



(10) 授权公告号 CN 111344130 B

(45) 授权公告日 2022.08.19

(21) 申请号 201880036744.5

(22) 申请日 2018.06.07

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111344130 A

(43) 申请公布日 2020.06.26

(30) 优先权数据
2017-113594 2017.06.08 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.12.03

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2018/021885 2018.06.07

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/225825 JA 2018.12.13

(73) 专利权人 日产化学株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 江原和也 叶镇嘉

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

专利代理师 马妮楠 段承恩

(51) Int.Cl.
B29C 41/22 (2006.01)
B32B 27/20 (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01)

(56) 对比文件
WO 2017057741 A1, 2017.04.06
CN 103171214 A, 2013.06.26
CN 105304469 A, 2016.02.03
CN 106604816 A, 2017.04.26
CN 103972141 A, 2014.08.06
CN 106541652 A, 2017.03.29
KR 20140027264 A, 2014.03.06
JP 2010111853 A, 2010.05.20
JP 2017047684 A, 2017.03.09
JP 2012158149 A, 2012.08.23

审查员 赵虹

权利要求书4页 说明书29页 附图7页

(54) 发明名称

柔性器件用基板的制造方法

(57) 摘要

本发明的目的是提供可获得在维持耐热性优异,延迟低,柔软性优异,进一步透明性也优异这样的优异性能的同时,能够从玻璃载体容易剥离的具有作为柔性显示器基板等柔性器件基板的基膜的优异性能的塑料薄膜的树脂薄膜叠层体的形成方法。一种方法,是树脂薄膜叠层体的制造方法,其特征在于,使用含有耐热性聚合物和有机溶剂的剥离层形成用组合物在支持基材上形成剥离层后,使用含有耐热性聚合物和有机溶剂的树脂薄膜形成用组合物,在该剥离层上形成树脂薄膜,接着,使剥离层与树脂薄膜为一体而从支持基材剥离,该方法的特征在于,实质上仅在树脂薄膜形成用组合物中进一步含有由通

过氮吸附法测定的比表面积值算出的平均粒径为100nm以下的二氧化硅粒子。

1. 一种制造方法,是树脂薄膜叠层体的制造方法,其特征在于,包含下述工序:

使用含有耐热性聚合物A和有机溶剂的剥离层形成用组合物,在支持基材上形成剥离层的工序;

使用含有耐热性聚合物B和有机溶剂的树脂薄膜形成用组合物,在该剥离层上形成树脂薄膜的工序;和

使剥离层与树脂薄膜一起从支持基材剥离,获得树脂薄膜叠层体的工序,

所述树脂薄膜形成用组合物进一步包含由通过氮吸附法测定的比表面积值算出的平均粒径为100nm以下的二氧化硅粒子,但是,

所述剥离层形成用组合物不含二氧化硅粒子,

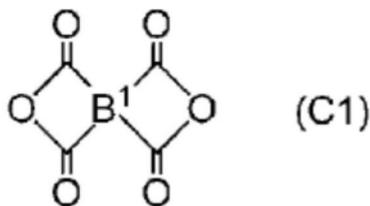
所述耐热性聚合物A与所述耐热性聚合物B为相同聚合物,

在树脂薄膜的形成时,剥离层的上表面能够通过树脂薄膜形成用组合物所包含的有机溶剂而一部分溶解,形成中间层。

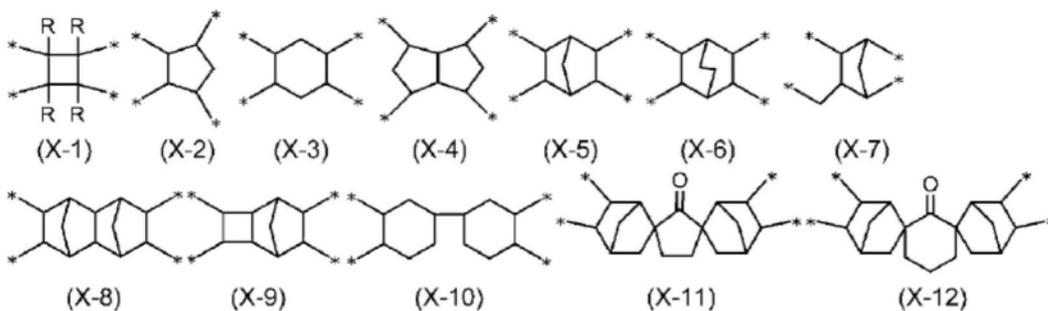
2. 根据权利要求1所述的制造方法,所述耐热性聚合物A和耐热性聚合物B各自独立地为选自聚酰亚胺、聚苯并噁唑、聚苯并双噁唑、聚苯并咪唑和聚苯并噻唑中的至少一种聚合物。

3. 根据权利要求1所述的制造方法,所述耐热性聚合物A和耐热性聚合物B各自独立地为将使包含脂环式四羧酸二酐的四羧酸二酐成分与包含含氟芳香族二胺的二胺成分反应而获得的聚酰胺酸进行酰亚胺化而获得的聚酰亚胺。

4. 根据权利要求3所述的制造方法,所述脂环式四羧酸二酐包含式(C1)所示的四羧酸二酐,



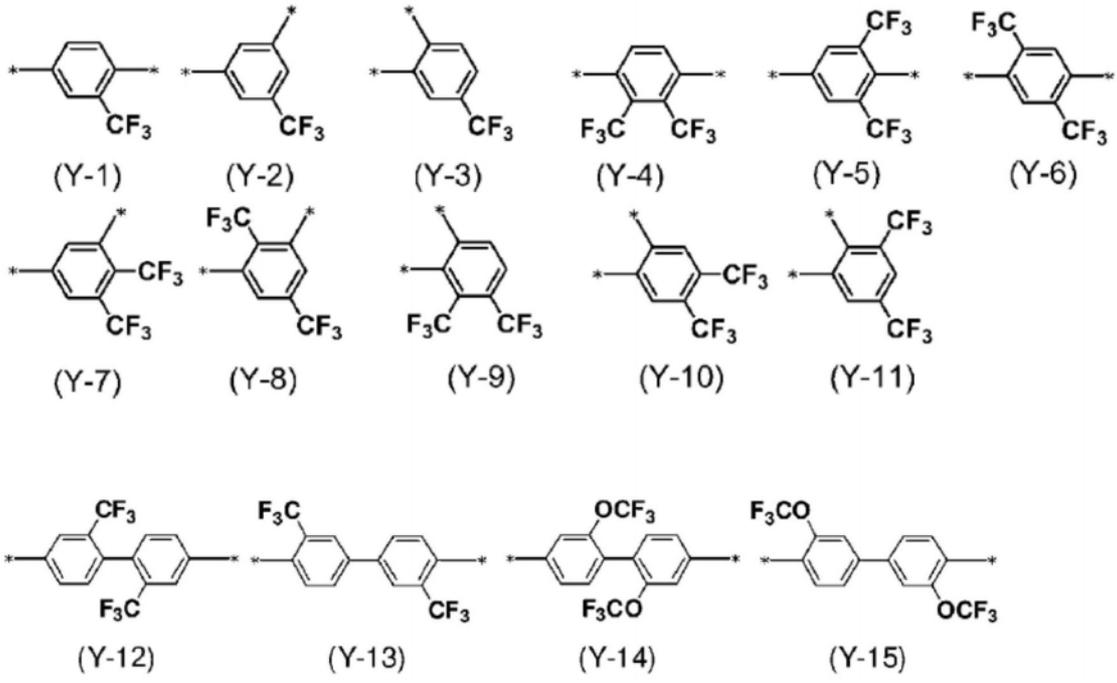
式中, B¹表示选自式(X-1)~(X-12)中的4价基团,

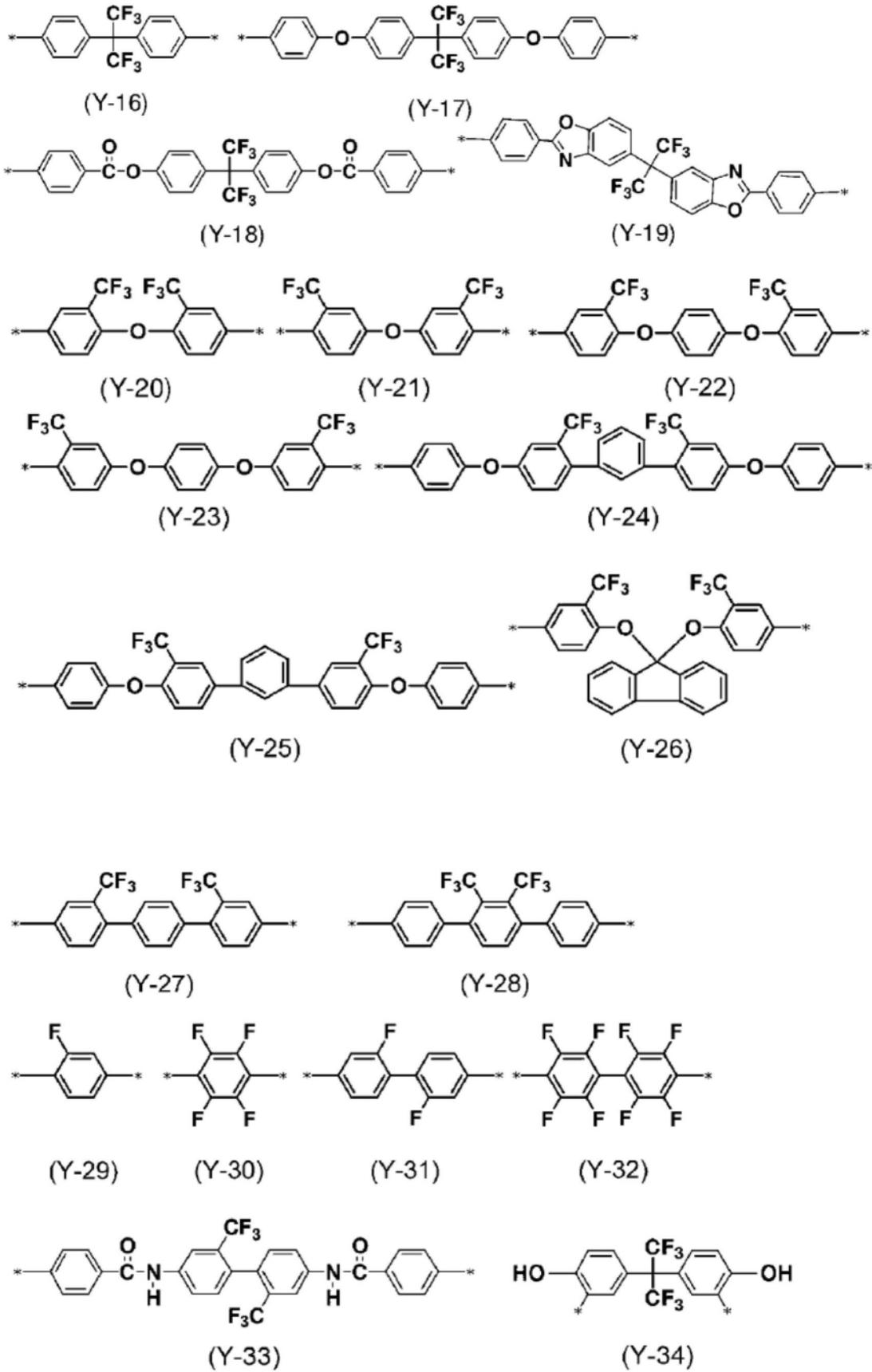


式中,多个R彼此独立地表示氢原子或甲基,*表示结合键。

5. 根据权利要求3所述的制造方法,所述含氟芳香族二胺包含式(A1)所示的二胺,
H₂N-B²-NH₂ (A1)

式中, B²表示选自式(Y-1)~(Y-34)中的2价基团,

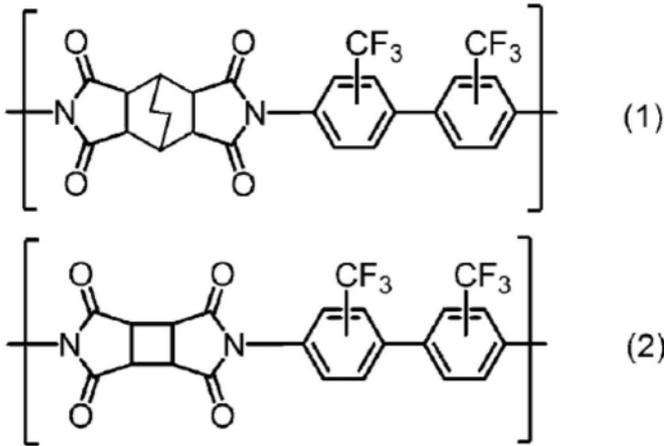




式中,*表示结合键。

6. 根据权利要求3所述的制造方法,所述聚酰亚胺包含式(1)所示的单体单元或式(2)

所示的单体单元或这两者的单体单元，



7. 根据权利要求1所述的制造方法，所述树脂薄膜形成用组合物以质量比为7:3~3:7的比例包含所述耐热性聚合物B与所述二氧化硅粒子。

8. 根据权利要求1所述的制造方法，所述二氧化硅粒子具有60nm以下的平均粒径。

9. 根据权利要求1所述的制造方法，所述剥离层形成用组合物或所述树脂薄膜形成用组合物的任一者进一步包含交联剂。

10. 根据权利要求1所述的制造方法，其特征在于，固化采用热或紫外线。

11. 根据权利要求1所述的制造方法，其特征在于，所述剥离层与所述树脂薄膜之间的粘接性在CCJ系列(JIS5400)分类中能够剥离0~5%，所述支持基材与所述剥离层之间的粘接性在CCJ系列(JIS5400)分类中能够剥离50%以上。

12. 根据权利要求1所述的制造方法，所述剥离层具有100 μ m~1nm的厚度。

13. 根据权利要求1所述的制造方法，其特征在于，所述获得树脂薄膜叠层体的工序使用选自采用刀的切断、机械分离和拉剥中的方法来实施。

14. 一种柔性基板，其是通过权利要求1~13中任一项所述的制造方法制造的。

柔性器件用基板的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及成为柔性器件用基板、特别是柔性显示器等的柔性印刷基板的基膜的树脂薄膜叠层体的制造方法,进一步详细而言涉及在支持基板上叠层了具有透明性的叠层体的耐热性聚合物叠层体。

背景技术

[0002] 近年来,随着液晶显示器、有机电致发光显示器等电子设备的迅速进步,要求器件的薄型化、轻量化、以及柔性化。

[0003] 在这些器件中,在玻璃基板上形成了各种电子元件,例如,薄膜晶体管、透明电极等,但期待通过将该玻璃材料替换成柔软并且轻量的树脂材料,来实现器件本身的薄型化、轻量化、柔性化。

[0004] 作为这样的树脂材料的候选,聚酰亚胺受到关注,进行了与聚酰亚胺膜有关的各种报导。

[0005] 例如,专利文献1涉及与作为柔性显示器用塑料基板有用的聚酰亚胺、及其前体有关的发明,报导了使环己基苯基四甲酸等那样的包含脂环式结构的四羧酸类与各种二胺反应而得的聚酰亚胺的透明性和耐热性优异。

[0006] 此外,在专利文献2中,通过在聚酰亚胺中添加二氧化硅溶胶,从而改善作为以往塑料基板的缺点的、无法兼有线膨胀系数、透明性和低双折射率,可以充分期待向柔性显示器用塑料基板的应用。

[0007] 另一方面,在追求塑料基板的优点的情况下成为问题的是塑料基板本身的操作性、尺寸稳定性。即,如果使塑料基板为膜状使其薄,则难以防止褶皱、裂缝的发生,难以维持将薄膜晶体管(TFT)、电极等功能层进行叠层形成时的位置精度、形成功能层后的尺寸精度。因此,在非专利文献1中,提出了对涂布在玻璃上而粘着了的塑料基板形成规定功能层后,从玻璃侧照射激光,将具备功能层的塑料基板从玻璃强制分离的方法(所谓激光剥离工艺(被称为EPLaR法(Electronics on Plastic by Laser Release)的方法))。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开2008-231327号公报

[0011] 专利文献2:国际公开第2015/152178号

[0012] 非专利文献

[0013] 非专利文献1:E.I.Haskal et.al.“Flexible OLED Displays Made with the EPLaR Process”,Proc.Eurodisplay' 07,pp.36-39 (2007)

发明内容

[0014] 发明所要解决的课题

[0015] 上述的非专利文献1所记载的技术是,使用玻璃作为支持基材,在固定于玻璃的塑

料基板上形成功能层,从而确保树脂基板的操作性、尺寸稳定性。然而该EPLaR法(激光剥离法)是在将树脂基板从支持基材分离时,将树脂基板与支持基材的界面通过激光照射进行破坏的方法,因此具有因为激光的冲击而照射部周边的功能层(TFT等)损伤的问题、树脂基板本身大大损伤而透射率降低的问题等,可能使树脂基板和其上形成的功能层的特性恶化。

[0016] 本发明是鉴于这样的情况而提出的,目的是提供不依靠上述的激光剥离技术的、可获得具有作为柔性显示器基板等柔性器件基板的基膜的优异性能的塑料薄膜的树脂薄膜叠层体的制造方法,特别是提供在维持耐热性优异,延迟低,柔软性优异,进一步透明性也优异这样的优异性能的同时,也可以确保其操作性、尺寸稳定性的树脂薄膜叠层体(柔性器件用基板)的制造方法。

[0017] 用于解决课题的手段

[0018] 本发明人等为了实现上述目的而进行了深入研究,结果发现,通过在形成为实现耐热性与光学特性的兼有而在耐热性聚合物中配合了二氧化硅的树脂薄膜时,在其与支持基材之间设置剥离层,从而可以实现在维持耐热性优异,延迟低,柔软性优异,进一步透明性也优异这样的特征的同时,从支持基材的剥离也容易的树脂薄膜叠层体,从而完成了本发明。

[0019] 即本发明中,作为第1观点,涉及一种制造方法,是树脂薄膜叠层体的制造方法,其特征在于,

[0020] 包含下述工序:

[0021] 使用含有耐热性聚合物A和有机溶剂的剥离层形成用组合物,在支持基材上形成剥离层的工序;

