

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 12 月 20 日(20.12.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/173202 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/34 (2006.01) *B05D 7/24* (2006.01)
B05D 3/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/065272
- (22) 国際出願日: 2012 年 6 月 14 日(14.06.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-132739 2011 年 6 月 14 日(14.06.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 宇部興産株式会社(UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中山 知則 (NAKAYAMA, Tomonori) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP). 中山 剛成 (NAKAYAMA, Takeshige) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 伊藤 克博, 外(ITO, Katsuhiko et al.); 〒1030025 東京都中央区日本橋茅場町 3 丁目 1 0 番 9 号 ティーエスビル 7 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYIMIDE LAMINATE, AND POLYIMIDE LAMINATE

(54) 発明の名称: ポリイミド積層体の製造方法、およびポリイミド積層体

(57) Abstract: The present invention relates to a method for producing a polyimide laminate, the method being characterized by: forming, on a substrate, a thin film made of a polyamic acid solution composition; heating the obtained laminate, which is made up of the substrate and the thin film made of the polyamic acid solution composition, at least in a temperature range of above 150°C to below 200°C for 10 minutes or longer; and then heating the laminate in a temperature range in which the maximum temperature is 400°C to 550°C, to form a polyimide layer having a thickness of less than 50 μm on the substrate.

(57) 要約: 本発明は、ポリアミック酸溶液組成物からなる薄膜を基材上に形成し、得られた基材とポリアミック酸溶液組成物の薄膜とからなる積層体を、少なくとも 150°C 超～200°C 未満の温度範囲で 10 分間以上加熱処理した後で、最高温度が 400°C～550°C の温度範囲で加熱処理して、基材上に厚みが 50 μm 未満のポリイミド層を形成することを特徴とするポリイミド積層体の製造方法に関する。



WO 2012/173202 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリイミド積層体の製造方法、およびポリイミド積層体

技術分野

[0001] 本発明は、500℃～650℃の温度領域において熱分解が抑制された高耐熱性のポリイミド層を有するポリイミド積層体の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を主成分とする芳香族テトラカルボン酸二無水物とパラフェニレンジアミンを主成分とする芳香族ジアミンとの略等モルをジメチルアセトアミド等の非プロトン性極性溶媒中で比較的低温で反応させて得られるポリアミック酸溶液を基材に塗布し、得られた塗膜を加熱乾燥して自己支持性フィルムとし、次いで自己支持性フィルムを基材から剥がした後にさらに加熱イミド化処理することによって、耐熱性、耐薬品性、耐放射線性、電気絶縁性、寸法安定性、機械的性質などの性質が特に優れたポリイミドフィルムを製造できることは公知である。

[0003] 特許文献1には、前記の方法により製造される、フィルム表面における炭素、酸素、窒素元素が特定の割合であって、かつ全フィルム中のリンの含有率が5～500ppmである、接着性が改善されたポリイミドフィルムが開示されている。このポリイミドフィルムには、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とパラフェニレンジアミンとから得られるもの（参考例1、実施例1）もある。特許文献1の参考例1、実施例1では、比較的高分子量（対数粘度が2.66）のポリアミック酸溶液をステンレスベルト上に流延塗布し、120℃で20分間乾燥した後、ステンレスベルトより剥がして自己支持性フィルムを得、次いでその自己支持性フィルムを150℃で5分、200℃で7分、250℃で9分、450℃で7分間熱処理

・イミド化して、厚さが75 μm のポリイミドフィルムを得ている。また、その他の実施例でも、自己支持性フィルムを製造し、実施例1と同様の熱処理を行い、厚さが75 μm のポリイミドフィルムを得ている。

[0004] 特許文献2には、前記の方法により製造される、有機リン化合物をポリイミドに対して0.5～5重量%の量で含有する、機械的強度が改良されたポリイミドフィルムが提案されている。このポリイミドは、非常に幅広い範囲のテトラカルボン酸成分とジアミン成分とから構成されてよく、好ましくはピロメリット酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとを主成分とするものであるが、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とパラフェニレンジアミンとから得られるもの（実施例4）も含まれる。しかし、特許文献2の実施例では、ポリアミド酸溶液に、有機りん化合物と、脱水閉環剤として無水酢酸及び触媒としてイソキノリンを混合させた後、その混合溶液を平滑面上にフィルム状に流延塗布し、それを100℃で10分間乾燥して自己支持性フィルムとした後、その自己支持性フィルムを平滑面から剥離し、更に得られた自己支持性フィルムの四隅を機械的に固定して、300℃で10分、420℃で3分間熱処理して、厚みが125 μm のポリイミドフィルムを得ている。

[0005] 一方、特許文献3は、可撓性のある薄膜太陽電池の製造方法に関する。特許文献3には、ガラス等の支持基板（基材）上にポリイミドの前駆体を塗布し、加熱イミド化処理してポリイミド被膜（耐熱性樹脂層）を形成して耐熱性ベース基板とすること、次いで、その上に透明電極層、アモルファスシリコン層、背面電極層などを積層し、さらに保護層を形成した後で、支持基板（基材）と耐熱ベース基板（ポリイミド皮膜）との間で剥離して、可撓性のある薄膜太陽電池を得ることが記載されている。そして、耐熱ベース基板（ポリイミド皮膜）に関し、アモルファスシリコン層を形成するときにアウトガスが発生する恐れがあることが記載されている。

[0006] 特許文献4には、芳香族ポリアミドフィルムに関し、スパッタリング法等によりフィルム表面にITO等の薄膜を形成する際に、フィルム内部から発

生する揮発成分により、スパッタリング時の系内の減圧度が低下しスパッタリングの効率が悪くなったり、ITO粒子の正常な堆積を妨げ、ITO膜とフィルムの密着力低下や耐熱性不良になること、また液晶用基板として使用した場合、使用中に発生するアウトガスにより他の部材、例えば液晶素子等を劣化させる場合があることが説明されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平8－143688号公報

特許文献2：特開平2－28257号公報

特許文献3：特開平5－315630号公報

特許文献4：特開2005－298590号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 前述のとおり、薄膜太陽電池などの製造工程では、その後の熱処理（薄膜太陽電池などの製造工程における熱処理）でも揮発成分（アウトガス）が発生しない、すなわち熱分解が抑制された高耐熱性のポリイミド層を基材上に形成したポリイミド積層体が求められていた。

