むポリイミドで構成することができる。

【0030】

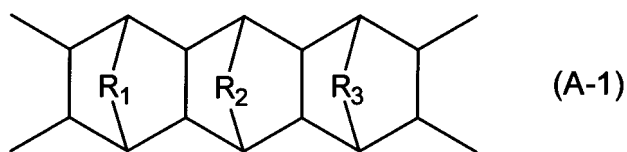
【化1】



(式中、 A_1 は、下記化学式(A-1)で表される4価の基であり、 B_1 は、下記化学式(B-1)で表される2価の基である。)

【0031】

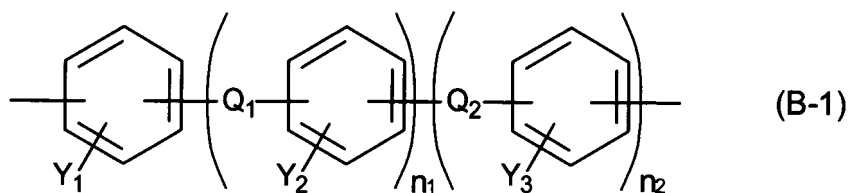
【化2】



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は、それぞれ独立に、 $-CH_2-$ 、または $-CH_2CH_2-$ である。)

【0032】

【化3】



(式中、 n_1 は0~3の整数を示し、 n_2 は0~3の整数を示す。 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基よりなる群から選択される1種を示し、 Q_1 、 Q_2 は、それぞれ独立に、直接結合、または式： $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ で表される基よりなる群から選択される1種を示す。)

10

20

30

40

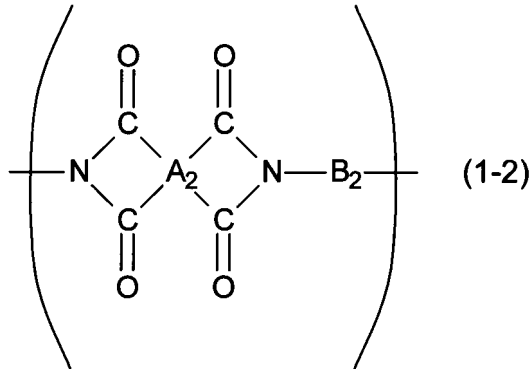
50

【 0 0 3 3 】

本発明のポリイミドフィルムは、例えば、下記化学式(1-2)で表される繰り返し単位1種以上を全繰り返し単位に対して50モル%以上、より好ましくは60モル%以上、より好ましくは70モル%以上含むポリイミドで構成することもできる。

【 0 0 3 4 】

【化4】



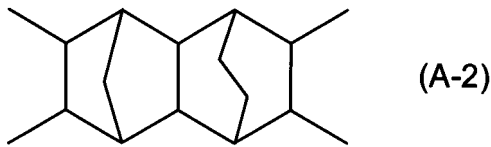
10

(式中、 A_2 は、下記化学式(A-2)で表される4価の基であり、 B_2 は、下記化学式(B-1)で表される2価の基である。)

20

【 0 0 3 5 】

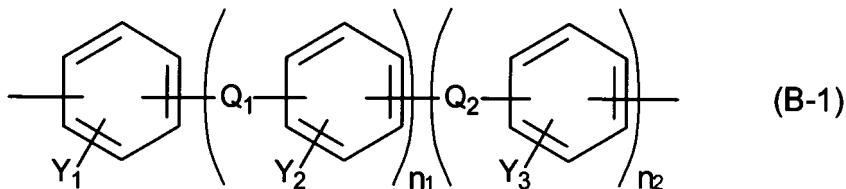
【化5】



30

【 0 0 3 6 】

【化6】



(式中、 n_1 は0~3の整数を示し、 n_2 は0~3の整数を示す。 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基よりなる群から選択される1種を示し、 Q_1 、 Q_2 は、それぞれ独立に、直接結合、または式： $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ で表される基よりなる群から選択される1種を示す。)

40

【 0 0 3 7 】

前記化学式(B-1)で表される基において、芳香環同士の連結位置は特に限定されないが、 A_1 または A_2 に結合するアミド基($-CONH-$)もしくは芳香環同士の連結基に対して4位で結合することが好ましい。このように結合することで、得られるポリイミドが直線的な構造となり、低線熱膨張になることがある。前記化学式(B-1)で表される基が芳香環を一つ有する場合(n_1 及び n_2 が0である場合)、前記化学式(B-1)

50

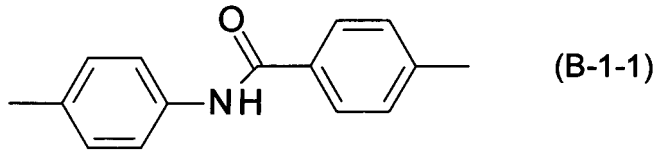
で表される基は、置換基 (Y_1) を有していてもよい p - フェニレン基であることが好ましい。また、芳香環にメチル基やトリフルオロメチル基が置換されていてもよいが、その置換位置は特に限定されない。

【0038】

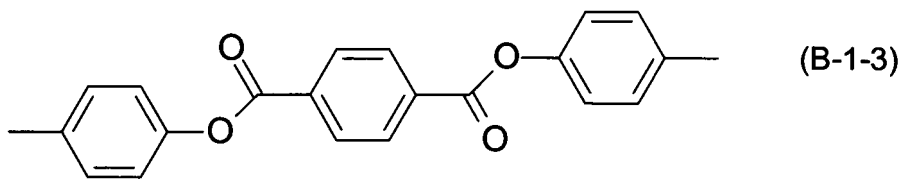
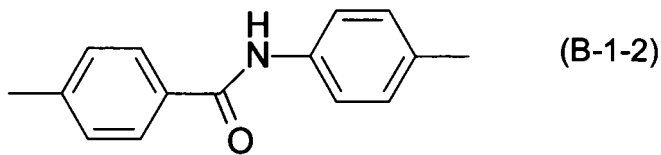
前記化学式 (B - 1) で表される 2 価の基としては、下記化学式 (B - 1 - 1) ~ (B - 1 - 6) のいずれかで表される基が挙げられる。