[0022] 使用含有耐热性聚合物B和有机溶剂的树脂薄膜形成用组合物,在该剥离层上形成树脂薄膜的工序;和

[0023] 使剥离层与树脂薄膜一起从支持基材剥离,获得树脂薄膜叠层体的工序,

[0024] 上述树脂薄膜形成用组合物进一步包含由通过氮吸附法测定的比表面积值算出的平均粒径为100nm以下的二氧化硅粒子,但是,

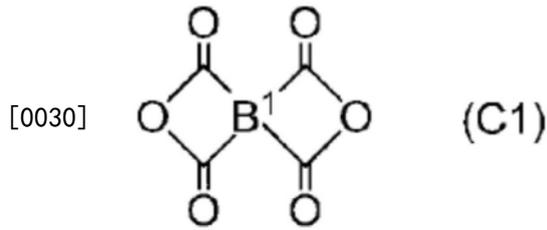
[0025] 上述剥离层形成用组合物不含二氧化硅粒子。

[0026] 作为第2观点,涉及第1观点所述的制造方法,上述耐热性聚合物A与上述耐热性聚合物B为相同聚合物。

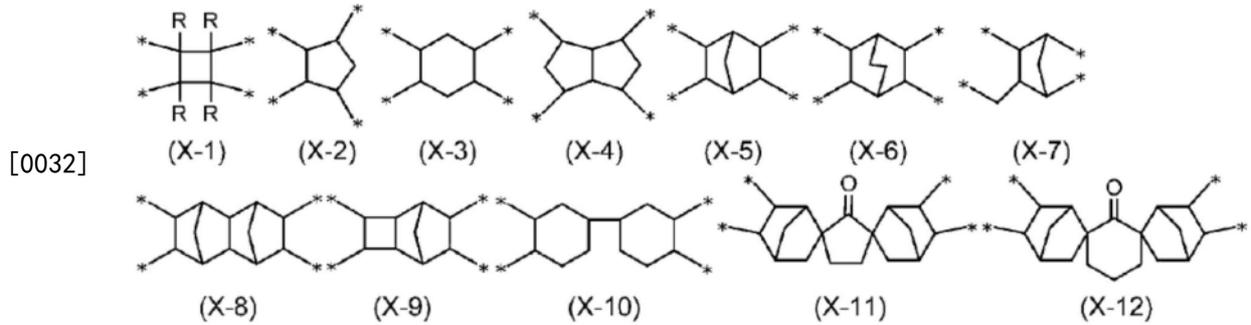
[0027] 作为第3观点,涉及第1观点所述的制造方法,上述耐热性聚合物A和耐热性聚合物B各自独立地为选自聚酰亚胺、聚苯并噁唑、聚苯并双噁唑、聚苯并咪唑和聚苯并噻唑中的至少一种聚合物。

[0028] 作为第4观点,涉及第1观点所述的制造方法,上述耐热性聚合物A和耐热性聚合物B各自独立地为将使包含脂环式四羧酸二酐的四羧酸二酐成分与包含含氟芳香族二胺的二胺成分反应而获得的聚酰胺酸进行酰亚胺化而获得的聚酰亚胺。

[0029] 作为第5观点,涉及第4观点所述的制造方法,上述脂环式四羧酸二酐包含式(C1)所示的四羧酸二酐。



[0031] (式中, B¹表示选自式(X-1)~(X-12)中的4价基团。

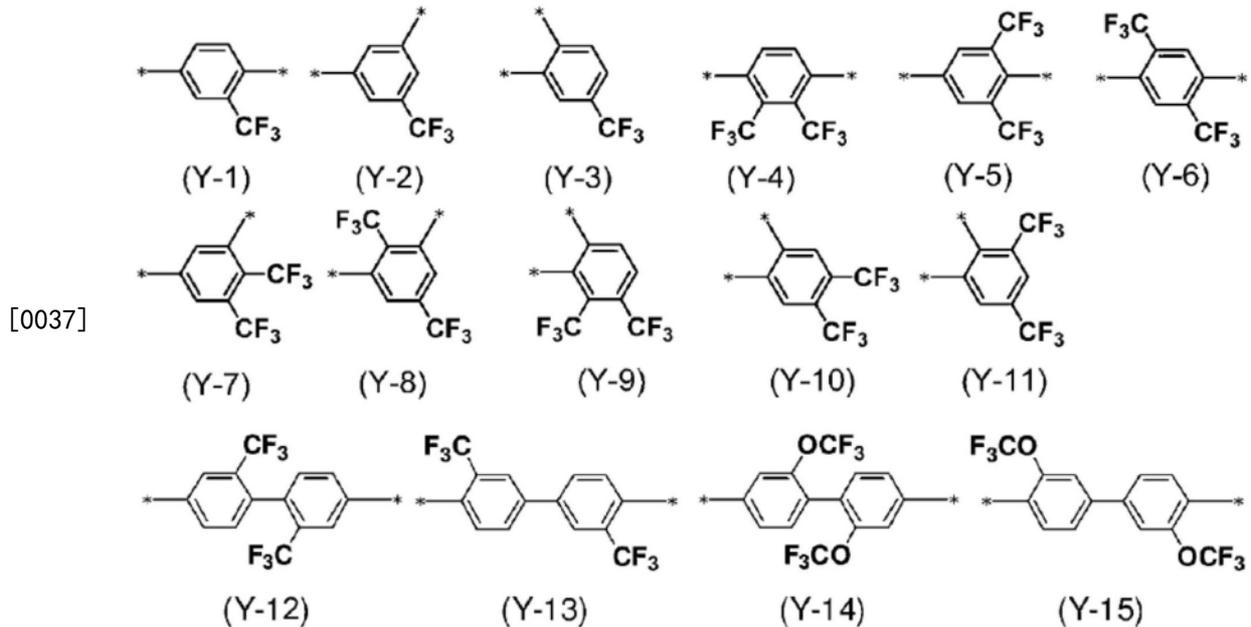


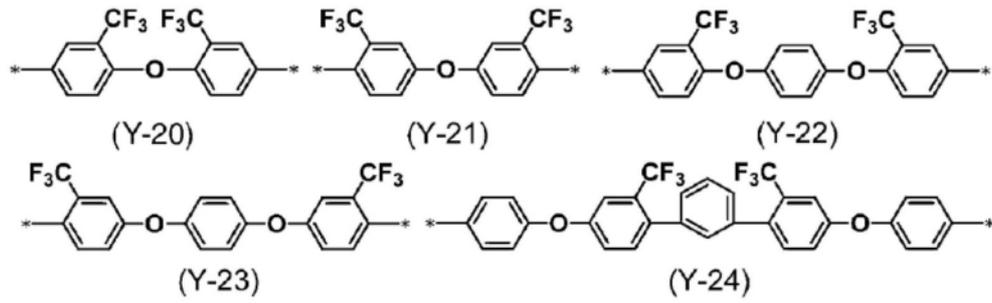
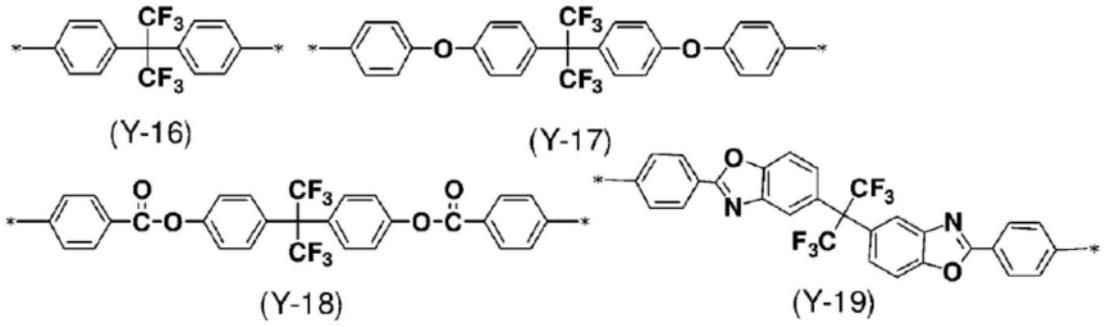
[0033] (式中, 多个R彼此独立地表示氢原子或甲基,*表示结合键。)

[0034] 作为第6观点, 涉及第4观点所述的制造方法, 上述含氟芳香族二胺包含式(A1)所示的二胺。

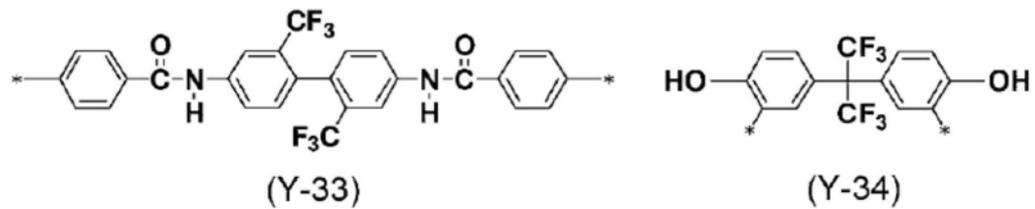
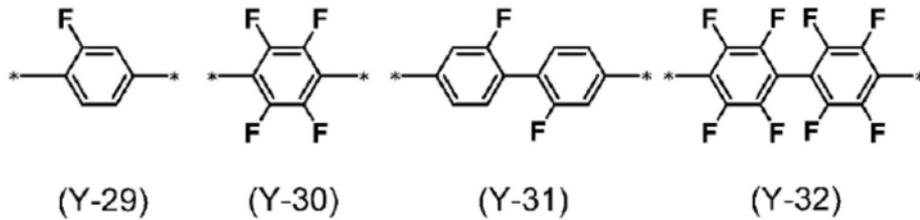
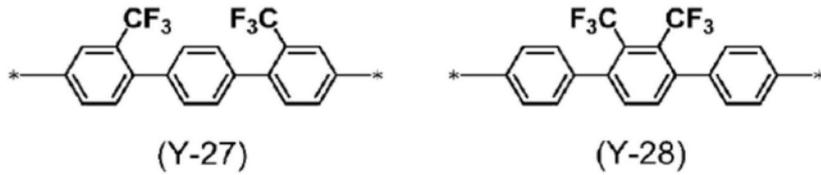
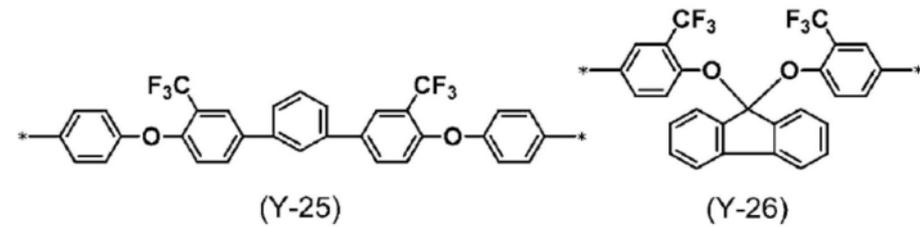


[0036] (式中, B²表示选自式(Y-1)~(Y-34)中的2价基团。)





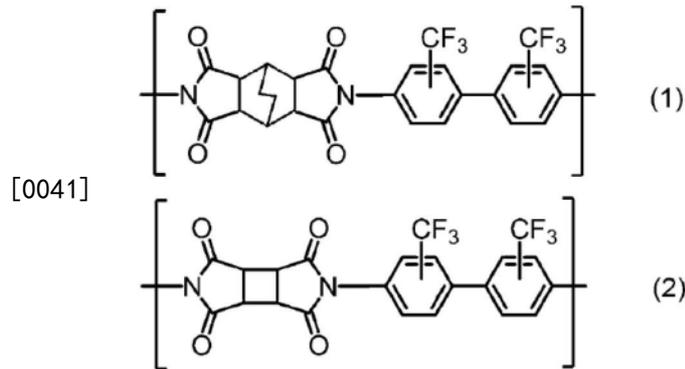
[0038]



[0039] (式中,*表示结合键。)

[0040] 作为第7观点,涉及第4观点所述的制造方法,上述聚酰亚胺包含式(1)所示的单体

单元、式(2)所示的单体单元、或这两者的单体单元。



[0042] 作为第8观点,涉及第1观点所述的制造方法,上述树脂薄膜形成用组合物以质量比为7:3~3:7的比例包含上述耐热性聚合物B与上述二氧化硅粒子。

[0043] 作为第9观点,涉及第1观点所述的制造方法,上述二氧化硅粒子具有60nm以下的平均粒径。

[0044] 作为第10观点,涉及第1观点所述的制造方法,上述剥离层形成用组合物或上述树脂薄膜形成用组合物的任一者进一步包含交联剂。

[0045] 作为第11观点,涉及第1观点所述的制造方法,其特征在于,固化采用热或紫外线。

[0046] 作为第12观点,涉及第1观点所述的制造方法,其特征在于,上述剥离层与上述树脂薄膜之间的粘接性在CCJ系列(JIS5400)分类中能够剥离0~5%,上述支持基材与上述剥离层之间的粘接性在CCJ系列(JIS5400)分类中能够剥离50%。

[0047] 作为第13观点,涉及第1观点所述的制造方法,上述剥离层具有100 μ m~1nm的厚度。

[0048] 作为第14观点,涉及第1观点所述的制造方法,其特征在于,上述获得树脂薄膜叠层体的工序使用选自采用刀的切断、机械分离和拉剥中的方法来实施。

[0049] 作为第15观点,涉及一种柔性基板,其是通过第1观点~第14观点中任一项所述的制造方法制造的。

[0050] 发明的效果

[0051] 根据本发明的一方案涉及的树脂薄膜叠层体的制造方法,可以从支持基材将树脂薄膜叠层体容易地剥离,因此可以在不损害低线膨胀系数、优异的耐热性、低延迟、优异的柔软性这样的性能的情况下,容易地再现性好地制造树脂薄膜叠层体。

[0052] 而且,在所得的树脂薄膜叠层体中,由于显示低线膨胀系数、高透明性(高光线透射率、低黄色度)、低延迟,进一步柔软性也优异,因此可以适合用作柔性器件、特别是柔性显示器的基板。

[0053] 这样的本发明涉及的树脂薄膜叠层体的制造方法能够充分应对要求高柔软性、低线膨胀系数、高透明性(高光线透射率、低黄色度)、低延迟等特性的柔性器件用基板、特别是柔性显示器用基板的领域中的进展。

附图说明

[0054] 图1为显示本发明的制造方法的各阶段的图。

[0055] 图2为通过本发明的制造方法获得的叠层体的示意图(截面图)。G1表示支持基材,

L II表示剥离层,L I表示树脂薄膜,L IV表示在树脂薄膜上形成的电极层等。

[0056] 图3为将通过本发明的制造方法获得的叠层体从支持基材剥离的方法的示意图。

[0057] 图4为表示通过本发明的制造方法获得的叠层体中的、剥离层、树脂薄膜和中间层的结构的图。

[0058] 图5为实施例A中获得的叠层体的截面照片(截面TEM)。

[0059] 图6为表示实施例A中获得的叠层体的截面照片(截面TEM) (a) 和各层的成分组成(b)的图。

[0060] 图7为实施例A中获得的叠层体中的剥离层、树脂薄膜及其界面的拉曼IR光谱。

[0061] 图8为实施例B中获得的叠层体的截面照片(截面TEM)。

[0062] 图9为表示实施例B中获得的叠层体的截面照片(截面TEM) (a) 和各层的成分组成(b)的图。

[0063] 图10为实施例B中获得的叠层体中的剥离层、树脂薄膜及其界面的拉曼IR光谱。

具体实施方式

[0064] 以下,对本发明详细说明。

[0065] 本发明的树脂薄膜叠层体的制造方法,其特征在于,在使用含有耐热性聚合物A和有机溶剂的剥离层形成用组合物在支持基材上形成剥离层后,使用含有耐热性聚合物B和有机溶剂的树脂薄膜形成用组合物在该剥离层上形成树脂薄膜,使剥离层与树脂薄膜一起(作为一体)从支持基材剥离而获得树脂薄膜叠层体时,实质上仅使树脂薄膜形成用组合物进一步含有由通过氮吸附法测定的比表面积值算出的平均粒径为100nm以下的二氧化硅粒子。为了发挥本发明的效果,二氧化硅粒子实质上仅在树脂薄膜形成用组合物中含有,在剥离层形成用组合物中实质上不含有是重要的。

[0066] 需要说明的是,在本发明中所谓“实质上不含有”二氧化硅粒子,是指在组合物的调制过程等中除了非故意地混入以外不含有二氧化硅粒子,是指即使在混入了的情况下,剥离层形成用组合物中的二氧化硅粒子相对于耐热性聚合物B的含量也比树脂薄膜形成用组合物中的二氧化硅粒子相对于耐热性聚合物A的含量少。作为在剥离层形成用组合物中假设混入了二氧化硅粒子的情况下的二氧化硅粒子的含量,具体而言,优选小于树脂薄膜形成用组合物中的二氧化硅粒子相对于耐热性聚合物A的含量的5%。

[0067] 以下,首先,关于树脂薄膜叠层体的制造方法所使用的剥离层形成用组合物和树脂薄膜形成用组合物,对构成它们的各成分进行说明。

[0068] [耐热性聚合物(A和B)]

[0069] 本发明中使用的剥离层形成用组合物、树脂薄膜形成用组合物分别包含耐热性聚合物A、耐热性聚合物B。

[0070] 在本发明中,剥离层形成用组合物所包含的耐热性聚合物A、与树脂薄膜形成用组合物所包含的耐热性聚合物B相同是适合的(以下,将耐热性聚合物A和耐热性聚合物B统称为耐热性聚合物)。

[0071] 作为本发明中使用的耐热性聚合物,适合使用选自聚酰亚胺、聚苯并噁唑、聚苯并咪唑、聚苯并咪唑和聚苯并噻唑中的至少一种。其中优选为聚酰亚胺,特别优选为后述的特定的聚酰亚胺,即将使包含脂环式四羧酸二酐的四羧酸二酐成分与包含含氟芳香族

