

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5343561号
(P5343561)

(45) 発行日 平成25年11月13日 (2013.11.13)

(24) 登録日 平成25年8月23日 (2013.8.23)

| | |
|--------------------------------|--------------------|
| (51) Int. Cl. | F I |
| C O 8 J 5/18 (2006.01) | C O 8 J 5/18 C F G |
| C O 8 L 79/08 (2006.01) | C O 8 L 79/08 Z |
| C O 8 G 73/10 (2006.01) | C O 8 G 73/10 |

請求項の数 5 (全 53 頁)

| | | | |
|---------------|------------------------------|-----------|---------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2008-526765 (P2008-526765) | (73) 特許権者 | 000000206 |
| (86) (22) 出願日 | 平成19年7月23日 (2007.7.23) | | 宇部興産株式会社 |
| (86) 国際出願番号 | PCT/JP2007/064468 | | 山口県宇部市大字小串1978番地の96 |
| (87) 国際公開番号 | W02008/013151 | (74) 代理人 | 100076532 |
| (87) 国際公開日 | 平成20年1月31日 (2008.1.31) | | 弁理士 羽鳥 修 |
| 審査請求日 | 平成22年1月8日 (2010.1.8) | (72) 発明者 | 吉永 利宗 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2006-200149 (P2006-200149) | | 千葉県市原市五井南海岸8-1 宇部興産株式会社 高分子研究所内 |
| (32) 優先日 | 平成18年7月23日 (2006.7.23) | (72) 発明者 | 福永 謙二 |
| (33) 優先権主張国 | 日本国 (JP) | | 千葉県市原市五井南海岸8-1 宇部興産株式会社 高分子研究所内 |
| | | (72) 発明者 | 星野 治利 |
| | | | 千葉県市原市五井南海岸8-1 宇部興産株式会社 高分子研究所内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多成分ポリイミドからなるポリイミドフィルムの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリイミド A の原料成分及び / 又は前記原料成分の重合イミド化反応物をポリイミド成分 A とし、ポリイミド B の原料成分及び / 又は前記原料成分の重合イミド化反応物をポリイミド成分 B とし、前記ポリイミド成分 A の数平均重合度を N_A とし、前記ポリイミド成分 B の数平均重合度を N_B としたときに、

(工程 1) ポリイミド成分 A とポリイミド成分 B とを、 N_A と N_B とが下記数式 1 を満たす組合せで混合して多成分ポリイミドの混合溶液を調製し、

数式 1

$$2.35 \times N_A^{-2.09} < N_B < 4.50 \times N_A^{-1.12}$$

10

(工程 2) 前記多成分ポリイミドの混合溶液をさらに重合イミド化反応させ、次いで、

(工程 3) 前記多成分ポリイミドからなるフィルム状物から溶媒を除去する

ことを特徴とする多成分ポリイミドからなるポリイミドフィルムの製造方法であって、
前記ポリイミド A のガラス転移温度 T_{gA} が前記ポリイミド B のガラス転移温度 T_{gB} より 20 以上高いことを特徴とする多成分ポリイミドからなるポリイミドフィルム (但しポリイミド非対称膜は除く) の製造方法。

ここで、 N_A 及び N_B は、ポリイミド原料である未反応のテトラカルボン酸成分とジアミン成分の重合度をそれぞれ 0.5 として算出する。

【請求項 2】

ポリイミド A が化学構造にフッ素原子を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の多成分

20

ポリイミドからなるポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項 3】

ポリイミド B が化学構造にフッ素原子を含まないことを特徴とする請求項 2 に記載の多成分ポリイミドからなるポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項 4】

ポリイミド A が化学構造にケイ素原子を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の多成分ポリイミドからなるポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項 5】

ポリイミド B が化学構造にケイ素原子を含まないことを特徴とする請求項 4 に記載の多成分ポリイミドからなるポリイミドフィルムの製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多成分ポリイミドからなるポリイミドフィルム及びその製造方法に関する。本発明のポリイミドフィルムは、例えば、フィルムの表面層においてフッ素原子含有ポリイミドの割合が制御されていること、その表面張力が、原料成分がランダムに結合したポリイミドフィルムの表面張力に対して大幅に改質されたものであること、さらに、その機械的性質が、原料成分がランダムに結合したポリイミドフィルムの機械的性質に対して大幅に改質されたものであることなどを特徴とする。

20

【背景技術】

【0002】

ポリイミドは優れた耐熱性や機械的特性を有するため種々の産業分野で広く利用されている。ポリイミドを実際の応用に供するに際して、しばしばその表面の接着性や濡れ性などの表面特性の改質が問題になる。このため、コロナ放電処理、プラズマ処理、サンドブラスト処理、ケミカルエッチング処理などによって、ポリイミドフィルムの表面を改質する方法が提案されている。例えば、特許文献 1 にはポリイミドフィルム表面を放電処理する方法が開示されている。特許文献 2 には減圧プラズマ処理したポリイミドフィルムを用いた金属箔膜付きポリイミドフィルムが開示されている。特許文献 3 にはポリイミドフィルムに表面改質剤を塗布する表面改質法が提案されている。

30

【0003】

一方、特許文献 4 には、特定の化学組成によって接着強度を改良したポリイミドフィルムが提案されている。

【0004】

【特許文献 1】特開平 5 - 1160 号公報

【特許文献 2】特開 2005 - 125721 号公報

【特許文献 3】特開 2003 - 192811 号公報

【特許文献 4】特開 2005 - 146074 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0005】

本発明の目的は、原料成分がランダムに結合したポリイミドフィルムに対して、フィルム表面の性質やフィルムの機械的な性質が改質された多成分ポリイミドフィルム及びその製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、ポリイミド A の溶解度パラメータ SP_A とポリイミド B の溶解度パラメータ SP_B との差の絶対値 $|SP_B - SP_A|$ が $0.5 MPa^{1/2}$ 以上である、ポリイミド A の原料成分及び / 又は前記原料成分の重合イミド化反応物（ポリイミド成分 A と呼ぶこともある）とポリイミド B の原料成分及び / 又は前記原料成分の重合イミド化反応物（ポリ

50

イミド成分 B と呼ぶこともある) とからなる多成分ポリイミドで形成されたフィルムであって、

全原料成分をランダム重合して得られるフィルムの表面張力 γ_{rand} に比べて、少なくとも一方のフィルム表面の表面張力 γ が $|\gamma - \gamma_{rand}| > 0.3 \text{ mN/m}$ であり、且つフィルムにマクロ相分離が生じていないことを特徴とするポリイミドフィルムに関する。

【0007】

また、本発明は、ポリイミド A のフィルムの弾性率 E_A とポリイミド B のフィルムの弾性率 E_B との比 E_B / E_A が 1.05 以上である、ポリイミド A の原料成分及び / 又は前記原料成分の重合イミド化反応物 (ポリイミド成分 A と呼ぶこともある) とポリイミド B の原料成分及び / 又は前記原料成分の重合イミド化反応物 (ポリイミド成分 B と呼ぶこともある) とからなる多成分ポリイミドで形成されたフィルムであって、

全原料成分をランダム重合して得られるフィルムの弾性率 E_{rand} に比べて、その弾性率 E が $E / E_{rand} > 1.005$ であり、且つフィルムにマクロ相分離が生じていないことを特徴とするポリイミドフィルムに関する。

【0008】

また、本発明は、ポリイミド A のガラス転移温度 Tg_A とポリイミド B のガラス転移温度 Tg_B との差の絶対値 $|Tg_B - Tg_A|$ が 20 以上である、ポリイミド A の原料成分及び / 又は前記原料成分の重合イミド化反応物 (ポリイミド成分 A と呼ぶこともある) とポリイミド B の原料成分及び / 又は前記原料成分の重合イミド化反応物 (ポリイミド成分 B と呼ぶこともある) とからなる多成分ポリイミドで形成されたフィルムであって、

全原料成分をランダム重合して得られるフィルムの弾性率 E_{rand} に比べて、その弾性率 E が $E / E_{rand} > 1.005$ であり、且つフィルムにマクロ相分離が生じていないことを特徴とするポリイミドフィルムに関する。

【0009】

また、本発明は、ポリイミド A の溶解度パラメータ SP_A とポリイミド B の溶解度パラメータ SP_B との差の絶対値 $|SP_B - SP_A|$ が $0.5 \text{ MPa}^{1/2}$ 以上であり且つポリイミド A のフィルムの弾性率 E_A とポリイミド B のフィルムの弾性率 E_B との比 E_B / E_A が 1.05 以上である、ポリイミド A の原料成分及び / 又は前記原料成分の重合イミド化反応物 (ポリイミド成分 A と呼ぶこともある) とポリイミド B の原料成分及び / 又は前記原料成分の重合イミド化反応物 (ポリイミド成分 B と呼ぶこともある) とからなる多成分ポリイミドで形成されたフィルムであって、

全原料成分をランダム重合して得られるフィルムの弾性率 E_{rand} に比べて、その弾性率 E の比が $E / E_{rand} > 1.005$ であり、全原料成分をランダム重合して得られるフィルムの表面張力 γ_{rand} に比べて、少なくとも一方のフィルム表面の表面張力 γ が $|\gamma - \gamma_{rand}| > 0.3 \text{ mN/m}$ であり、且つフィルムにマクロ相分離が生じていないことを特徴とするポリイミドフィルムに関する。

【0010】

さらに、本発明は、フッ素原子を含む多成分ポリイミドで形成されたポリイミドフィルムであって、X線光電子分光 (XPS) で測定した少なくとも一方のフィルム表面のフッ素原子濃度 (s) と、フィルム全体の平均のフッ素原子濃度 (f) との比 (s / f) が 1.3 ~ 3 であることを特徴とするポリイミドフィルムに関する。

【0011】

また、本発明は、フッ素原子を含む多成分ポリイミドで形成されたポリイミドフィルムであって、X線光電子分光 (XPS) で測定した少なくとも一方のフィルム表面のフッ素原子濃度 (s) と、全原料成分をランダム重合して得られるフィルム表面のフッ素原子濃度 (s_{rand}) との比 (s / s_{rand}) が 1.1 ~ 2.6、好ましくは 1.2 ~ 2.4 であることを特徴とするポリイミドフィルムに関する。

【0012】

また、本発明は、ケイ素原子を含む多成分ポリイミドで形成されたポリイミドフィルムであって、X線光電子分光 (XPS) で測定した少なくとも一方のフィルム表面のケイ素

10

20

30

40

50

原子濃度 (s) と、全原料成分をランダム重合して得られるフィルム表面のケイ素原子濃度 (s_{rand}) との比 (s / s_{rand}) が $1.1 \sim 4$ であることを特徴とするポリイミドフィルムに関する。

【0013】

また、本発明は、フィルムの厚みが $10 \mu m$ 未満 $10 nm$ 以上の極薄フィルムであることを特徴とする前記のポリイミドフィルムに関する。

【0014】

さらに、本発明は、ポリイミド A の原料成分及び / 又は前記原料成分の重合イミド化反応物をポリイミド成分 A とし、ポリイミド B の原料成分及び / 又は前記原料成分の重合イミド化反応物をポリイミド成分 B とし、前記ポリイミド成分 A の数平均重合度を N_A とし、前記ポリイミド成分 B の数平均重合度を N_B としたときに、

(工程 1) ポリイミド成分 A とポリイミド成分 B とを、 N_A と N_B とが下記数式 1 を満たす組合せで混合して多成分ポリイミドの混合溶液を調製し、

数式 1

$$2.35 \times N_A^{-2.09} < N_B < 450 \times N_A^{-1.12}$$

(工程 2) 前記多成分ポリイミドの混合溶液をさらに重合イミド化反応させ、次いで、

(工程 3) 前記多成分ポリイミドからなるフィルム状物から溶媒を除去する

ことを特徴とする多成分ポリイミドからなるポリイミドフィルムの製造方法に関する。

ここで、 N_A 及び N_B は、ポリイミド原料である未反応のテトラカルボン酸成分とジアミン成分の重合度をそれぞれ 0.5 として算出する。

【0015】

また、本発明は、ポリイミド A の溶解度パラメータ SP_A とポリイミド B の溶解度パラメータ SP_B との差の絶対値 $|SP_B - SP_A|$ が $0.5 MPa^{1/2}$ 以上であることを特徴とする前記の多成分ポリイミドからなるポリイミドフィルムの製造方法に関する。

【0016】

また、本発明は、ポリイミド A のフィルムの弾性率 E_A とポリイミド B のフィルムの弾性率 E_B との比 E_B / E_A が 1.05 以上であることを特徴とする前記の多成分ポリイミドからなるポリイミドフィルムの製造方法に関する。

【0017】

また、本発明は、ポリイミド A のガラス転移温度 T_{gA} がポリイミド B のガラス転移温度 T_{gB} より 20 以上高いことを特徴とする前記の多成分ポリイミドからなるポリイミドフィルムの製造方法に関する。