【0039】

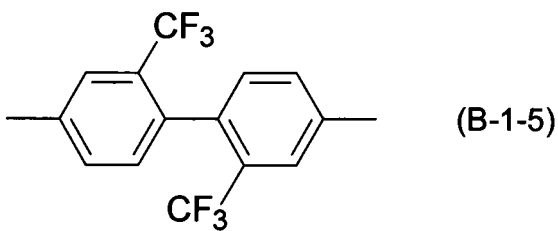
【化7】



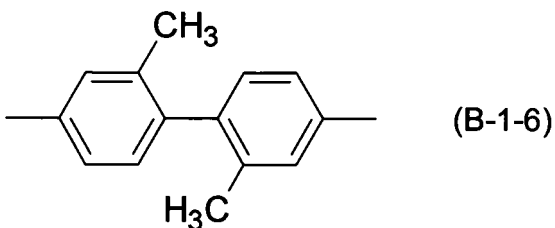
10



20



30



40

【0040】

また、本発明のポリイミドフィルムは、例えば、前記化学式 (1 - 1) または (1 - 2) で表される繰り返し単位 1 種以上を、全繰り返し単位に対して、例えば 60 モル%以上、好ましくは 65 モル%以上、より好ましくは 70 モル%以上、あるいは 75 モル%以上、あるいは 80 モル%以上、あるいは 90 モル%以上含み、テトラカルボン酸成分に由来する 4 価の基が前記化学式 (A - 1) または (A - 2) で表される 4 価の基であり、ジアミン成分に由来する 2 価の基が複数の芳香環を有し、芳香環同士がエーテル結合 (-O-

50

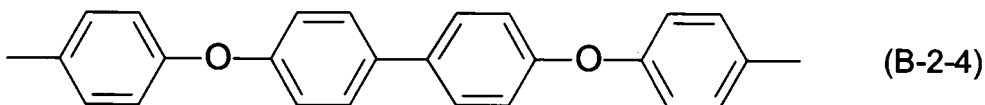
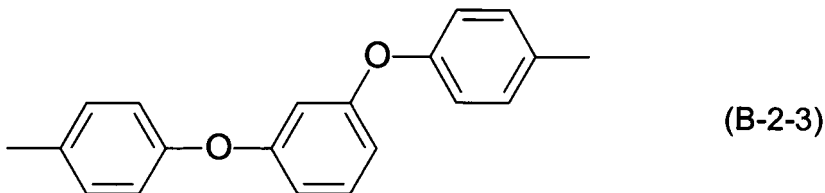
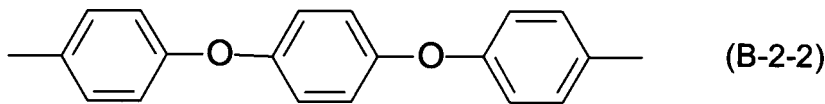
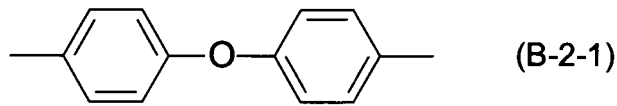
)で連結されているものである繰り返し単位1種以上を、全繰り返し単位に対して、例えば40モル%以下、好ましくは35モル%以下、より好ましくは30モル%以下、あるいは25モル%以下、あるいは20モル%以下、あるいは10モル%以下で含むポリイミドで構成することができる。この場合、通常、ポリイミドは、テトラカルボン酸成分に由来する4価の基が前記化学式(A-1)または(A-2)で表される4価の基であり、ジアミン成分に由来する2価の基が複数の芳香環を有し、芳香環同士がエーテル結合(-O-)で連結されているものである繰り返し単位を、全繰り返し単位に対して、5モル%以上含むことが好ましい。

【0041】

複数の芳香環を有し、芳香環同士の一部または全部がエーテル結合(-O-)で連結されている2価の基としては、下記化学式(B-2-1)~(B-2-4)のいずれかで表される基が挙げられる。

【0042】

【化8】



【0043】

ただし、本発明のポリイミドフィルムは、これらのポリイミドで構成されるものに限定されるものではない。

【0044】

本発明のポリイミドフィルムを構成するポリイミドを得るために好適に使用できるテトラカルボン酸成分としては、例えば、テトラデカヒドロ-1H, 3H-4, 12:5, 11:6, 10-トリメタノアントラ[2,3-c:6,7-c']ジフラン-1,3,7,9-テトラオン、デカヒドロ-1H, 3H-4, 10-エタノ-5,9-メタノナフト[2,3-c:6,7-c']ジフラン-1,3,6,8-テトラオン、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、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、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、4,4'-オキシジフタル酸、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、m-ターフェニル-3,4,3',4'-テトラカルボン酸二無水物、p-ターフェニル-3,4,3',4'-テトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸、シクロ

10

20

30

40

50

ヘキサン - 1, 2, 4, 5 - テトラカルボン酸、ビシクロ [2 . 2 . 2] オクタン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸、9 - オキサトリシクロ [4 . 2 . 1 . 0 2, 5] ノナン - 3, 4, 7, 8 - テトラカルボン酸、デカヒドロ - 1, 4 : 5, 8 - ジメタノナフタレン - 2, 3, 6, 7 - テトラカルボン酸、ノルボルナン - 2 - スピロ - シクロペンタノン - スピロ - 2 - ノルボルナン - 5, 5', 6, 6' - テトラカルボン酸等の誘導体や、これらの酸二無水物が挙げられる。その他に使用できるテトラカルボン酸成分としては、例えば、3 a, 4, 10, 10 a - テトラヒドロ - 1 H, 3 H - 4, 10 - メタノナフト [2, 3 - c : 6, 7 - c'] ジフラン - 1, 3, 6, 8 - テトラオン、3 a, 4, 6, 6 a, 9 a, 10, 12, 12 a - オクタヒドロ - 1 H, 3 H - 4, 12 : 6, 10 - ジメタノアントラ [2, 3 - c : 6, 7 - c'] ジフラン - 1, 3, 7, 9 - テトラオン、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、ビスカルボキシフェニルジメチルシラン、ビスジカルボキシフェノキシジフェニルスルフィド、スルホニルジフタル酸、イソプロピリデンジフェノキシビスフタル酸、[1, 1' - ビ (シクロヘキサン)] - 3, 3', 4, 4' - テトラカルボン酸、[1, 1' - ビ (シクロヘキサン)] - 2, 3, 3', 4' - テトラカルボン酸、[1, 1' - ビ (シクロヘキサン)] - 2, 2', 3, 3' - テトラカルボン酸、4, 4' - メチレンビス (シクロヘキサン - 1, 2 - ジカルボン酸)、4, 4' - (プロパン - 2, 2 - ジイル) ビス (シクロヘキサン - 1, 2 - ジカルボン酸)、4, 4' - オキシビス (シクロヘキサン - 1, 2 - ジカルボン酸)、4, 4' - チオビス (シクロヘキサン - 1, 2 - ジカルボン酸)、4, 4' - スルホニルビス (シクロヘキサン - 1, 2 - ジカルボン酸)、4, 4' - (ジメチルシランジイル) ビス (シクロヘキサン - 1, 2 - ジカルボン酸)、4, 4' - (テトラフルオロプロパン - 2, 2 - ジイル) ビス (シクロヘキサン - 1, 2 - ジカルボン酸)、オクタヒドロペンタレン - 1, 3, 4, 6 - テトラカルボン酸、ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸、6 - (カルボキシメチル) ビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプタン - 2, 3, 5 - トリカルボン酸、ビシクロ [2 . 2 . 2] オクタ - 5 - エン - 2, 3, 7, 8 - テトラカルボン酸、トリシクロ [4 . 2 . 2 . 0 2, 5] デカン - 3, 4, 7, 8 - テトラカルボン酸、トリシクロ [4 . 2 . 2 . 0 2, 5] デカ - 7 - エン - 3, 4, 9, 10 - テトラカルボン酸等の誘導体や、これらの酸二無水物が挙げられる。これらのテトラカルボン酸成分 (テトラカルボン酸類等) は、1 種を単独で使用してもよく、また複数種を組み合わせて使用することもできる。ここで、テトラカルボン酸成分 (テトラカルボン酸類等) とは、テトラカルボン酸と、テトラカルボン酸二無水物、テトラカルボン酸シリルエステル、テトラカルボン酸エステル、テトラカルボン酸クロライド等のテトラカルボン酸誘導体を表す。