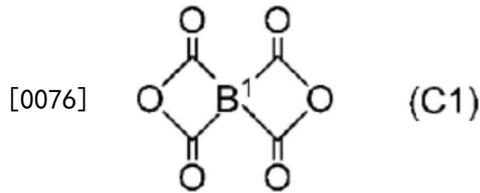
二胺的二胺成分反应而获得的聚酰胺酸进行酰亚胺化而获得的聚酰亚胺。

[0072] 需要说明的是,在本申请说明书中所谓耐热性聚合物,是在350℃以上的温度下重量减少为5%以下的聚合物。

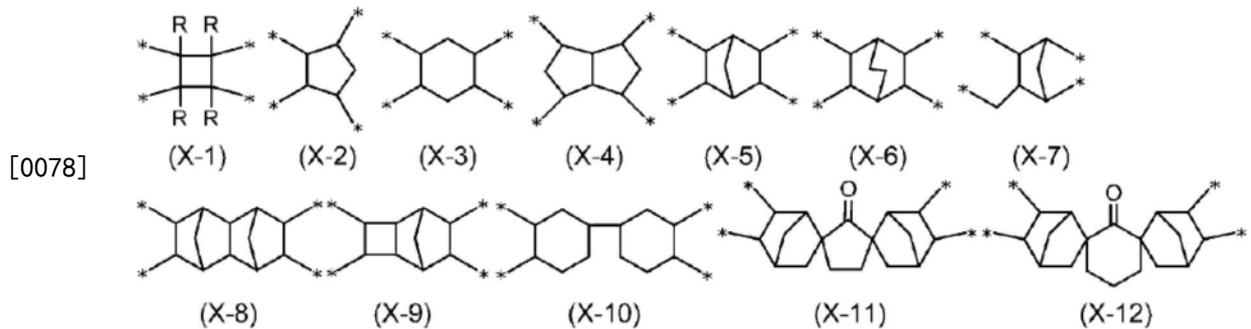
[0073] [聚酰亚胺]

[0074] 在本发明中适合使用的聚酰亚胺为将使包含脂环式四羧酸二酐的四羧酸二酐成分与包含含氟芳香族二胺的二胺成分反应而获得的聚酰胺酸进行酰亚胺化而获得的聚酰亚胺。

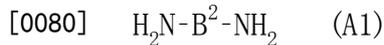
[0075] 其中,优选上述脂环式四羧酸二酐包含下述式 (C1) 所示的四羧酸二酐,上述含氟芳香族二胺包含下述式 (A1) 所示的二胺。



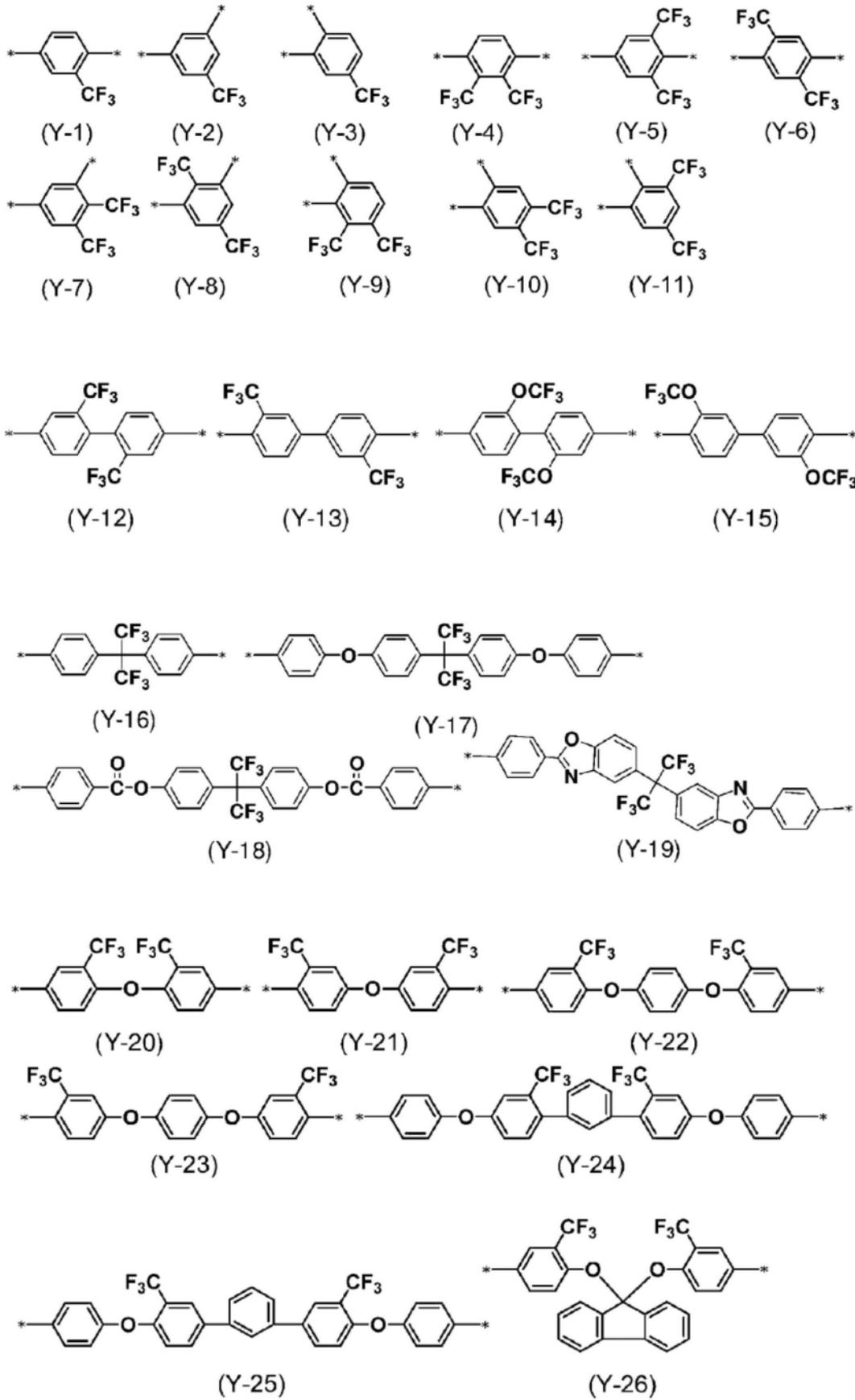
[0077] (式中,B¹表示选自式 (X-1) ~ (X-12) 中的4价基团。



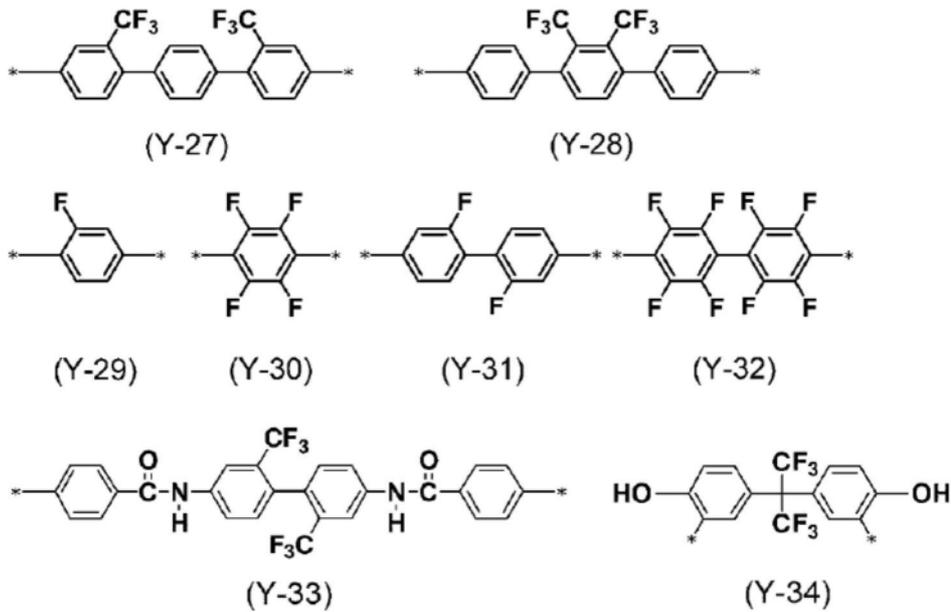
[0079] (式中,多个R彼此独立地表示氢原子或甲基,*表示结合键。)



[0081] (式中,B²表示选自式 (Y-1) ~ (Y-34) 中的2价基团。)



[0082]



[0083]

[0084] (式中,*表示结合键。)

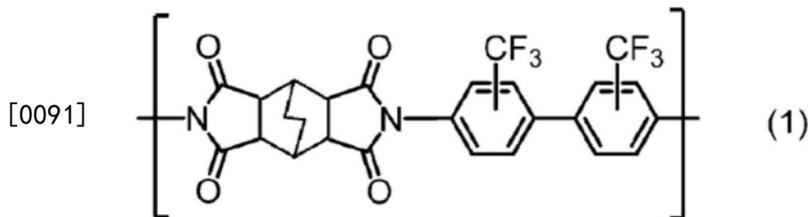
[0085] 在上述式 (C1) 所示的四羧酸二酐中,优选为式中的B¹由式 (X-1)、(X-4)、(X-6)、(X-7) 表示的化合物。[0086] 此外在上述 (A1) 所示的二胺中,优选为式中的B²由式 (Y-12)、(Y-13) 表示的化合物。

[0087] 作为适合的例子,将使上述式 (C1) 所示的四羧酸二酐与上述式 (A1) 所示的二胺反应而获得的聚酰胺酸进行酰亚胺化而获得的聚酰亚胺包含后述的式 (2) 所示的单体单元。

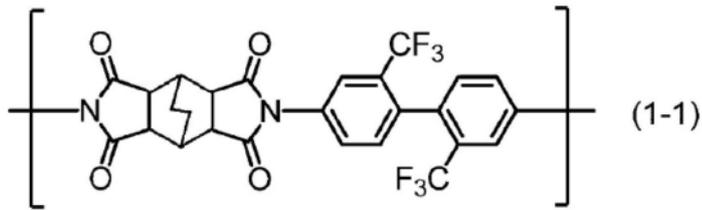
[0088] 为了获得具有作为本发明的目的的低线膨胀系数、低延迟和高透明性的特性,柔软性优异的树脂薄膜叠层体,相对于四羧酸二酐成分的总摩尔数,脂环式四羧酸二酐,例如上述式 (C1) 所示的四羧酸二酐优选为90摩尔%以上,更优选为95摩尔%以上,特别是全部(100摩尔%)为上述式 (C1) 所示的四羧酸二酐是最佳的。

[0089] 此外同样地,为了获得上述具有低线膨胀系数、低延迟和高透明性的特性,柔软性优异的树脂薄膜叠层体,相对于二胺成分的总摩尔数,含氟芳香族二胺,例如式 (A1) 所示的二胺优选为90摩尔%以上,更优选为95摩尔%以上。此外二胺成分的全部(100摩尔%)可以为上述式 (A1) 所示的二胺。

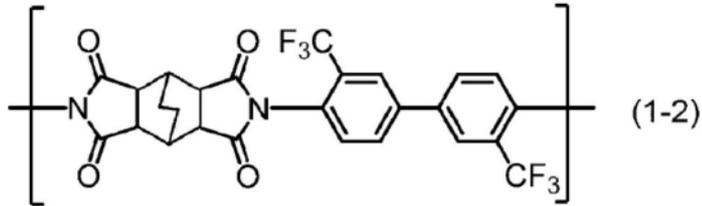
[0090] 作为适合的方案的一例,本发明中使用的聚酰亚胺包含下述式 (1) 所示的单体单元。



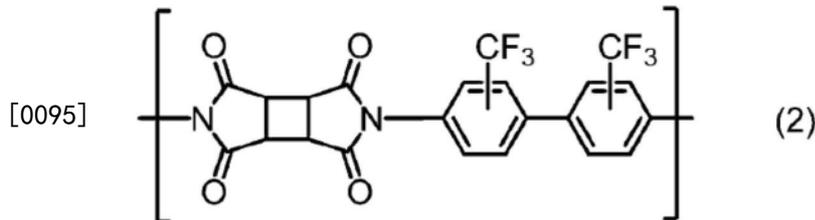
[0092] 作为上述式 (1) 所示的单体单元,优选为式 (1-1) 或式 (1-2) 所示的单体单元,更优选为式 (1-1) 所示的单体单元。



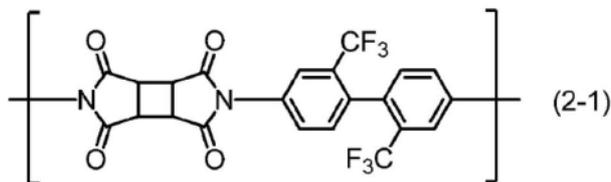
[0093]



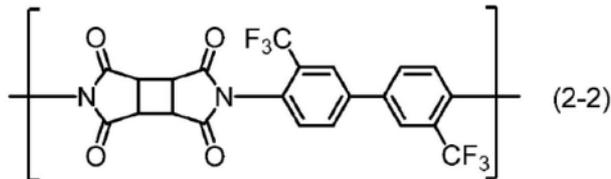
[0094] 根据本发明的优选的方案,本发明中使用的聚酰亚胺含有式(2)所示的单体单元。本发明中使用的聚酰亚胺可以同时包含式(1)所示的单体单元和式(2)所示的单体单元。



[0096] 作为上述式(2)所示的单体单元,优选为式(2-1)或式(2-2)所示的单体单元,更优选为式(2-1)所示的单体单元。



[0097]



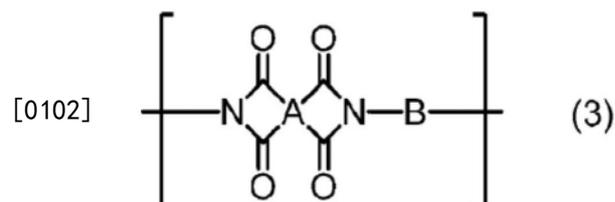
[0098] 在本发明中使用的聚酰亚胺包含上述式(1)所示的单体单元和式(2)所示的单体单元的情况下,优选以聚酰亚胺链中的摩尔比计,优选以式(1)所示的单体单元:式(2)所示的单体单元=10:1~1:10的比包含,更优选以10:1~3:1的比例包含。

[0099] 本发明的聚酰亚胺除了由包含上述式(C1)所示的四羧酸二酐的脂环式四羧酸二酐成分、与包含式(A1)所示的二胺的二胺成分衍生的单体单元例如此上述式(1)和式(2)所示的单体单元以外,还可以包含其它单体单元。其它的单体单元的含有比例只要不损害由本发明的剥离层形成用组合物和树脂薄膜形成用组合物形成的树脂薄膜叠层体的特性就任意确定。

[0100] 该比例相对于由包含上述式(C1)所示的四羧酸二酐的脂环式四羧酸二酐成分、与包含式(A1)所示的二胺的二胺成分衍生的单体单元例如式(1)所示的单体单元或式(2)所

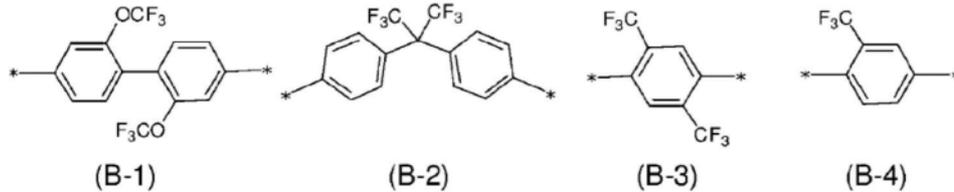
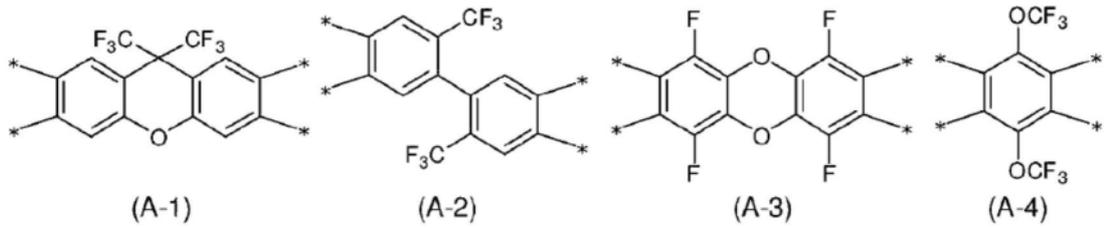
示的单体单元的摩尔数,或者相对于式(1)所示的单体单元和式(2)所示的单体单元的总摩尔数,优选为小于20摩尔%,更优选为小于10摩尔%,更进一步优选为小于5摩尔%。

[0101] 作为这样的其它单体单元,可举出例如式(3)所示的具有其它聚酰亚胺结构的单体单元,但不限于于此。

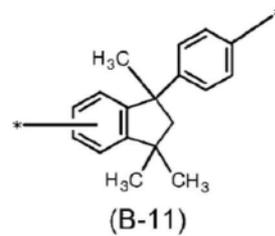
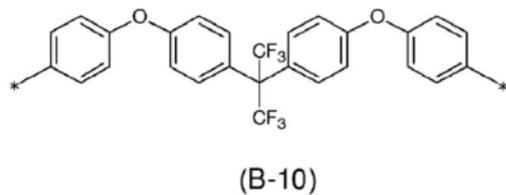
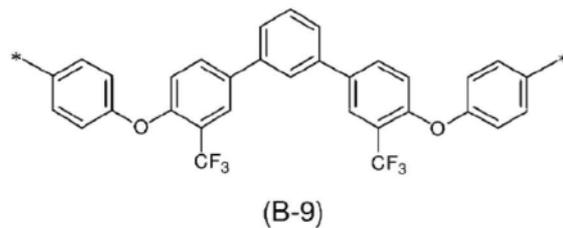
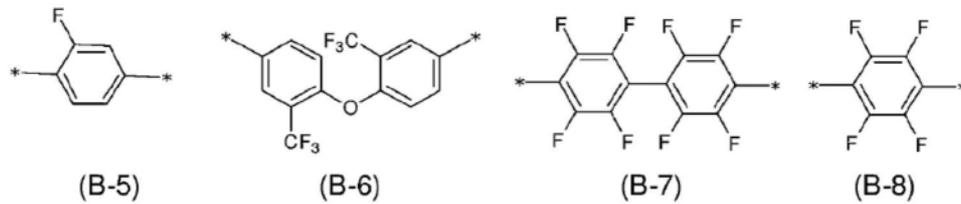