【0018】

また、本発明は、ポリイミド A が化学構造にフッ素原子を含むことを特徴とする前記の多成分ポリイミドからなるポリイミドフィルムの製造方法に関する。

【0019】

また、本発明は、ポリイミド B が化学構造にフッ素原子を含まないことを特徴とする前記の多成分ポリイミドからなるポリイミドフィルムの製造方法に関する。

【0020】

また、本発明は、ポリイミド B が、引張破断伸びが 4% 以上であることを特徴とする前記の多成分ポリイミドからなるポリイミドフィルムの製造方法に関する。

【0021】

また、本発明のポリイミド A が化学構造にケイ素原子を含むことを特徴とする前記の多成分ポリイミドからなるポリイミドフィルムの製造方法に関する。

【0022】

また、本発明は、ポリイミド B が化学構造にケイ素原子を含まないことを特徴とする前記のポリイミドフィルムの製造方法に関する。

【0023】

本発明によれば、マクロ相分離を生じさせることなく多成分ポリイミドからなるポリイミドフィルムを得ることができる。このポリイミドフィルムは、原料成分がランダムに結

10

20

30

40

50

合したポリイミドフィルムに対して、フィルム表面の性質やフィルムの機械的な性質が大幅に改質されたものである。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】：本発明のNAとNBの組合せを説明するためのグラフである。

【図2】：実施例1で得られたポリイミドフィルム断面のTEM像である。

【図3】：比較例1で得られたポリイミドフィルム断面のTEM像である。

【図4】：比較例4で得られたポリイミドフィルム断面のTEM像である。

【図5】：比較例5で得られたポリイミドフィルム断面のTEM像である。

【図6】：実施例6でガラス板上に流延し乾燥させて得たフィルムの深さ方向のフッ素原子をdSIMSで分析した結果である。

10

【図7】：比較例6でガラス板上に流延し乾燥させて得たフィルムの深さ方向のフッ素原子をdSIMSで分析した結果である。

【図8】：実施例1で得られたポリイミドフィルム断面のFE-SEM像である。

【図9】：比較例1で得られたポリイミドフィルム断面のFE-SEM像である。

【図10】：実施例10で得られたポリイミドフィルム断面のFE-SEM像である。

【図11】：比較例10で得られたポリイミドフィルム断面のFE-SEM像である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

まず、本発明の、繰返し単位の異なるポリイミドAとポリイミドBとの2つのポリイミド成分からなる多成分ポリイミドによって形成されたポリイミドフィルムの製造方法を、ポリイミドAが化学構造にフッ素原子を含むものであり且つポリイミドBが化学構造にフッ素原子を含まないものである場合について説明する。

20

【0026】

本発明において、『ポリイミド成分』とは、ポリイミドの原料成分（未反応のテトラカルボン酸成分、未反応のジアミン成分）、及び／又は前記原料成分の重合イミド化反応物からなる。ここで、前記重合イミド化物は重合度が大きなポリマーのみを意味しない。ポリイミドの原料成分を重合イミド化したときに反応初期に生成するモノマーや重合度の低いオリゴマーなどを含む。すなわち、重合イミド化反応物は、モノマー（テトラカルボン酸成分とジアミン成分とが各1分子の計2分子でイミド化反応したもの）、及び／又はポリマー（テトラカルボン酸成分とジアミン成分とが計3分子以上でイミド化反応したもの）からなる。

30

【0027】

本発明において、重合イミド化反応物の重合度はそこに含まれるポリイミドの繰返し単位数によるものとした。即ち、モノマーの重合度は1であり、ポリマーの重合度は>1である。一方、ポリイミドの原料成分の重合度は、繰返し単位を持たないので、0.5と定義した。数平均重合度は前記のように定義した重合度から算出される。

【0028】

ポリイミド成分Aは、ポリイミドAの原料成分（未反応のテトラカルボン酸成分、未反応のジアミン成分）及び／又は前記原料成分の重合イミド化反応物からなる。そして、ポリイミド成分Bは、ポリイミドBの原料成分（未反応のテトラカルボン酸成分、未反応のジアミン成分）及び／又は前記原料成分の重合イミド化反応物からなる。

40

【0029】

ポリイミド成分Aとポリイミド成分Bとを、いずれも未反応のテトラカルボン酸成分とジアミン成分の状態（重合度はいずれも0.5）で混合して重合イミド化反応させた場合、両成分が著しくランダム性を帯びて結合したランダム共重合体を主成分とするポリイミドが生成する。本発明では、この様にして重合イミド化反応して得られたポリイミドを全ポリイミド原料（全原料成分）がランダム重合したポリイミドと見なす。このポリイミドからなる溶液を基材上に流延して塗膜（フィルム状物）を形成し次いで溶媒を乾燥除去してポリイミドフィルムを得た場合には、得られるポリイミドフィルムの表面層にフッ素原

50

子含有ポリイミドが偏在することはなく、表面層の化学組成はフィルム全体の平均の化学組成とほぼ同じものになる。

【 0 0 3 0 】

ポリイミド A とポリイミド B とを別々に重合イミド化反応し、いずれも重合度が大きいポリイミドの状態では混合する場合、均一な混合溶液を調製することは通常困難である。前記混合溶液をごく短時間ほぼ均一な状態にできることもあるが、均一な状態を長時間維持させてポリイミドフィルムを安定的に製造することは容易ではない。重合度が大きい複数のポリイミドからなる混合溶液を基材上に流延して塗膜を形成し次いで溶媒を除去する場合、溶媒を除去する過程において、僅かであっても化学的性質の違いによる両ポリイミド間の反発的相互作用によってマクロ相分離が急速に進行する。ここでマクロ相分離とは異種のポリイミドが相分離して、最大径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上しばしば $1 \mu\text{m}$ 以上のサイズの異種ドメインを含むマクロな相分離構造が形成されることをいう。マクロ相分離構造は透過電子顕微鏡（以下 TEM と呼ぶこともある）像を観察することによって、明瞭な界面を有する異種ドメインとして TEM 像中に観察される。マクロ相分離が生じるとフィルム内部に生じたマクロな異種ドメイン構造のために、フィルムは濁った色調のものになり易く、安定してフィルムを得るのが容易ではなくなる。また濁ったフィルムは、フィルムの反対側を透かして見るのが困難なため、実用に供するに当りしばしば不適切なものとなる。

すなわち、本発明のポリイミドフィルムはマクロ相分離が生じていないものである。マクロ相分離を生じていないとは、最大径が $1 \mu\text{m}$ 以上のドメインがないこと、好ましくは最大径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上のドメインがないことを意味する。この結果、本発明のポリイミドフィルムは、目視では濁りが観察されない。濁りの尺度として、ヘイズ値を用いることができる。本発明のポリイミドフィルムでは、このヘイズ値が、好ましくは 50 % 未満、より好ましくは 30 % 以下、特に 4 % 以下である。

【 0 0 3 1 】

本発明の製造方法は、前記多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、溶液キャスト法などの方法によってポリイミドフィルムを製造する製造方法であり、溶媒を乾燥除去する過程の異種ポリイミド間の相分離によって、フィルムの断面方向（膜の表面に垂直な方向）に沿って見たときにフッ素原子含有ポリイミドをより多く含んだ表面層が形成されることを特徴とする。なお、本発明では、溶媒を乾燥除去する過程で異種ポリイミド間の相分離を行うのであるから、多成分ポリイミドの混合溶液が、少なくとも目視で均一に溶解していることが適当であり、多成分ポリイミドの混合溶液が相分離するものは、本発明の製造方法においては好適ではない。

【 0 0 3 2 】

本発明の製造方法において、より好ましい態様は、所定の重合度とブロック共重合体を含む多成分ポリイミドの混合溶液を調製し、前記多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、溶液キャスト法などの方法によってポリイミドフィルムを製造する製造方法である。このような多成分ポリイミドの混合溶液を基材上に流延して塗膜（フィルム状物）を形成し次いで前記塗膜から溶媒を乾燥除去すると、この過程ではマクロ相分離は発生せず、ミクロ相分離というべき相分離が進行する。ここでは異種ドメインを含む相分離構造（マクロ相分離）は見られない。数 nm ~ $0.1 \mu\text{m}$ 程度の微細なドメインが形成されていると思われるが、全体としてはドメインの境界が不明確となって、異種のポリイミドが完全には相分離しない曖昧な領域を多く含む構造が形成される。この相分離の過程で、フィルムの面内方向（膜の表面に平行な方向）に沿って見たときにはポリイミド組成のマクロな乱れを生じさせないで、フィルムの断面方向（膜の表面に垂直な方向）に沿って見たときにフッ素原子含有ポリイミドをより多く含んだ表面層が形成される。すなわち、本発明のより好ましい態様は、多成分ポリイミドからなるポリイミドフィルムの製造方法において、異種ポリイミド間にミクロな相分離を生じさせながら且つ前記相分離がマクロ相分離に至らないように異種ポリイミド間の相分離を制御することによって、マクロ相分離の進行に伴うフィルムのマクロな不均一化を生じさせないで、ポリイミドフィルムの表面層と内部（ここで内部とはフィルム表面からの距離が 10 nm 程度以上の深さにある部分をいう）のそ

れぞれの化学的・物理的性質を異なるものにすることができる改良されたポリイミドフィルムの製造方法である。

【0033】

本発明の多成分ポリイミドからなるポリイミドフィルムの製造方法は、例えば化学構造にフッ素原子を含むポリイミド A の原料成分及び / 又は前記原料成分の重合イミド化反応物をポリイミド成分 A とし、前記ポリイミド成分 A の数平均重合度を N_A とし、ポリイミド B の原料成分及び / 又は前記原料成分の重合イミド化反応物をポリイミド成分 B とし、前記ポリイミド成分 B の数平均重合度を N_B とし、次の工程 1 ~ 工程 4 からなることを特徴とする。

(工程 1) ポリイミド成分 A とポリイミド成分 B とを、 N_A と N_B とが下記数式 2 を満たす組合せで混合して成分ポリイミドの混合溶液を調製する

10

【0034】

数式 2

$$2.35 \times N_A^{-2.09} < N_B$$

(工程 2) 前記多成分ポリイミドの混合溶液をさらに重合イミド化反応させる

(工程 3) 前記多成分ポリイミドの混合溶液をフィルム状に成形する

(工程 4) 成形された多成分ポリイミドの混合溶液からなるフィルム状物から溶媒を乾燥除去する

【0035】

なお、工程 1 の、より好ましい態様においては、ポリイミド成分 A とポリイミド成分 B とを、 N_A と N_B とが下記数式 1 を満たす組合せで混合して成分ポリイミドの混合溶液を調製する

20

【0036】

数式 1

$$2.35 \times N_A^{-2.09} < N_B < 450 \times N_A^{-1.12}$$

【0037】

ここで、化学構造にフッ素原子を含むポリイミド A は、原料成分であるテトラカルボン酸成分及びジアミン成分の少なくとも一方がフッ素原子を含有したものである。

【0038】

ポリイミド A をなすフッ素原子を含有したテトラカルボン酸成分としては、特に限定するものではないが、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、2, 2' - ビス(トリフルオロメチル) - 4, 4' , 5, 5' - ビフェニルテトラカルボン酸、4, 4' - (ヘキサフルオロトリメチレン) - ジフタル酸、4, 4' - (オクタフルオロテトラメチレン) - ジフタル酸、及びそれらの二無水物、及びそれらのエステル化物などを挙げることができる。特に、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、その二無水物(以下、6FDA と略記することもある)、及びそのエステル化物が好適である。

30

【0039】

ポリイミド A をなすフッ素原子を含有したジアミン成分としては、特に限定するものではないが、2, 2 - ビス(4 - アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2' - ビス(トリフルオロメチル) - 4, 4' - ジアミノビフェニル、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 - トリフルオロメチル - p - フェニレンジアミンなどを挙げることができる。

40

【0040】

これらのフッ素原子を含有した原料成分は単独でもよいが、異なる 2 種の混合物でもよく、フッ素原子を含有しないモノマー成分と組合せても構わない。また、ポリイミド A をなす原料成分は、テトラカルボン酸成分又はジアミン成分のいずれかがフッ素原子を含有する原料成分を主成分(50 モル%以上通常 55 モル%以上)とすることが好適である。

【0041】

50

ポリイミドAをなすフッ素原子を含有したテトラカルボン酸成分を主成分とした際に組合せるジアミン成分は、公知のポリイミドで採用される芳香族ジアミン、脂肪族ジアミンを好適に用いることができる。例えば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン（以下、MPDと略記することもある）、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル（以下、DADEと略記することもある）、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、ジメチル-3,7-ジアミノジベンゾチオフェン-5,5-ジオキシド（以下、TSNと略記することもある。なお、通常のTSNは、2,8-ジメチル-3,7-ジアミノジベンゾチオフェン-5,5-ジオキシドを主成分とし、メチル基の位置が異なる異性体2,6-ジメチル-3,7-ジアミノジベンゾチオフェン-5,5-ジオキシド、4,6-ジメチル-3,7-ジアミノジベンゾチオフェン-5,5-ジオキシドなどを含む混合物である。）、2,2-ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノジフェニル、3,3'-ジカルボキシ-4,4'-ジアミノジフェニル、3,3'-ジカルボキシ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3',5,5'-テトラクロロ-4,4'-ジアミノジフェニル、ジアミノナフタレン、2,4-ジメチル-m-フェニレンジアミン、3,5-ジアミノ安息香酸（以下、DABAと略記することもある）、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン（以下、MASNと略記することもある）、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン1,3-ビス（4-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）ベンゼンなどの芳香族ジアミンが好適である。