【 0 0 4 5 】

本発明のポリイミドフィルムを構成するポリイミドを得るために使用できるジアミン成分としては、例えば、p - フェニレンジアミン、m - フェニレンジアミン、ベンジジン、3, 3' - ジアミノ - ビフェニル、2, 2' - ビス (トリフルオロメチル) ベンジジン、3, 3' - ビス (トリフルオロメチル) ベンジジン、m - トリジン、4, 4' - ジアミノベンズアニリド、3, 4' - ジアミノベンズアニリド、N, N' - ビス (4 - アミノフェニル) テレフタルアミド、N, N' - p - フェニレンビス (p - アミノベンズアミド)、4 - アミノフェノキシ - 4 - ジアミノベンゾエート、ビス (4 - アミノフェニル) テレフタレート、ビフェニル - 4, 4' - ジカルボン酸ビス (4 - アミノフェニル) エステル、p - フェニレンビス (p - アミノベンゾエート)、ビス (4 - アミノフェニル) - [1, 1' - ビフェニル] - 4, 4' - ジカルボキシレート、[1, 1' - ビフェニル] - 4, 4' - ジイルビス (4 - アミノベンゾエート)、1, 4 - ジアミノシクロヘキサン、1, 4 - ジアミノ - 2 - メチルシクロヘキサン、1, 4 - ジアミノ - 2 - エチルシクロヘキサン、1, 4 - ジアミノ - 2 - n - プロピルシクロヘキサン、1, 4 - ジアミノ - 2 - イソプロピルシクロヘキサン、1, 4 - ジアミノ - 2 - n - ブチルシクロヘキサン、1, 4 - ジアミノ - 2 - イソブチルシクロヘキサン、1, 4 - ジアミノ - 2 - sec - ブチルシク

10

20

30

40

50

ロヘキサン、1,4-ジアミノ-2-tert-ブチルシクロヘキサン、1,2-ジアミノシクロヘキサン、4,4'-オキシジアニリン、3,4'-オキシジアニリン、3,3'-オキシジアニリン、ビス(4-アミノフェニル)スルフィド、p-メチレンビス(フェニレンジアミン)、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2,2-ビス[4-(4-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-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-アミノフェニル)スルホン、3,3-ビス((アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)ジフェニル)スルホン、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)ジフェニル)スルホン、オクタフルオロベンジジン、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノピフェニル、3,3'-ジフルオロ-4,4'-ジアミノピフェニル、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ピフェニル、4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ピフェニル等が挙げられる。これらのジアミン成分は、1種を単独で使用してもよく、また複数種を組み合わせ使用することもできる。

10

【0046】

ポリイミドフィルムの製造方法の例を概略的に示すと、

(1) ポリイミド前駆体溶液、またはポリイミド前駆体溶液に必要な応じてイミド化触媒、脱水剤、離型助剤、無機微粒子などを選択して加えたポリイミド前駆体溶液組成物をフィルム状に支持体上に流延し、加熱乾燥して自己支持性フィルムを得た後、加熱により脱水環化、脱溶媒することによりポリイミドフィルムを得る方法；

20

(2) ポリイミド前駆体溶液に環化触媒および脱水剤を加え、さらに必要な応じて無機微粒子などを選択して加えたポリイミド前駆体溶液組成物をフィルム状に支持体上に流延し、化学的に脱水環化させて、必要な応じて加熱乾燥して自己支持性フィルムを得た後、これを加熱により脱溶媒、イミド化することによりポリイミドフィルムを得る方法；

(3) ポリイミドが有機溶媒に可溶の場合、離型助剤、無機微粒子などを選択して加えたポリイミド溶液組成物をフィルム状に支持体上に流延し、加熱乾燥などにより一部または全部の溶媒を除去した後、最高加熱温度に加熱することによりポリイミドフィルムを得る方法；

30

(4) ポリイミドが有機溶媒に可溶の場合、離型助剤、無機微粒子などを選択して加えたポリイミド溶液組成物をフィルム状に支持体上に流延し、加熱により溶媒を除去しながら最高加熱温度に加熱することによりポリイミドフィルムを得る方法、が挙げられる。

【0047】

ポリイミド前駆体は、1) ポリアミド酸(または、ポリアミック酸とも呼ばれる)、2) ポリアミド酸エステル(ポリアミド酸のカルボキシル基のHの少なくとも一部がアルキル基)、3) ポリアミド酸シリルエステル(ポリアミド酸のカルボキシル基のHの少なくとも一部がアルキルシリル基)に分類することができる。

【0048】

これらのポリイミド前駆体は、前述のポリイミド構造を与えるテトラカルボン酸成分およびジアミン成分から製造することができる。例えば、溶媒中でテトラカルボン酸成分(テトラカルボン酸二無水物など)とジアミン成分とを略等モル、好ましくはテトラカルボン酸成分に対するジアミン成分のモル比[ジアミン成分のモル数/テトラカルボン酸成分のモル数]が好ましくは0.90~1.10、より好ましくは0.95~1.05の割合で、例えば120以下の比較的低温でイミド化を抑制しながら反応することによって、ポリイミド前駆体の溶液組成物を得ることができる。