[0103] 式(3)中,A表示4价有机基,优选表示下述式(A-1)~(A-4)中任一式所示的4价基团。此外在上述式(3)中,B表示2价有机基,优选表示下述式(B-1)~(B-11)中任一式所示的2价基团。在各式中,*表示结合键。需要说明的是,式(3)中,在A表示下述式(A-1)~(A-4)中任一式所示的4价基团的情况下,B可以为上述的式(Y-1)~(Y-34)中任一式所示的2价基团。或者在式(3)中,在B表示下述式(B-1)~(B-11)中任一式所示的2价基团的情况下,A可以为上述的式(X-1)~(X-12)中任一式所示的4价基团。

[0104] 在本发明中使用的聚酰亚胺中包含式(3)所示的单体单元的情况下,可以仅包含A和B由例如下述式例示的基团之中的仅一种构成的单体单元,也可以包含A和B的至少一者选自下述例示的二种以上基团中的二种以上的单体单元。下述式中,*表示结合键。



[0105]

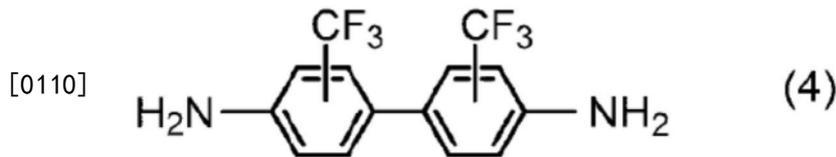


[0106] 需要说明的是,在本发明中使用的聚酰亚胺中,各单体单元以任意顺序结合。

[0107] 作为适合的一例,具有上述式(1)所示的单体单元的聚酰亚胺通过使作为四羧酸二酐成分的二环[2,2,2]辛烷-2,3,5,6-四甲酸二酐、与作为二胺成分的下述式(4)所示的二胺在有机溶剂中聚合,将所得的聚酰胺酸进行酰亚胺化而获得。

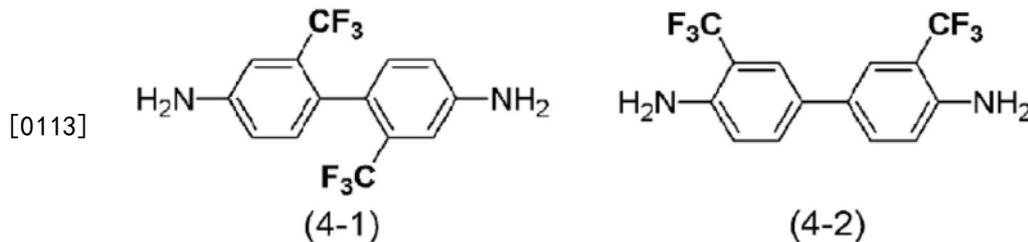
[0108] 此外在本发明中使用的聚酰亚胺具有上述式(2)所示的单体单元的情况下,该聚酰亚胺通过使作为四羧酸二酐成分的1,2,3,4-环丁烷四甲酸二酐、与作为二胺成分的下述式(4)所示的二胺在有机溶剂中聚合,将所得的聚酰胺酸进行酰亚胺化而获得。

[0109] 进一步在本发明中使用的聚酰亚胺除了上述式(1)所示的单体单元以外,还具有上述式(2)所示的单体单元的情况下,含有式(1)和式(2)所示的各单体单元的聚酰亚胺通过使作为四羧酸二酐成分的除了上述四羧酸二酐以外、还有1,2,3,4-环丁烷四甲酸二酐、与作为二胺成分的下述式(4)所示的二胺在有机溶剂中聚合,将所得的聚酰胺酸进行酰亚胺化而获得。

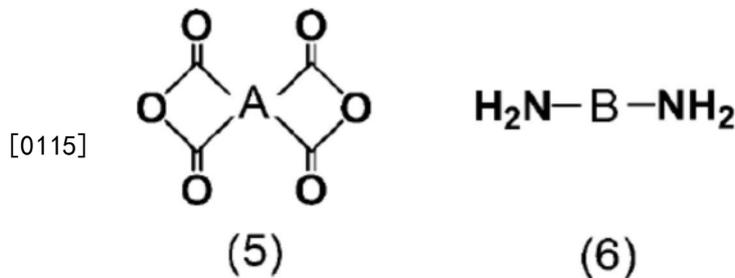


[0111] 作为上述式(4)所示的二胺,可举出2,2'-双(三氟甲基)联苯胺、3,3'-双(三氟甲基)联苯胺、2,3'-双(三氟甲基)联苯胺。

[0112] 其中,作为二胺成分,从使本发明的树脂薄膜叠层体所具有的线膨胀系数更低,而且使树脂薄膜叠层体的透明性更高的观点考虑,优选使用下述式(4-1)所示的2,2'-双(三氟甲基)联苯胺或下述式(4-2)所示的3,3'-双(三氟甲基)联苯胺,特别优选使用2,2'-双(三氟甲基)联苯胺。



[0114] 此外在本发明中使用的聚酰亚胺除了上述由包含式(C1)所示的四羧酸二酐的脂环式四羧酸二酐成分、与包含式(A1)所示的二胺的二胺成分衍生的单体单元例如上述式(1)所示的单体单元和式(2)所示的单体单元以外,还具有上述式(3)所示的其它单体单元的情况下,含有式(1)、式(2)和式(3)所示的各单体单元的聚酰亚胺通过使作为四羧酸二酐成分的除了上述2种四羧酸二酐以外、还有下述式(5)所示的四羧酸二酐、与作为二胺成分的除了上述式(4)所示的二胺以外、还有下述式(6)所示的二胺在有机溶剂中聚合,将所得的聚酰胺酸进行酰亚胺化来获得。



[0116] 上述式(5)中的A和式(6)中的B与上述式(3)中的A和B分别表示相同含义。

[0117] 具体而言,作为式(5)所示的四羧酸二酐,可举出均苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯基醚四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砜四甲酸二酐、4,4'-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸二酐、11,11-双(三氟甲基)-1H-二咪喃并[3,4-b:3',4'-i]咕吨-1,3,7,9-(11H-四酮)、6,6'-双(三氟甲基)-[5,5'-二异苯并咪喃]-1,1',3,3'-四酮、4,6,10,12-四氟二咪喃并[3,4-b:3',4'-i]二苯并[b,e][1,4]二氧芑-1,3,7,9-四酮、4,8-双(三氟甲氧基)苯并[1,2-c:4,5-c']二咪喃-1,3,5,7-四酮、和N,N'-[2,2'-双(三氟甲基)联苯-4,4'-二基]双(1,3-二氧化-1,3-二氢异苯并咪喃-5-甲酰胺)等芳香族四羧酸;1,2-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四甲酸二酐、1,2,3,4-四甲基-1,2,3,4-环丁烷四甲酸二酐、1,2,3,4-环戊烷四甲酸二酐、1,2,3,4-环己烷四甲酸二

酐、和3,4-二羧基-1,2,3,4-四氢-1-萘琥珀酸二酐等脂环式四羧酸二酐;以及1,2,3,4-丁烷四甲酸二酐等脂肪族四羧酸二酐,但不限定于此。

[0118] 它们之中,优选为式(5)中的A为上述式(A-1)~(A-4)中任一式所示的4价基团的四羧酸二酐,即,可以举出11,11-双(三氟甲基)-1H-二呋喃并[3,4-b:3',4'-i]咕吨-1,3,7,9-(11H-四酮)、6,6'-双(三氟甲基)-[5,5'-二异苯并呋喃]-1,1',3,3'-四酮、4,6,10,12-四氟二呋喃并[3,4-b:3',4'-i]二苯并[b,e][1,4]二氧芑-1,3,7,9-四酮、和4,8-双(三氟甲氧基)苯并[1,2-c:4,5-c']二呋喃-1,3,5,7-四酮作为优选的化合物。

[0119] 此外作为式(6)所示的二胺,可举出例如2-(三氟甲基)苯-1,4-二胺、5-(三氟甲基)苯-1,3-二胺、5-(三氟甲基)苯-1,2-二胺、2,5-双(三氟甲基)-苯-1,4-二胺、2,3-双(三氟甲基)-苯-1,4-二胺、2,6-双(三氟甲基)-苯-1,4-二胺、3,5-双(三氟甲基)-苯-1,2-二胺、四(三氟甲基)-1,4-苯二胺、2-(三氟甲基)-1,3-苯二胺、4-(三氟甲基)-1,3-苯二胺、2-甲氧基-1,4-苯二胺、2,5-二甲氧基-1,4-苯二胺、2-羟基-1,4-苯二胺、2,5-二羟基-1,4-苯二胺、2-氟苯-1,4-二胺、2,5-二氟苯-1,4-二胺、2-氯苯-1,4-二胺、2,5-二氯苯-1,4-二胺、2,3,5,6-四氟苯-1,4-二胺、4,4'-(全氟丙烷-2,2-二基)二苯胺、4,4'-氧基双[3-(三氟甲基)苯胺]、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、1,3'-双(4-氨基苯氧基)苯、1,4-双(3-氨基苯氧基)苯、联苯胺、2-甲基联苯胺、3-甲基联苯胺、2-(三氟甲基)联苯胺、3-(三氟甲基)联苯胺、2,2'-二甲基联苯胺(间联甲苯胺)、3,3'-二甲基联苯胺(邻联甲苯胺)、2,3'-二甲基联苯胺、2,2'-二甲氧基联苯胺、3,3'-二甲氧基联苯胺、2,3'-二甲氧基联苯胺、2,2'-二羟基联苯胺、3,3'-二羟基联苯胺、2,3'-二羟基联苯胺、2,2'-二氟联苯胺、3,3'-二氟联苯胺、2,3'-二氟联苯胺、2,2'-二氯联苯胺、3,3'-二氯联苯胺、2,3'-二氯联苯胺、4,4'-二氨基苯甲酰苯胺、4-氨基苯基-4'-氨基苯甲酸酯、八氟联苯胺、2,2',5,5'-四甲基联苯胺、3,3',5,5'-四甲基联苯胺、2,2',5,5'-四(三氟甲基)联苯胺、3,3',5,5'-四(三氟甲基)联苯胺、2,2',5,5'-四氯联苯胺、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、4,4'-双(3-氨基苯氧基)联苯、4,4'-{[3,3''-双(三氟甲基)-(1,1':3',1''-三联苯)-4,4''-二基]-双(氧基)}二苯胺、4,4'-{[(全氟丙烷-2,2-二基)双(4,1-亚苯基)]双(氧基)}二苯胺、和1-(4-氨基苯基)-2,3-二氢-1,3,3-三甲基-1H-茛-5(或6)胺等芳香族二胺;4,4'-亚甲基双(环己基胺)、4,4'-亚甲基双(3-甲基环己基胺)、异佛尔酮二胺、反式-1,4-环己二胺、顺式-1,4-环己二胺、1,4-环己烷双(甲基胺)、2,5-双(氨基甲基)二环(2.2.1)庚烷、2,6-双(氨基甲基)二环(2.2.1)庚烷、3,8-双(氨基甲基)三环(5.2.1.0)癸烷、1,3-二氨基金刚烷、2,2-双(4-氨基环己基)丙烷、2,2-双(4-氨基环己基)六氟丙烷、1,3-丙烷二胺、1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、1,6-己二胺、1,7-庚二胺、1,8-辛二胺、和1,9-壬二胺等脂肪族二胺,但不限定于此。

[0120] 它们之中,优选为式(6)中的B为上述式(B-1)~(B-11)中任一式所示的2价基团的芳香族二胺,即,可以举出2,2'-双(三氟甲氧基)-(1,1'-联苯)-4,4'-二胺[别称:2,2'-二甲氧基联苯胺]、4,4'-(全氟丙烷-2,2-二基)二苯胺、2,5-双(三氟甲基)苯-1,4-二胺、2-(三氟甲基)苯-1,4-二胺、2-氟苯-1,4-二胺、4,4'-氧基双[3-(三氟甲基)苯胺]、2,2',3,3',5,5',6,6'-八氟[1,1'-联苯]-4,4'-二胺[别称:八氟联苯胺]、2,3,5,6-四氟苯-1,4-二胺、4,4'-{[3,3''-双(三氟甲基)-(1,1':3',1''-三联苯)-4,4''-二基]-双(氧基)}二苯胺、4,4'-{[(全氟丙烷-2,2-二基)双(4,1-亚苯基)]双(氧基)}二苯胺、和1-(4-氨基苯基)-2,3-二氢-1,3,3-三甲基-1H-茛-5(或6)胺作为优选的二胺。

[0121] 〈聚酰胺酸的合成〉

[0122] 本发明中使用的聚酰亚胺如上所述将使包含上述式 (C1) 所示的脂环式四羧酸二酐的四羧酸二酐成分与包含上述式 (A1) 所示的含氟芳香族二胺的二胺成分反应而获得的聚酰胺酸进行酰亚胺化而获得。

[0123] 具体而言,例如,作为适合的一例,通过使由二环[3,3,0]辛烷-2,4,6,8-四甲酸二酐、以及根据情况的1,2,3,4-环丁烷四甲酸二酐、进一步根据需要的上述式 (5) 所示的四羧酸二酐构成的四羧酸二酐成分、与由上述式 (4) 所示的二胺和根据需要的上述式 (6) 所示的二胺成分构成的二胺成分在有机溶剂中聚合,将所得的聚酰胺酸进行酰亚胺化来获得。

[0124] 由上述二成分向聚酰胺酸的反应从在有机溶剂中可以比较容易地进行、并且不生成副生成物的方面考虑是有利的。

[0125] 这些四羧酸二酐成分与二胺成分的反应中的二胺成分的加入比(摩尔比)考虑聚酰胺酸、进一步通过之后的酰亚胺化而获得的聚酰亚胺的分子量等而适当设定,但相对于二胺成分1,通常四羧酸二酐成分可以为0.8~1.2左右,例如为0.9~1.1左右,优选为0.95~1.02左右。与通常的缩聚反应同样,其摩尔比越接近于1.0则生成的聚酰胺酸的分子量越大。

[0126] 上述四羧酸二酐成分与二胺成分的反应时所使用的有机溶剂只要对反应不带来不良影响,此外生成的聚酰胺酸溶解,就没有特别限定。以下举出其具体例。

[0127] 可举出例如,间甲酚、2-吡咯烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、N-乙氧基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-乙氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-丙氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-异丙氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-仲丁氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-叔丁氧基-N,N-二甲基丙酰胺、 γ -丁内酯、N-甲基己内酰胺、二甲亚砜、四甲基脒、吡啶、二甲基砜、六甲基亚砜、异丙醇、甲氧基甲基戊醇、二戊烯、乙基戊基酮、甲基壬基酮、甲基乙基酮、甲基异戊基酮、甲基异丙基酮、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、丁基卡必醇、乙基卡必醇、乙二醇、乙二醇单乙酸酯、乙二醇单异丙基醚、乙二醇单丁基醚、丙二醇、丙二醇单乙酸酯、丙二醇单甲基醚、丙二醇-叔丁基醚、双丙甘醇单甲基醚、二甘醇、二甘醇单乙酸酯、二甘醇二甲基醚、双丙甘醇单乙酸酯单甲基醚、双丙甘醇单甲基醚、双丙甘醇单乙基醚、双丙甘醇单乙酸酯单乙基醚、双丙甘醇单丙基醚、双丙甘醇单乙酸酯单丙基醚、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、三丙二醇甲基醚、3-甲基-3-甲氧基丁醇、二异丙基醚、乙基异丁基醚、二异丁烯、乙酸戊酯、丁酸丁酯、丁基醚、二异丁基酮、甲基环己烯、二丙基醚、二己基醚、二噁烷、正己烷、正戊烷、正辛烷、二乙基醚、环己酮、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸丙二醇单乙基醚、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸异丙酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸、3-甲氧基丙酸、3-甲氧基丙酸丙酯、3-甲氧基丙酸丁酯、二甘醇二甲醚、和4-羟基-4-甲基-2-戊酮等,但不仅限于此。它们可以单独使用或组合使用2种以上。

[0128] 进一步,即使是不使聚酰胺酸溶解的溶剂,也可以在生成的聚酰胺酸不析出的范围内,混合于上述溶剂而使用。此外,有机溶剂中的水分成为阻碍聚合反应,进一步使生成的聚酰胺酸水解的原因,因此有机溶剂优选使用尽可能脱水干燥了的有机溶剂。

[0129] 作为使上述四羧酸二酐成分与二胺成分在有机溶剂中反应的方法,可举出对使二

胺成分分散或溶解于有机溶剂而得的分散液或溶液进行搅拌,在其中直接添加四羧酸二酐成分,或添加使四羧酸成分分散或溶解于有机溶剂所得的物质的方法,相反在使四羧酸二酐成分分散或溶解于有机溶剂而得的分散液或溶液中添加二胺成分的方法,以及交替地添加四羧酸二酐成分和二胺化合物成分的方法等,可以为它们的任一方法。

[0130] 此外,在四羧酸二酐成分和/或二胺成分由多种化合物构成的情况下,可以在预先进行了混合的状态下反应,也可以一个一个地依次反应,也可以进一步使一个一个地反应而得的低分子量体进行混合反应而制成高分子量体。

[0131] 上述的聚酰胺酸合成时的温度只要在上述所使用的溶剂的熔点 to 沸点的范围适当设定即可,可以选择例如 $-20^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 的任意温度,但为 $-5^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$,通常 $0\sim 150^{\circ}\text{C}$ 左右,优选为 $0\sim 140^{\circ}\text{C}$ 左右为好。

[0132] 反应时间依赖于反应温度、原料物质的反应性,因此不能笼统地规定,但通常为 $1\sim 100$ 小时左右。

[0133] 此外,反应可以以任意浓度进行,但如果浓度过低则难以获得高分子量的聚合物,如果浓度过高则反应液的粘性变得过高而难以均匀的搅拌,因此四羧酸二酐成分与二胺成分在反应溶液中的合计浓度优选为 $1\sim 50$ 质量%,更优选为 $5\sim 40$ 质量%。也可以反应初期以高浓度进行,然后,追加有机溶剂。