【0042】

また、ポリイミドAをなすフッ素原子を含有したジアミン成分と組合せるテトラカルボン酸成分としては、特に限定するものではないが、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ナフタリンテトラカルボン酸、ビス（ジカルボキシフェニル）エーテル、ビス（ジカルボキシフェニル）スルホン、2,2-ビス（ジカルボキシフェニル）プロパン、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、それらの二無水物、及びそれらのエステル化物を挙げることができる。特に3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（以下、s-BPDAと略記することもある）が好適である。

【0043】

ポリイミドBをなす原料成分としては、得られるポリイミドBからなるフィルムが、引張強度100MPa以上好ましくは150MPa以上、且つ引張破断伸び10%以上好ましくは15%以上のものが好適に用いられる。化学構造にフッ素原子を含むポリイミドは比較的機械的強度が低いことから、ポリイミドBをなすモノマー成分においては、テトラカルボン酸成分及びジアミン成分のいずれにも少なくとも主成分としてはフッ素原子を含まないこと、好ましくはフッ素原子を全く含まないことが、得られるポリイミドフィルムの機械的特性が優れるので好適である。

【0044】

ポリイミドBのテトラカルボン酸成分としては、特に限定するものではないが、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ナフタリンテトラカルボン酸、ビス（ジカルボキシフェニル）エーテル、ビス（ジカルボキシフェニル）スルホン、2,2-ビス（ジカルボキシフェニル）プロパン、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、それら二無水物、及びそれらのエステル化物を挙げることができる。特に3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物が好適である。

【0045】

これらのテトラカルボン酸成分は、単独で用いてもよいし、異なる2種類以上の混合物

10

20

30

40

50

を用いてもよく、更にその混合物にはフッ素原子含有テトラカルボン酸成分を少量含んでも構わない。例えば、s - B P D A 1 モル部に対して 0 . 3 モル部以下の 6 F D A を組合せて用いても構わない。

【 0 0 4 6 】

ポリイミド B のジアミン成分としては、前記ポリイミド A をなす原料成分の説明において、例示したジアミンを好適に用いることができる。

【 0 0 4 7 】

本発明の製造方法の工程 1 では、数式 2 を満たす数平均重合度 N_A と N_B とを、好ましくは数式 1 を満たす数平均重合度 N_A と N_B とをそれぞれが有する、化学構造にフッ素原子を含むポリイミド A の原料成分及び / 又は前記原料成分の重合イミド化反応物からなるポリイミド成分 A と、ポリイミド B の原料成分及び / 又は前記原料成分の重合イミド化反応物からなるポリイミド成分 B とを混合して多成分ポリイミドの混合溶液を調製する。数式 1、数式 2 を満たす N_A と N_B との組合せの範囲を図 1 のグラフで説明すると、数式 2 を満たす領域は、直線 $N_B = 2 . 3 5 \times N_A^{-2.09}$ よりも右上の領域である。また数式 1 を満たす領域は、前記領域のうちで更に直線 $N_B = 4 5 0 \times N_A^{-1.12}$ よりも左下の領域（斜線領域として示された領域）である。なお、ポリイミドの原料成分（未反応のテトラカルボン酸成分、未反応のジアミン成分）の重合度を 0 . 5 と定義したから、 N_A 及び N_B は当然 0 . 5 以上である。

【 0 0 4 8 】

次いで、工程 2 では、この多成分ポリイミドの混合溶液をさらに重合イミド化反応させる。この結果、前記ポリイミド成分 A とポリイミド成分 B とがさらに重合イミド化反応した混合物であって、少なくともポリイミド成分 A からなる重合体と、ポリイミド成分 B からなる重合体に加えて、ポリイミド成分 A とポリイミド成分 B とが互いの末端で結合したジ又はマルチブロック共重合体を含むし且つ適当な重合度を持った多成分ポリイミドの混合液を得ることができる。

ここで、ジブロック共重合体とは、ポリイミド成分 A からなるブロックとポリイミド成分 B からなるブロックの各 1 個が互いの末端で結合した共重合体をいい、マルチブロック共重合体は前記ジブロック共重合体の末端に前記 2 種のブロックが更に 1 個以上結合した共重合体をいう。ジ又はマルチブロック共重合体には、ポリイミド成分 A からなるブロックが連続して結合した部分やポリイミド成分 B からなるブロックが連続して結合した部分も存在し得る。

【 0 0 4 9 】

前記図 1 のグラフを参照して説明する。

工程 1 で図 1 の A 領域の N_A と N_B との組合せからなる多成分ポリイミドの混合溶液を調製し、工程 2 でさらに重合イミド化反応すると、生成ポリマーを平均して見たときに、ポリイミド成分 A のみからなるブロックやポリイミド成分 B のみからなるブロックが形成されず、ポリイミド成分 A とポリイミド成分 B が平均化されたランダム性が極めて高い共重合体（ランダムコポリイミド）しか得ることができない。

【 0 0 5 0 】

工程 1 で図 1 の B 領域の N_A と N_B との組合せからなる多成分ポリイミドの混合溶液を調製し、工程 2 でさらに重合イミド化反応すると、ブロック共重合体を含む多成分ポリイミドの混合液を得ることができるかも知れないが、その重合度が大きくなるために、各ポリイミド間の反発的相互作用が大きくてマクロ相分離が生じやすくなる。このため、図 1 B 領域では、マクロ相分離が起こり易くなり、ポリイミドフィルム表面のフッ素原子濃度を高くして表面を改質する本発明の効果を達成できるが、フィルムの面内方向（膜の表面に平行な方向）に沿って見たときにはポリイミド組成のマクロな乱れを生じ易いために、前記効果、例えば表面張力の制御を行うことはできるが十分でない場合がある。

【 0 0 5 1 】

数式 1 を満たす N_A と N_B の組合せ範囲内（図 1 のグラフに斜線領域）では、少なくともポリイミド成分 A からなる重合体と、ポリイミド成分 B からなる重合体に加えて、ポリ

イミド成分 A とポリイミド成分 B とが互いの末端で結合したブロックを有するジ又はマルチブロック共重合体を含有し且つ適当な重合度を持った多成分ポリイミドの混合液を得ることができる。この多成分ポリイミドは、反発的相互作用によるマクロ相分離を抑制することが可能であり、ミクロ相分離というべき制御された相分離を可能にする。この結果、フィルムの面内方向（膜の表面に平行な方向）に沿って見たときにはポリイミド組成のマクロな乱れを生じさせないで、フィルムの断面方向（膜の表面に垂直な方向）に沿って見たときにフッ素原子含有ポリイミドをより多く含んだ表面層を形成することができるので、ポリイミドフィルムの表面の制御をより好適に行うことができる。

【0052】

本発明の工程 1 は、前記数式 1、又は数式 2 を満たす数平均重合度 N_A と N_B とをそれぞれが有する、化学構造にフッ素原子を含むポリイミド A の原料成分及び / 又は前記原料成分の重合イミド化反応物からなるポリイミド成分 A と、ポリイミド B の原料成分及び / 又は前記原料成分の重合イミド化反応物からなるポリイミド成分 B とを混合して多成分ポリイミドの混合溶液を調製する工程である。この工程は前記多成分ポリイミドの混合溶液を得ることができれば具体的方法は特に限定されない。ポリイミド A の原料成分とポリイミド B の原料成分とをそれぞれ独立に必要なに応じて重合イミド化反応によって調製した後でそれらを均一になるように混合して多成分ポリイミドの混合溶液を得ることもできる。また、工程 1 の多成分ポリイミドの混合溶液が、いずれか一方のポリイミド成分が原料成分（未反応のテトラカルボン酸成分、未反応のジアミン成分）の場合には、一方のポリイミド成分の原料成分を所定の数平均重合度になるように重合イミド化反応した溶液を調製し、次いで前記溶液に他方のポリイミド成分である未反応のテトラカルボン酸成分とジアミン成分を加えても構わない。特にポリイミド B をより高分子量化することがフィルムの機械的強度を向上させるうえで好適なので、工程 1 で先ずポリイミド B をなす原料成分を極性溶媒中で重合イミド化反応して適当な重合度のポリイミド B を生成し、これにポリイミド A をなす原料成分を添加して多成分ポリイミドの混合溶液を調製する方法が好都合である。

【0053】

ポリイミドを得る重合イミド化反応について説明する。重合イミド化反応は、極性溶媒中テトラカルボン酸成分とジアミン成分とを、所定の組成比で、120 以上好ましくは 160 以上、且つ好ましくは使用する溶媒の沸点以下の温度範囲で、ポリアミド酸を生成すると共に脱水閉環反応を行わせてイミド化することによって好適に行われる。所定の重合度を達成するためにより低温の反応温度を採用してもよい。アミド酸結合が残ると交換反応によってポリイミドのブロック性が損なわれることがあるので、重合イミド化反応では少なくともイミド化率は 40 % 以上であることが好ましく、実質的にイミド化を完了させることがより好ましい。

【0054】

重合イミド化反応において、テトラカルボン酸成分とジアミン成分との組成比を近づけて反応すると比較的高分子量（数平均重合度が大きい）のポリイミドを合成することができる。最初に比較的高分子量のポリイミドを調製する場合には、テトラカルボン酸成分 1 モル部に対してジアミン成分が 0.95 ~ 0.995 モル部又は 1.005 ~ 1.05 モル部、特に 0.98 ~ 0.995 モル部又は 1.005 ~ 1.02 モル部の範囲の組成比で反応して、比較的高分子量のポリイミド成分を調製するのが好ましい。

【0055】

例えば、テトラカルボン酸成分として 6FDA を用い、ジアミン成分として TSN を用いた場合、6FDA 1 モル部に対して TSN を 1.02 モル部となる組成で 190 にて 30 時間脱水閉環反応を行った場合、数平均分子量が 15000 ~ 25000 程度（数平均重合度が 20 ~ 40 程度）のポリイミドを合成することができる。また 6FDA 1 モル部に対して TSN を 1.005 モル部となる組成で 190 にて 30 時間脱水閉環反応を行った場合、数平均分子量が 30000 ~ 40000 程度（数平均重合度が 40 ~ 60 程度）のポリイミドを合成することができる。

【0056】

例えば、テトラカルボン酸成分として6FDAを用い、ジアミン成分としてDABAを用いた場合、6FDA 1モル部に対してDABAを1.02モル部となる組成で190にて30時間脱水閉環反応を生じせしめた場合、数平均分子量が15000~25000程度(数平均重合度が25~45程度)のポリイミドを合成することができる。また6FDA 1モル部に対してDABAを1.005モル部となる組成で190にて30時間脱水閉環反応を生じせしめた場合、数平均分子量40000~50000程度(数平均重合度が70~90程度)のポリイミドを合成することができる。

【0057】

一方、テトラカルボン酸成分1モル部に対してジアミン成分が0.98モル部以下又は1.02モル部以上の組成比で反応することにより、比較的低分子量(数平均重合度が小さい)のポリイミド成分を調製することもできる。

【0058】

工程1で得られる多成分ポリイミドの混合溶液は、テトラカルボン酸成分の総モル数に対するジアミン成分の総モル数の組成比((ジアミン成分の総モル数)/(テトラカルボン酸成分の総モル数))が0.95~0.99又は1.01~1.05モル部、より好ましくは0.96~0.99又は1.015~1.04モル部の範囲内となるようにすることが、工程2の結果得られる多成分ポリイミドの混合溶液の数平均分子量や溶液粘度が好適になるので好ましい。

【0059】

本発明の工程2は、工程1で得られた数式2、好ましくは数式1を満たす N_A と N_B の組合せのポリイミドA成分とポリイミドB成分とからなる多成分ポリイミドの混合溶液をさらに重合イミド化反応させて、少なくともポリイミド成分Aからなる重合体と、ポリイミド成分Bからなる重合体に加えて、ポリイミド成分Aとポリイミド成分Bとが互いの末端で結合したジ又はマルチブロック共重合体を含む且つ適当な重合度を持った多成分ポリイミドの混合液を得る工程である。

【0060】

本発明の工程2は、工程1で得られる多成分ポリイミドの混合溶液をさらに重合イミド化反応することに特徴があり、前述の重合イミド化反応の方法を好適に採用することができる。

【0061】

工程1及び工程2の結果得られる多成分ポリイミドの混合溶液に外観上明らかな濁りが生じた場合には、均一なポリイミドフィルムを得ることができない。したがって、前記工程1及び工程2の多成分ポリイミドの混合溶液では、多成分ポリイミドを均一に溶解する極性溶媒が用いられる。ここで均一に溶解するとは、溶液内部に可視光を散乱する程度のサイズを持ったマクロ相分離したドメインが存在せず、外観上明らかな濁りがない状態を言う。可視光を散乱しない程度のサイズのマクロ相分離したドメインは存在してもよく、分子鎖レベルで均一になることを必須の要件とはしない。

【0062】

このような極性溶媒として、特に限定はないが、フェノール、クレゾール、キシレノール等のようなフェノール類、2個の水酸基をベンゼン環に有するカテコール類、3-クロルフェノール、4-クロルフェノール(以下、PCPと略記することもある)、4-ブロムフェノール、2-クロル-5-ヒドロキシトルエンなどのハロゲン化フェノール類などのフェノール系溶媒、または、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミドなどのアミド系溶媒、あるいはそれらの混合物が好適である。