[0009] したがって、本発明は、基材上に、耐熱性、耐薬品性、耐放射線性、電気絶縁性、寸法安定性、機械的性質などの特性が優れ、且つ特に500℃～650℃の温度領域において熱分解が抑制された高耐熱性のポリイミド層を有するポリイミド積層体の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 以上の問題に鑑み、本発明者らは鋭意研究を積み重ねた結果、ポリアミックス酸溶液組成物、好ましくは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パラフェニレンジアミンであるポリアミックス酸を含むポリアミックス酸溶液組成物、特に好ましくは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パラフェニレンジアミンであるポリアミック酸と、リン化合物とを含むポリアミック酸溶液組成物からなる薄膜を基材上に形成し、得られた基材とポリアミック酸溶液組成物の薄膜とからなる積層体を、少なくとも150℃超～200℃未満の温度範囲で10分間以上、好ましくは30分間以上、特に好ましくは60分間以上加熱処理した後で、最高温度が400℃～550℃の温度範囲で加熱処理して、基材上に厚みが50μm未満のポリイミド層を形成することにより、ポリイミドの優れた特性を保持しつつ、500℃～650℃の温度領域において熱分解が抑制された高耐熱性のポリイミド層を基材上に形成することができること見出して本発明をなすに至った。

[0011] 本発明は、以下の各項に関する。

[0012] 1. 基材と厚みが50μm未満のポリイミド層とからなるポリイミド積層体を製造する方法であって、

ポリアミック酸溶液組成物からなる薄膜を基材上に形成し、得られた基材とポリアミック酸溶液組成物の薄膜とからなる積層体を、少なくとも150℃超～200℃未満の温度範囲で10分間以上加熱処理した後で、最高温度が400℃～550℃の温度範囲で加熱処理して、基材上に厚みが50μm未満のポリイミド層を形成することを特徴とするポリイミド積層体の製造方法。

2. 基材とポリアミック酸溶液組成物とからなる積層体を、150℃超～200℃未満の温度範囲で加熱処理する時間が30分間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積層体の製造方法。

3. 前記ポリアミック酸溶液組成物が、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を主成分として含むテトラカルボン酸成分と、パラフェニレンジアミンを主成分として含むジアミン成分とから得られるポリアミック酸を含む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積層体の製造方法。

4. 前記ポリアミック酸溶液組成物が、リン化合物を含むことを特徴とす

る前記項 1～3 のいずれかに記載のポリイミド積層体の製造方法。

5. 形成されたポリイミド層のリンの含有割合〔リンの質量／ポリイミド層の質量〕が 100～3700 ppmであることを特徴とする前記項 4 に記載のポリイミド積層体の製造方法。

6. 前記リン化合物がアルキル鎖を有しないか、或いは炭素数が 16 以下のアルキル鎖を有することを特徴とする前記項 3～5 のいずれかに記載のポリイミド積層体の製造方法。

7. 前記ポリアミック酸溶液組成物のポリアミック酸の対数粘度が 2.0 dL/g 以下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ポリイミド積層体の製造方法。

[0013] 8. ポリアミック酸溶液組成物からなる薄膜を基材上に形成し、得られた基材とポリアミック酸溶液組成物の薄膜とからなる積層体を、少なくとも 150℃超～200℃未満の温度範囲で 10 分間以上加熱処理した後で、最高温度が 400℃～550℃の温度範囲で加熱処理して、基材上に厚みが 50 μm 未満のポリイミド層を形成することによって得られるポリイミド積層体。

9. 前記項 8 に記載のポリイミド積層体のポリイミド層表面に、さらに他の材料を積層して得られる積層体。

10. 前記項 9 に記載の積層体から、ポリイミド積層体の基材を分離して得られる積層体。

発明の効果

[0014] 本発明によって、基材上に、耐熱性、耐薬品性、耐放射線性、電気絶縁性、寸法安定性、機械的性質などの特性が優れ、且つ特に 500℃～650℃の温度領域において熱分解が抑制された高耐熱性のポリイミド層を有するポリイミド積層体を製造する方法を提供することができる。

[0015] ポリイミド層のポリイミドは、好ましくは、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るテトラカルボン酸成分と、主成分がパラフェニレンジアミンであるジアミン成分とから得られるものであ

る。このポリイミドは、耐熱性、耐薬品性、耐放射線性、電気絶縁性、寸法安定性、機械的性質などの特性が特に優れるものであり、特に500℃～650℃の温度領域において熱分解がより抑制された高耐熱性のポリイミド層を形成することができる。

発明を実施するための形態

[0016] (ポリイミド積層体の製造方法)

本発明では、ポリアミック酸溶液組成物からなる薄膜を基材上に形成し、得られた基材とポリアミック酸溶液組成物の薄膜とからなる積層体を、少なくとも150℃超～200℃未満の温度範囲で10分間以上、好ましくは30分間以上、特に好ましくは60分間以上加熱処理した後で、最高温度が400℃～550℃の温度範囲で加熱処理して、基材上に厚みが50μm未満のポリイミド層を形成する。ポリアミック酸溶液組成物は、好ましくは、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を主成分として含むテトラカルボン酸成分とパラフェニレンジアミンを主成分として含むジアミン成分とから得られるポリアミック酸を含み、さらに、リン化合物を含むことが好ましい。

[0017] 本発明において、ポリアミック酸は、略等モル量のテトラカルボン酸二無水物等のテトラカルボン酸成分とジアミン成分とを、溶媒中で、イミド化反応を抑制できる100℃以下、好ましくは80℃以下の比較的低温で攪拌混合して反応させることによって、溶媒中に均一に溶解したポリアミック酸溶液として好適に得ることができる。リン化合物を添加する場合、リン化合物は、重合前に添加して、リン化合物の存在下でテトラカルボン酸二無水物とジアミンとを反応させてもよいし、重合後に得られたポリアミック酸溶液にリン化合物を添加してもよい。得られたポリアミック酸溶液はそのまま、あるいは必要であれば所望の成分を添加して、ポリイミド層の形成に使用することができる。

[0018] 本発明で使用するポリアミック酸は、特に限定されるものではないが、テトラカルボン酸成分の主成分（すなわち、50モル%以上）が、好ましくは

80モル%以上、より好ましくは90モル%以上、さらに好ましくは100モル%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（すなわち、50モル%以上）が、好ましくは80モル%以上、より好ましくは90モル%以上、さらに好ましくは100モル%が、パラフェニレンジアミンであるものが好ましい。このような化学組成のポリアミック酸を用いることによって、耐熱性、耐薬品性、耐放射線性、電気絶縁性、寸法安定性、機械的性質などの特性が特に優れたポリイミド層を得ることができ、また、特に500℃～650℃の温度領域において熱分解が抑制された高耐熱性のポリイミド層を形成することができる。

[0019] 本発明において、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と併用可能なテトラカルボン酸成分としては、p-ターフェニル-3, 3'', 4, 4''-テトラカルボン酸二無水物、5, 5'-(1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジイル)ビス-イソベンゾフラン-1, 3-ジオン、ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸二無水物などが挙げられる。また、パラフェニレンジアミンと併用可能なジアミン成分としては、4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4''-ジアミノ-p-ターフェニル、4, 4'''-ジアミノ-p-クウォーターフェニルなどが挙げられる。