[0134] 〈聚酰胺酸的酰亚胺化〉

[0135] 作为使聚酰胺酸进行酰亚胺化的方法,可举出将聚酰胺酸的溶液直接加热的热酰亚胺化、在聚酰胺酸的溶液中添加催化剂的催化剂酰亚胺化。

[0136] 使聚酰胺酸在溶液中热酰亚胺化的情况下的温度为 $100^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$,优选为 $120^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$,优选一边将通过酰亚胺化反应而生成的水除到体系外一边进行。

[0137] 聚酰胺酸的化学(催化剂)酰亚胺化可以通过在聚酰胺酸的溶液中添加碱性催化剂和酸酐,在 $-20\sim 250^{\circ}\text{C}$,优选在 $0\sim 180^{\circ}\text{C}$ 下的温度条件下将体系内进行搅拌来进行。

[0138] 碱性催化剂的量为聚酰胺酸的酰胺酸基的 $0.5\sim 30$ 摩尔倍,优选为 $1.5\sim 20$ 摩尔倍,酸酐的量为聚酰胺酸的酰胺酸基的 $1\sim 50$ 摩尔倍,优选为 $2\sim 30$ 摩尔倍。

[0139] 作为碱性催化剂,可以举出吡啶、三乙胺、三甲基胺、三丁基胺、三辛基胺、和1-乙基哌啶等,其中优选为吡啶、1-乙基哌啶,因为其具有对于使反应进行而言适度的碱性。

[0140] 作为酸酐,可以举出乙酸酐、偏苯三甲酸酐、和均苯四甲酸酐等,其中如果使用乙酸酐则反应结束后的精制变得容易,因此是优选的。

[0141] 基于催化剂酰亚胺化的酰亚胺化率可以通过调节催化剂量和反应温度、反应时间来控制。

[0142] 在本发明所使用的聚酰亚胺树脂中,酰胺酸基的脱水闭环率(酰亚胺化率)不需要一定为 100% ,可以根据用途、目的来任意调整而使用。特别优选为 50% 以上。

[0143] 在本发明中,可以在将上述反应溶液过滤后,直接使用滤液,或进行稀释或浓缩而制成剥离层形成用组合物,也可以进一步在其中配合后述的二氧化硅等而制成树脂薄膜形成用组合物。在这样地经过过滤的情况下,不仅可以减少可能成为所得的树脂薄膜叠层体的耐热性、柔软性或线膨胀系数特性恶化的原因的杂质的混入,而且可以效率好地获得剥离层形成用组合物、以及树脂薄膜形成用组合物。

[0144] 此外,本发明所使用的聚酰亚胺考虑树脂薄膜叠层体的强度、形成树脂薄膜叠层

体时的操作性、树脂薄膜叠层体的均匀性等,优选由凝胶渗透色谱(GPC)的聚苯乙烯换算得到的重均分子量(Mw)为5,000~200,000。

[0145] 〈聚合物回收〉

[0146] 在从聚酰胺酸和聚酰亚胺的反应溶液回收聚合物成分而使用的情况下,只要将反应溶液投入到不良溶剂中使其沉淀即可。作为沉淀所使用的不良溶剂,可以举出甲醇、丙酮、己烷、丁基溶纤剂、庚烷、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、乙醇、甲苯、苯、水等。投入到不良溶剂中沉淀了的聚合物进行过滤而回收后,可以在常压或减压下,在常温或进行加热而干燥。

[0147] 此外,如果将使沉淀回收了的聚合物再溶解于有机溶剂,使其再沉淀而回收的操作(再沉淀回收工序)反复进行2~10次,则可以使聚合物中的杂质少。作为此时的不良溶剂,如果使用例如醇类、酮类、烃等3种以上的不良溶剂,则精制的效率更加提高,因此是优选的。

[0148] 在再沉淀回收工序中使树脂成分溶解的有机溶剂没有特别限定。作为具体例,可举出N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-甲基己内酰胺、2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、二甲亚砜、四甲基脲、吡啶、二甲基砜、六甲基亚砜、 γ -丁内酯、1,3-二甲基-咪唑烷酮、二戊烯、乙基戊基酮、甲基壬基酮、甲基乙基酮、甲基异戊基酮、甲基异丙基酮、环己酮、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、二甘醇二甲醚、和4-羟基-4-甲基-2-戊酮等。这些溶剂可以混合使用2种以上。

[0149] [二氧化硅]

[0150] 本发明的树脂薄膜形成用组合物所使用的二氧化硅(二氧化硅)没有特别限定,但为粒子形态的二氧化硅,例如平均粒径为100nm以下,例如5nm~100nm、5nm~60nm,优选为5nm~55nm,从再现性好地获得更高透明的薄膜的观点考虑,优选为5nm~50nm,更优选为5nm~45nm,更加优选为5nm~35nm,进一步优选为5nm~30nm。

[0151] 在本发明中所谓二氧化硅粒子的平均粒径,是由使用二氧化硅粒子通过氮吸附法测定的比表面积值算出的平均粒径值。

[0152] 特别是在本发明中,可以使用具有上述平均粒径的值的胶态二氧化硅,作为该胶态二氧化硅,可以使用二氧化硅溶胶。作为二氧化硅溶胶,可以使用以硅酸钠水溶液作为原料通过公知的方法制造的水性二氧化硅溶胶和将该水性二氧化硅溶胶的作为分散介质的水置换成有机溶剂而获得的有机二氧化硅溶胶。

[0153] 此外,也可以使用将硅酸甲酯、硅酸乙酯等烷氧基硅烷在醇等有机溶剂中在催化剂(例如,氨、有机胺化合物、氢氧化钠等碱催化剂)的存在下进行水解并缩合而获得的二氧化硅溶胶、或将该二氧化硅溶胶的溶剂置换成其它有机溶剂而得的有机二氧化硅溶胶。

[0154] 它们之中本发明优选使用分散介质为有机溶剂的有机二氧化硅溶胶。

[0155] 作为上述有机二氧化硅溶胶中的有机溶剂的例子,可举出甲醇、乙醇、异丙醇等低级醇;N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等直链酰胺类;N-甲基-2-吡咯烷酮等环状酰胺类; γ -丁内酯等醚类;乙基溶纤剂、乙二醇等二醇类、乙腈等。该置换可以通过采用蒸馏法、超滤法等通常方法来进行。

[0156] 上述有机二氧化硅溶胶的粘度在20℃下为0.6mPa·s~100mPa·s左右。

[0157] 作为上述有机二氧化硅溶胶的市售品的例子,可以举出例如商品名MA-ST-S(甲醇

分散二氧化硅溶胶,日产化学工业(株)制)、商品名MT-ST(甲醇分散二氧化硅溶胶,日产化学工业(株)制)、商品名MA-ST-UP(甲醇分散二氧化硅溶胶,日产化学工业(株)制)、商品名MA-ST-M(甲醇分散二氧化硅溶胶,日产化学工业(株)制)、商品名MA-ST-L(甲醇分散二氧化硅溶胶,日产化学工业(株)制)、商品名IPA-ST-S(异丙醇分散二氧化硅溶胶,日产化学工业(株)制)、商品名IPA-ST(异丙醇分散二氧化硅溶胶,日产化学工业(株)制)、商品名IPA-ST-UP(异丙醇分散二氧化硅溶胶,日产化学工业(株)制)、商品名IPA-ST-L(异丙醇分散二氧化硅溶胶,日产化学工业(株)制)、商品名IPA-ST-ZL(异丙醇分散二氧化硅溶胶,日产化学工业(株)制)、商品名NPC-ST-30(正丙基溶纤剂分散二氧化硅溶胶,日产化学工业(株)制)、商品名PGM-ST(1-甲氧基-2-丙醇分散二氧化硅溶胶,日产化学工业(株)制)、商品名DMAC-ST(二甲基乙酰胺分散二氧化硅溶胶,日产化学工业(株)制)、商品名XBA-ST(二甲苯/正丁醇混合溶剂分散二氧化硅溶胶,日产化学工业(株)制)、商品名EAC-ST(乙酸乙酯分散二氧化硅溶胶,日产化学工业(株)制)、商品名PMA-ST(丙二醇单甲基醚乙酸酯分散二氧化硅溶胶,日产化学工业(株)制)、商品名MEK-ST(甲基乙基酮分散二氧化硅溶胶,日产化学工业(株)制)、商品名MEK-ST-UP(甲基乙基酮分散二氧化硅溶胶,日产化学工业(株)制)、商品名MEK-ST-L(甲基乙基酮分散二氧化硅溶胶,日产化学工业(株)制)和商品名MIBK-ST(甲基异丁基酮分散二氧化硅溶胶,日产化学工业(株)制)等,但不限于于此。

[0158] 在本发明中二氧化硅,例如作为有机二氧化硅溶胶使用的上述制品中举出那样的二氧化硅可以混合使用二种以上。

[0159] [交联剂]

[0160] 本发明所使用的剥离层形成用组合物和树脂薄膜形成用组合体可以进一步包含交联剂。在本发明中使用交联剂的情况下,仅配合于剥离层形成用组合体或树脂薄膜形成用组合体的任一者是适合的,其中,仅在树脂薄膜形成用组合体中配合交联剂是适合的。

[0161] 这里使用的交联剂为仅由氢原子、碳原子和氧原子构成的化合物、或仅由这些原子和氮原子构成的化合物,并且为由具有2个以上选自羟基、环氧基和碳原子数1~5的烷氧基中的基团,且具有环结构的化合物构成的交联剂。通过使用这样的交联剂,可以实现不仅再现性好地获得耐溶剂性优异的、适合于柔性器件用基板的树脂薄膜叠层体,而且保存稳定性更加被改善了的剥离层形成用组合体、树脂薄膜形成用组合体。

[0162] 其中,关于交联剂中的每一化合物的羟基、环氧基和碳原子数1~5的烷氧基的合计数,从再现性好地实现所得的树脂薄膜叠层体的耐溶剂性的观点考虑,优选为3以上,从再现性好地实现所得的树脂薄膜叠层体的柔软性的观点考虑,优选为10以下,更优选为8以下,更加优选为6以下。

[0163] 作为交联剂所具有的环结构的具体例,可举出苯等芳环、吡啶、吡嗪、嘧啶、哒嗪、和1,3,5-三嗪等含氮原子杂芳环、环戊烷、环己烷、和环庚烷等环烷烃环、哌啶、哌嗪、六氢嘧啶、六氢哒嗪、和六氢-1,3,5-三嗪等环状胺等。

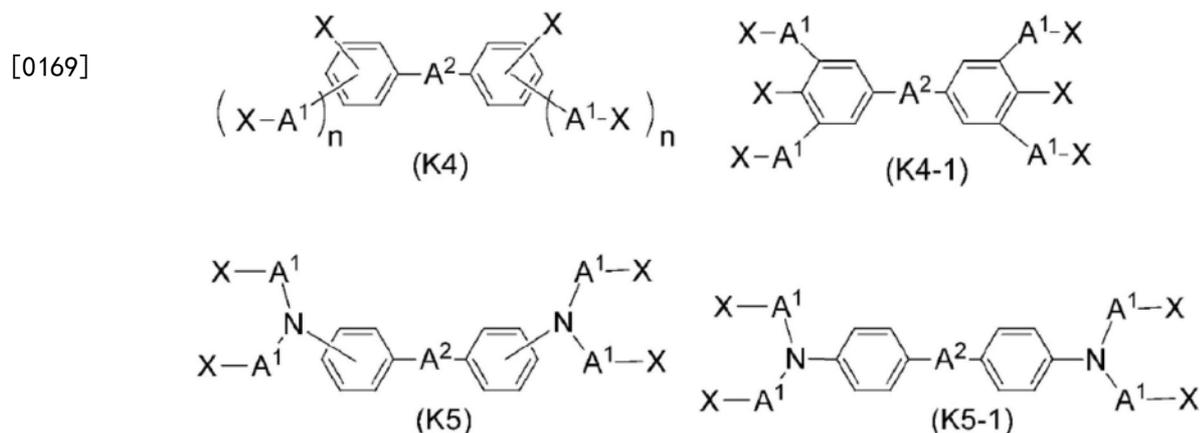
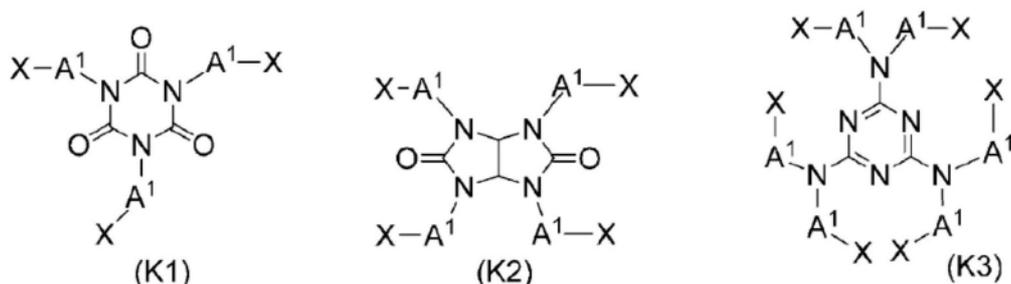
[0164] 交联剂中的每一化合物的环结构的数只要是1以上,就没有特别限定,从确保交联剂在溶剂中的溶解性而获得平坦性高的树脂薄膜叠层体的观点考虑,优选为1或2。

[0165] 需要说明的是,在环结构存在2个以上的情况下,环结构彼此可以缩合,也可以经由亚甲基、亚乙基、1,3-亚丙基、丙烷-2,2-二基等碳原子数1~5的烷烃-二基等连接基而环结构彼此结合。

[0166] 关于交联剂的分子量,只要具有交联能力,并且溶解于所使用的溶剂,就没有特别限定,但如果考虑所得的树脂薄膜叠层体的耐溶剂性、交联剂本身在有机溶剂中的溶解性、获得容易性、价格等,则优选为100~500左右,更优选为150~400左右。

[0167] 交联剂可以进一步具有酮基、酯基(键)等可以由氢原子、碳原子、氮原子和氧原子衍生的基团。

[0168] 作为优选作为交联剂的例子,可举出下述式(K1)~(K5)所示的化合物,作为式(K4)的优选的方案之一,可举出式(K4-1)所示的化合物,作为式(K5)的优选的方案之一,可举出式(5-1)所示的化合物。



[0170] 上述式中,各 A^1 和 A^2 彼此独立地表示亚甲基、亚乙基、1,3-亚丙基、和丙烷-2,2-二基等碳原子数1~5的烷烃-二基,其中作为 A^1 ,优选为亚甲基、亚乙基,更优选为亚甲基,作为 A^2 ,优选为亚甲基、丙烷-2,2-二基。

[0171] 各X彼此独立地表示羟基、环氧基(氧杂-环丙基)、或甲氧基、乙氧基、1-丙基氧基、异丙基氧基、1-丁基氧基、和叔丁基氧基等碳原子数1~5的烷氧基。

[0172] 其中,如果考虑交联剂的获得容易性、价格等,则X在式(K1)和(K5)中优选为环氧基,在式(K2)和(K3)中优选为碳原子数1~5的烷氧基,在式(K4)中优选为羟基。

[0173] 式(K4)中,各n表示与苯环结合的-(A^1 -X)基的数,彼此独立地为1~5的整数,但优选为2~3,更优选为3。

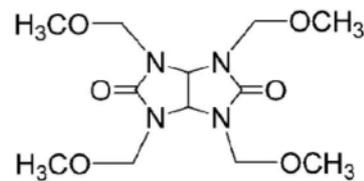
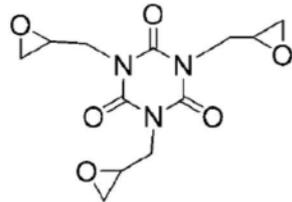
[0174] 在各化合物中,优选各 A^1 为全部相同的基团,优选各X为全部相同的基团。

[0175] 上述式(K1)~(K5)所示的化合物可以通过使具有与这些各化合物中的环结构相同的环结构的芳基化合物、杂芳基化合物、环状胺等骨架化合物、与环氧基烷基卤素化合物、烷氧基卤素化合物等通过碳-碳偶联反应、N-烷基化反应而反应,或将产物的烷氧基部位水解来获得。

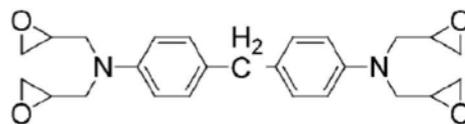
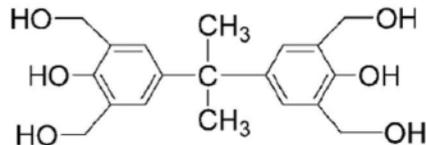
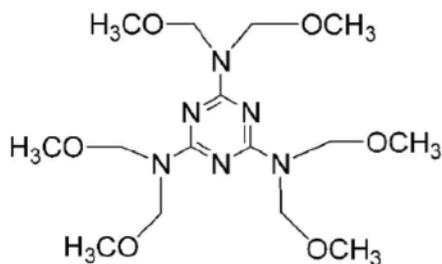
[0176] 交联剂可以使用市售品,也可以使用通过公知的合成方法合成的交联剂。