【0063】

本発明の工程2の重合イミド化反応は、ポリイミド成分Aとポリイミド成分Bとが互いの末端で結合したジ又はマルチブロック共重合体を生成させることができれば特に限定されるものではない。通常は多成分ポリイミド混合溶液の数平均分子量が好ましくは2倍以

10

20

30

40

50

上より好ましくは5倍以上になる程度まで重合イミド化反応を行えば、ジ又はマルチブロック共重合体を好適に生成させることができる。工程2の重合イミド化反応によって得られる多成分ポリイミドの混合溶液の数平均重合度は20～1000好ましくは20～500より好ましくは30～200が好適である。数平均重合度が低過ぎると、混合溶液の溶液粘度が低すぎて工程3が困難になり、得られるポリイミドフィルムの機械的強度が低下するので好ましくない。数平均重合度が高過ぎると、マクロ相分離し易くなり、また溶液粘度が高くなり過ぎて工程3が困難になるので好ましくない。

【0064】

工程2で得られる多成分ポリイミドの混合溶液の溶液粘度(回転粘度)は、溶液を所定のフィルム状物にし更にその形状を安定化するために要求される特性である。本発明において、多成分ポリイミドの混合溶液の溶液粘度を、100において20～17000ポイズ、好ましくは100～15000ポイズ、特に200～10000に調製するのが好適である。

10

【0065】

好適な多成分ポリイミドの混合溶液の数平均重合度及び好適な溶液粘度は、工程1で得られる多成分ポリイミドの混合溶液のテトラカルボン酸成分の総モル数に対するジアミン成分の総モル数の組成比((ジアミン成分の総モル数)/(テトラカルボン酸成分の総モル数))を0.95～0.99又は1.01～1.05モル部、より好ましくは0.96～0.99又は1.015～1.04モル部の範囲内にして、工程2の重合イミド化反応によって容易に得られる。

20

【0066】

なお、工程1及び工程2の多成分ポリイミドの混合溶液のポリマー濃度は、通常5～40重量%好ましくは8～25重量%より好ましくは9～20重量%である。

【0067】

本発明の工程3は、前記工程2で得られた多成分ポリイミドの混合溶液をフィルム状に成形する工程である。この工程は、多成分ポリイミドの混合溶液をフィルム状に成形できればどのような方法でも構わないが、例えば基材上に溶液を流延して塗膜を形成する方法でもよく、基材を用いなくて単に所定のスリット幅から押し出して溶液をフィルム状に成形する方法でも構わない。基材を用いない場合には押し出したフィルム状物が自己支持性を有する必要があるため、溶液を高粘度に調製する必要が生じる。また、基材上に溶液を流延して塗膜を形成し、その後で溶媒の一部を乾燥除去してフィルム状物が自己支持性を有するようになった時点で基材から剥離しても構わない。

30

【0068】

本発明の工程4は、工程3で成形した多成分ポリイミドの混合溶液からなるフィルム状物から溶媒を乾燥除去して、ポリイミドフィルムを得る工程である。溶媒を乾燥除去する条件は、ポリイミド溶液の塗膜から溶媒を乾燥除去するとき通常用いられる圧力及び温度条件が好適に採用できる。例えば、加熱処理は、いきなり高温で加熱処理して最高加熱処理温度まで温度を上げてよいが、140以下の比較的低温で溶媒を乾燥除去し次いで最高加熱処理温度まで温度を上げてよい。最高加熱処理温度は200～600好ましくは250～550より好ましくは280～450の温度範囲とし、この温度範囲で0.01～20時間好ましくは0.01～6時間より好ましくは0.01～5時間加熱処理することが好適である。また、この加熱処理は、窒素ガス中などの不活性雰囲気下で行われてもよく、さらに、溶媒を乾燥除去する際には減圧状態にして乾燥除去を促進させてもよい。

40

【0069】

本発明においては、工程4において多成分ポリイミドと溶媒の乾燥除去に伴って相分離するときに、ポリイミド成分Aとポリイミド成分Bとが互いの末端で結合したジ又はマルチブロック共重合体が互いに非相溶なポリイミド成分Aからなる重合体とポリイミド成分Bからなる重合体との一種の界面活性剤的な機能をすることで、あるいは別の表現をすれば、ポリイミド成分Aからなるドメインとポリイミド成分Bからなるドメインとの界面に

50

前記ジ又はマルチブロック共重合体が分布することで、異種ドメイン間の反発的相互作用を遮蔽して、マクロ相分離を抑制し、望ましいミクロ相分離を生じさせる。

【0070】

フッ素原子含有ポリイミドは、フッ素原子を含有しないポリイミドよりも、通常は溶解性が高いので、ポリイミドフィルムの表面層には析出し難いと考えられる。しかし、フッ素含有ポリイミドは表面自由エネルギーが低いために熱力学的にはフィルム表面により多く分布することによりフィルム表面のエンタルピーを低下することができる。本発明の工程4で、ポリイミドフィルムの表面層にフッ素含有ポリイミドがより高い割合で存在するのは、この熱力学的理由に拠っていると推定できる。

【0071】

本発明によって得られるポリイミドフィルムの一つの態様は、フッ素原子含有ポリイミドを含む多成分のポリイミドからなり、フィルム表面層にフッ素含有ポリイミドをより高い割合で存在させて得られたポリイミドフィルムである。厚み方向の部位によって含まれる各ポリイミドの割合が変化しているという意味においてフィルム表面近傍が傾斜構造を有するポリイミドフィルムといえる。

【0072】

このような傾斜構造が得られることは、ダイナミック二次イオン質量分析法（以下dSIMSと略記する場合もある）を用いて知ることができる。この方法は、 O_2^+ イオンをフィルム表面に照射して、フィルムのスパッターエッチングを行って、各エッチング深さにおいてスパッターされてきた二次イオンを質量分析することにより深さ方向の分析を行う方法である。本発明の製造方法によって製造されたジ又はマルチブロック共重合体を含有し且つ適当な重合度を持った多成分ポリイミドの混合液を、ガラス板上に流延して塗膜を形成し次いで溶媒を乾燥除去して得られたポリイミドフィルムについて、フィルム表面から内部に向かってフッ素濃度の深さ方向分析を行った結果を図6（Atomic dynamic SIMS 4000を用い、照射電流 $15\text{ nA}/\mu\text{m}^2$ にて O_2^+ イオンを試料表面に照射して測定したフッ素原子分布の深さプロファイル。なお図の横軸は、サンプル表面に被せた厚みが既知の重水素化ポリスチレンカバー層をスパッターエッチングするのに要した時間から平均のエッチング速度を算出し、サンプルをスパッターエッチングした時間をサンプル表面からの深さに換算して表示したものである。）に示す。ここでは、表面から 150 nm 以下の深さのフィルム内部におけるフッ素濃度の値に対して、フッ素濃度の高い領域が表面から 50 nm 程度の深さに及んで観察される。

【0073】

一方、フッ素原子含有ポリイミドを含む多成分ポリイミドの全原料成分組成と同一の原料成分組成を用いて通常の重合イミド化法によってランダム共重合ポリイミド溶液を調製し、そのポリイミドの溶液をガラス板上に流延して塗膜を形成し次いで溶媒を乾燥除去して得られたポリイミドフィルムについての同様の分析結果を図7に示す。ここでは、フィルム表面付近のフッ素濃度分布に大きな傾斜構造は観察されない。

【0074】

すなわち、フッ素原子含有ポリイミドを含む多成分ポリイミドの全原料成分組成と同一の原料成分組成を用いて通常の重合イミド化法によってランダム共重合ポリイミド溶液を調製し、そのポリイミド溶液からポリイミドフィルムを得た場合には、フッ素原子濃度比 s/f が 1.0 程度である。

【0075】

一方、本発明のポリイミドフィルムは、表面層にフッ素原子含有ポリイミドがより多く存在するために、X線光電子分光で測定した少なくとも一方のフィルム表面のフッ素原子濃度 s と、フィルム全体の平均のフッ素原子濃度 f との比 s/f が 1.3 以上好ましくは $1.3 \sim 3$ 、より好ましくは $1.4 \sim 2.6$ の範囲のものである。

また本発明のポリイミドフィルムは、X線光電子分光（XPS）で測定した少なくとも一方のフィルム表面のフッ素原子濃度 s と、全原料成分をランダム重合して得られるフィルム表面のフッ素原子濃度 s_{rand} との比 (s/s_{rand}) が $1.1 \sim 2.6$ 、

10

20

30

40

50

好ましくは 1 . 2 ~ 2 . 4 の範囲のものである。

【 0 0 7 6 】

さらに本発明のポリイミドフィルムは、表面張力が制御されたものである。すなわち、フィルムを形成している全ポリイミド原料成分がランダムに結合したポリイミドに較べて、表面層にフッ素原子含有ポリイミドがより多くの割合で存在している。このため、フィルム表面の特性は、このフッ素原子含有ポリイミドの影響をより多く受ける。その結果の一つとして、フィルム表面の表面張力を好適に制御することができる。すなわち、本発明のポリイミドフィルムにおいて、一つの態様は、ポリイミド A が極性基を持たないか或いは少なくとも親水性が高い極性基を持たない場合であって、この場合には、ポリイミドフィルム表面の表面張力が、フィルムを形成している全ポリイミド原料成分がランダムに結合したポリイミドフィルムの表面張力に対して、好ましくは 1 0 % 以上低い。別の一つの態様は、ポリイミド A が極性基特に親水性が高い極性基を持つ場合であって、この場合には、ポリイミドフィルム表面の表面張力が、フィルムを形成している全ポリイミド原料成分がランダムに結合したポリイミドフィルムの表面張力に対して、好ましくは 1 0 % 以上高い。

10

【 0 0 7 7 】

前記極性基は、前記のとおり親水性が高いものが好ましく、特に限定されないが、例えば - C O O H 、 - O H 、 - S O 3 H 、 - S O 3 N H 4 、 - N H R 1 、 - N R 2 R 3 (ここで、R 1 、 R 2 、 R 3 はそれぞれ独立にアルキル基、またはアリール基)などの置換基、またはこれらの置換基を含むアルキル基、またはアリール基などを特に好適に

20

【 0 0 7 8 】

以上、ポリイミド A が化学構造にフッ素原子を含み且つポリイミド B が化学構造にフッ素原子を含まない 2 つのポリイミド成分からなる多成分ポリイミドによって形成されたポリイミドフィルムの場合について説明した。

しかしながら、本発明は、多成分ポリイミドの分子構造(鎖構造)に適度なブロック性を持たせることにより、フィルム中にミクロ相分離ともいえるべき相分離状態を生じさせることを通して、ポリイミドフィルムの性質を改良するものであるため、ポリイミド A とポリイミド B が異なる繰返し単位からなる(相溶しない)組合せであれば、化学構造にフッ素原子を含む多成分ポリイミドに限定されない。

30

本発明は、フッ素原子の代わりにケイ素原子を含む多成分ポリイミドでも好適に適用できる。

さらに、本発明は、ポリイミドが化学構造にフッ素原子やケイ素原子を含まない多成分ポリイミドの組合せであっても、繰返し単位が相違し、相互に、相溶性が低いものや、弾性率やガラス転移温度等で特徴付けられる機械的性質が異なるものを用いれば、好適に適用することができる。

そして、以下説明するこのようなポリイミド A とポリイミド B との組合せは、先に説明してきた、ポリイミド A が化学構造にフッ素原子を含むものであり且つポリイミド B が化学構造にフッ素原子を含まないものである場合においても成立している。

【 0 0 7 9 】

40

すなわち、本発明は、ポリイミド A の溶解度パラメータ $S P_A$ とポリイミド B の溶解度パラメータ $S P_B$ との差の絶対値 $| S P_B - S P_A |$ が $0.5 \text{ MPa}^{1/2}$ 以上、好ましくは $0.6 \sim 5 \text{ MPa}^{1/2}$ である場合、ポリイミド A のフィルムの弾性率 E_A とポリイミド B のフィルムの弾性率 E_B との比 E_B / E_A が 1 . 0 5 以上、好ましくは 1 . 0 8 ~ 4 0 0 である場合、ポリイミド A のガラス転移温度 $T g_A$ とポリイミド B のガラス転移温度 $T g_B$ との差の絶対値 $| T g_B - T g_A |$ が 2 0 以上、好ましくは 2 4 ~ 3 0 0 である場合などに好適に適用できる。

【 0 0 8 0 】

溶解度パラメータは、各ポリイミドの相溶性の一つの尺度である。ポリイミド A とポリ

50

イミドBの溶解度パラメータの差が小さいほどポリイミドAとポリイミドB間の相溶性が高く、この溶解度パラメータの差が大きいほどポリイミドAとポリイミドB間の相溶性が低いといえる。ポリイミドの溶解度パラメータは、Fedorsの方法（参照：R. F. Fedors, Polym. Eng. Sci. 14 (1974) 147）、van Krevelenらの方法（参照：D. W. van Krevelen, P. J. Hoftyzer, Properties of Polymers, Their Estimation and Correlation with Chemical Structure, 2nd ed., Elsevier, NY (1990)）等に従って好適に得られる。