[0020] 本発明で使用する溶媒としては、ポリアミック酸を重合可能であればいずれの溶媒でもよく、例えば非プロトン性極性溶媒などを好適に用いることができる。本発明で使用する溶媒としては、特に限定しないが、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-ジメチルメトキシアセトアミドなどのN, N-ジ低級アルキルカルボキシルアミド類、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、γ-ブチロラクトン、ジグリム、m-クレゾール、ヘキサメチルホスホルアミド、N-アセチル-2-ピロリドン、ヘキサメチルホスホルアミド、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、スルホラン、p-クロロフェノールな

どを好適に例示できる。なお、溶媒は2種以上の混合物であってもよい。

[0021] 本発明においては、無水化剤として無水酢酸など、イミド化触媒として1, 2-ジメチルイミダゾールなどのイミダゾール化合物、イソキノリンなどの窒素原子を含有した複素環化合物、トリエチルアミンやトリエタノールアミンなどの塩基性化合物を、本発明の効果が得られる範囲内で使用しても構わない。しかし、無水化剤やイミド化触媒を使用すると、ポリアミック酸溶液の安定性が低下し、基材へキャストするのが難しくなり、さらに500℃～650℃の温度領域において熱分解が抑制された高耐熱性のポリイミド層を形成するのが困難になる場合があるので、これらは使用しないことが好ましい。

[0022] 前述の通り、本発明においては、略等モル量のテトラカルボン酸成分とジアミン成分とを、溶媒中で、イミド化反応を抑制できる100℃以下、好ましくは80℃以下の比較的低温で反応させることによって、ポリアミック酸溶液組成物を得ることができる。

[0023] 限定するものではないが、通常、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時間程度であることが好ましい。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、効率よく高分子量のポリアミック酸の溶液組成物を得ることができる。なお、反応は、空気雰囲気下でも行うことができるが、通常は不活性ガス雰囲気下、好ましくは窒素ガス雰囲気下で好適に行われる。

[0024] また、反応させるテトラカルボン酸成分とジアミン成分のモル比〔テトラカルボン酸成分／ジアミン成分〕は、好ましくは0.90～1.10程度、より好ましくは0.95～1.05程度である。

[0025] 本発明において、ポリアミック酸溶液組成物のポリアミック酸の固形分（ポリイミド換算）濃度は、特に限定されるものではないが、2～50質量％、好ましくは5～40質量％であることが好ましい。また、ポリアミック酸溶液組成物の溶液（回転）粘度は、特に限定されるものではないが、30℃

において1～3000ポイズ、好ましくは5～2000ポイズであることが好ましい。

[0026] 本発明において使用するポリアミック酸の分子量は特に制限されない。

[0027] 通常は、ポリイミドフィルムを製造する際には、十分な特性を達成するために対数粘度 (η) が2.0 dL/gを超える比較的高分子量のポリアミック酸が用いられる。一方、対数粘度が2.0 dL/g以下の比較的低分子量のポリアミック酸を用いた場合には、当該化学組成で得られるはずの特性を満たすポリイミド層を形成することが難しくなる。特に500℃～650℃の温度領域において熱分解を抑制したポリイミド層を形成することは難しくなる。

[0028] しかしながら、本発明を採用することによって、すなわち基材上に形成したポリアミック酸溶液組成物からなる薄膜を、少なくとも150℃超～200℃未満の温度範囲で10分間以上加熱処理した後で、最高温度が400℃～550℃の温度範囲で加熱処理・イミド化して、厚みが50 μ m未満のポリイミド層を形成することによって、通常使用されない対数粘度 (η) が2.0 dL/g以下、好ましくは1.5 dL/g以下、より好ましくは1.0 dL/g以下の比較的低分子量のポリアミック酸を使用した場合でも、500℃～650℃の温度領域において熱分解が抑制された高耐熱性のポリイミド層を形成することが可能になるという特に好ましい効果を達成できる。

[0029] つまり、本発明によれば、通常のポリイミドフィルムを製造する際には使用されない、比較的低分子量のポリアミック酸溶液を使用した場合にも、500℃～650℃の温度領域において熱分解が抑制された高耐熱性のポリイミド層を基材上に形成することができる。

[0030] 本発明において、基材上にキャストするポリアミック酸溶液組成物は、ポリアミック酸に加えて、リン化合物を含むことができる。

[0031] 本発明で使用するリン化合物は、分子中にリン原子を含んだ化合物であれば特に限定されず、使用可能である。

[0032] 本発明で使用するリン化合物は、リンの価数に制限は無く、例えばリン酸

、亜リン酸、ホスホン酸、亜ホスホン酸、ホスフィン酸、亜ホスフィン酸、ホスフィンオキシド、ホスフィン、およびその水素原子を有機置換基に置き換えた有機リン化合物が挙げられる。また、赤リンなどの無機リンや、ポリリン酸も使用することができる。

[0033] 好ましいリン化合物としては、例えば、リン酸の有機リン化合物としてはリン酸トリエチル、リン酸トリフェニル、リン酸2-エチルヘキシルなどが挙げられる。ホスホン酸の有機リン化合物としてはアミノメチルホスホン酸、デシルホスホン酸、フェニルホスホン酸などが挙げられる。ホスフィン酸の有機リン化合物としてはジフェニルホスフィン酸、2-カルボキシエチルホスフィン酸、ジメチルホスフィン酸、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシドなどが挙げられる。ホスフィンの有機リン化合物としてはトリメチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、エチレンビスジフェニルホスフィン、2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチルが挙げられる。

[0034] また、アルキル鎖を有するリン化合物としてはモノエチルリン酸エステル、モノプロピルリン酸エステル、モノブチルリン酸エステル、モノペンチルリン酸エステル、モノヘキシルリン酸エステル、モノカプロイルリン酸エステル、モノオクチルリン酸エステル、モノラウリルリン酸エステル、モノミリスチルリン酸エステル、モノセチルリン酸エステル、モノステアリルリン酸エステル、トリエチレングリコールモノトリデシルエーテルのモノリン酸エステル、テトラエチレングリコールモノラウリルエーテルのモノリン酸エステル、ジエチレングリコールモノステアリルエーテルのモノリン酸エステル、ジカプロイルリン酸エステル、ジオクチルリン酸エステル、ジカプリルリン酸エステル、ジラウリルリン酸エステル、ジミリスチルリン酸エステル、ジセチルリン酸エステル、ジステアリルリン酸エステル、テトラエチレングリコールモノネオペンチルエーテルのジリン酸エステル、トリエチレングリコールモノトリデシルエーテルのジリン酸エステル、テトラエチレングリコールモノラウリルエーテルのジリン酸エステル、ジエチレングリコールモ

ノステアリルエーテルのジリン酸エステル等のリン酸エステルや、これらのリン酸エステルのアミン塩が挙げられる。

[0035] これらの中では、熱分解の抑制及び着色の観点から、炭素数が16以下、より好ましくは12以下のアルキル鎖を有するリン化合物、及びアルキル鎖を有しないリン化合物（すなわち、炭素数が16を超えるアルキル鎖を有しないリン化合物）が望ましい。特にリン酸トリフェニルなどのリン酸エステルが好ましい。