[0177] 作为市售品,可举出CYMEL (注册商标) 300、CYMEL 301、CYMEL 303LF、CYMEL 303ULF、CYMEL 304、CYMEL 350、CYMEL 3745、CYMEL XW3106、CYMEL MM-100、CYMEL 323、CYMEL 325、CYMEL 327、CYMEL 328、CYMEL 385、CYMEL 370、CYMEL 373、CYMEL 380、CYMEL 1116、CYMEL 1130、CYMEL 1133、CYMEL 1141、CYMEL 1161、CYMEL 1168、CYMEL 3020、CYMEL 202、CYMEL 203、CYMEL 1156、CYMEL MB-94、CYMEL MB-96、CYMEL MB-98、CYMEL 247-10、CYMEL 651、CYMEL 658、CYMEL 683、CYMEL 688、CYMEL 1158、CYMEL MB-14、CYMEL MI-12-I、CYMEL MI-97-IX、CYMEL U-65、CYMEL UM-15、CYMEL U-80、CYMEL U-21-511、CYMEL U-21-510、CYMEL U-216-8、CYMEL U-227-8、CYMEL U-1050-10、CYMEL U-1052-8、CYMEL U-1054、CYMEL U-610、CYMEL U-640、CYMEL UB-24-BX、CYMEL UB-26-BX、CYMEL UB-90-BX、CYMEL UB-25-BE、CYMEL UB-30-B、CYMEL U-662、CYMEL U-663、CYMEL U-1051、CYMEL UI-19-I、CYMEL UI-19-IE、CYMEL UI-21-E、CYMEL UI-27-EI、CYMEL U-38-I、CYMEL UI-20-E、CYMEL 659、CYMEL 1123、CYMEL 1125、CYMEL 5010、CYMEL 1170、CYMEL 1172、CYMEL NF3041、和CYMEL NF2000等(以上,allnex社制);TEPIC (注册商标) V、TEPIC S、TEPIC HP、TEPIC L、TEPIC PAS、TEPIC VL、和TEPIC UC(以上,日产化学工业(株)制)、TM-BIP-A(旭有机材工业(株)制)、1,3,4,6-四(甲氧基甲基)甘脲(以下,简称为TMG)(东京化成工业(株)制)、4,4'-亚甲基双(N,N-二缩水甘油基苯胺)(Aldrich社制)、HP-4032D、HP-7200L、HP-7200、HP-7200H、HP-7200HH、HP-7200HHH、HP-4700、HP-4770、HP-5000、HP-6000、HP-4710、EXA-4850-150、EXA-4850-1000、EXA-4816、和HP-820(DIC(株))、TG-G(四国化成工业(株))等。

[0178] 以下,作为交联剂,举出优选的具体例,但不限于于此。



[0179]



[0180] 交联剂的配合量根据交联剂的种类等而适当确定,因此不能笼统地规定,但通常,相对于剥离层形成用组合物所包含的上述聚酰亚胺的质量,或者,相对于树脂薄膜形成用组合物所包含的上述聚酰亚胺和上述二氧化硅的合计质量,从所得的树脂薄膜叠层体的柔软性的确保、脆化的抑制的观点考虑,为50质量%以下,优选为100质量%以下,从所得的树脂薄膜叠层体的耐溶剂性的确保的观点考虑,为0.1质量%以上,优选为1质量%以上。

[0181] [有机溶剂]

[0182] 本发明所使用的剥离层形成用组合物和树脂薄膜形成用组合物包含有机溶剂。该有机溶剂没有特别限定,可举出例如,与上述聚酰胺酸和聚酰亚胺的调制时所使用的反应

溶剂的具体例同样的有机溶剂。更具体而言,可举出N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、 γ -丁内酯等。需要说明的是,有机溶剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0183] 它们之中,如果考虑再现性好地获得平坦性高的树脂薄膜叠层体,则优选为N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、 γ -丁内酯。

[0184] [剥离层形成用组合物]

[0185] 本发明所使用的剥离层形成用组合物是含有上述耐热性聚合物和有机溶剂,根据需要可以含有交联剂的组合物,并且如上所述,实质上不含有二氧化硅。该剥离层形成用组合物中的固体成分量和粘度按照下述树脂薄膜形成用组合物。

[0186] [树脂薄膜形成用组合物]

[0187] 本发明所使用的树脂薄膜形成用组合物为含有上述耐热性聚合物、二氧化硅和有机溶剂,根据需要可以含有交联剂的组合物。这里该树脂薄膜形成用组合物是均匀的,未确认到相分离。

[0188] 在该树脂薄膜形成用组合物中,上述耐热性聚合物与上述二氧化硅的配合比以质量比计,优选为耐热性聚合物:二氧化硅=10:1~1:10,更优选为8:2~2:8,例如为7:3~3:7。

[0189] 此外该树脂薄膜形成用组合物中的固体成分量通常为0.5~30质量%左右,优选为5~25质量%左右。如果固体成分浓度小于0.5质量%则在制作树脂薄膜方面制膜效率变低,此外树脂薄膜形成用组合物的粘度变低,因此不易获得表面均匀的涂膜。此外如果固体成分浓度超过30质量%,则树脂薄膜形成用组合物的粘度变得过高,仍然有可能成膜效率恶化、涂膜的表面均匀性缺乏。需要说明的是,这里所谓固体成分量(固体成分浓度),是指有机溶剂以外的成分的总质量,即使是液状的单体等,也作为固体成分而包含在重量中。

[0190] 需要说明的是,该树脂薄膜形成用组合物的粘度是考虑制作的树脂薄膜的厚度等而适当设定的,在特别是以再现性好地获得5~50 μm 左右的厚度的树脂薄膜作为目的的情况下,通常在25 $^{\circ}\text{C}$ 下为500~50,000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 左右,优选为1,000~20,000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 左右。

[0191] <其它成分>

[0192] 在该剥离层形成用组合物和树脂薄膜形成用组合物中,为了赋予加工特性、各种功能性,除此以外还可以配合各种有机或无机的低分子或高分子化合物。可以使用例如,催化剂、消泡剂、流平剂、表面活性剂、染料、增塑剂、微粒、偶联剂、敏化剂等。例如催化剂能够使树脂薄膜叠层体的延迟、线膨胀系数降低的目的而添加。

[0193] 该剥离层形成用组合物例如可以将作为耐热性聚合物的通过上述方法获得的聚酰亚胺、根据需要的交联剂、和根据需要的其它成分(各种有机或无机的低分子或高分子化合物)溶解于上述有机溶剂而获得。

[0194] 该树脂薄膜形成用组合物例如可以将作为耐热性聚合物的通过上述方法获得的聚酰亚胺以及二氧化硅、根据需要的交联剂、和根据需要的其它成分(各种有机或无机的低分子或高分子化合物)溶解于上述有机溶剂而获得。或者,也可以在聚酰亚胺的调制后的反应溶液中添加二氧化硅,根据需要进一步加入上述有机溶剂而得。

[0195] 需要说明的是,如上所述,在本发明中使用交联剂的情况下,使用于剥离层形成用组合物或树脂薄膜形成用组合物的任一者。

[0196] 需要说明的是,在本申请发明中,从对特性等不造成影响这样的观点考虑,剥离层形成用组合物所包含的树脂、与树脂薄膜形成用组合物所包含的树脂优选如上所述彼此相同。此外,实质上仅在树脂薄膜形成用组合物中进一步包含二氧化硅粒子。在具备这些适合的条件的情况下,各组合物调制方法没有特别限定。因此,在本发明的方法中,例如首先在调制剥离层形成用组合物后,在所得的剥离层形成用组合物之中的一部分中如上述那样添加二氧化硅粒子,根据需要进一步追加有机溶剂,从而可以简单地调制剥离层形成用组合物和树脂薄膜形成用组合物,可以将它们使用于本发明的方法。

[0197] <树脂薄膜叠层体的制造方法>

[0198] [剥离层的形成工序]

[0199] 本工序是在支持基材上,使用以上说明的剥离层形成用组合物而形成剥离层的工序。

[0200] 具体而言,通过将上述剥离层形成用组合物涂布在支持基材上,进行干燥/加热而除去有机溶剂,从而可以获得在维持耐热性优异,延迟低,柔软性优异,进一步透明性也优异这样的优异性能的同时,能够通过选自采用刀的切断、机械分离和同时拉剥中的至少一种方法而从支持基材容易剥离的剥离层,进而可以获得柔性器件基板。

[0201] 作为上述支持基材,可举出例如,塑料(聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚酯、聚烯烃、环氧树脂、三聚氰胺、三乙酰纤维素、ABS、AS、降冰片烯系树脂等)、金属、不锈钢(SUS)、木材、纸、玻璃、硅晶片、板岩等。

[0202] 特别是,从可以利用现有设备这样的观点考虑,适用的支持基材优选为玻璃或硅晶片,此外从所得的剥离层显示良好的剥离性考虑,进一步优选为玻璃。需要说明的是,作为适用的支持基材的线膨胀系数,从涂覆后的支持基材的翘曲的观点考虑,优选为40ppm/°C以下,更优选为30ppm/°C以下。

[0203] 剥离层形成用组合物向支持基材的涂布法没有特别限定,可举出例如,铸涂法、旋转涂布法、刮板涂布法、浸渍涂布法、辊涂法、棒涂法、模涂法、喷墨法、印刷法(凸版、凹版、平版、网版印刷等)等,可以根据目的而适当使用它们。

[0204] 加热温度优选为500°C以下,进一步优选为450°C以下。然而,如果超过300°C,则有时发生黄变的问题,但即使在该情况下,由于通过本发明的制造方法获得的树脂薄膜叠层体整体的厚度中的剥离层的厚度的比例如下述说明地那样充分小,因此对特性带来的影响少。此外,在形成的剥离层上涂布树脂薄膜形成用组合物时,最终的烧成温度高时剥离层溶解于树脂薄膜形成用组合物的比例变少,例如,在烧成温度为400°C的情况下剥离层不易溶解,结果,剥离层与树脂薄膜的边界变得明确,另一方面,在为300°C以下的情况下,剥离层的一部分溶解于树脂薄膜形成用组合物,由此剥离层与树脂薄膜的边界变为层次状,但在任一情况下都发挥本申请发明的效果。

[0205] 此外,如果考虑所得的剥离层的耐热性和线膨胀系数特性,则期望在将涂布的剥离层形成用组合物在40°C~100°C下加热5分钟~2小时后,直接逐步地使加热温度上升,最终在超过175°C~450°C的范围内的温度下加热30分钟~2小时。这样,通过在使溶剂干燥的阶段和促进分子取向的阶段的2阶段以上的温度下加热,可以再现性更好地使低热膨胀特性表现。

[0206] 特别优选涂布的剥离层形成用组合物在40°C~100°C下加热5分钟~2小时后,在

超过100℃~175℃下加热5分钟~2小时,接着,在超过175℃~450℃的范围内的温度下加热5分钟~2小时。

[0207] 加热所使用的器具可举出例如电热板、烘箱等。加热气氛可以为空气下也可以为氮气等非活性气体下,此外,可以为常压下也可以为减压下,此外在加热的各阶段,可以适用不同的压力。

[0208] 此外在本工序中,从更加提高剥离层与之后形成的树脂薄膜的粘接性这样的方面考虑,可以利用涂布技术在剥离层的表面形成微细结构(中间层)。在该情况下,具体而言,优选在将剥离层固化前例如剥离层形成用组合物的涂布后、或之后的逐步加热的中途,在剥离层的表面形成微细结构。

[0209] 关于剥离层的厚度,在1nm~200μm左右的范围内考虑柔性器件的种类而适当确定,但为了发挥本发明的效果,需要至少比二氧化硅粒子的直径厚。特别是在假定使用树脂薄膜叠层体作为柔性显示器用的基板的情况下,通常为10nm~10μm左右,优选为100nm~5μm左右,调整加热前的涂膜的厚度而形成所希望的厚度的剥离层。

[0210] [树脂薄膜的形成工序]

[0211] 本工序是使用上述本发明的树脂薄膜形成用组合物,在上述剥离层上形成树脂薄膜的工序。本工序也可以说是在支持基材上,形成包含剥离层和在其上形成的树脂薄膜的树脂薄膜叠层体的工序。

[0212] 具体而言,通过将上述薄膜形成用组合物涂布在形成在上述支持基材上的剥离层上,进行干燥/加热而除去有机溶剂,从而可以获得具有高耐热性、高透明性、适度的柔软性、和适度的线膨胀系数,而且延迟小的树脂薄膜。

[0213] 此外,在本工序中,通过树脂薄膜形成用组合物包含的有机溶剂,剥离层的一部分溶解,从而树脂薄膜与剥离层密合,两者的密合性变强。

[0214] 在剥离层上的树脂薄膜形成用组合物的涂布法、加热温度、加热所使用的器具、和树脂薄膜的厚度按照在上述剥离层的形成工序中说明的各条件等。

[0215] 在这样操作而在支持基材上形成的树脂薄膜叠层体中,为了实现从支持基材的容易的剥离,优选树脂薄膜相对于剥离层的附着力比剥离层相对于支持基材的附着力大。

[0216] 具体而言,优选上述剥离层与上述树脂薄膜之间的粘接性在CCJ系列(JIS5400)分类中为0~1(能够剥离0~5%),上述支持基材与上述剥离层之间的粘接性在CCJ系列(JIS5400)分类中为5(能够剥离50%以上)。CCJ系列被定义为0~5的分类,0的分类是指可以剥落正方形的面积的0%,1的分类是指可以剥落正方形的面积的1~5%,2的分类是指可以剥落正方形的面积的6~10%,3的分类是指可以剥落正方形的面积的11~25%,4的分类是指可以剥落正方形的面积的26~50%,以及5的分类是指可以剥落正方形的面积的50%以上。换言之,优选在按照JIS K5400的划方格试验的条件下,上述树脂薄膜相对于上述剥离层的正方形的剥离数为分类0~2,上述剥离层相对于上述支持基材的正方形的剥离数为分类5。

[0217] [获得树脂薄膜叠层体的工序]

[0218] 本工序为使上述剥离层与上述树脂薄膜一起从支持基材剥离而获得树脂薄膜叠层体的工序。

[0219] 作为将这样操作而形成的树脂薄膜叠层体从支持基材剥离的方法,没有特别限

定,可举出例如将该树脂薄膜叠层体连支持基材一起冷却、向该树脂薄膜叠层体引入裂缝进行剥离的方法,经由辊提供张力而剥离的方法等。特别是作为本发明中的树脂薄膜叠层体从支持基材的剥离方法,能够适用选自采用刀的切断、机械分离和拉剥中的至少一种方法。

[0220] 这样,根据本发明的方法,由于剥离层与树脂薄膜的密合性比剥离层与支持基材的密合性牢固,因此剥离层与树脂薄膜可以作为一体而从支持基材容易地剥离,获得树脂薄膜叠层体。

[0221] 在本发明中,树脂薄膜叠层体的厚度能够在 $1\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ 左右的范围内考虑柔性器件的种类而适当确定。此外,剥离层的厚度相对于树脂薄膜叠层体的厚度(100%)优选为1~35%。

[0222] 本发明的优选的一方案中获得的树脂薄膜叠层体可以实现波长400nm下的光透射率为75%以上这样的高透明性。

[0223] 进一步,该树脂薄膜叠层体可以具有例如 $50^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 下的线膨胀系数为60ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 以下,特别是10ppm/ $^{\circ}\text{C}\sim 35\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 这样的低值,此外可以具有例如 $200^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ 下的线膨胀系数为80ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 以下,特别是15ppm/ $^{\circ}\text{C}\sim 55\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 这样的低值,加热时的尺寸稳定性优异。

[0224] 特别是该树脂薄膜叠层体的特长是,以在将入射光的波长设为590nm的情况下的双折射(面内的正交的2个折射率之差)与膜厚(叠层体的厚度)之积表示的面内延迟 R_0 、以及以对从厚度方向的截面观察时的2个双折射(面内的2个折射率与厚度方向的折射率的各自的差)分别乘以膜厚(叠层体的厚度)而获得的2个相位差的平均值表示的厚度方向延迟 R_{th} 都非常小。通过本发明的制造方法获得的树脂薄膜叠层体在平均膜厚(叠层体的平均厚度)为 $15\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ 的情况下,厚度方向的延迟 R_{th} 小于700nm,例如为660nm以下,例如为10nm~660nm,面内延迟 R_0 小于4,例如为0.3~3.9,双折射 Δn 具有小于0.02,例如0.0003~0.019这样的非常低的值。

[0225] 这样,通过本发明的制造方法,在所得的该树脂薄膜叠层体中,可以降低延迟。

[0226] 使用以上说明的本发明的制造方法获得的树脂薄膜叠层体由于具有上述特性,因此满足作为柔性显示器基板的基膜而需要的各条件,可以特别适合用作柔性显示器基板的基膜。即本发明作为柔性器件用基板的制造方法是适合的。

[0227] 将使用了本发明的制造方法的柔性器件的制造例示于图1中。

[0228] 如图1所示那样,首先,在支持基材上形成剥离层,在该剥离层上形成树脂薄膜,制成树脂薄膜叠层体。然后,在树脂薄膜叠层体上形成功能层后,将它们一并剥离,可以获得柔性器件。