本発明において、ポリイミドAとポリイミドBの溶解度パラメータ SP_B との差の絶対値 $|SP_B - SP_A|$ は、 $0.5 MPa^{1/2}$ 以上、好ましくは $5 MPa^{1/2}$ 以下であり、より好ましくは $0.6 \sim 5 MPa^{1/2}$ である。 $|SP_B - SP_A|$ が小さすぎると、ポリイミドA成分とポリイミドB成分間のミクロ相分離が進行しなくなる。一方、 $|SP_B - SP_A|$ が大きすぎるとポリイミドA成分とポリイミドB成分間のマクロ相分離を抑制することが困難になる。

【0081】

本発明において、ポリイミドAのフィルムの弾性率 E_A とポリイミドBのフィルムの弾性率 E_B との比 E_B / E_A は、 1.05 以上、好ましくは 400 以下であり、より好ましくは $1.08 \sim 400$ である。機械的性質の差が小さすぎる（ E_B / E_A が極めて1に近い）と、フィルムの機械的性質が改良されない。機械的性質の差が大きすぎる（ E_B / E_A が非常に大きい）と、フィルムに変形が加えられた際にポリイミドA成分からなる相とポリイミドB成分からなる相の界面に応力が集中し、界面剥離を生じやすくなるため好ましくない。

なお、弾性率は温度に依存するが、上記の比 E_B / E_A はフィルムが使用に供される温度、通常は室温における値が好適に用いられる。

【0082】

本発明において、ポリイミドAのガラス転移温度 T_{gA} とポリイミドBのガラス転移温度 T_{gB} との差の絶対値 $|T_{gB} - T_{gA}|$ は、 20 以上、好ましくは 300 以下である。特にポリイミドBより弾性率の低いポリイミドAのガラス転移温度 T_{gA} が前記ポリイミドBのガラス転移温度 T_{gB} より 20 以上、特に $24 \sim 300$ 低いことが好ましい。

なお、ポリイミドのガラス転移温度の実測による決定が熱分解の影響などにより困難な場合、原子団寄与法などの物性推算手法による推算値を代用することもできる。例えばBiceranoの方法（参照：J. Bicerano, Prediction of Polymer Properties, 3rd ed., Marcel Dekker, NY (2002)）等をガラス転移温度の見積りに好適に用いることができる。

【0083】

前述のとおり、本発明の多成分ポリイミドからなるポリイミドフィルムの製造方法は、化学構造にフッ素原子を含む多成分ポリイミドに限定されない。

フッ素原子の代わりにケイ素原子を含む多成分ポリイミドでも好適に適用できる。

また、ポリイミドAが化学構造にフッ素原子やケイ素原子を含まない多成分ポリイミドの組合せであっても、繰返し単位が相違し、ポリイミドAとポリイミドBとの相溶性が低いものや、弾性率やガラス転移温度等で特徴付けられる機械的性質が異なるものを用いた場合には好適に適用することができる。

具体的には、ポリイミドAの溶解度パラメータ SP_A とポリイミドBの溶解度パラメータ SP_B との差の絶対値 $|SP_B - SP_A|$ が $0.5 MPa^{1/2}$ 以上、好ましくは $5 MPa^{1/2}$ 以下、より好ましくは $0.6 \sim 5 MPa^{1/2}$ である場合、ポリイミドAのフィルムの弾性率 E_A とポリイミドBのフィルムの弾性率 E_B との比 E_B / E_A が 1.05 以上、好ましくは 400 以下、より好ましくは $1.08 \sim 400$ である場合、ポリイミドAのガラス転移温度 T_{gA} とポリイミドBのガラス転移温度 T_{gB} との差の絶対値 $|T_{gB} - T$

g_A が 20 以上、好ましくは 300 以下、より好ましくは 24 ~ 300 である場合などに好適に適用できる。

【0084】

すなわち、ポリイミド A の原料成分及び / 又は前記原料成分の重合イミド化反応物をポリイミド成分 A とし、前記ポリイミド成分 A の数平均重合度を N_A とし、ポリイミド B の原料成分及び / 又は前記原料成分の重合イミド化反応物をポリイミド成分 B とし、ポリイミド A とポリイミド B とが、それぞれ前記のような場合において、

(工程 1) ポリイミド成分 A とポリイミド成分 B とを、 N_A と N_B とが下記数式 1 を満たす組合せで混合して多成分ポリイミドの混合溶液を調製し、

数式 1

$$2.35 \times N_A^{-2.09} < N_B < 450 \times N_A^{-1.12}$$

(工程 2) 前記多成分ポリイミドの混合溶液をさらに重合イミド化反応させ、次いで、

(工程 3) 前記多成分ポリイミドからなるフィルム状物から溶媒を除去することによって好適に本発明のポリイミドフィルムを得ることができる。

【0085】

本発明において、前記ポリイミド A が化学構造にフッ素原子を含み、好ましくは前記ポリイミド B が化学構造にフッ素原子を含まないものであり、さらに好ましくは前記ポリイミド B は、引張破断伸びが 4 % 以上、好ましくは 10 % 以上、より好ましくは 10 ~ 100 % である。

また、本発明において、多成分ポリイミドの中で、ポリイミド A 成分の占める割合は、好ましくは 15 ~ 85 重量 %、より好ましくは 20 ~ 80 重量 % である。

【0086】

また、本発明において、前記ポリイミド A が化学構造にケイ素原子を含むものであり、好ましくは前記ポリイミド B が化学構造にケイ素原子を含まないものであってもよい。

化学構造にケイ素原子を含むポリイミド A としては、特に限定するものではないが、例えば、ケイ素を含有するジアミンである、 $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$ -ビス(2-アミノエチル)ポリジメチルシロキサン、 $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$ -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン、 $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$ -ビス(4-アミノフェニル)ポリジメチルシロキサン、 $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$ -ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)ポリジメチルシロキサン、 $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$ -ビス(3-アミノプロピル)ポリジフェニルシロキサン、 $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$ -ビス(4-アミノブチル)ポリジメチルシロキサン、或いは前記化合物のエーテル基がフェニレン基に置き換わった化合物、1,3-ビス(2-アミノエチル)テトラメチルジシロキサン、1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、1,3-ビス(4-アミノフェニル)テトラメチルジシロキサン、1,3-ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)テトラメチルジシロキサン、1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラフェニルジシロキサン、1,3-ビス(4-アミノブチル)テトラメチルジシロキサン、1,4-ビス(2-アミノエチルジメチルシリル)ベンゼン、1,4-ビス(3-アミノプロピルジメチルシリル)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノフェニルジメチルシリル)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノ-3-メチルフェニルジメチルシリル)ベンゼン、1,4-ビス(3-アミノプロピルジフェニルシリル)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノブチルジメチルシリル)ベンゼン等と、テトラカルボン酸成分であるピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ナフタリンテトラカルボン酸、ビス(ジカルボキシフェニル)エーテル、ビス(ジカルボキシフェニル)スルホン、2,2'-ビス(ジカルボキシフェニル)プロパン、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、それら二無水物、及びそれらのエステル化物を、縮合重合イミド化したものを挙げることができる。

【0087】

本発明において、前記ポリイミド A、B が化学構造にフッ素原子及びケイ素原子を含まないものであってもよい。すなわち、本発明において、テトラカルボン酸成分とジアミン成分とは、繰返し単位が相違し、相互に、相溶性が低いものや、弾性率やガラス転移温

10

20

30

40

50

度等で特徴付けられる機械的性質が異なる多成分ポリイミドの組合せであればよく、従来公知のポリイミドで採用されるものを好適に用いることができる。

【0088】

前記ポリイミドAは、そのガラス転移温度 T_{gA} が前記ポリイミドBのガラス転移温度 T_{gB} より20以上、特に24~300低いことが好ましい。

【0089】

本発明の多成分ポリイミドからなるポリイミドフィルムの製造方法などによって好適に得られる本発明のポリイミドフィルムには、以下のような特徴を持った態様がある。

【0090】

ポリイミドAの溶解度パラメータ SP_A とポリイミドBの溶解度パラメータ SP_B との差の絶対値 $|SP_B - SP_A|$ が $0.5 MPa^{1/2}$ 以上、好ましくは $0.6 \sim 5 MPa^{1/2}$ である、ポリイミド成分Aとポリイミド成分Bとからなる多成分ポリイミドで形成されたフィルムであって、

10

全原料成分をランダム重合して得られるフィルムの表面張力 γ_{rand} に比べて、少なくとも一方のフィルム表面の表面張力が $|\gamma - \gamma_{rand}| > 0.3 mN/m$ 、好ましくは $0.4 mN/m \leq |\gamma - \gamma_{rand}| \leq 1.0 mN/m$ であり、且つフィルムにマクロ相分離が生じていないことを特徴とする。

【0091】

また、ポリイミドAのフィルムの弾性率 E_A とポリイミドBのフィルムの弾性率 E_B との比 E_B / E_A が1.05以上、好ましくは1.08~400である、ポリイミド成分Aとポリイミド成分Bとからなる多成分ポリイミドで形成されたフィルムであって、

20

全原料成分をランダム重合して得られるフィルムの弾性率 E_{rand} に比べて、その弾性率 E が $E / E_{rand} > 1.005$ 、好ましくは $1.01 \leq E / E_{rand} \leq 1.5$ であり、且つフィルムにマクロ相分離が生じていないことを特徴とする。

【0092】

また、ポリイミドAのガラス転移温度 T_{gA} とポリイミドBのガラス転移温度 T_{gB} との差の絶対値 $|T_{gB} - T_{gA}|$ が20以上、好ましくは24~300である、ポリイミド成分Aとポリイミド成分Bとからなる多成分ポリイミドで形成されたフィルムであって、

全原料成分をランダム重合して得られるフィルムの弾性率 E_{rand} に比べて、その弾性率 E が $E / E_{rand} > 1.005$ 、好ましくは $1.01 \leq E / E_{rand} \leq 1.5$ であり、且つフィルムにマクロ相分離が生じていないことを特徴とする。

30

【0093】

また、フッ素原子を含む多成分ポリイミドで形成されたポリイミドフィルムであって、X線光電子分光(XPS)で測定した少なくとも一方のフィルム表面のフッ素原子濃度(s_s)と、フィルム全体の平均のフッ素原子濃度(f)との比(s_s / f)が1.3~3、好ましくは1.4~2.6であることを特徴とする。

また、フッ素原子を含む多成分ポリイミドで形成されたポリイミドフィルムであって、X線光電子分光(XPS)で測定した少なくとも一方のフィルム表面のフッ素原子濃度(s_s)と、全原料成分をランダム重合して得られるフィルム表面のフッ素原子濃度($s_{s, rand}$)との比($s_s / s_{s, rand}$)が1.1~2.6、好ましくは1.2~2.4であることを特徴とする。

40

【0094】

また、ケイ素原子を含む多成分ポリイミドで形成されたポリイミドフィルムであって、X線光電子分光(XPS)で測定した少なくとも一方のフィルム表面のケイ素原子濃度(s_s)と、全原料成分をランダム重合して得られるフィルム表面のケイ素原子濃度($s_{s, rand}$)との比($s_s / s_{s, rand}$)が1.1~4、好ましくは1.2~3.4であることを特徴とする。

【0095】

本発明のポリイミドフィルムは、前述のように、フィルム表面の性質のみならず、フィ

50

ルムの機械的な性質が改質されたものである。これは、ポリイミドフィルムの表面及び内部における各ポリイミド成分の空間的分布や凝集状態が制御された結果もたらされたものと考えられる。すなわち、本発明のポリイミドフィルムは、破断面のモルホロジーが示す微小な粒子の直径、あるいは微小な枝状物の長手方向と垂直な方向における断面径をFE-SEM像上で計測し、その平均値を凝集構造の特徴的なサイズとした時に、好ましくはが50nm以下のものである。

【0096】

本発明において、ポリイミドの溶解度パラメータ、及びフィルムの表面張力は、次のようにして測定（決定）したものである。

ポリイミドの溶解度パラメータの測定方法：Accelrys社製Materials Studio(ver. 4.0)のSynthiaモジュールを使い、各ポリイミド成分の化学構造についてFedorsの方法に従い求めた。ランダムコポリイミドについては、該ランダムコポリイミドを構成する各ホモポリイミド成分 i について、上記Fedorsの方法で求めた溶解度パラメータを、ランダムコポリイミド中における各ホモポリイミド成分 i の体積分率 v_i を乗じて足し合わせ平均することにより見積もった。

フィルムの表面張力の測定方法：表面張力が既知で且つその値の異なる種々の試験用混合液を用い、フィルム上に形成したこれらの液滴の接触角()を23において測定し、種々の試験用混合液の表面張力に対して \cos をプロットしたZismanプロットから、外挿により \cos が1になる表面張力（臨界表面張力）を求め、この臨界表面張力の値を用いた。

【0097】

また、前記ランダムコポリマーとは、ポリイミドA及びポリイミドBの全原料成分（未反応のテトラカルボン酸成分とジアミン成分）を一斉に混合して重合イミド化反応（ランダム重合）せしめることによって得られる多成分ポリイミドのことである。

なお、ポリイミドフィルムがポリイミドA及びポリイミドB以外の第3成分を含む場合、ランダムコポリマーからなるフィルムの表面張力 γ_{rand} は、同じ量の第3成分を加えたランダムコポリマーからなるフィルムの表面張力である。