[0036] なお、リン化合物は、1種を用いても、2種以上を併用してもよい。

[0037] ポリアミック酸溶液組成物中のリン化合物の濃度は、テトラカルボン酸成分100モル%に対して、1～25モル%、好ましくは1～20モル%、より好ましくは1～18モル%に相当する濃度が好ましい。ただし、ポリリン酸の場合には繰り返し単位を分子量と仮定して算出したモル%とする。

[0038] また通常は、ポリアミック酸溶液組成物中のリン化合物の濃度は、テトラカルボン酸成分とジアミン成分の合計質量に対して、0.5～20質量%、好ましくは0.5～15質量%程度が好適である。

[0039] ポリアミック酸溶液組成物中のリン化合物の濃度が少な過ぎると、500℃～650℃の温度領域において熱分解を抑制する効果を十分に得るのが難しくなる場合がある。一方、リン化合物の濃度が多過ぎると、ポリイミド層にリンが多量に残存して、揮発成分（アウトガス）の原因になる場合があるので好ましくない。

[0040] リン化合物のポリアミック酸溶液への添加は重合前でも重合後でも構わない。すなわち、テトラカルボン酸成分とジアミン成分とを溶媒中で反応させてポリアミック酸溶液組成物を得た後、これにリン化合物を添加することによって、リン化合物を含むポリアミック酸溶液組成物を得ることができ、また、溶媒にテトラカルボン酸成分とジアミン成分とリン化合物を加え、テトラカルボン酸成分とジアミン成分とを溶媒中、リン化合物の存在下で反応させることによって、リン化合物を含むポリアミック酸溶液組成物を得ることができる。

[0041] ポリアミック酸溶液組成物にリン化合物を添加する場合、本発明で形成するポリイミド層に残存するリンの量（ポリイミド層のリンの含有割合）は、リンの質量がポリイミド層の質量に対して3700ppm以下、好ましくは100～3700ppm、より好ましくは100～2000ppm、より好ましくは100～1000ppm、更に好ましくは100～500ppm程度の濃度（割合）であることが好ましい。この濃度範囲よりも多過ぎると、揮発成分（アウトガス）の原因になる場合があるので好ましくない。また、特に、形成されるポリイミド層のリンの含有割合〔リンの質量／ポリイミド層の質量〕が100～3700ppmになるようにすることにより、ポリアミック酸溶液組成物を基材上にキャストし、揮発成分が片面からのみ蒸発する状態で加熱処理してイミド化しても、良好な特性を有するポリイミド層を形成しやすくなる場合がある。

[0042] なお、本発明のポリアミック酸溶液組成物は、必要に応じて、他の添加成分、例えば、フィラーなどを添加することもできる。

[0043] 本発明では、上記のようなポリアミック酸溶液組成物からなる薄膜を基材上に形成し、得られた基材とポリアミック酸溶液組成物の薄膜とからなる積層体を、少なくとも150℃超～200℃未満の温度範囲で10分間以上、好ましくは30分間以上、特に好ましくは60分間以上加熱処理した後で、最高温度が400℃～550℃の温度範囲で加熱処理して、基材上に厚みが50μm未満のポリイミド層を形成する。

[0044] 基材は、その表面にポリイミド膜を形成することが出来るものであれば、特に限定されるものではないが、本発明では、極めて高温で加熱処理するので、高温に耐えうると共に、熱による膨張係数が小さな材料からなることが望ましい。基材の形状は特に限定するものではないが、通常は平面状である。基材として、具体的には、例えば、各種金属からなる金属板、各種セラミックスからなるセラミックス板などでもよいが、特に耐高温性や線膨張係数からガラス板を好適に用いることができる。

[0045] ポリアミック酸溶液組成物の基材上へのキャスト方法は、厚みが小さな塗

膜を形成できるものであれば特に限定はないが、例えばスピンコート法、スクリーン印刷法、バーコーター法、電着法などの従来公知の方法を好適に用いることができる。

[0046] 本発明において、基材は、ガラス板のような実質的にガスを透過しない材料によって形成されている。このため、基材にキャストされたポリアミック酸溶液組成物の層（塗膜層）は、加熱処理される場合に、ポリアミック酸溶液組成物の層（塗膜層）から生じる揮発成分（溶媒や、イミド化の結果生成する水など）は、基材面から蒸発することはできず、他面の空気（或いは他のガス）面からのみ蒸発する。本発明の製造方法においては、ポリアミック酸溶液組成物層を、自己支持性フィルムとして剥がして熱処理することではなく、イミド化が完了する高温での加熱処理まで、前記の揮発成分が片面からのみ蒸発する状態で加熱処理する。

[0047] 本発明においては、ポリアミック酸溶液組成物を基材上にキャスト等して、基材上にポリアミック酸溶液組成物の膜を形成し、基材とポリアミック酸溶液組成物の膜とからなる積層体を得た後、これを加熱処理してイミド化を完了することにより、基材上にポリイミド層を形成する。この加熱処理条件としては、少なくとも150℃超～200℃未満、下限値の好ましくは155℃超、より好ましくは160℃超、さらに好ましくは165℃超、特に好ましくは170℃超、上限値の好ましくは195℃未満、より好ましくは190℃未満、さらに好ましくは185℃未満、の温度範囲で10分間以上、好ましくは30分間以上、特に好ましくは60分間以上加熱処理した後で、最高温度が400℃～550℃、好ましくは430℃～530℃、より好ましくは460℃～530℃の温度範囲で加熱処理する。なお、200℃以上の温度で加熱処理する時間（最高温度で加熱処理する時間も含む）は適宜決めることができ、特に限定されない。

[0048] 本発明においては、このようにして基材上にポリイミド層を形成して、基材とポリイミド層とからなるポリイミド積層体を得ることができる。

[0049] （ポリイミド積層体）

本発明で得られるポリイミド積層体は、前述のとおり、ポリイミド層のリンの含有割合〔リンの質量／ポリイミド層の質量〕は、特に限定されるものではないが、100～3700ppm、より好ましくは100～2000ppm、さらに好ましくは100～1000ppm、特に好ましくは100～500ppm程度であることが好ましい。

[0050] 本発明で得られるポリイミド積層体のポリイミド層の厚みは、50 μ m未満、好ましくは30 μ m以下、より好ましくは20 μ m以下であることが好ましい。ポリイミド層の厚みが前記範囲を超えて厚くなるにつれて、リン化合物由来の分解物などが残存しやすくなり、余分な揮発成分（アウトガス）が発生する原因になる可能性がある。また、形成されるポリイミド層が発泡していて、実用的には使用できないこともある。ポリイミド層の厚みの下限値は、特に限定されるものではないが、好ましくは0.1 μ m以上、より好ましくは1 μ m以上、より好ましくは2 μ m以上であることが好適である。