40

【0049】

ポリイミドフィルムの製造方法の例として、例えば、ポリイミド前駆体組成物を基材上に流延し、この基材上のポリイミド前駆体組成物を、例えば100~500、好ましく

50

は200～500、より好ましくは250～450程度の温度で加熱処理して、溶媒を除去しながら、ポリイミド前駆体をイミド化する方法を挙げることができる。なお、加熱プロファイルは特に限定されず、適宜選択することができる。

【0050】

また、ポリイミド前駆体組成物を基材上に流延し、好ましくは180以下の温度範囲で乾燥して、基材上にポリイミド前駆体組成物の膜を形成し、得られたポリイミド前駆体組成物の膜を基材上から剥離して、その膜の端部を固定した状態で、あるいは膜の端部を固定せずに、例えば100～500、好ましくは200～500、より好ましくは250～450程度の温度で加熱処理して、ポリイミド前駆体をイミド化することによっても、ポリイミドフィルムを好適に製造することができる。

10

【0051】

また、例えば、ポリイミドを含むポリイミド溶液組成物を基材上に流延し、例えば80～500、好ましくは100～500、より好ましくは150～450程度の温度で加熱処理して、溶媒を除去することにより、ポリイミドフィルムを好適に製造することができる。なお、この場合も、加熱プロファイルは特に限定されず、適宜選択することができる。

【0052】

ここで、基材としては、通常、ガラスが好ましく、ポリイミドフィルムをガラス基材上に形成したポリイミドフィルム/ガラス基材積層体は、例えば、ディスプレイ用の基板などを製造するために好適に用いられる。

20

【0053】

上記のようにして得られたポリイミドフィルム/基材積層体、もしくはポリイミドフィルムは、その片面もしくは両面に導電性層を形成することによって、フレキシブルな導電性基板を得ることができる。

【0054】

フレキシブルな導電性基板は、例えば次の方法によって得ることができる。すなわち、第一の方法としては、ポリイミドフィルム/基材積層体を基材からポリイミドフィルムを剥離せずに、そのポリイミドフィルム表面に、スパッタ、蒸着、印刷などによって、導電性物質（金属もしくは金属酸化物、導電性有機物、導電性炭素など）の導電層を形成させ、導電性層/ポリイミドフィルム/基材の導電性積層体を製造する。その後必要に応じて、基材より導電性層/ポリイミドフィルム積層体を剥離することによって、導電性層/ポリイミドフィルム積層体からなる透明でフレキシブルな導電性基板を得ることができる。

30

【0055】

第二の方法としては、ポリイミドフィルム/基材積層体の基材からポリイミドフィルムを剥離して、ポリイミドフィルムを得、そのポリイミドフィルム表面に、導電性物質（金属もしくは金属酸化物、導電性有機物、導電性炭素など）の導電層を、第一の方法と同様にして形成させ、導電性層/ポリイミドフィルム積層体、または導電性層/ポリイミドフィルム/導電性層積層体からなる透明でフレキシブルな導電性基板を得ることができる。

【0056】

なお、第一、第二の方法において、必要に応じて、ポリイミドフィルムの表面に導電層を形成する前に、スパッタ、蒸着やゲル-ゾル法などによって、水蒸気、酸素などのガスバリア層、光調整層などの無機層を形成しても構わない。

40

【0057】

また、導電層は、フォトリソグラフィ法や各種印刷法、インクジェット法などの方法によって、回路が好適に形成される。

【0058】

このようにして得られる本発明の基板は、本発明のポリイミドによって構成されたポリイミドフィルムの表面に、必要に応じてガスバリア層や無機層を介し、導電層の回路を有するものである。この基板は、ディスプレイ用、タッチパネル用、または太陽電池用の基板として好適に用いることができる。

50

【 0 0 5 9 】

すなわち、この基板に、蒸着、各種印刷法、或いはインクジェット法などによって、さらにトランジスタ（無機トランジスタ、有機トランジスタ）が形成されてフレキシブル薄膜トランジスタが製造され、そして、表示デバイス用の液晶素子、EL素子、光電素子として好適に用いられる。

【実施例】

【 0 0 6 0 】

以下、実施例及び比較例によって本発明を更に説明する。尚、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【 0 0 6 1 】

以下の各例において評価は次の方法で行った。

【 0 0 6 2 】

< ポリイミドフィルムの評価 >

[Y I]

紫外可視分光光度計 / V - 6 5 0 D S (日本分光製) を用いて、A S T E M E 3 1 3 の規格に準拠して、膜厚 1 0 μ m、5 c m 角サイズのポリイミドフィルムの Y I を測定した。光源は D 6 5、視野角は 2 ° とした。

【 0 0 6 3 】

[4 0 0 n m 光透過率、3 0 8 n m 光透過率、全光透過率]

紫外可視分光光度計 / V - 6 5 0 D S (日本分光製) を用いて、膜厚 1 0 μ m、5 c m 角サイズのポリイミドフィルムの波長 4 0 0 n m における光透過率、波長 3 0 8 n m における光透過率、全光透過率 (波長 3 8 0 n m ~ 7 8 0 n m における平均透過率) を測定した。

【 0 0 6 4 】

[ヘイズ]

濁度計 / N D H 2 0 0 0 (日本電色工業製) を用いて、J I S K 7 1 3 6 の規格に準拠して、膜厚 1 0 μ m、5 c m 角サイズのポリイミドフィルムのヘイズを測定した。

【 0 0 6 5 】

[4 0 0 4 時間保持後の重量保持率]

膜厚 1 0 μ m のポリイミドフィルムを、約 6 m m 角サイズに切り取って試験片とし、T A インスツルメント社製 熱重量測定装置 (Q 5 0 0 0 I R) を用い、切り取ったサンプルを数枚重ねてサンプル重量を 4 m g として、窒素気流中、2 0 0 で 3 0 分間保持した後、昇温速度 1 0 0 / 分で 2 0 0 から 4 0 0 まで昇温し、4 時間保持した。4 0 0 到達時の重量を 1 0 0 % として、4 時間後の重量保持率を求めた。

【 0 0 6 6 】

実施例 2 のポリイミドフィルムの 4 0 0 で 4 時間保持した時の重量保持率の測定結果 (T G A チャート) を図 1 に示す。実施例 1、及び比較例 1 ~ 3 のポリイミドフィルムについても、同等の高精度で重量保持率を測定した。

【 0 0 6 7 】

[4 3 0 1 時間保持後の重量保持率]