【0098】

ここで、前記ポリイミドフィルムの弾性率は、次のようにして測定したものである。

ポリイミドフィルムの弾性率：温度23、相対湿度50%の雰囲気にて調湿された試験片フィルムを、歪速度50%/分にて引張試験を行い、初期弾性率を測定し弾性率として用いた。

なお、ポリイミドフィルムがポリイミドA及びポリイミドB以外の第3成分を含む場合、ランダムコポリマーからなるフィルムの弾性率 E_{rand} は、同じ量の第3成分を加えたランダムコポリマーからなるフィルムの弾性率である。

本発明によるポリイミドフィルム中におけるポリイミドA成分とポリイミドB成分の割合は、ポリイミドフィルム中におけるポリイミドA成分の重量 W_A とポリイミドB成分の重量 W_B とから算出されるポリイミドA成分の重量分率 $w_A = W_A / (W_A + W_B) \times 100$ (%)の値が、好ましくは15~85%、より好ましくは20~80%である。ポリイミドA成分の量が上記の範囲より少なくなると、ポリイミドA成分による物性の改良効果が十分得られなくなるため好ましくない。またポリイミドA成分の量が上記の範囲より多くなると、逆にポリイミドB成分による物性の改良効果が十分得られなくなるため好ましくない。

【0099】

本発明のポリイミドフィルムは、何れも、フィルムの厚みが10 μ m未満10nm以上の極薄フィルムであってもよい。

【実施例】

【0100】

本発明において採用した各種測定方法について以下に説明する。

【0101】

(重合度の測定)

本発明において、重合度は、例えばゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) 測定または赤外分光法などによるイミド化率の測定によってあらかじめ数平均重合度と溶液粘度との対応を調べておき、反応溶液の溶液粘度の測定によって数平均重合度を知ることができる。なお、イミド化率が90%以上のものが対象の場合には、GPC測定法によって求め、イミド化率が90%未満の場合には、赤外分光法によるイミド化率測定法から求めた。

本発明においてGPC測定は以下のようにして行った。日本分光工業株式会社製800シリーズHPLCシステムを用い、カラムはShodex KD-806Mを1本、カラム部温度は40℃、検出器は未知試料用としてインテリジェント紫外可視分光検出器(吸収波長350nm)、標準物質用として示差屈折計(標準物質はポリエチレングリコール)を使用した。溶媒は塩化リチウム及びリン酸を各々0.05mol/L含むN-メチル-2-ピロリドン溶液を使用し、溶媒の流速は0.5mL/分、サンプルの濃度は約0.1%とした。データの取り込み及びデータ処理はJASCO-JMBS/BORWINを用い行なった。データの取り込みは2回/秒行ない、試料のクロマトグラムを得た。一方、標準物質として分子量82, 250, 28, 700, 6, 450, 1, 900のポリエチレングリコールを使用し、これらのクロマトグラムからピークを検出し、保持時間と分子量の関係を示す校正曲線を得た。未知試料の分子量解析は、校正曲線から各保持時間における分子量 M_i を各々求め、また、各保持時間におけるクロマトグラムの高さ h_i の合計に対する分率 $W_i = h_i / \sum h_i$ を求め、それらをもとに数平均分子量 M_n は $1 / \{ \sum (W_i / M_i) \}$ から、重量平均分子量 M_w は $(\sum W_i \cdot M_i)$ から求めた。

【0102】

数平均重合度 N は、重合時の仕込み割合に応じて平均化したモノマー単位分子量 $\langle m \rangle$ で数平均分子量 M_n を除して求めた。

【0103】

数式3

$$N = M_n / \langle m \rangle$$

【0104】

なお、モノマー単位分子量 $\langle m \rangle$ は下記のとおり求めた。すなわち、複数種のテトラカルボン酸成分(分子量 m_1, i 、仕込みモル比 R_1, i 、但し、 $R_1, i = 1, i = 1, 2, 3, \dots, n_1$)、複数種のジアミン成分(分子量 m_2, j 、仕込みモル比 R_2, j 、但し、 $R_2, j = 1, j = 1, 2, 3, \dots, n_2$)を仕込んだ場合のモノマー単位分子量 $\langle m \rangle$ は下記の式に従って求めた。

【0105】

数式4

$$\langle m \rangle = (R_1, i m_1, i + R_2, j m_2, j) - 36$$

なお、ポリイミド成分の一部については、N-メチル-2-ピロリドンへの溶解性が乏しいため用いる溶媒を変更し、CF₃COONaを0.01mol/L含むヘキサフルオロイソプロパノールを溶媒としてGPC測定を行った。このとき、カラムはShodex HFIP-LG+HFIP-806Mを2本、カラム部温度は40℃、検出器はRI-8011、標準物質用として示差屈折計を使用した。溶媒の流速は0.8mL/分、サンプルの濃度は約0.1%とした。標準物質として分子量1,400, 000, 820, 000, 480, 000, 260, 000, 127, 000, 67, 000, 34, 500, 15, 100, 6, 400, 2, 400, 960のポリメチルメタクリレートを使用し、これらのクロマトグラムからピークを検出し、保持時間と分子量の関係を示す校正曲線を得た。未知試料の分子量解析は、N-メチル-2-ピロリドン溶媒を用いる場合と同様に、校正曲線から各保持時間における分子量 M_i を各々求め、また、各保持時間におけるクロマトグラムの高さ h_i の合計に対する分率 $W_i = h_i / \sum h_i$ を求め、それらをもとに数平均分子量 M_n は $1 / \{ \sum (W_i / M_i) \}$ から、重量平均分子量 M_w は $(\sum W_i \cdot M_i)$ から求めた。

【 0 1 0 6 】

(イミド化率の測定による重合度の測定)

赤外分光法によるイミド化率の測定はパーキンエルマー社製スペクトラムワンを用い、全反射吸収測定法 - フーリエ変換赤外分光法 (A T R - F T I R) によって行った。イミド化率 $p I$ の算出は、イミド結合の C - N 伸縮振動 (波数約 1360 cm^{-1}) の吸光度 A を芳香核 C = C 面内振動 (波数約 1500 cm^{-1}) の吸光度 $A I$ を内部標準として規格化した値 ($A / A I$) を、190 にて5時間熱処理した後の試料について先と同様にし、求めた C - N 伸縮振動の吸光度 A_S を芳香核 C = C 面内振動の吸光度 $A_S I$ を内部標準として規格化した値 ($A_S / A_S I$) で除して求めた。

【 0 1 0 7 】

数式 5

$$p I = (A / A I) / (A_S / A_S I)$$

なお、吸収バンドの吸光度は、吸収バンドの両側の谷を結んだ線をベースラインとしたピーク強度とした。

ここで得られたイミド化率の値から、さらに下記式により数平均重合度 N を求めた。

【 0 1 0 8 】

数式 6

$$N = (1 + r) / (2 r (1 - p I) + (1 - r))$$

ここで r はポリイミドのテトラカルボン酸成分の総モル数に対するジアミン成分の総モル数の組成比であり、ジアミン成分がテトラカルボン酸成分より多い場合その逆数を取るものとし (即ちどの場合においても r は 1 以下)、 $p I$ はイミド化率である。

【 0 1 0 9 】

(X 線光電子分光による緻密層表面のフッ素原子濃度の測定)

本発明において、フッ素原子含有ポリイミドが緻密層に存在する割合は、X線光電子分光 (以下、XPS または ESCA と略記する場合もある) で緻密層表面のフッ素原子濃度 S を調べることにより知ることができる。

ここで、特定元素 j の原子濃度 j は、ポリイミドに含まれる検出可能な (水素原子とヘリウム原子は検出できない) 各元素の原子数を N_i (下付きの添え字は元素の種類を表す) とし、特定の元素 j の原子数を N_j として、下記数式で表されるものである。

【 0 1 1 0 】

数式 7

$$j = N_j / N_i$$

(ここで、 N_i はポリイミドに含まれる検出可能な全元素の原子数の和を示す。)

【 0 1 1 1 】

XPS の測定は、X線をポリイミド非対称膜の緻密層表面に照射し、ポリイミドに含まれる各々の元素の各軌道にある電子を真空中に放出させ、放出された電子 (光電子) の運動エネルギーに対する光電子の強度 (光電子スペクトル) を測定することによって行われる。本発明においては、照射するX線として、ポリイミド表面の損傷などを抑制するために、XPS に不必要なX線成分を除去した単色化 Al K 線が好適に利用される。

また、光電子の運動エネルギー E_k から電子の物質原子中における束縛エネルギー E_b が、下記数式で求められる。

【 0 1 1 2 】

数式 8

$$E_b = h - E_k - W$$

(ここで、 h は照射X線のエネルギー、 W は光電子を検出した分光器の仕事関数である。)

この束縛エネルギーの値は、元素と電子軌道によりほぼ決まった値をとるので、照射X線のエネルギーを適当に選択すれば、原理的には全元素の検出が可能なはずである。しかしながら、各軌道の電子がX線によって励起される確率 (光イオン化断面積) が小さい水素とヘリウムに関しては、実際には観測できない。

10

20

30

40

50

ポリイミドに含まれる特定の元素 j の 1 軌道から X 線照射によって放出された光電子の強度 I_j は下記数式で示される。

【 0 1 1 3 】

数式 9

$$I_j = N_j \cdot j^1 \cdot j^1 \cdot A_j^1 \cdot R$$

(ここで、 N_j は単位体積当りの元素 j の原子数、 j^1 は元素 j の 1 殻に対する光イオン化断面積、 j^1 は元素 j の 1 殻から放出された電子がポリイミド中を走行する際の非弾性散乱平均自由行程、 A_j^1 は元素 j の 1 殻から放出された電子に対する装置関数、 R はポリイミド非対称膜の表面粗さ係数である。)

光イオン化断面積 j^1 、非弾性散乱平均自由行程 j^1 の値は公知である。 A_j^1 は装置と測定条件から決まる値である。 R の値はサンプルによって異なるが、強度比を取ると消える値であるため、後述する原子濃度の算出には必要ない。

【 0 1 1 4 】

本発明において、ポリイミドに含まれる特定の元素 j の原子濃度 j は、測定された光電子の強度 I_j を用いて下記数式で求めた。

【 0 1 1 5 】

数式 10

$$j = (I_j / S_j) / (I_i / S_i)$$

(ここで、 $S_j = j^1 \cdot j^1 \cdot A_j^1$ であり、 S_j は元素 i に対する相対的な感度を表しており、 (I_i / S_i) はポリイミドに含まれる検出できる全ての元素 i について光電子の強度を前記の相対感度で除した値の和を表している。)

なお、相対感度 S_j は原子濃度が既知である基準物質等を用いて別途決定することができる。相対感度 S_j として、XPS の装置メーカーなどから提供されている相対感度 $S'j$ を便宜的に用いることがあるが、本発明においては、単一組成からなる、換言すれば 1 種類のテトラカルボン酸成分と 1 種類のジアミン成分からなるホモポリイミド (原子濃度が既知) を用いて相対感度を決定した。

すなわち、単一組成のポリイミド (1 種類のテトラカルボン酸成分と 1 種類のジアミン成分からなるホモポリイミド) からなるサンプルについては、表面原子濃度 s, j の値と該ポリイミドにおける平均の原子濃度の値 f_j がほぼ一致することが期待されるが、表面原子濃度 s, j を求める際に用いる相対感度 S_j として、XPS の装置メーカーなどから提供されている相対感度係数を装置関数で補正した相対感度 $S'j$ をそのまま用いた場合、 s, j と f_j の間にしばしばズレが生じる。これは前記相対感度 $S'j$ が、ポリイミド以外の他の標準物質を用いて実験的に決められた値であることによる。このためポリイミド材料の表面原子濃度を求める際の相対感度 S_j は、単一組成のホモポリイミドからなるサンプルを用いたときの表面原子濃度 s, j と平均の原子濃度 f_j が一致するように、 $S'j$ を補正した値を用いた。すなわち、本発明の相対感度 S_j は、下記数式で示される。

【 0 1 1 6 】

数式 11

$$S_j = S'j \times j$$

(ここで j は元素 j について、他の標準材料を用いて決定された相対感度 $S'j$ をポリイミド材料に適用するために使用する補正係数である)

本発明においては前記補正係数を元素ごとに測定して求め、その補正係数で補正した相対感度 S_j を用いた。

本発明において、光電子の強度 I_j は、XPS 測定の結果得られる光電子スペクトルについて、光電子ピークの面積から求めた。光電子ピークのうち、比較的に光イオン化断面積の大きい遷移に関するものが好適に利用される。通常は光イオン化断面積の値が炭素 $1s$ 軌道の値の 10% より高い遷移に関する光電子ピークが好適に利用される。本発明では、フッ素に関しては $1s$ 軌道からの光電子ピークを好適に利用でき、例えば炭素に関しては $1s$ 軌道、窒素に関しては $1s$ 軌道、酸素に関しては $1s$ 軌道、硫黄に関しては $2p$

10

20

30

40

50

軌道から放出された光電子ピークを好適に利用できた。

また、光電子スペクトルは、光電子が試料から真空中へ脱出する過程で非弾性散乱を起こすことにより生じたバックグラウンドを含んでいる。このため、原子濃度の決定に利用する各光電子ピークについて、前記のバックグラウンドを差し引いた後に求めた残りの面積を I_j とした。