[0051] （ポリイミド積層体の500℃～650℃の温度領域における熱分解の抑制）

本発明により得られるポリイミド積層体のポリイミド層は、500℃～650℃の温度領域において熱分解が抑制されて、高い耐熱性を有する。

[0052] ここで、500℃～650℃の温度領域において熱分解が抑制されることは、ポリイミド層を加熱処理したときの5%重量減少温度（℃）を一つの指標として示した。5%重量減少温度が、610℃以上、好ましくは615℃以上の高い値を示す場合には、熱分解がより高い温度まで抑制されることを示しているのであり、500℃～650℃の温度領域における熱分解が十分に抑制されたことが分かる。一方で、この温度が605℃以下、特に600℃以下、さらには595℃以下の低い値の場合には、熱分解が比較的低い温度で起こっていることを示すのであって、500℃～650℃の温度領域において熱分解が抑制されてはいない。5%重量減少温度は、少なくとも595℃を超えることが望ましい。

[0053] （さらに他の材料を積層した積層体）

本発明によって得られるポリイミド積層体は、耐熱性、耐薬品性、耐放射線性、電気絶縁性、寸法安定性、機械的性質などの特性が特に優れ、且つ特に500℃～650℃の温度領域において熱分解が抑制された高耐熱性のポリイミド層が形成されたポリイミド積層体である。したがって、例えばポリイミド積層体に対してスパッタリングを行うことにより、ポリイミド層表面にITO、アモルファスシリコン層などの他の材料を好適に積層することができる。そして、得られた基材とポリイミドと他の材料とからなる積層体から、基材を分離することによって、ポリイミドと他の材料とからなる積層体を好適に得ることが出来る。

- [0054] このようなポリイミドと他の材料とからなる積層体は、例えば、ポリイミド層を基板としたフレキシブルな液晶ディスプレイ、ELディスプレイ、電子ペーパー、薄膜太陽電池などの用途で好適に利用することが出来る。

実施例

- [0055] 以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

- [0056] 以下の例で使用した化合物の略号は以下のとおりである。

s-BPDA : 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物
PPD : パラフェニレンジアミン

- [0057] (固形分濃度)

ポリアミック酸溶液の固形分濃度は、ポリアミック酸溶液を350℃で30分間乾燥し、乾燥前の重量W1と乾燥後の重量W2とから次式によって求めた値である。

- [0058] 固形分濃度(重量%) = $\{(W1 - W2) / W1\} \times 100$

- [0059] (ポリアミック酸の対数粘度)

ポリアミック酸の対数粘度(η_{inh})は、ポリアミック酸溶液をポリアミック酸濃度が0.5g/100ミリリットル溶媒となるようにN-メチル-2-ピロリドンに均一に溶解した溶液を調製し、その溶液と溶媒との溶液粘度を30℃で測定して次式で算出した。

[0060] [数1]

$$\text{対数粘度} (\eta_{\text{inh}}) = \frac{\ln (\text{溶液粘度} / \text{溶媒粘度})}{\text{溶液の濃度}}$$

[0061] (5%重量減少温度の測定 [TGA測定方法])

TG-DTA2000S (マックサイエンス) を用い、室温 (25℃) から 700℃ まで 20℃/min にて昇温を行い、150℃ における重量を 100% として 5% 重量減少温度を測定した。

[0062] この 5% 重量減少は、熱分解による揮発成分 (アウトガス) の発生に起因すると考えられるので、本発明においては、この 5% 重量減少温度を 500℃ ~ 650℃ の温度領域における熱分解の目安として評価した。

[0063] (ポリイミド層のリンの定量方法)

ポリイミド層試料約 50mg を石英製容器にはかりとり、硝酸を入れて密閉し、マイクロ波を照射して試料の分解を行い、超純水で定容して検液とした。高分解能型誘導結合プラズマ質量分析法 HR-ICP-MS (サーモフィッシャーサイエンティフィック製、Axiom SC plus 型) を用いてリン含有量の定量分析を行った。

[0064] (ポリイミド層の外観観察)

加熱処理後のポリイミド層の外観の目視観察を行い、同一条件でリン化合物を添加していないポリイミド層と比較して、透明性がほぼ変わらない場合は○、透明性が部分的に低下した場合は△、透明性が著しく低下した場合は×とした。

[0065] [実施例 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 N-メチル-2-ピロリドン 410.1267g を加え、これに PPD を 26.8886g (0.2486mol) と、s-BPDA の 73.1431g (0.2486mol) を加え、50℃ で攪拌して、固形分濃度 18.21%、対数粘度 0.65 dL/g のポリアミック酸溶液を得た。得られたポリアミック酸溶液にリン化合物としてリン酸トリフェニル

を2.0006 g (0.0061 モル、テトラカルボン酸成分100 モル%に対して2.5 モル%、テトラカルボン酸成分とジアミン成分の合計質量に対して2.0 wt %、以下同様) 添加した。

[0066] このポリアミック酸溶液を、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、120℃にて10分間、150℃にて40分間、180℃にて60分間、200℃、250℃にて各10分間、500℃にて5分間加熱処理し、ガラス板上に厚さが10 μmのポリイミド層を形成して、ポリイミド積層体を得た。

[0067] ポリイミド層について、基材から分離後、TGA測定を行い、5%重量減少温度を測定しアウトガス発生率の評価の目安とした。フィルム着色評価についてもおこなった。結果を表1に示す。

[0068] [実施例2]

リン化合物としてリン酸トリフェニルを5.0016 g (0.0153 モル、6.2 モル%、5.0 wt %) 添加した以外は実施例1と同様の操作をおこなった。結果を表1に示す。

[0069] [実施例3]

リン化合物としてリン酸トリフェニルを15.0160 g (0.0460 モル、18.5 モル%、15.0 wt %) 添加した以外は実施例1と同様の操作をおこなった。結果を表1に示す。

[0070] [実施例4]

リン化合物としてモノエチルリン酸エステルを5.0012 g (0.0397 モル、16.0 モル%、5.0 wt %) 添加した以外は実施例1と同様の操作をおこなった。結果を表1に示す。

[0071] [実施例5]

リン化合物としてモノラウリルリン酸エステルを5.0012 g (0.0188 モル、7.6 モル%、5.0 wt %) 添加した以外は実施例1と同様の操作をおこなった。結果を表1に示す。

[0072] [実施例6]

リン化合物としてポリリン酸を1.2504 g (0.0100モル、4.0モル%、0.8 w t %) 添加した以外は実施例1と同様の操作をおこなった。結果を表1に示す。

[0073] 〔実施例7〕

攪拌機、窒素ガス導入・排出管を備えた内容積500 mlのガラス製の反応容器に、溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン449.9976 gを加え、これにPPDを13.4400 g (0.1243モル) と、s-BPDAの36.5598 g (0.1243モル) を加え、50℃で攪拌して、固形分濃度9.10%、対数粘度2.70 d L / gのポリアミック酸溶液を得た。得られたポリアミック酸溶液にリン化合物としてリン酸トリフェニルを2.5008 g (0.0077モル、6.2モル%、5.0 w t %) 添加した。