膜厚 1 0 μ m のポリイミドフィルムを、約 6 m m 角サイズに切り取って試験片とし、T A インスツルメント社製 熱重量測定装置 (Q 5 0 0 0 I R) を用い、切り取ったサンプルを数枚重ねてサンプル重量を 4 m g として、窒素気流中、2 0 0 で 3 0 分間保持した後、昇温速度 1 0 0 / 分で 2 0 0 から 4 3 0 まで昇温し、1 時間保持した。4 3 0 到達時の重量を 1 0 0 % として、1 時間後の重量保持率を求めた。

【 0 0 6 8 】

[線熱膨張係数 (C T E)]

膜厚 1 0 μ m のポリイミドフィルムを幅 4 m m の短冊状に切り取って試験片とし、T M A / S S 6 1 0 0 (エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製) を用い、チャック間距離 1 5 m m、引張荷重 2 g、昇温速度 2 0 / 分で 5 0 0 まで昇温した。得られた T M

10

20

30

40

50

A 曲線から、100 から所定の温度 (350 ~ 430) までの線熱膨張係数を求めた。

【0069】

[フィルムの厚み方向位相差 (R_{th})]

膜厚 10 μm 、5 cm 角サイズのポリイミドフィルムを試験片とし、王子計測器社製位相差測定装置 (K O B R A - W R) を用い、入射角を 40 ° としてフィルムの位相差測定を行った。得られた位相差より、膜厚 10 μm のフィルムの厚み方向の位相差を求めた。

【0070】

以下の各例で使用した原材料の略称、純度等は、次のとおりである。

【0071】

[ジアミン成分]

D A B A N : 4, 4' - ジアミノベンズアニリド [純度 : 99.90% (G C 分析)]

T F M B : 2, 2' - ビス (トリフルオロメチル) ベンジジン [純度 : 99.83% (G C 分析)]

4, 4' - O D A : 4, 4' - オキシジアニリン [純度 : 99.9% (G C 分析)]

B A P B : 4, 4' - ビス (4 - アミノフェノキシ) ビフェニル

P P D : p - フェニレンジアミン [純度 : 99.9% (G C 分析)]

[テトラカルボン酸成分]

T N D A : テトラデカヒドロ - 1 H, 3 H - 4, 12 : 5, 11 : 6, 10 - トリメタ
ノアントラ [2, 3 - c : 6, 7 - c'] ジフラン - 1, 3, 7, 9 - テトラオン

E M D A x x : (3 a R, 4 R, 5 S, 5 a S, 8 a R, 9 R, 10 S, 10 a S) -
デカヒドロ - 1 H, 3 H - 4, 10 - エタノ - 5, 9 - メタノナフト [2, 3 - c : 6,
7 - c'] ジフラン - 1, 3, 6, 8 - テトラオン

P M D A - H S : 1 R, 2 S, 4 S, 5 R - シクロヘキサントトラカルボン酸二無水物
[純度 : 99.9% (G C 分析)]

6 F D A : 4, 4' - (2, 2 - ヘキサフルオロイソプロピレン) ジフタル酸二無水物
[純度 : 99.77% (H - N M R 分析)]

s - B P D A : 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 [純度 : 99.9% (H - N M R 分析)]

【0072】

[溶媒]

N M P : N - メチル - 2 - ピロリドン

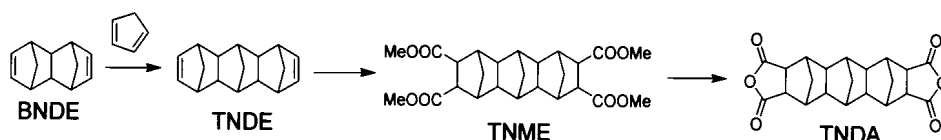
D M A c : N, N - ジメチルアセトアミド

【0073】

[合成例 1 (T N D A の合成)]

【0074】

【化 9】



Macromolecules, 1994, 27, 1117. に記載の方法を参照して、ノルボルナジエンとジシクロペンタジエンとの Diels - Alder 反応で、1, 4, 4a, 5, 8, 8a - ヘキサヒドロ - 1, 4 : 5, 8 - ジメタノナフトレン (B N D E) を合成した。

【0075】

容量 200 mL のオートクレーブに、BNDE 120 g (755.75 mmol)、ジシクロペンタジエン 10 g (75.86 mmol) を仕込んだ。系内を窒素置換した後、

10

20

30

40

50

温度 180 ~ 185 で 8 時間反応させた。反応終了後、薄茶液体 127.5 g を得た。温度 87、塔頂温度 73、真空度 1.5 kPa ~ 0.5 kPa の条件下、減圧蒸留を行ない、BNDE を含む留分を除去した。残渣 29.3 g にトルエン 41.2 g を入れ、温度 56 まで昇温して、完全に溶解させた。次いで、同温度でメタノール 297 g を添加した後、50 に冷却したところ、上層に白色懸濁液、下層に黄色油分の二層系が得られた。上層の白色懸濁液を取り出し、減圧濃縮して、白色固体として 1, 4, 4a, 5, 8, 8a, 9, 9a, 10, 10a - デカヒドロ - 1, 4 : 5, 8 : 9, 10 - トリメタノアントラセン (TNDE) 24.03 g を得た (GC 分析による純度 94.8 pa%、収率 14.2%)。

【0076】

容量 1 L の反応容器に、メタノール 299 g、クロロホルム 50 g、塩化銅 (II) 200 g (1.48 mol)、塩化パラジウム 351 mg (1.98 mmol) を入れて、攪拌した。系内の雰囲気を一酸化炭素にガス置換した後、クロロホルム 92 g に溶解した TNDE 22 g (93.9 mmol) の溶液を 6.5 時間かけて滴下し、20 時間反応させた。系内の雰囲気を一酸化炭素からアルゴンに置換した後、反応混合物から溶媒を留去し、クロロホルム 506 g を添加した。同様の操作をさらに 2 回繰り返した。そして、茶緑色の懸濁液から不溶物をろ過で除去した。得られた溶液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 269 g で 3 回洗浄し、さらに精製水 269 g で 3 回洗浄した後、有機層に無水硫酸マグネシウム 2.2 g、活性炭 2.2 g を入れて攪拌した。そして、溶液をろ過した後に減圧濃縮し、茶色固体 46.63 g を得た。次いで、再結晶 (溶媒比; トルエン : ヘプタン = 1 : 1.6) による精製、シリカゲルクロマトグラフィー (展開溶媒; ヘキサン : 酢酸エチル : クロロホルム = 10 : 1 : 1) による精製を行い、白色固体としてテトラメチルテトラデカヒドロ - 1, 4 : 5, 8 : 9, 10 - トリメタノアントラセン - 2, 3, 6, 7 - テトラカルボキシレート (TNME) 18.39 g を得た (HPLC 分析による純度 97 pa%、収率 41.3%)。