[0229] 实施例

[0230] 以下,举出实施例更具体地说明本发明,但本发明不限于下述实施例。

[0231] 以下实施例中使用的简写符号的含义如下所述。

[0232] <酸二酐>

[0233] BODAx: 二环[2,2,2]辛烷-2,3,5,6-四甲酸二酐

[0234] CBDA: 1,2,3,4-环丁烷四甲酸二酐

[0235] <二胺>

- [0236] TFMB:2,2'-双(三氟甲基)联苯胺
- [0237] <有机溶剂>
- [0238] GBL: γ -丁内酯
- [0239] 需要说明的是,在实施例,中,试样的调制和物性的分析和评价所使用的装置和条件如以下所述。
- [0240] 1) 数均分子量和重均分子量的测定
- [0241] 聚合物的数均分子量(以下,简称为Mn)和重均分子量(以下,简称为Mw)在装置:昭和电工(株)制,Showdex GPC-101,柱:KD803和KD805,柱温度:50℃,洗脱溶剂:DMF,流量:1.5ml/分钟,标准曲线:标准聚苯乙烯的条件下测定。
- [0242] 2) 线膨胀系数(CTE)
- [0243] 使用TAインスツルメンツ社制TMA Q400,将薄膜(或叠层体)切割成宽度5mm、长度16mm的尺寸,首先以10℃/min升温而从50℃加热直到350℃(第一加热),接着以10℃/min降温而冷却直到50℃后,以10℃/min升温而从50℃加热直到420℃(第二加热),测定此时的第二加热的50℃~200℃下的线膨胀系数(CTE[ppm/℃])的值,从而求出。需要说明的是,贯穿第一加热、冷却和第二加热,施加荷重0.05N。
- [0244] 3) 5%重量减少温度($T_{d_{5\%}}$)
- [0245] 5%重量减少温度($T_{d_{5\%}}$ [℃])通过使用TAインスツルメンツ社制TGA Q500,在氮气中,将薄膜(或叠层体)约5~10mg以10℃/min从50℃升温直到800℃而测定,从而求出。
- [0246] 4) 光线透射率(透明性)(T_{308nm} 、 T_{400nm} 、 T_{550nm})和CIE b值(CIE b*)
- [0247] 波长308nm、400nm和550nm的光线透射率(T_{308nm} 、 T_{400nm} 、 T_{550nm} [%])和CIE b值(CIE b*)使用日本电色工业(株)制SA4000分光光度计,在室温下,使参照为空气,进行了测定。
- [0248] 5) 延迟(R_{th} , R_0)
- [0249] 使用王子计测机器(株)制,KOBURA 2100ADH,在室温下测定了厚度方向延迟(R_{th})和面内延迟(R_0)。
- [0250] 需要说明的是,厚度方向延迟(R_{th})和面内延迟(R_0)利用下式算出。
- [0251] $R_0 = (N_x - N_y) \times d = \Delta N_{xy} \times d$
- [0252] $R_{th} = [(N_x + N_y) / 2 - N_z] \times d = [(\Delta N_{xz} \times d) + (\Delta N_{yz} \times d)] / 2$
- [0253] N_x 、 N_y : 面内的正交的2个折射率($N_x > N_y$, 将 N_x 也称为慢轴,将 N_y 也称为快轴)
- [0254] N_z : 相对于面为厚度(垂直)方向的折射率
- [0255] d : 膜厚(叠层体的厚度)
- [0256] ΔN_{xy} : 面内的2个折射率之差($N_x - N_y$) (双折射)
- [0257] ΔN_{xz} : 面内的折射率 N_x 与厚度方向的折射率 N_z 之差(双折射)
- [0258] ΔN_{yz} : 面内的折射率 N_y 与厚度方向的折射率 N_z 之差(双折射)
- [0259] 6) 双折射(Δn)
- [0260] 使用通过上述的<5>延迟>而获得的厚度方向延迟(R_{th})的值,利用以下式子算出。
- [0261] $\Delta n = [R_{th} / d (\text{膜厚(叠层体的厚度)})] / 1000$
- [0262] 7) 膜厚(叠层体的厚度)
- [0263] 所得的树脂薄膜的膜厚和树脂薄膜叠层体的厚度利用(株)テックロック制测厚仪测

定。

[0264] [1]调制例

[0265] 调制例1:二氧化硅溶胶(GBL-M)的调制

[0266] 在1000mL的圆底烧瓶中加入日产化学工业(株)制甲醇分散二氧化硅溶胶:MA-ST-M 350g(二氧化硅固体成分浓度:40.4质量%)和 γ -丁基内酯419g。进而,将该烧瓶与真空蒸发器连接而使烧瓶内为减压,在约35℃的温水浴中浸泡20~50分钟,从而获得了溶剂从甲醇置换成 γ -丁基内酯的二氧化硅溶胶(GBL-M)约560.3g(二氧化硅固体成分浓度:25.25质量%)。

[0267] [2]合成例

[0268] 合成例1:聚酰亚胺A(PI-A)的合成

[0269] 在安装了氮气的注入口/排出口、机械搅拌器和冷却器的250mL的反应三口烧瓶内,加入TFMB 25.61g(0.08mol)。然后,添加GBL 173.86g,开始搅拌。二胺在溶剂中完全溶解后,然后立即添加经搅拌的BODAx 10g(0.04mol)、CBDA 7.84g(0.04mol)和GBL 43.4g,在氮气下加热到140℃。然后,将1-乙基哌啶0.348g添加到溶液内,在氮气下在180℃加热7小时。最终停止加热,将反应溶液稀释直到10%,维持整夜搅拌。将聚酰亚胺反应溶液添加到甲醇2000g中搅拌30分钟,然后将聚酰亚胺固体进行过滤,从而将聚酰亚胺精制。进而将该聚酰亚胺固体在甲醇2000g中搅拌30分钟,将聚酰亚胺固体进行了过滤。反复进行该聚酰亚胺固体的搅拌和过滤的精制步骤3次。将聚酰亚胺中的甲醇残留物通过150℃下的真空烘箱的8小时干燥而除去,最终,获得了经干燥的31.16g的聚酰亚胺A。聚酰亚胺A(PI-A)的收率为74%($M_w=169,802$, $M_n=55,308$)。

[0270] [3]剥离层形成用组合物和树脂薄膜形成用组合物的调制、以及树脂薄膜叠层体的制造(1)

[0271] 例1:剥离层的形成

[0272] 在室温下,将使合成例1的聚酰亚胺(PI-A)1g以成为8质量%的方式溶解在GBL溶剂中而得的物质通过1 μ m的过滤器慢慢地加压过滤,获得了剥离层形成用组合物。然后,将该组合物涂布在玻璃支持基材上,在空气气氛下,在50℃的温度下烧成30分钟,在140℃下烧成30分钟和在200℃下烧成60分钟后,进一步在300℃下烧成60分钟。这样,在玻璃支持基材上形成了作为剥离层的透明的聚酰亚胺膜。将其光学特性和热特性示于表1中。

[0273] 例2:剥离层的形成

[0274] 使用例1中调制的剥离层形成用组合物,将其涂布在玻璃支持基材上,在空气气氛下,在50℃的温度下烧成30分钟,在140℃下烧成30分钟和在200℃下烧成60分钟后,进一步在400℃下烧成60分钟,除此以外,与例1同样地操作而在玻璃支持基材上获得了作为剥离层的透明的聚酰亚胺膜。将其光学特性和热特性示于表1中。

[0275] 例3:树脂薄膜形成用组合物的调制

[0276] 在室温下,将使合成例1的聚酰亚胺(PI-A)1g以成为10质量%的方式溶解于GBL溶剂中而得的物质通过5 μ m的过滤器慢慢地加压过滤。然后,将滤液添加到二氧化硅溶胶(GBL-M)(以25.25%分散在GBL中的、18~23nm的SiO₂纳米粒子)9.241g中,混合30分钟,然后将静止状态维持一晚,获得了树脂薄膜形成用组合物。

[0277] 将该树脂薄膜形成用组合物涂布在玻璃支持基材上,在空气气氛下,在50℃的温

度下烧成30分钟,在140℃下烧成30分钟和在200℃下烧成60分钟,以及在-99kpa的真空气氛下,在280℃下烧成60分钟而获得了树脂薄膜。将所得的树脂薄膜的光学特性和热特性示于表1中。

[0278] 例A:树脂薄膜叠层体A的制造

[0279] 将例3中调制的该树脂薄膜形成用组合物涂布在例1中获得的剥离层上,在空气气氛下,在50℃的温度下烧成30分钟,在140℃下烧成30分钟和在200℃下烧成60分钟,以及在-99kpa的真空气氛下,在280℃下烧成60分钟,获得了树脂薄膜(聚酰亚胺A/二氧化硅溶胶复合树脂薄膜)。

[0280] 然后,将在玻璃支持基材上形成的剥离层和树脂薄膜通过机械切断而与玻璃支持基材分离(剥离),获得了树脂薄膜叠层体A。

[0281] 将树脂薄膜叠层体A的光学特性和热特性示于表1中。

[0282] 在图5和图6中显示树脂薄膜叠层体A的截面图(截面TEM),在图7中显示树脂薄膜叠层体A的(a)表面(树脂薄膜侧)、(b)剥离层与树脂薄膜的界面、和(c)背面(剥离层侧)的拉曼IR光谱。图6(a)为图5中的“混合”附近的放大图,图6(b)表示构成叠层体的各层的成分组成,并且[001]表示中间层,[002]表示树脂薄膜(聚酰亚胺+SiO₂),[003]表示剥离层(DBL)。

[0283] 根据图5与图6的截面TEM,在所形成的剥离层与树脂薄膜的界面中,确认到中间层的形成,其厚度为约300nm。

[0284] 此外如图7的拉曼IR光谱所示,(b)剥离层与树脂薄膜的界面的IR光谱与(c)背面的IR光谱的形状几乎一致,成为可看出界面至少来源于剥离层的结果。

[0285] 例B:树脂薄膜叠层体B的制造

[0286] 将例3中调制的该树脂薄膜形成用组合物涂布在例2中获得的剥离层上,除此以外,利用与例A同样的步骤,获得了树脂薄膜叠层体B。

[0287] 图8和图9中显示树脂薄膜叠层体B的截面图(截面TEM),图10中显示树脂薄膜叠层体B(a)表面(树脂薄膜侧)、(b)剥离层与树脂薄膜的界面、和(c)背面(剥离层侧)的拉曼IR光谱。图9(a)为图8中的界面附近的放大图,图9(b)表示构成叠层体的各层的成分组成,并且[001]表示剥离层(DBL),[002]表示树脂薄膜(聚酰亚胺+SiO₂)。

[0288] 根据图8和图9的截面TEM,所形成的剥离层与树脂薄膜的界面与例A相比明确地分离,该情况下的中间层的厚度为约1nm以下,非常薄。

[0289] 此外如图10的拉曼IR光谱所示,(b)剥离层与树脂薄膜的界面的IR光谱与(c)背面的IR光谱的形状几乎一致,成为可看出界面来源于剥离层的结果。

[0290] 将上述实施例中获得的树脂薄膜叠层体A和B的截面示意图示于图2和图3中。

[0291] 如图2所示,确认到树脂薄膜叠层体A和B在支持基材(G1)上按照剥离层(L II)、中间层(L III)、树脂薄膜(聚酰亚胺A/二氧化硅溶胶复合树脂薄膜)(L I)的顺序具有叠层结构。而且如图3所示,通过从支持基材(G1)分离(剥离)这些叠层结构,从而获得了树脂薄膜叠层体A和B。需要说明的是,在图2和图3中,以L IV表示电极等元件层。

[0292] 这里可以认为剥离层(L II)、树脂薄膜(聚酰亚胺A/二氧化硅溶胶复合树脂薄膜)(L I)、以及在它们之间形成的中间层分别具有图4所示的高分子网络结构。该网络是指2个聚合物与纳米二氧化硅通过范德华力或氢键而彼此结合,由此,树脂薄膜与剥离层之间的

粘接力变强。中间层不仅能够由剥离层而且也能够由树脂薄膜获得。这是因为，在树脂薄膜的形成时，剥离层的上表面能够通过树脂薄膜形成用组合物所包含的溶剂而一部分溶解。进而由此，中间层能够通过剥离层与树脂薄膜再次反应(热酰亚胺化)而获得。

[0293] [表1]

[0294] 表1

[0295]

	CTE _{50-200°C} (ppm/°C)	Td(°C) (5%)	T _{308nm} (%)	T _{400nm} (%)	T _{550nm} (%)	CIE b*	R _{th} (nm)	R ₀ (nm)	Δn	膜厚 (μm)
	热特性			光学特性						
例 A (叠层体 A) (例 1+例 3)	18.34	434.8	63.4	86.6	90.1	1.14	183.4	3.4	0.012	15
例 1 (剥离层)	—	419.2	—	83.8	89.7	1.79	55.8	1.4	0.0186	3
例 2 (剥离层)	—	427.1	—	7.63	71.2	42.9	38.4	0.5	0.0128	3
例 3(树脂薄膜)	13.95	450.1	64.1	88.3	92.2	1.05	56.4	0.4	0.0047	12

[0296] 如表1所示,通过本发明的制造方法获得的树脂薄膜叠层体A,确认到线膨胀系数 [ppm/°C] (50~200°C) 低,此外,硬化后的400nm和550nm下的光线透射率 [%] 高,进一步CIE b*值所示的黄色度小,延迟被抑制为低值。

[0297] 此外上述实施例中获得的本发明的树脂薄膜叠层体A即使在使用两手拿着而弯曲成锐角(30度左右)的情况下也没有裂缝,具有柔性显示器基板所要求的高柔软性。

[0298] [4]树脂薄膜叠层体的制造(2)

[0299] 使用上述<例1:剥离层的形成>中调制的剥离层形成用组合物、和<例3:树脂薄膜形成用组合物的调制>中调制的树脂薄膜形成用组合物,按照以下步骤制造树脂薄膜叠层体。

[0300] (a) 交联剂配合剥离层形成用组合物的调制

[0301] 在上述<例1:剥离层的形成>中调制的剥离层形成用组合物中,以相对于该组合物所包含的聚酰亚胺(PI-A)的质量成为30phr的方式混合CYMEL(注册商标)303(allnex社制),调制出交联剂配合剥离层形成用组合物。

[0302] (b) 交联剂配合树脂薄膜形成用组合物的调制

[0303] 在上述<例3:树脂薄膜形成用组合物的调制>中调制的树脂薄膜形成用组合物中,以相对于该组合物所包含的聚酰亚胺(PI-A)和二氧化硅溶胶(GBL-M)的合计质量成为30phr的方式混合CYMEL303,调制出交联剂配合树脂薄膜形成用组合物。

[0304] (i) 使用上述剥离层形成用组合物在玻璃支持基材上形成剥离层后,使用上述树脂薄膜形成用组合物在上述剥离层上形成树脂薄膜。

[0305] (ii) 使用上述剥离层形成用组合物在玻璃支持基材上形成剥离层后,使用上述交联剂配合/树脂薄膜形成用组合物在上述剥离层上形成树脂薄膜。

[0306] (iii) 使用上述交联剂配合/剥离层形成用组合物在玻璃支持基材上形成剥离层后,使用上述树脂薄膜形成用组合物在剥离层上形成树脂薄膜。

[0307] (iv) 使用上述交联剂配合/剥离层形成用组合物在玻璃支持基材上形成剥离层后,使用上述交联剂配合/树脂薄膜形成用组合物在剥离层上形成树脂薄膜。

[0308] 树脂薄膜形成后,通过机械切断而从玻璃支持基材将剥离层与树脂薄膜一起剥

离,关于剥离性,基于以下基准进行评价。

[0309] <剥离性评价>

[0310] ◎:能够从玻璃支持基材完全分离(剥离)(几乎100%)

[0311] △:难以从玻璃支持基材分离(5~50%)

[0312] ×:无法从玻璃支持基材分离(<5%)

[0313] 需要说明的是,在任何例中,都使烧成条件为在空气气氛下,在120℃下20分钟,在140℃下20分钟,在200℃下30分钟,在250℃下60分钟。

[0314] 将所得的结果示于表2中。

[0315] [表2]

[0316] 表2

		剥离层形成用组合物	
		交联剂 无配合	交联剂 有配合
[0317]	树脂薄膜形成用组合物	(i) ◎	(iii) △
	交联剂 有配合	(ii) ◎	(iv) ×

[0318] 如表2所示,在剥离层形成用组合物或树脂薄膜形成用组合物的任一者中配合了交联剂的情况下,确认到树脂薄膜叠层体从玻璃支持基材的剥离容易。

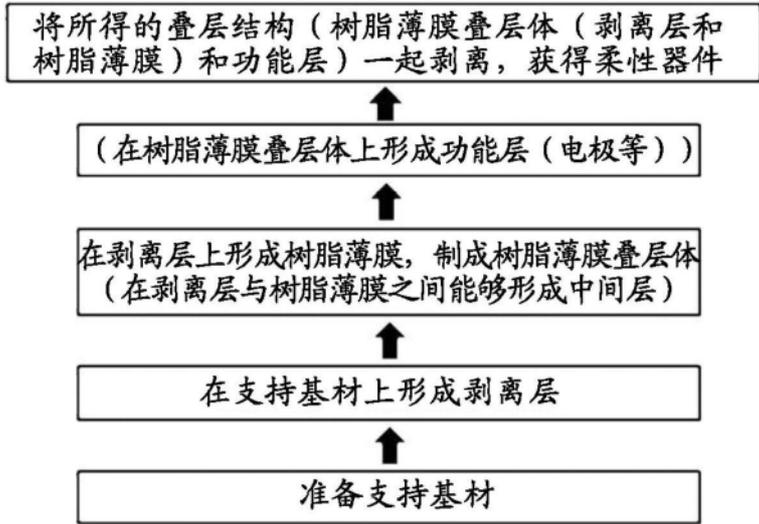


图1

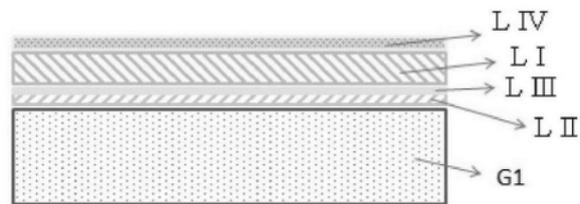


图2

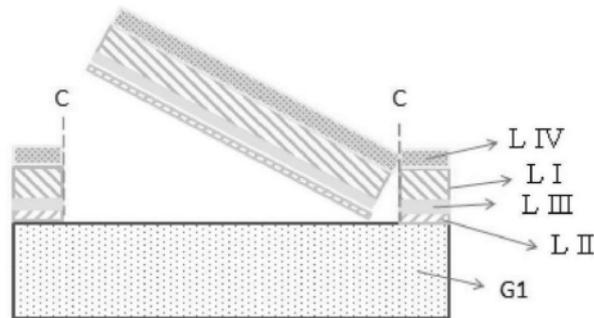


图3

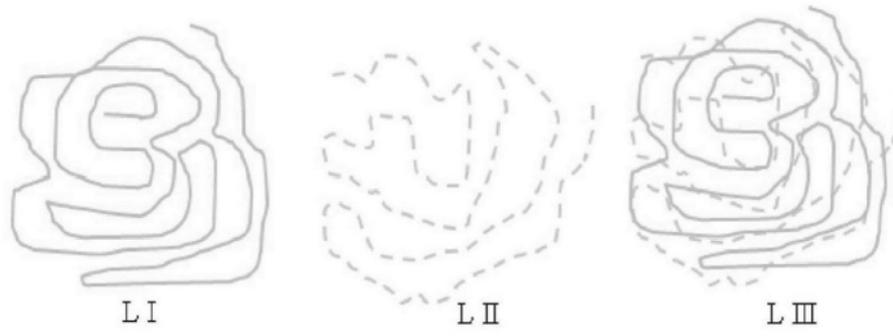


图4

300°C

DBL/PI 膜截面(TEM)