[0074] このポリアミック酸溶液を、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、120℃にて10分間、150℃にて40分間、180℃にて60分間、200℃、250℃にて各10分間、500℃にて5分間加熱処理し、ガラス板上に厚さが10 μ mのポリイミド層を形成して、ポリイミド積層体を得た。

[0075] ポリイミド層について、基材から分離後、TGA測定を行い、5%重量減少温度を測定しアウトガス発生率の目安とした。フィルム着色評価についてもおこなった。結果を表1に示す。

[0076] 〔実施例8〕

形成するポリイミド層の厚みを40 μ mにした以外は実施例2と同様の操作をおこなった。結果を表1に示す。

[0077] 〔実施例9〕

ポリアミック酸溶液の塗膜を、120℃にて10分間、150℃にて40分間、180℃にて60分間、200℃、250℃にて各10分間、400℃にて5分間加熱処理してポリイミド層を形成した以外は実施例2と同様の操作をおこなった。結果を表1に示す。

[0078] 〔実施例 10〕

攪拌機、窒素ガス導入・排出管を備えた内容積 500 ml のガラス製の反応容器に、溶媒として N-メチル-2-ピロリドン 410.1267 g を加え、これに PPD を 26.8886 g (0.2486 モル) と、s-BPDA の 73.1431 g (0.2486 モル) を加え、50℃で攪拌して、固形分濃度 18.21%、対数粘度 0.65 dL/g のポリアミック酸溶液を得た。

[0079] このポリアミック酸溶液を、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、120℃にて10分間、150℃にて40分間、180℃にて60分間、200℃、250℃にて各10分間、500℃にて5分間加熱処理し、ガラス板上に厚さが 10 μm のポリイミド層を形成して、ポリイミド積層体を得た。

[0080] ポリイミド層について、基材から分離後、TGA測定を行い、5%重量減少温度を測定しアウトガス発生率の目安とした。フィルム着色評価についてもおこなった。表 2 に結果を示す。

[0081] 〔実施例 11〕

攪拌機、窒素ガス導入・排出管を備えた内容積 500 ml のガラス製の反応容器に、溶媒として N-メチル-2-ピロリドン 449.9976 g を加え、これに PPD を 13.4400 g (0.1243 モル) と、s-BPDA の 36.5598 g (0.1243 モル) を加え、50℃で攪拌して、固形分濃度 9.10%、対数粘度 2.70 dL/g のポリアミック酸溶液を得た。

[0082] このポリアミック酸溶液を、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、120℃にて10分間、150℃にて40分間、180℃にて60分間、200℃、250℃にて各10分間、500℃にて5分間加熱処理し、ガラス板と厚さが 10 μm のポリイミド膜からなる積層体を得た。

[0083] ポリイミド層について、基材から分離後、TGA測定を行い、5%重量減

少温度を測定しアウトガス発生率の目安とした。フィルム着色評価についてもおこなった。表2に結果を示す。

[0084] 〔比較例1〕

実施例2と同様の操作をおこないポリアミック溶液を得た。

[0085] このポリアミック酸溶液を、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、120℃にて10分間、150℃にて40分間、180℃にて60分間、200℃、250℃にて各10分間、500℃にて5分間加熱処理し、ガラス板上に厚さが100 μ mのポリイミド層を形成して、ポリイミド積層体を得ることを試みた。得られたポリイミド層は発泡しており、実用的なポリイミド層は得ることができなかった。

[0086] ポリイミド層について、基材から分離後、TGA測定を行い、5%重量減少温度を測定しアウトガス発生率の目安とした。結果を表2に示す。

[0087] 〔比較例2〕

ポリアミック酸溶液の塗膜を、120℃にて10分間、150℃にて40分間、180℃にて60分間、200℃にて10分間加熱処理してポリイミド層を形成した以外は実施例2と同様の操作をおこなった。結果を表2に示す。

[0088] 〔比較例3〕

ポリアミック酸溶液の塗膜を、120℃にて10分間、150℃にて40分間、180℃にて60分間、200℃、250℃にて各10分間、350℃にて5分間加熱処理してポリイミド層を形成した以外は実施例2と同様の操作をおこなった。結果を表2に示す。

[0089] 〔比較例4〕

ポリアミック酸溶液の塗膜を、120℃にて10分間、150℃にて40分間、200℃、250℃にて各10分間、500℃にて5分間加熱処理してポリイミド層を形成した以外は実施例10と同様の操作をおこなった。結果を表2に示す。

[0090] 〔参考例A1〕

実施例 2 と同様の操作をおこないポリアミック溶液を得た。

[0091] このポリアミック酸溶液を、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、120℃にて10分間、150℃にて15分間加熱処理し、基材から剥離して自己支持性フィルムを得た。次いで、この自己支持性フィルムの四辺をピンテンターで固定して、150℃にて25分間、180℃にて60分間、200℃、250℃にて各10分間、500℃にて5分間加熱処理し、厚さが10 μ mのポリイミドフィルムを得た。

[0092] ポリイミドフィルムについて、TGA測定を行い、5%重量減少温度を測定しアウトガス発生率の目安とした。フィルム着色評価についてもおこなった。表2に結果を示す。

[0093] [参考例 B 1]

実施例 2 と同様の操作をおこないポリアミック溶液を得た。

[0094] このポリアミック酸溶液を、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、120℃にて10分間、150℃にて15分間加熱処理し、基材から剥離して自己支持性フィルムを得た。次いで、この自己支持性フィルムの四辺をピンテンターで固定して、150℃にて25分間、200℃、250℃にて各10分間、500℃にて5分間加熱処理し、厚さが10 μ mのポリイミドフィルムを得た。

[0095] ポリイミドフィルムについて、TGA測定を行い、5%重量減少温度を測定しアウトガス発生率の目安とした。フィルム着色評価についてもおこなった。表2に結果を示す。

[0096] [参考例 A 2]

実施例 10 と同様の操作をおこないポリアミック溶液を得た。

[0097] このポリアミック酸溶液を、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、120℃にて10分間、150℃にて15分間加熱処理し、基材から剥離して自己支持性フィルムを得た。次いで、この自己支持性フィルムの四辺をピンテンターで固定して、150℃にて25分間、180℃にて60分間、200℃、250℃にて各10分間、500℃にて5分間

加熱処理し、厚さが10 μm のポリイミドフィルムを得た。

[0098] ポリイミドフィルムについて、TGA測定を行い、5%重量減少温度を測定しアウトガス発生率の目安とした。フィルム着色評価についてもおこなった。表2に結果を示す。

[0099] [参考例B2]

実施例10と同様の操作をおこないポリアミック溶液を得た。

[0100] このポリアミック酸溶液を、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、120℃にて10分間、150℃にて15分間加熱処理し、基材から剥離して自己支持性フィルムを得た。次いで、この自己支持性フィルムの四辺をピンテンターで固定して、150℃にて25分間、200℃、250℃にて各10分間、500℃にて5分間加熱処理し、厚さが10 μm のポリイミドフィルムを得た。