【0077】

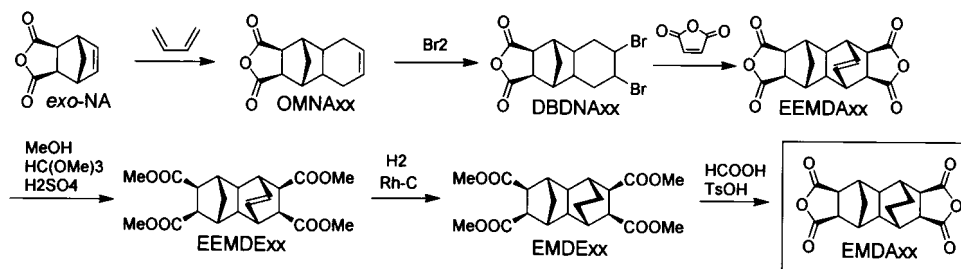
容量 200 mL の反応容器に、TNME 18 g (37.9 mmol)、ギ酸 53.7 g、パラトルエンスルホン酸一水和物 146.6 mg (0.77 mmol) を加え、温度 98 ~ 103 で 13 時間反応させた。反応終了後、反応液を減圧濃縮し、濃縮物にトルエン 54 g を添加した。この操作を 6 回繰り返して、ギ酸をほぼ完全に留去した。得られた懸濁液をろ過して、得られた固体をトルエン 36 g で洗浄した後、80 で真空乾燥し、灰色固体 13.28 g を得た。その後、無水酢酸による再結晶、さらに N, N' - ジメチルアセトアミドによる再結晶を行い、白色固体としてテトラデカヒドロ - 1H, 3H - 4, 12 : 5, 11 : 6, 10 - トリメタノアントラ [2, 3 - c : 6, 7 - c'] ジフラン - 1, 3, 7, 9 - テトラオン (TNDA) 9.87 g を得た (¹H - NMR 分析による純度 97.4%、収率 68.6%)。

【0078】

[合成例 2 (EMDAxx の合成)]

【0079】

【化 10】



3 L のオートクレーブに、シス - 5 - ノルボルネン - エキソ - 2, 3 - ジカルボン酸無水物 (exo-NA) 600 g (3.66 mol)、2, 6 - ジブチルヒドロキシルエ

10

20

30

40

50

ン300mgを入れた。系内を窒素置換した後、内温 - 25 で1,3-ブタジエン319g (5.91mol)を添加し、反応温度140~166 で35時間攪拌して、白色固体866.2gを得た(収率58%)。そして、得られた白色固体866.2gをトルエンで再結晶して、白色結晶として(3aR, 4R, 9S, 9aS) - 3a, 4, 4a, 5, 8, 8a, 9, 9a - オクタヒドロ - 4, 9 - メタノナフト[2, 3 - c]フラン - 1, 3 - ジオン(OMNAxx)359gを得た(¹H - NMR分析による純度100%、収率45%)。

【0080】

OMNAxxの物性値は以下であった。

【0081】

¹H - NMR (CDCl₃, (ppm)); 1.19 (d, J = 12 Hz, 1H), 1.52 - 1.63 (m, 2H), 1.73 - 1.82 (m, 2H), 1.89 (d, J = 12 Hz, 1H), 2.27 - 2.40 (m, 2H), 2.56 (t, J = 1.2 Hz, 2H), 2.98 (d, J = 1.2 Hz, 2H), 5.80 - 5.92 (m, 2H)
CI - MS (m/z); 219 (M + 1)

【0082】

容量3Lの反応容器に、OMNAxx120g (550mmol)、ジクロロメタン2.2Lを加えた。温度 - 65 ~ - 60 に冷却しながら、ジクロロメタン200mLに溶解した臭素105.4g (660mmol)の溶液を2時間かけて滴下し、1時間反応させた。この操作を2回行なった。そして、2回分の反応液を集めてエバポレーターで濃縮して、薄茶色固体を得た。得られた薄茶色固体にヘプタン1.5Lを加え、ろ過を行った。そして、ろ取した固体をヘプタン500mLで洗浄した後、真空乾燥して、白色固体として(3aR, 4R, 9S, 9aS) - 6, 7 - ジプロモデカヒドロ - 4, 9 - メタノナフト[2, 3 - c]フラン - 1, 3 - ジオン(DBDNAxx)313gを得た(¹H - NMR分析による純度100%、収率75%)。また、ろ液を減圧濃縮し、ヘプタン500mLで洗浄した後、真空乾燥して、白色固体としてDBDNAxx78.1gを得た(¹H - NMR分析による純度100%、収率19%)。

【0083】

DBDNAxxの物性値は以下であった。

【0084】

¹H - NMR (CDCl₃, (ppm)); 1.28 (d, J = 12 Hz, 1H), 1.62 (q, J = 12 Hz, 1H), 1.84 - 2.24 (m, 5H), 2.59 (s, 2H), 3.03 (dd, J = 7.3 Hz, J = 2.3 Hz, 2H), 4.32 (ddd, J = 3.3 Hz, J = 5.5 Hz, J = 12 Hz, 1H), 4.73 (dd, J = 3.0 Hz, J = 7.0 Hz, 1H)
CI - MS (m/z); 379 (M + 1)

【0085】

容量2Lの反応容器に、マレイン酸無水物259g (2.64mol)、DBDNAxx200g (529mmol)を加え、反応温度190 で2時間反応させた。反応終了後、温度100 まで冷却し、トルエン900mLを添加した。室温付近まで冷却し、析出した固体をろ別した。得られた固体をトルエン900mLで洗浄した後、60、3時間の条件で減圧乾燥を行ない、薄茶色固体として(3aR, 4R, 5S, 5aS, 8aR, 9R, 10S, 10aS) - 3a, 4, 4a, 5, 5a, 8a, 9, 9a, 10, 10a - デカヒドロ - 1H, 3H - 4, 10 - エタノ - 5, 9 - メタノナフト[2, 3 - c: 6, 7 - c']ジフラン - 1, 3, 6, 8 - テトラオン(EEMDAxx)140.2gを得た(¹H - NMR分析による純度97.2%、収率82%)。

【0086】

また、DBDNAxx180g (476mmol)に対して同様の操作を行い、薄茶色固体としてEEMDAxx139.2gを得た(¹H - NMR純度98.9%、収率92%)。