【0117】

更に、本発明のXPSの測定において、ポリイミド非対称膜が中空系の場合、照射径を中空系径より細く絞ったX線が使用される。中空系径が $30\mu\text{m}$ 以上概略 $100\mu\text{m}$ 程度以上であるため、照射径として $100\mu\text{m}$ 程度以下が好適に採用され、更に $20\mu\text{m}$ 程度が好適に採用された。

また、光電子の放出によりポリイミド表面が帯電するため、電子線照射などによる試料表面電荷の中和が好適に採用された。

XPSの測定においては、試料表面から測った光電子の取り出し角度（エミッション角）に応じて、XPSで測定される厚みが変化する。XPSで検出される光電子の95%は試料表面から測った厚み $3j^{\frac{1}{2}} \sin$ の範囲から放出されたものである。の値には、測定が可能な範囲であれば特に制限はないが、 45° などが好適に利用される。分析される厚みとしては試料表面から数nmの厚みの範囲となる。このためXPSで測定された原子濃度は表面から数nmの厚みの範囲における表面原子濃度 s_j である。

一方、膜全体を形成した多成分のポリイミドに含まれる元素jについての平均の原子濃度 f_j は下記数式で示される。

【0118】

数式12

$$f_j = m_k n_k / m_k N_k$$

（ここで n_k はモノマーkに含まれる元素jの原子数であり、モノマーkがテトラカルボン酸又はその無水物の場合で元素jが酸素の場合、ポリイミド重合時に縮合水として脱離する酸素原子の数を除いた数であり、 N_k はモノマーkに含まれるX線光電子分光で検出可能な全原子数であり、モノマーkがテトラカルボン酸又はその無水物の場合、ポリイミド重合時に縮合水として脱離する酸素原子の数を除いた数であり、 m_k は膜を形成した多成分のポリイミド中におけるモノマーkのモル分率であり、は多成分のポリイミドに含まれる全てのモノマーkについて和を取ることを示す）

本発明において、膜全体における平均のフッ素原子濃度（ f ）は、前記数式に基づいて算出されたものである。

【0119】

（表面張力の測定）

本発明においてポリイミドフィルムの表面張力測定は、表面張力の異なる種々の試験用混合液を用い、フィルム上にこれらの液滴を形成させ、その液滴の接触角（ θ ）を測定し、種々の試験用混合液の表面張力と \cos との関係、すなわちZismanプロットから \cos が1になる表面張力（臨界表面張力）を、外挿により求める方法で行った。

具体的に説明すれば、測定装置はクルス自動接触角計DSA20装置を使用した。測定温度は23で行った。測定表面はフィルム形成時の空気に曝した表面とし、和光純薬工業株式会社製ぬれ張力試験用混合液（表面張力の異なる種々の混合液）を乗せ、各々の液滴の接触角を測定した。液滴の接触角評価方法として、静置した液滴の完全な輪郭を一般円錐曲線式でフィッティングすることによって、3相の接点での傾斜を基準線における曲線式の導関数として求め、これによって接触角を決定する方法を用いた。接触角は、まず試験用混合液を $5\mu\text{L}$ 乗せ30秒後に測定した。次いで試験用混合液をさらに $5\mu\text{L}$ 増やして接触角を測定し、これを繰り返し合計量 $30\mu\text{L}$ まで求めた。試験用混合液の液適量と接触角との関係から液適量が $0\mu\text{L}$ の接触角を求め、これを試験フィルム表面におけるその試験用混合液の接触角（ θ ）とした。表面張力の異なる種々の液体を用いて、同様にフィルム表面における各々の接触角（ θ ）を求め、試験用混合液の表面張力と \cos との関係、すなわちZismanプロットから試験フィルムの表面張力（臨界表面張力）を

求めた。

なお、原料組成をランダム重合して得られたポリイミドフィルムの表面張力を γ_{rand} として、本発明で得られたポリイミドフィルムの表面張力を γ としたときの、表面張力の変化は、 $\Delta\gamma = \gamma - \gamma_{rand}$ で求めた。

【0120】

(ガラス転移温度の測定)

本発明においてガラス転移温度 T_g は、レオメトリックスサイエンティフィック社製固体粘弾性アナライザー RSAIIII を用い、各ポリイミド成分からなるフィルムについて、損失正接 ($\tan \delta$) の温度依存性曲線を測定し、 $\tan \delta$ のピーク位置の温度として求めた。前記 $\tan \delta$ 曲線の測定は、サンプルを予め 120 で 10 分間保持した後、窒素気流下で、-150 から 450 まで 3 刻みで各温度において、測定周波数 10 Hz にて、フィルムの貯蔵弾性率 E' 、損失弾性率 E'' を測定し求めた。

上記測定で $\tan \delta$ 曲線に明確なピークが観察されない一部のホモポリイミドについては、Bicerano の方法に従い Accelrys 社製 Materials Studio (ver. 4.0) の Synthia モジュールを用いて、ガラス転移温度の推算値 T_{gcalc} を求め、参考値として代用した。ランダムコポリイミド成分について T_{gcalc} を推算する場合については、ランダムコポリイミドを構成する各ホモポリイミド成分 i について上記 Bicerano の方法で求めた $T_{gcalc, i}$ 、及びランダムコポリイミド中における各ホモポリイミド成分 i の重量分率 w_i を用い、次の Fox の式を使って見積もった。

【0121】

数式 13

$$\text{ランダムコポリイミドの } T_{gcalc} = 1 / [(w_i / T_{gcalc, i})]$$

【0122】

(回転粘度の測定方法)

ポリイミド溶液の溶液粘度は、回転粘度計 (ローターのずり速度 1.75 sec^{-1}) を用い温度 100 で測定した。

【0123】

(ポリイミドフィルムの作製)

ポリイミド溶液は、溶液粘度が 100 で 50 ~ 1000 ポイズになるように調製し、400 メッシュ金網を用いて濾過し、引き続き 100 で静置により脱泡した。このポリイミド溶液を 50 でガラス板上に 0.5 mm または 0.2 mm のドクターナイフを用いて流延し、オープン中 100 で 3 時間加熱し溶媒を蒸発させ、更にオープン中 300 で 1 時間加熱処理をおこないポリイミドフィルムを得た。

【0124】

(フィルムの機械的性質の測定)

ポリイミドを幅約 2 mm に切り出して得られた短冊状試験片を、紙枠にエポキシ接着剤で固定したものをサンプルとして、引張り試験を行った。試験フィルムの断面積は、サンプルの厚さをデジタルダイヤルゲージを用いて測定し、幅を光学顕微鏡像上にて測定し、算出した。引張り試験は、温度 23、相対湿度 50% の雰囲気にて、有効長 20 mm、引張り速度 10 mm / 分にて行い、初期弾性率 (単に弾性率と書くこともある)、破断強度、破断伸びを測定した。

(フィルムの濁りの測定)

フィルムの濁りの有無は目視にても判定できるが、フィルムのヘイズ値を用いて判定した。日本分光工業株式会社製 V-570 紫外可視近赤外分光光度計を用い、積分球 (日本分光工業株式会社製 ISN-470) 測定を行うことにより、各フィルムについて全光線透過率 T_t 、散乱光線透過率 T_d を測定し、ヘイズ値 $T_h = T_d / T_t \times 100 (\%)$ を求めた。このヘイズ値が 50% より大きいフィルムを、濁りありと判定した。例えば、後述する実施例 3、比較例 3 のフィルムはヘイズ値が 4% 未満なのに対して、比較例 4、比較例 5 のフィルムはヘイズ値がそれぞれ 61%、87% であった。従って実施例 3、比較

例 3 は濁りなし、比較例 4、比較例 5 のフィルムは濁りありと判定した。

(凍結破断面のノジュールサイズの測定)

フィルムを液体窒素温度に冷却し、予めフィルムの一部に導入した切れ込みから瞬時に破断して、フィルムの凍結破断面を得た。この凍結破断面に、極薄い導電膜をコーティングした後、フィールドエミッション型走査型電子顕微鏡 (F E - S E M) を用いて破断面の形態を観察した。フィルムの破断は、フィルム中における多成分ポリイミドの多数の分子鎖の空間的な配置がつくる構造 (これ以降、単に高次構造と呼ぶこともある) の内で相対的に脆弱な部分を通して進行するため、破断面には前記高次構造の特徴を反映した凹凸の形態 (これ以降、単に破断面のモルホロジーと呼ぶこともある) が出現する。この破断面のモルホロジーは $1 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ 程度のサイズを有する微小な粒子、あるいは微小な枝状物ともいえるべき構造 (これ以降、この構造をノジュールと呼ぶこともある) が集合したように見える高次構造を示した。高次構造はポリイミド分子鎖の空間的な配置によるのであるから、多成分ポリイミドの分子構造 (鎖構造) がブロック性を有する場合と、ランダム共重合体である場合とで前記高次構造は異なり、またミクロ相分離とも言うべき相分離状態が生じている場合と生じていない場合、あるいはマクロ相分離が生じている場合それぞれにおいて前記高次構造は異なる。なお、破断面のモルホロジーが示す微小な粒子の直径、あるいは微小な枝状物の長手方向と垂直な方向における断面径を F E - S E M 像上で計測し、その平均値を凝集構造の特徴的なサイズとした。

【0125】

(実施例 1)

ポリイミド A として 2, 2 - ビス (3, 4 - ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物 (以下、6 F D A と略記することもある) とジメチル - 3, 7 - ジアミノジベンゾチオフェン = 5, 5 - ジオキシド (以下、T S N と略記することもある) からなるホモポリイミド (6 F D A - T S N)、ポリイミド B として 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (以下、s - B P D A と略記することもある) と T S N からなるポリイミド (s - B P D A - T S N) を選んだ。

この場合、ポリイミド A の溶解度パラメータ $S P_A$ は $24.33 \text{ MPa}^{1/2}$ 、ポリイミド B の溶解度パラメータ $S P_B$ は $25.38 \text{ MPa}^{1/2}$ であり、 $|S P_B - S P_A| = 1.05 \text{ MPa}^{1/2}$ であった。

またポリイミド A の弾性率 E_A は 3.80 GPa 、ガラス転移温度 T_{gA} (参考値) は 371 であり、ポリイミド B の弾性率 E_B は 5.07 GPa 、ガラス転移温度 T_{gB} は 400 以上であった。従って $E_B / E_A = 1.33$ 、 $|T_{gB} - T_{gA}| > 29$ であった。

s - B P D A 12.36 g と T S N 11.38 g (酸二無水物 1 モル部に対してジアミンが 0.988 モル部、 $B / A = 0.988$) を、溶媒のパラクロロフェノール (以下、P C P と略記することもある) 171 g と共にセパラブルフラスコ中にて反応温度 190 で 30 時間重合イミド化し、ポリマー濃度が 11.5 重量% のポリイミド B 溶液を得た。このポリイミド B の数平均重合度 N_B を前記 G P C 測定方法によって測定したところ、 75 であった。このポリイミド溶液へ 2, 2 - ビス (3, 4 - ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物 (以下、6 F D A と略記することもある) 12.44 g と T S N 8.30 g (酸二無水物 1 モル部に対してジアミンが 1.081 モル部) を溶媒の P C P 20 g と共に添加した。この多成分ポリイミドの混合溶液を、さらに反応温度 190 で 8 時間重合イミド化し、回転粘度が 2306 ポイズ、ポリマー濃度が 18 重量% の多成分ポリイミドの混合溶液を得た。この多成分ポリイミドの数平均重合度を前記 G P C 測定方法によって測定したところ、 40 であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い 0.5 mm のドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは $25 \mu\text{m}$ であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

このフィルムの表面張力 γ は、ポリイミド A とポリイミド B のランダムコポリイミドからなるフィルム (比較例 1) の表面張力 γ_{rand} と比較して、その差 $|\gamma - \gamma_{\text{rand}}|$ が 5 .