[0101] ポリイミドフィルムについて、TGA測定を行い、5%重量減少温度を測定しアウトガス発生率の目安とした。フィルム着色評価についてもおこなった。表2に結果を示す。

[0102]

[表1]

	ポリアミン酸溶液組成物					ポリイミド層の製造			ポリイミド層		
	テトラカルボン酸成分	ジアミン成分	η_{inh} (dl/g)	リン化合物	リン化合物の含有量	基材	加熱処理条件	ポリイミド層の厚み(μm)	外観	リン含有率(ppm)	5%重量減少温度(°C)
実施例1	s-BPDA	PPD	0.65	リン酸トリアニル	2.0wt% 2.5モル%	ガラス板	120°C×10分間+150°C×40分間+ 180°C×60分間+200°C×10分間+ 250°C×10分間+500°C×5分間	10	○	440	619
実施例2	s-BPDA	PPD	0.65	リン酸トリアニル	5.0wt% 6.2モル%	ガラス板	120°C×10分間+150°C×40分間+ 180°C×60分間+200°C×10分間+ 250°C×10分間+500°C×5分間	10	○		623
実施例3	s-BPDA	PPD	0.65	リン酸トリアニル	15.0wt% 18.5モル%	ガラス板	120°C×10分間+150°C×40分間+ 180°C×60分間+200°C×10分間+ 250°C×10分間+500°C×5分間	10	△	3400	616
実施例4	s-BPDA	PPD	0.65	モノエチルリン酸エステル	5.0wt% 16.0モル%	ガラス板	120°C×10分間+150°C×40分間+ 180°C×60分間+200°C×10分間+ 250°C×10分間+500°C×5分間	10	○		622
実施例5	s-BPDA	PPD	0.65	モノアリルリン酸エステル	5.0wt% 7.5モル%	ガラス板	120°C×10分間+150°C×40分間+ 180°C×60分間+200°C×10分間+ 250°C×10分間+500°C×5分間	10	△		620
実施例6	s-BPDA	PPD	0.65	ポリリン酸	0.8wt% 4.0モル%	ガラス板	120°C×10分間+150°C×40分間+ 180°C×60分間+200°C×10分間+ 250°C×10分間+500°C×5分間	10	○	210	620
実施例7	s-BPDA	PPD	2.7	リン酸トリアニル	5.0wt% 6.2モル%	ガラス板	120°C×10分間+150°C×40分間+ 180°C×60分間+200°C×10分間+ 250°C×10分間+500°C×5分間	10	○		615
実施例8	s-BPDA	PPD	0.65	リン酸トリアニル	5.0wt% 6.2モル%	ガラス板	120°C×10分間+150°C×40分間+ 180°C×60分間+200°C×10分間+ 250°C×10分間+500°C×5分間	40	△		613
実施例9	s-BPDA	PPD	0.65	リン酸トリアニル	5.0wt% 6.2モル%	ガラス板	120°C×10分間+150°C×40分間+ 180°C×60分間+200°C×10分間+ 250°C×10分間+400°C×5分間	10	○		608

[表2]

	ポリアミンジ酸溶液組成物				ポリアミド膜の製造			ポリアミド層			
	テトラカルボン酸成分	ジアミン成分	η_{inh} (dL/g)	リン化合物	リン化合物の含有量	基材	加熱処理条件	ポリアミド膜の厚み(μm)	外観	リン含有率 (ppm)	5%重量減少 温度 ($^{\circ}C$)
実施例10	s-BPDA	PPD	0.65	なし		ガラス板	120 $^{\circ}C$ ×10分間+150 $^{\circ}C$ ×40分間+ 180 $^{\circ}C$ ×60分間+200 $^{\circ}C$ ×10分間+ 250 $^{\circ}C$ ×10分間+500 $^{\circ}C$ ×5分間	10	○		599
実施例11	s-BPDA	PPD	2.7	なし		ガラス板	120 $^{\circ}C$ ×10分間+150 $^{\circ}C$ ×40分間+ 180 $^{\circ}C$ ×60分間+200 $^{\circ}C$ ×10分間+ 250 $^{\circ}C$ ×10分間+500 $^{\circ}C$ ×5分間	10	○		605
比較例1	s-BPDA	PPD	0.65	リン酸トリフェニル	5.0wt% 6.2モル%	ガラス板	120 $^{\circ}C$ ×10分間+150 $^{\circ}C$ ×40分間+ 180 $^{\circ}C$ ×60分間+200 $^{\circ}C$ ×10分間+ 250 $^{\circ}C$ ×10分間+500 $^{\circ}C$ ×5分間	100	発泡発生		587
比較例2	s-BPDA	PPD	0.65	リン酸トリフェニル	5.0wt% 6.2モル%	ガラス板	120 $^{\circ}C$ ×10分間+150 $^{\circ}C$ ×40分間+ 180 $^{\circ}C$ ×60分間+200 $^{\circ}C$ ×10分間	10	○		404
比較例3	s-BPDA	PPD	0.65	リン酸トリフェニル	5.0wt% 6.2モル%	ガラス板	120 $^{\circ}C$ ×10分間+150 $^{\circ}C$ ×40分間+ 180 $^{\circ}C$ ×60分間+200 $^{\circ}C$ ×10分間+ 250 $^{\circ}C$ ×10分間+350 $^{\circ}C$ ×5分間	10	○		457
比較例4	s-BPDA	PPD	0.65	なし		ガラス板	120 $^{\circ}C$ ×10分間+150 $^{\circ}C$ ×40分間+ 200 $^{\circ}C$ ×10分間+ 250 $^{\circ}C$ ×10分間+500 $^{\circ}C$ ×5分間	10	○		593
参考例A1	s-BPDA	PPD	0.65	リン酸トリフェニル	5.0wt% 6.2モル%	テフター張替え	120 $^{\circ}C$ ×10分間+150 $^{\circ}C$ ×15分間+張替え 150 $^{\circ}C$ ×25分間+180 $^{\circ}C$ ×60分間+200 $^{\circ}C$ ×10分間+ 250 $^{\circ}C$ ×10分間+500 $^{\circ}C$ ×5分間	10	○		622
参考例B1	s-BPDA	PPD	0.65	リン酸トリフェニル	5.0wt% 6.2モル%	テフター張替え	120 $^{\circ}C$ ×10分間+150 $^{\circ}C$ ×15分間+張替え 150 $^{\circ}C$ ×25分間+200 $^{\circ}C$ ×10分間+ 250 $^{\circ}C$ ×10分間+500 $^{\circ}C$ ×5分間	10	○		623
参考例A2	s-BPDA	PPD	0.65	なし		テフター張替え	120 $^{\circ}C$ ×10分間+150 $^{\circ}C$ ×15分間+張替え 150 $^{\circ}C$ ×25分間+180 $^{\circ}C$ ×60分間+200 $^{\circ}C$ ×10分間+ 250 $^{\circ}C$ ×10分間+500 $^{\circ}C$ ×5分間	10	○		615
参考例B2	s-BPDA	PPD	0.65	なし		テフター張替え	120 $^{\circ}C$ ×10分間+150 $^{\circ}C$ ×15分間+張替え 150 $^{\circ}C$ ×25分間+200 $^{\circ}C$ ×10分間+ 250 $^{\circ}C$ ×10分間+500 $^{\circ}C$ ×5分間	10	○		618