10

20

30

40

50

【0087】

EEMDAxxの物性値は以下であった。

【0088】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , (ppm)); 0.59 (d, $J = 12\text{ Hz}$, 1H), 2.01 (s, 2H), 2.12 (d, $J = 12\text{ Hz}$, 1H), 2.55 (s, 2H), 2.98 (d, $J = 1.4\text{ Hz}$, 2H), 3.20 - 3.30 (m, 4H), 6.20 (dd, $J = 3.1\text{ Hz}$, $J = 4.4\text{ Hz}$, 2H)

CI-MS (m/z); 314 (M+1)

【0089】

容量20Lの反応容器に、EEMDAxx 254.9g (794.8mmol)、メタノール10L、オルトギ酸トリメチル533g、濃硫酸63gを加え、温度61~67で79時間攪拌した。反応終了後、反応液を減圧濃縮し、灰色固体513gを得た。得られた固体をクロロホルム3256gに溶解し、7重量%炭酸水素ナトリウム水溶液1700gに滴下した。分液した有機層に無水硫酸マグネシウム31.6gおよび活性炭26.8gを添加し、室温で1時間攪拌した後、ろ過を行い、ろ液をクロロホルム322gで洗浄し、減圧濃縮して、灰色固体325.3gを得た。そして、得られた灰色固体をメタノールで再結晶して、白色固体としてテトラメチル(1R, 4S, 5R, 6R, 7S, 8S, 10S, 11R)-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロ-1, 4-エタノ-5, 8-メタノナフタレン-6, 7, 10, 11-テトラカルボキシレート(EEMDExx) 294.9gを得た(GC分析による純度100%、収率91%)。

【0090】

EEMDExxの物性値は以下であった。

【0091】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , (ppm)); 1.55 (d, $J = 11\text{ Hz}$, 1H), 1.61 (s, 2H), 2.29 (d, $J = 11\text{ Hz}$, 1H), 2.43 (s, 2H), 2.62 (d, $J = 1.9\text{ Hz}$, 2H), 2.97 (s, 2H), 3.03 (s, 2H), 3.58 (s, 6H), 3.60 (s, 6H), 6.23 (dd, $J = 3.2\text{ Hz}$, $J = 4.6\text{ Hz}$, 2H)

CI-MS (m/z); 407 (M+1)

【0092】

容量3Lのオートクレーブに、EEMDExx 98.2g (242mmol)、メタノール1720gを仕込み、10%ロジウム-炭素触媒(エヌイーケムキャット製、50%含水品) 49.1gを添加した。系内を水素置換した後、水素を0.9MPaまで加圧し、内温80で4時間反応させた。反応終了後、析出した固体をN, N'-ジメチルホルムアミド3235gで溶解させながら、反応物を取り出し、セライトろ過を行い、触媒を除去した。この操作を、EEMDExx 97.3g (239mmol)に対して、さらに2回行った。そして、すべてのろ液をあわせ、減圧濃縮して、灰色固体289.1gを得た。得られた灰色固体をクロロホルム700gとヘプタン4373gで再結晶して、微灰色固体としてテトラメチル(1R, 2R, 3S, 4S, 5R, 6R, 7S, 8S)-デカヒドロ-1, 4-エタノ-5, 8-メタノナフタレン-2, 3, 6, 7-テトラカルボキシレート(EEMDExx) 283.0gを得た(GC分析による純度99.9pa%、収率96%)。

【0093】

EMDExxの物性値は以下であった。

【0094】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , (ppm)); 1.52 (d, $J = 9.0\text{ Hz}$, 2H), 1.58 (s, 2H), 1.76 (d, $J = 9.0\text{ Hz}$, 2H), 1.95 - 2.10 (m, 4H), 2.52 (s, 2H), 2.71 (d, $J = 1.6\text{ Hz}$, 2H), 2.84 (s, 2H), 3.63 (s, 6H), 3.64 (s, 6H)

CI-MS (m/z); 409 (M+1)

【0095】

容量3 Lの反応容器に、EMDE $\times\times$ 282.0 g (689.7 mmol)、ギ酸1410 g、パラトルエンスルホン酸一水和物3.28 g (17 mmol)を加え、温度95~97 で19時間反応させた。反応終了後、反応液を減圧濃縮し、濃縮物にトルエン700 mLを添加した。この操作を6回繰り返して、ギ酸をほぼ完全に留去した。得られた懸濁液をろ過し、得られた固体をトルエン490 mLで洗浄した後、80 で真空乾燥し、灰色固体219.6 gを得た。その後、無水酢酸による再結晶、さらにN,N'-ジメチルホルムアミドによる再結晶を行い、白色固体として(3aR, 4R, 5S, 5aS, 8aR, 9R, 10S, 10aS) - デカヒドロ - 1H, 3H - 4, 10 - エタノ - 5, 9 - メタノナフト[2, 3 - c : 6, 7 - c']ジフラン - 1, 3, 6, 8 - テトラオン(EMDA $\times\times$) 175.9 gを得た(^1H -NMR分析による純度99.4%、収率96%)。

10

【0096】

さらに、得られたEMDA $\times\times$ 150 gを使用し、250~290 / 5 Paの昇華条件で精製を行い、白色固体としてEMDA $\times\times$ 146 gを得た(^1H -NMR分析による純度100%、回収率97.6%)。

【0097】

EMDA $\times\times$ の物性値は以下であった。

【0098】

^1H -NMR(DMSO- d_6 , (ppm)); 0.98(d, J=13 Hz, 1H), 1.15(d, J=9.4 Hz, 2H), 1.57(d, J=9.4 Hz, 2H), 1.81(s, 2H), 1.91(d, J=13 Hz, 1H), 2.17(s, 2H), 2.63(s, 2H), 3.04(s, 2H), 3.19(s, 2H)
CI-MS(m/z); 317(M+1)

20

【0099】

〔実施例1〕

窒素ガスで置換した反応容器中にDABAN 0.787 g (3.46ミリモル)とBAPB 0.319 g (0.87ミリモル)を入れ、NMPを、仕込みモノマー総質量(ジアミン成分とカルボン酸成分の総和)が22質量%となる量の9.620 gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にTNDA 1.607 g (4.36ミリモル)を徐々に加えた。室温で48時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

30

【0100】

PTFE製メンブレンフィルターでろ過したポリイミド前駆体溶液をガラス基板に塗布し、窒素雰囲気下(酸素濃度200 ppm以下)、そのままガラス基板上で室温から430まで加熱して熱的にイミド化を行い、無色透明なポリイミドフィルム/ガラス積層体を得た。次いで、得られたポリイミドフィルム/ガラス積層体を水に浸漬した後剥離し、乾燥して、膜厚が10 μm のポリイミドフィルムを得た。