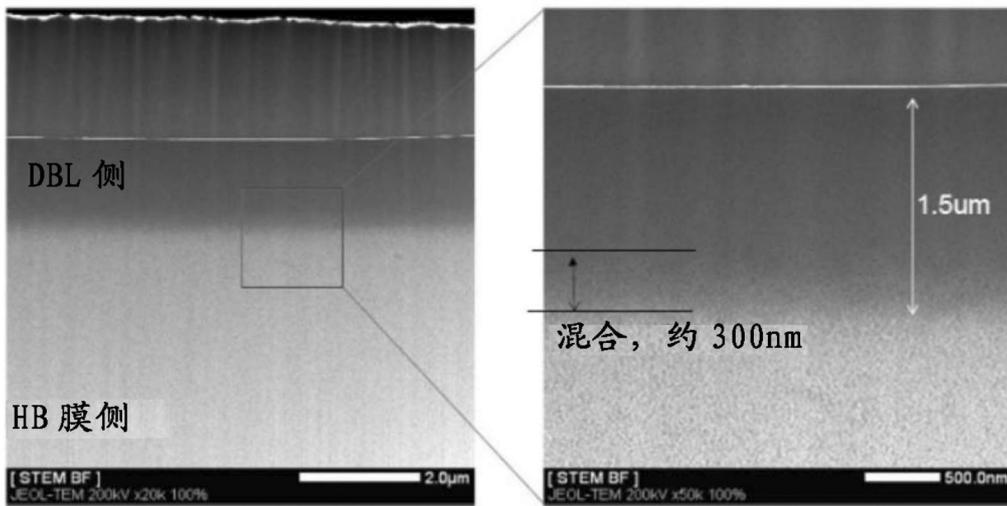


图5

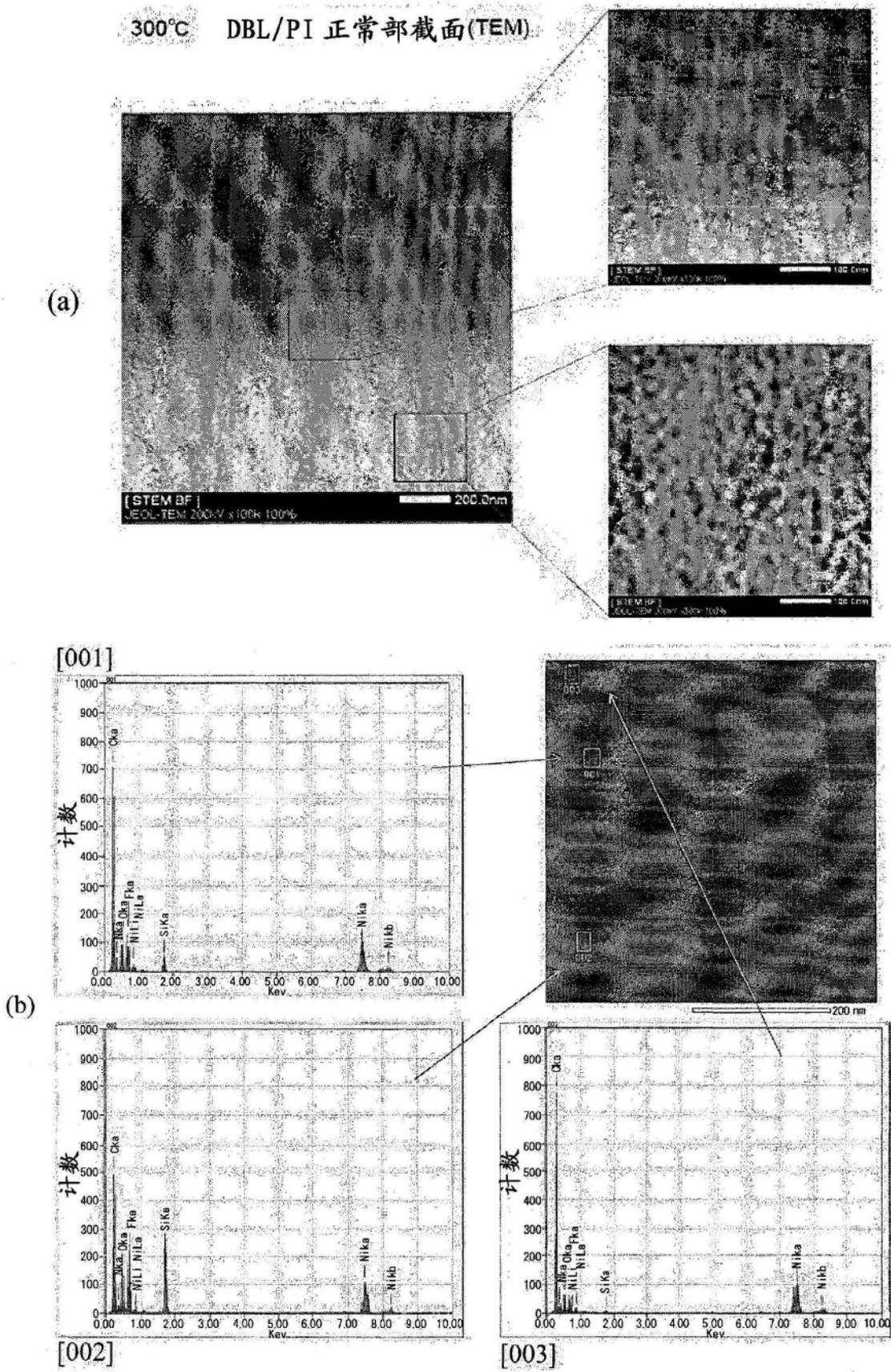
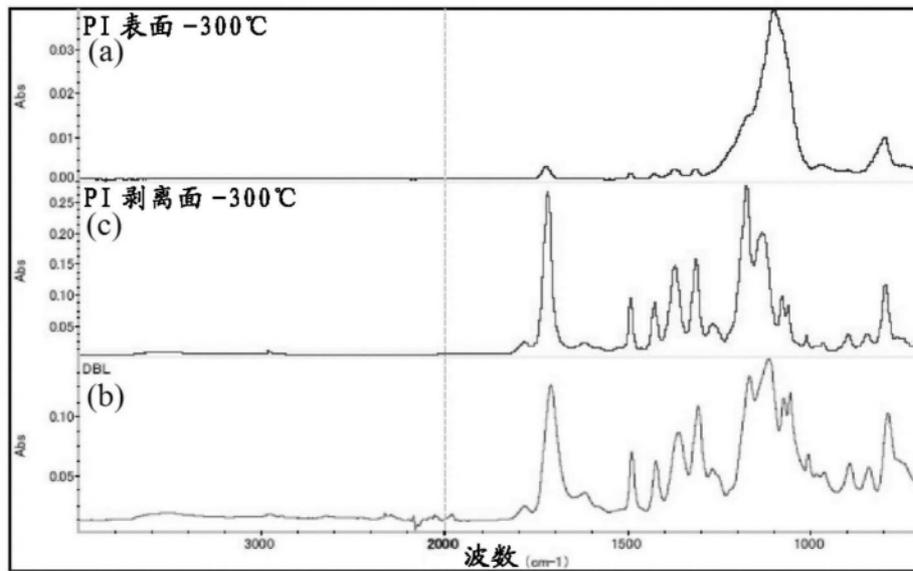


图6

IR (DBL/PI 膜表背面)



在剥离面侧 DBL 的峰检测

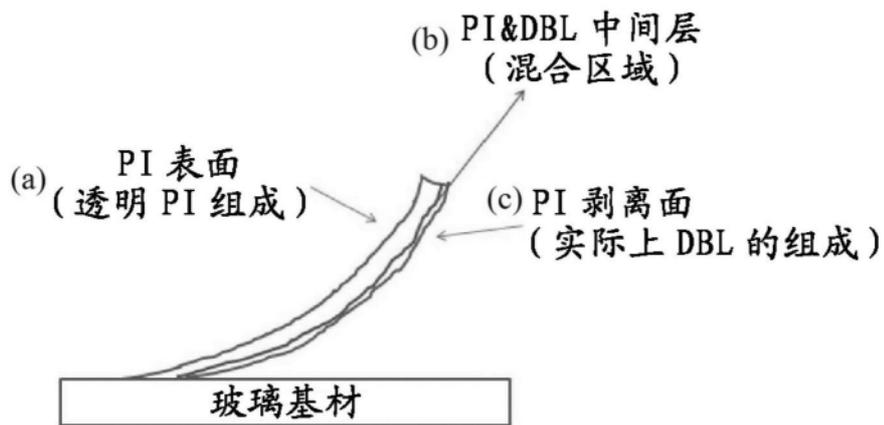


图7

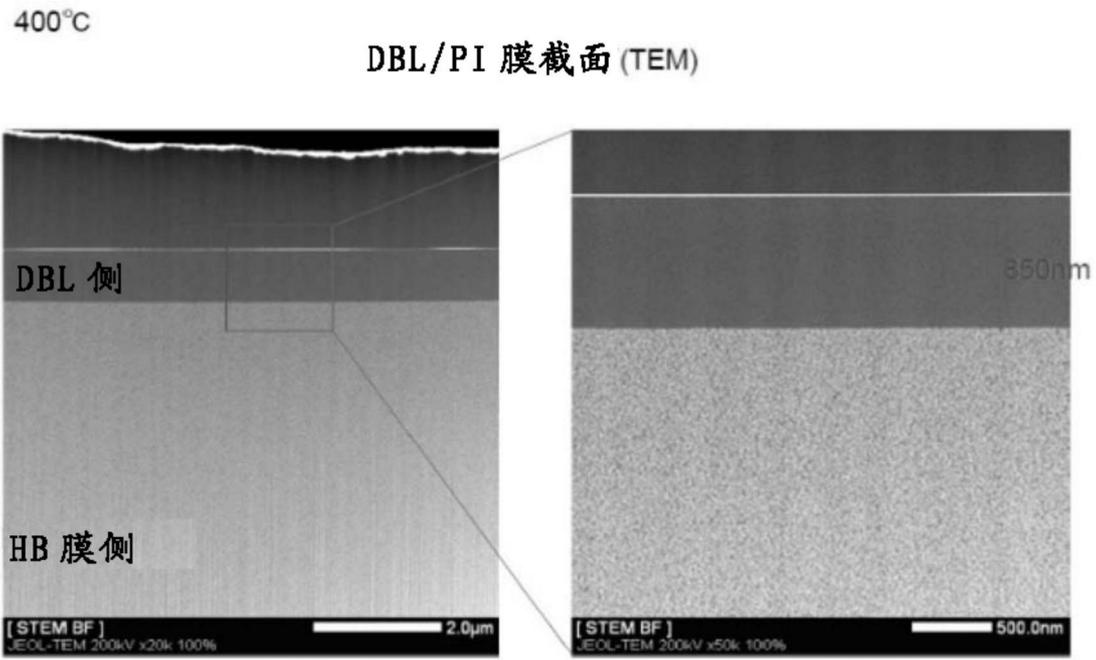


图8

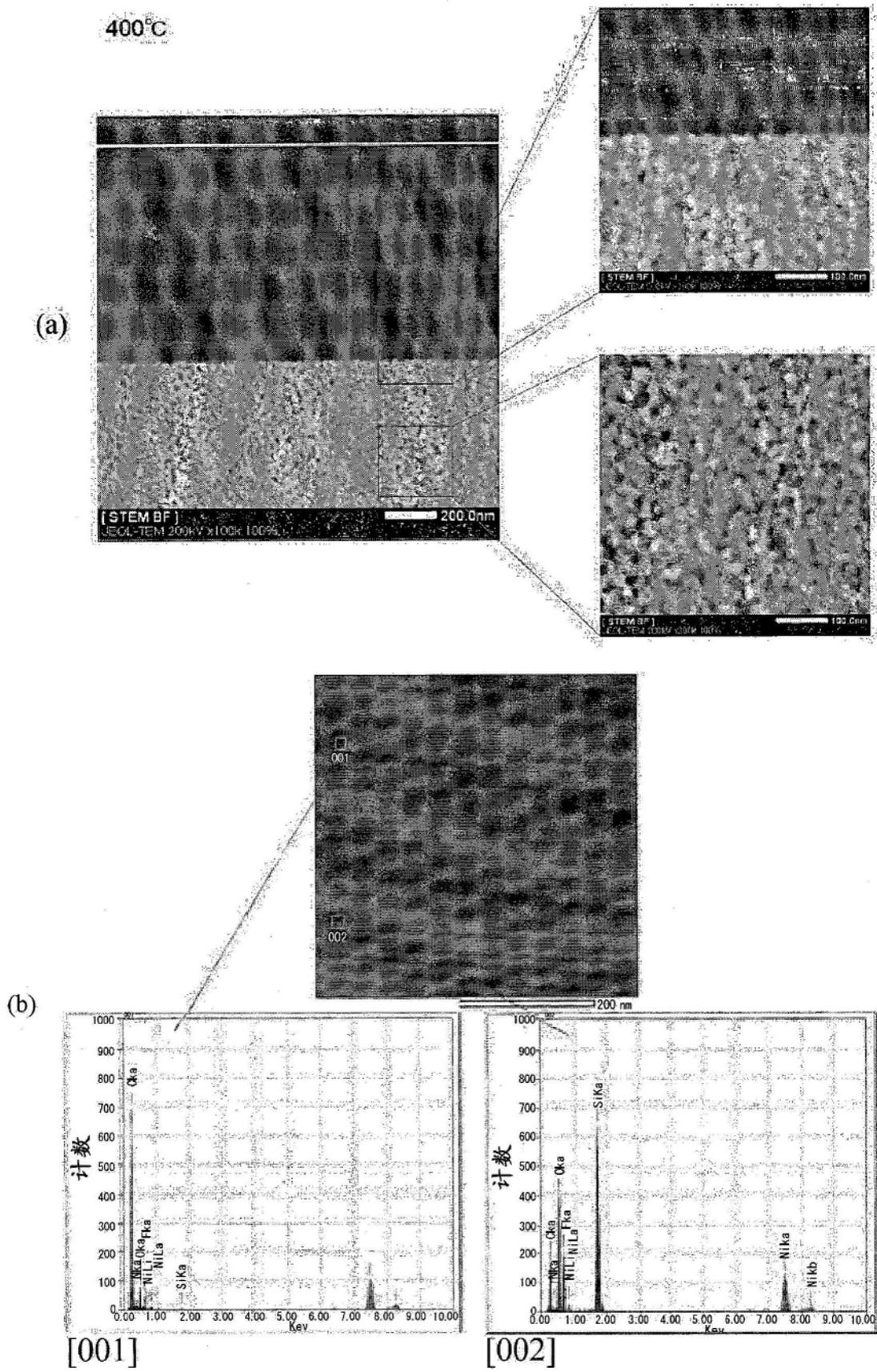
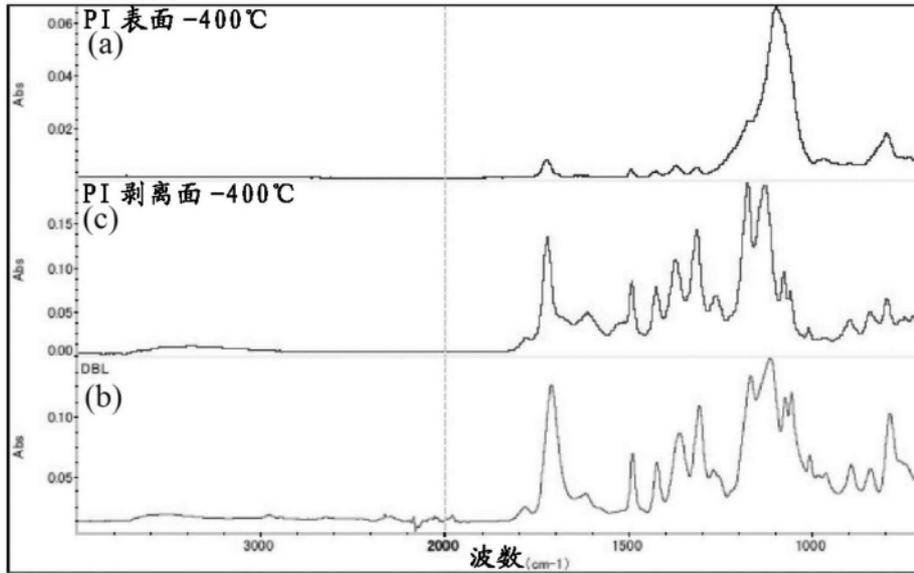


图9

IR (DBL/PI 膜表背面)



在剥离面侧 DBL 的峰检测

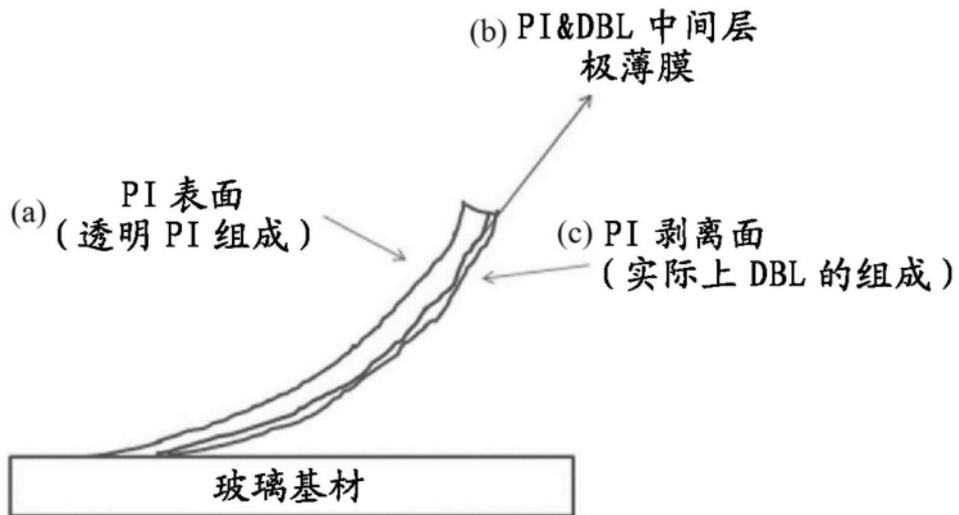


图10