[0104] 参考例A1と参考例B1、参考例A2と参考例B2から、実施例1～10

の揮発成分が片面からのみ蒸発する状態で加熱イミド化処理する場合とは異なり、自己支持性フィルムを製造し、基材から剥がした後にさらに加熱イミド化処理してポリイミドフィルムを製造する場合においては、ポリアミック酸溶液を、少なくとも150℃超～200℃未満の温度範囲で10分間以上加熱処理した後で、最高温度が400℃～550℃の温度範囲で加熱処理してイミド化しても、150℃超～200℃未満の温度範囲で加熱処理せずにイミド化しても、5%重量減少温度がほぼ同じであることが分かる。

産業上の利用可能性

- [0105] 本発明によって、基材上に、好ましくは特定のテトラカルボン酸成分とジアミン成分、すなわち主成分が3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物であるテトラカルボン酸成分と主成分がパラフェニレンジアミンであるジアミン成分とからなり、したがって耐熱性、耐薬品性、耐放射線性、電気絶縁性、寸法安定性、機械的性質などの特性が優れたポリイミド層であって、且つ特に500℃～650℃の温度領域において熱分解が抑制された高耐熱性のポリイミド層が形成されたポリイミド積層体の製造方法を提供することができる。
- [0106] また本発明によって、通常のポリイミドフィルムを製造する際には使用されない、比較的低分子量のポリアミック酸の溶液を使用した場合にも、500℃～650℃の温度領域において熱分解が抑制された高耐熱性のポリイミド層を形成することができるポリイミド積層体の製造方法を提供することができる。
- [0107] 本発明のポリイミド積層体は、ポリイミド層表面にさらに他の材料を積層し、最終的に基材を分離することによって、液晶ディスプレイ、ELディスプレイ、電子ペーパーなどの表示装置用のガラス基板代替用のプラスチック基板として好適に利用できる。

請求の範囲

- [請求項1] 基材と厚みが50 μ m未満のポリイミド層とからなるポリイミド積層体を製造する方法であって、
- ポリアミック酸溶液組成物からなる薄膜を基材上に形成し、得られた基材とポリアミック酸溶液組成物の薄膜とからなる積層体を、少なくとも150℃超～200℃未満の温度範囲で10分間以上加熱処理した後で、最高温度が400℃～550℃の温度範囲で加熱処理して、基材上に厚みが50 μ m未満のポリイミド層を形成することを特徴とするポリイミド積層体の製造方法。
- [請求項2] 基材とポリアミック酸溶液組成物とからなる積層体を、150℃超～200℃未満の温度範囲で加熱処理する時間が30分間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積層体の製造方法。
- [請求項3] 前記ポリアミック酸溶液組成物が、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を主成分として含むテトラカルボン酸成分と、パラフェニレンジアミンを主成分として含むジアミン成分とから得られるポリアミック酸を含む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積層体の製造方法。
- [請求項4] 前記ポリアミック酸溶液組成物が、リン化合物を含む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積層体の製造方法。
- [請求項5] 形成されたポリイミド層のリンの含有割合〔リンの質量／ポリイミド層の質量〕が100～3700 ppmであることを特徴とする請求項4に記載のポリイミド積層体の製造方法。
- [請求項6] 前記リン化合物がアルキル鎖を有しないか、或いは炭素数が16以下のアルキル鎖を有することを特徴とする請求項3～5のいずれかに記載のポリイミド積層体の製造方法。
- [請求項7] 前記ポリアミック酸溶液組成物のポリアミック酸の対数粘度が2.0 dL/g以下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ポリイミド積層体の製造方法。

- [請求項8] ポリアミック酸溶液組成物からなる薄膜を基材上に形成し、得られた基材とポリアミック酸溶液組成物の薄膜とからなる積層体を、少なくとも150℃超～200℃未満の温度範囲で10分間以上加熱処理した後で、最高温度が400℃～550℃の温度範囲で加熱処理して、基材上に厚みが50 μ m未満のポリイミド層を形成することによって得られるポリイミド積層体。
- [請求項9] 請求項8に記載のポリイミド積層体のポリイミド層表面に、さらに他の材料を積層して得られる積層体。
- [請求項10] 請求項9に記載の積層体から、ポリイミド積層体の基材を分離して得られる積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/065272

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/34(2006.01)i, B05D3/02(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B1/00-43/00, B05D1/00-7/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2007-260608 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 11 October 2007 (11.10.2007), claims; paragraphs [0027] to [0037]; examples (Family: none)	8-10 1-7
X A	JP 60-206639 A (Nitto Electric Industrial Co., Ltd. et al.), 18 October 1985 (18.10.1985), claims; page 5, upper left column, line 15 to upper right column, line 3; examples & DE 3511680 A1 & FR 2561991 A1 & GB 2158367 A & US 4623563 A & US 4731287 A	8-10 1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 August, 2012 (29.08.12)Date of mailing of the international search report
11 September, 2012 (11.09.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/065272

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 62-136275 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 19 June 1987 (19.06.1987), claims; page 3, lower left column, line 15 to lower right column, line 18; examples (Family: none)	8-10 1-7
X A	JP 3-215581 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 20 September 1991 (20.09.1991), claims; examples (Family: none)	8-10 1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B27/34(2006.01)i, B05D3/02(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B1/00-43/00, B05D1/00-7/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2007-260608 A（新日鐵化学株式会社） 2007.10.11, 特許請求の範囲, [0027]-[0037], 実施例 （ファミリーなし）	8 - 10 1 - 7

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 9 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 1 . 0 9 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

山 本 昌 広

4 S

9 2 8 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 60-206639 A (日東電気工業株式会社 外 1 名) 1985. 10. 18, 特許請求の範囲, 第 5 頁左上欄第 15 行-右上欄第 3 行, 実施例 & DE 3511680 A1 & FR 2561991 A1 & GB 2158367 A & US 4623563 A & US 4731287 A	8 - 10 1 - 7
X A	JP 62-136275 A (日立化成工業株式会社) 1987. 06. 19, 特許請求の範囲, 第 3 頁左下欄第 15 行-右下欄第 18 行, 実施例 (ファミリーなし)	8 - 10 1 - 7
X A	JP 3-215581 A (ダイセル化学工業株式会社) 1991. 09. 20, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	8 - 10 1 - 7