【0101】

このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表1に示す。

【0102】

〔実施例2〕

窒素ガスで置換した反応容器中にDABAN 0.761 g (3.35ミリモル)とBAPB 0.529 g (1.44ミリモル)を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量(ジアミン成分とカルボン酸成分の総和)が25質量%となる量の8.409 gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にEMDA $\times\times$ 1.513 g (4.78ミリモル)を徐々に加えた。室温で48時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

40

【0103】

PTFE製メンブレンフィルターでろ過したポリイミド前駆体溶液をガラス基板に塗布し、窒素雰囲気下(酸素濃度200 ppm以下)、そのままガラス基板上で室温から430まで加熱して熱的にイミド化を行い、無色透明なポリイミドフィルム/ガラス積層体

50

を得た。次いで、得られたポリイミドフィルム/ガラス積層体を水に浸漬した後剥離し、乾燥して、膜厚が10 μmのポリイミドフィルムを得た。

【0104】

このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表1に示す。

【0105】

〔比較例1〕

窒素ガスで置換した反応容器中に4,4'-ODA 8.000g(39.95ミリモル)を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量(ジアミン成分とカルボン酸成分の総和)が22質量%となる量の60.117gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にPMDA-HS 8.956g(39.95ミリモル)を徐々に加えた。室温で48時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

10

【0106】

PTFE製メンブレンフィルターでろ過したポリイミド前駆体溶液をガラス基板に塗布し、窒素雰囲気下(酸素濃度200ppm以下)、そのままガラス基板上で室温から400まで加熱して熱的にイミド化を行い、無色透明なポリイミドフィルム/ガラス積層体を得た。次いで、得られたポリイミドフィルム/ガラス積層体を水に浸漬した後剥離し、乾燥して、膜厚が10 μmのポリイミドフィルムを得た。

【0107】

このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表1に示す。

【0108】

〔比較例2〕

窒素ガスで置換した反応容器中にTFMB 2.000g(6.25ミリモル)を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量(ジアミン成分とカルボン酸成分の総和)が21質量%となる量の16.904gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液に6FDA 1.942g(4.37ミリモル)とs-BPDA 0.551g(1.87ミリモル)を徐々に加えた。室温で48時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

20

【0109】

PTFE製メンブレンフィルターでろ過したポリイミド前駆体溶液をガラス基板に塗布し、窒素雰囲気下(酸素濃度200ppm以下)、そのままガラス基板上で室温から400まで加熱して熱的にイミド化を行い、無色透明なポリイミドフィルム/ガラス積層体を得た。次いで、得られたポリイミドフィルム/ガラス積層体を水に浸漬した後剥離し、乾燥して、膜厚が10 μmのポリイミドフィルムを得た。

30

【0110】

このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表1に示す。

【0111】

〔比較例3〕

窒素ガスで置換した反応容器中にPPD 26.88g(0.249モル)を入れ、NMPを、仕込みモノマー総質量(ジアミン成分とカルボン酸成分の総和)が20質量%となる量の400gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にs-BPDA 73.13g(0.249モル)を徐々に加えた。室温で48時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

40

【0112】

PTFE製メンブレンフィルターでろ過したポリイミド前駆体溶液をガラス基板に塗布し、窒素雰囲気下(酸素濃度200ppm以下)、そのままガラス基板上で室温から450まで加熱して熱的にイミド化を行い、無色透明なポリイミドフィルム/ガラス積層体を得た。次いで、得られたポリイミドフィルム/ガラス積層体を水に浸漬した後剥離し、乾燥して、膜厚が10 μmのポリイミドフィルムを得た。

【0113】

このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表1に示す。

【0114】

50

【表 1】

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
酸二無水物	TNDA	10				
	EMDA _{xx}		10			
	PMDA-HS			10		
	6FDA				7	
	s-BPDA				3	10
ジアミン	DABAN	8	7			
	TFMB				10	
	4,4'-ODA			10		
	BAPB	2	3			
	PPD					10
フィルム特性						
	YI	3.9	4.6	2.2	3.4	20.2
	400nm透過率(%)	78.1	75.7	84.5	76.5	0.3
	308nm透過率(%)	0.0218	0.043	52	0.002	0
	全光線透過率(%)	86	85	89	88	76
	ヘイズ(%)	0.9	1.2	0.3	0.2	0.4
	400°C4h後重量保持率(%)	99.36	99.36	97.55	99.74	-
	430°C1h後重量保持率(%)	99.37	99.19	92.51	99.64	> 99.0
	線熱膨張係数(ppm/K)(100-350°C)	40	21	238	58	5
	線熱膨張係数(ppm/K)(100-360°C)	40	22	357	90	-
	線熱膨張係数(ppm/K)(100-370°C)	41	22	502	118	-
	線熱膨張係数(ppm/K)(100-380°C)	41	22	-	138	-
	線熱膨張係数(ppm/K)(100-390°C)	42	23	-	-	-
	線熱膨張係数(ppm/K)(100-400°C)	43	23	1176	171	8
	線熱膨張係数(ppm/K)(100-410°C)	45	25	-	-	10
	線熱膨張係数(ppm/K)(100-420°C)	50	27	-	-	12
	線熱膨張係数(ppm/K)(100-430°C)	64	36	-	-	14
	Rth (nm)	129	800	7	98	2302

【産業上の利用可能性】

【0115】


本発明によって、例えばディスプレイ用、タッチパネル用、または太陽電池用の基板など、種々の用途に好適に用いることができるポリイミドフィルムを提供することができる。

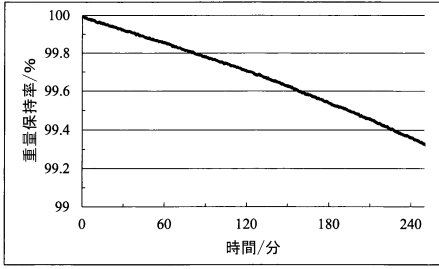
。

10

20

30

【 1】



フロントページの続き

審査官 大村 博一

- (56)参考文献 特開2016-074915(JP,A)
国際公開第2016/084777(WO,A1)
特開2010-001468(JP,A)
国際公開第2011/062271(WO,A1)
特開2010-004030(JP,A)
国際公開第2011/108542(WO,A1)
特開2008-163210(JP,A)
米国特許出願公開第2015/0344625(US,A1)
米国特許出願公開第2013/0279126(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 5/00 - 5/02 ; 5/12 - 5/22
C08G 73/00 - 73/26
C08K 3/00 - 13/08
C08L 1/00 - 101/14
B29C 55/00 - 55/30
B29C 41/00 - 41/52
B32B 1/00 - 43/00