0 mN/mであった。またこのフィルムの弾性率Eは、ポリイミドAとポリイミドBのランダムコポリイミドからなるフィルム(比較例1)の弾性率 E_{rand} と比較して、その比 E/E_{rand} が1.019であった。

このフィルム表面のフッ素原子濃度sは、ポリイミドAとポリイミドBのランダムコポリイミドからなるフィルム(比較例1)のフッ素原子濃度 s_{rand} と比較して、その比 (s/s_{rand}) が2.2であった。

また、このポリイミドフィルム凍結破断面のFE-SEMを用いて観察し、ノジュールサイズをもとめた。(図8)

【0126】

(比較例1)

s-BPDA 12.36 gと6FDA 12.44 gとTSN 19.68 gを、溶媒のPCP 191 gと共にセパラブルフラスコ中にて反応温度190℃で16時間重合イミド化し、回転粘度が2195ポイズ、ポリマー濃度が18重量%のポリイミド溶液を得た。このポリイミドの数平均重合度を前記GPC測定方法によって測定したところ、44であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い0.5 mmのドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは25 μmであった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

この例は原料組成が実施例1とほぼ同じであるが、 s/f が1.05であり、低いものであった。またこのフィルムの弾性率、破断強度は、実施例1のフィルムのそれらより低いものであった。

また、このポリイミドフィルム凍結破断面のFE-SEMを用いて観察し、ノジュールサイズをもとめた。(図9)

【0127】

(実施例2)

ポリイミドAとして6FDAと3,5-ジアミノ安息香酸(以下、DABAと略記することもある)からなるホモポリイミド(6FDA-DABA)、ポリイミドBとしてs-BPDAとTSNからなるポリイミド(s-BPDA-TSN)を選んだ。

この場合、 SP_A は24.31 MPa^{1/2}、 SP_B は25.38 MPa^{1/2}であり、 $|SP_B - SP_A| = 1.07 MPa^{1/2}$ であった。

また E_A は3.87 GPa、 Tg_A (参考値)は275℃であり、 E_B は5.07 GPa、 Tg_B は400℃以上であった。従って $E_B/E_A = 1.31$ 、 $|Tg_B - Tg_A| > 125℃$ であった。

s-BPDA 12.36 gとTSN 11.38 gを、溶媒のPCP 154 gと共にセパラブルフラスコ中にて反応温度190℃で30時間重合イミド化し、ポリマー濃度が12.6重量%のポリイミドB溶液を得た。このポリイミドBの数平均重合度 N_B を前記GPC測定方法によって測定したところ、75であった。このポリイミド溶液へ6FDA 12.44 gとDABA 4.61 gを溶媒のPCP 20 gと共に添加した。この多成分ポリイミドの混合溶液を、さらに反応温度190℃で5時間重合イミド化し、回転粘度が2120ポイズ、ポリマー濃度が18重量%の多成分ポリイミドの混合溶液を得た。この多成分ポリイミドの数平均重合度を前記GPC測定方法によって測定したところ、78であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い0.5 mmのドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは27 μmであった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

このフィルムの表面張力は、ポリイミドAとポリイミドBのランダムコポリイミドからなるフィルム(比較例2)と比較して $|γ - γ_{rand}|$ が4.6 mN/mであり、弾性率Eは、同じく比較例2と比較して、その比 E/E_{rand} が1.136であった。

このフィルム表面のフッ素原子濃度sは、ポリイミドAとポリイミドBのランダムコポリイミドからなるフィルム(比較例2)と比較して、その比 (s/s_{rand}) が2

10

20

30

40

50

． 3 であった。

【 0 1 2 8 】

(比較例 2)

s - B P D A 1 2 . 3 6 g と 6 F D A 1 2 . 4 4 g と T S N 1 1 . 8 1 g と D A B A 4 . 3 7 g を、溶媒の P C P 1 7 5 g と共にセパラブルフラスコ中にて反応温度 1 9 0 ° で 2 6 時間重合イミド化し、回転粘度が 1 6 5 5 ポイズ、ポリマー濃度が 1 8 重量%のポリイミド溶液を得た。このポリイミドの数平均重合度を前記 G P C 測定方法によって測定したところ、 4 4 であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い 0 . 5 mm のドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは 2 9 μ m であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

この例は原料組成が実施例 2 とほぼ同じであるが、 s / f が 1 . 0 4 であり、低いものであった。またこのフィルムの弾性率、破断強度、破断伸びは、実施例 2 のフィルムのそれらより低いものであった。

【 0 1 2 9 】

(実施例 3)

ポリイミド A として 6 F D A と T S N、D A B A (T S N と D A B A のモル比 8 5 / 1 5) からなるランダムコポリイミド (6 F D A - T S N - D A B A)、ポリイミド B として s - B P D A と T S N からなるポリイミド (s - B P D A - T S N) を選んだ。

この場合、 $S P_A$ は 2 4 . 3 3 M P a^{1/2}、 $S P_B$ は 2 5 . 3 8 M P a^{1/2} であり、 $| S P_B - S P_A | = 1 . 0 5 M P a^{1/2}$ であった。

また E_A は 3 . 8 2 G P a、 $T g_A$ (参考値) は 3 3 5 ° であり、 E_B は 5 . 0 7 G P a、 $T g_B$ は 4 0 0 ° 以上であった。従って $E_B / E_A = 1 . 3 3$ 、 $| T g_B - T g_A | > 6 5$ ° であった。

s - B P D A 1 2 . 3 6 g と T S N 1 1 . 3 5 g を、溶媒の P C P 1 6 5 g と共にセパラブルフラスコ中にて反応温度 1 9 0 ° で 3 5 時間重合イミド化し、ポリマー濃度が 1 1 . 9 重量%のポリイミド B 溶液を得た。このポリイミド B の数平均重合度 N_B を前記 G P C 測定方法によって測定したところ、 7 7 であった。このポリイミド溶液へ 6 F D A 1 2 . 4 4 g と T S N 5 . 2 1 g D A B A 1 . 7 3 g を溶媒の P C P 2 0 g と共に添加した。この多成分ポリイミドの混合溶液を、さらに反応温度 1 9 0 ° で 8 時間重合イミド化し、回転粘度が 1 6 1 8 ポイズ、ポリマー濃度が 1 8 重量%の多成分ポリイミドの混合溶液を得た。この多成分ポリイミドの数平均重合度を前記 G P C 測定方法によって測定したところ、 4 1 であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い 0 . 5 mm のドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは 2 6 μ m であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

このフィルムの表面張力 γ は、ポリイミド A とポリイミド B のランダムコポリイミドからなるフィルム (比較例 3) と比較して $| \gamma - \gamma_{rand} |$ が 6 . 8 m N / m であり、弾性率 E は、同じく比較例 3 と比較して、その比 E / E_{rand} が 1 . 0 3 8 であった。

このフィルム表面のフッ素原子濃度 s は、ポリイミド A とポリイミド B のランダムコポリイミドからなるフィルム (比較例 3) と比較して、その比 (s / s_{rand}) が 2 . 0 であった。

【 0 1 3 0 】

(比較例 3)

s - B P D A 1 2 . 3 6 g と 6 F D A 1 2 . 4 4 g と T S N 1 6 . 7 3 g と D A B A 1 . 6 4 g を、溶媒の P C P 1 8 5 g と共にセパラブルフラスコ中にて反応温度 1 9 0 ° で 1 3 時間重合イミド化し、回転粘度が 2 6 2 3 ポイズ、ポリマー濃度が 1 8 重量%のポリイミド溶液を得た。このポリイミドの数平均重合度を前記 G P C 測定方法によって測定したところ、 3 7 であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方

法に従い 0.5 mm のドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは 28 μm であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

この例は原料組成が実施例 3 とほぼ同じであるが、 s/f が 1.23 であり、低いものであった。またこのフィルムの弾性率、破断強度、破断伸びは、実施例 3 のフィルムのそれらより低いものであった。

【0131】

(比較例 4)

ポリイミド A として 6FDA と TSN、DABA (TSN と DABA のモル比 5/3) からなるホモポリイミド (6FDA-TSN-DABA)、ポリイミド B として s-BPDA と TSN、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (以下、DADE と略記することもある) (TSN と DADE のモル比 9/1) からなるポリイミド (s-BPDA-TSN-DADE) を選んだ。なお DADE の量は僅少であるため、実施例 3 の組成の組合せとほぼ同じものである。

6FDA 27.32 g と TSN 10.29 g と DABA 3.42 g を溶媒の PCP 162 g と共にセパラブルフラスコ中にて反応温度 190 で 110 時間重合イミド化し、ポリマー濃度が 19.3 重量% のポリイミド A 溶液を得た。このポリイミド A の数平均重合度 N_A を前記 GPC 測定方法によって測定したところ、30 であった。

s-BPDA 52.66 g と TSN 46.00 g と DADE 3.73 g を、溶媒の PCP 419 g と共にセパラブルフラスコ中にて反応温度 190 で 25 時間重合イミド化し、ポリマー濃度が 18.7 重量% のポリイミド B 溶液を得た。このポリイミド B の数平均重合度 N_B を前記 GPC 測定方法によって測定したところ、63 であった。

次に前記ポリイミド A 溶液 92 g 及び前記ポリイミド B 溶液 100 g をセパラブルフラスコに秤り取り混合した。この多成分ポリイミドの混合溶液を、さらに反応温度 190 で 3 時間重合イミド化し、回転粘度が 1618 ポイズ、ポリマー濃度が 18.8 重量% の多成分ポリイミドの混合溶液を得た。この多成分ポリイミドの数平均重合度を前記 GPC 測定方法によって測定したところ、76 であった。この N_A 、 N_B は本発明の範囲からはずれるものである。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い 0.5 mm のドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは 27 μm であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。このフィルムの弾性率、破断強度は、実施例 3 のフィルムのそれらより低いものであった。

このフィルムはマクロ相分離を示し濁ったものとなった。

【0132】

(比較例 5)

ポリイミド A、ポリイミド B は比較例 4 と同じ化学構造を選んだ。

6FDA 26.65 g と TSN 10.49 g と DABA 3.49 g を溶媒の PCP 161 g と共にセパラブルフラスコ中にて反応温度 190 で 40 時間重合イミド化し、ポリマー濃度が 19.3 重量% のポリイミド A 溶液を得た。このポリイミド A の数平均重合度 N_A を前記 GPC 測定方法によって測定したところ、44 であった。

s-BPDA 52.66 g と TSN 46.00 g と 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (以下、DADE と略記することもある) 3.73 g を、溶媒の PCP 419 g と共にセパラブルフラスコ中にて反応温度 190 で 25 時間重合イミド化し、ポリマー濃度が 18.7 重量% のポリイミド B 溶液を得た。このポリイミド B の数平均重合度 N_B を前記 GPC 測定方法によって測定したところ、66 であった。

次に前記ポリイミド A 溶液 90 g 及び前記ポリイミド B 溶液 100 g をセパラブルフラスコに秤り取り混合した。この多成分ポリイミドの混合溶液を、さらに温度 130 で 3 時間攪拌混合し、回転粘度が 2753 ポイズ、ポリマー濃度が 19 重量% の多成分ポリイミドの混合溶液を得た。この多成分ポリイミドの数平均重合度を前記 GPC 測定方法によって測定したところ、56 であった。この N_A 、 N_B は本発明の範囲からはずれるものである。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い0.5 mmのドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは30 μ mであった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。このフィルムの弾性率、破断強度は、実施例3のフィルムのそれらより低いものであった。

このフィルムはマクロ相分離を示し濁ったものとなった。

【0133】

(実施例4)

ポリイミドAとして6FDA、s-BPDAとTSN、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン(以下MASNと略する場合もある)、DABA(6FDAとs-BPDAのモル比4/3、TSN、MASN、DABAのモル比4/2/1)からなるランダムコポリイミド(6FDA-s-BPDA-TSN-MASN-DABA)、ポリイミドBとしてs-BPDAとTSNからなるポリイミド(s-BPDA-TSN)を選んだ。

この場合、 SP_A は24.77 MPa^{1/2}、 SP_B は25.38 MPa^{1/2}であり、 $|SP_B - SP_A| = 0.61$ MPa^{1/2}であった。

また E_A は4.17 GPa、 Tg_A (参考値)は343 であり、 E_B は5.07 GPa、 Tg_B は400 以上であった。従って $E_B/E_A = 1.21$ 、 $|Tg_B - Tg_A| > 57$ であった。

s-BPDA 6.36 gとTSN 6.07 gを、溶媒のPCP 171 gと共にセパラルフラスコ中にて反応温度190 で27時間重合イミド化し、ポリマー濃度が6.4重量%のポリイミドB溶液を得た。このポリイミドの数平均重合度 N_B を前記GPC測定方法によって測定したところ、57であった。このポリイミド溶液へs-BPDA 6.36 gと6FDA 12.79 gとTSN 8.10 gとMASN 3.67 gとDABA 1.12 gを溶媒のPCP 20 gと共に添加した。この多成分ポリイミドの混合溶液を、さらに反応温度190 で19時間重合イミド化し、回転粘度が1507ポイズ、ポリマー濃度が18重量%の多成分ポリイミドの混合溶液を得た。この多成分ポリイミドの数平均重合度を前記GPC測定方法によって測定したところ、50であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い0.5 mmのドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは34 μ mであった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

このフィルムの表面張力 γ は、ポリイミドAとポリイミドBのランダムコポリイミドからなるフィルム(比較例6)と比較して $|\gamma - \gamma_{rand}|$ が4.9 mN/mであり、弾性率 E は、同じく比較例6と比較して、その比 E/E_{rand} が1.055であった。

このフィルム表面のフッ素原子濃度 s は、ポリイミドAとポリイミドBのランダムコポリイミドからなるフィルム(比較例6)と比較して、その比(s/s_{rand})が1.2であった。

【0134】

(実施例5)

ポリイミドAとして6FDAとTSN、MASN、DABA(TSN、MASN、DABAのモル比1/2/1)からなるランダムコポリイミド(6FDA-s-BPDA-TSN-MASN-DABA)、ポリイミドBとしてs-BPDAとTSNからなるポリイミド(s-BPDA-TSN)を選んだ。

この場合、 SP_A は24.34 MPa^{1/2}、 SP_B は25.38 MPa^{1/2}であり、 $|SP_B - SP_A| = 1.04$ MPa^{1/2}であった。

また E_A は3.76 GPa、 Tg_A (参考値)は279 であり、 E_B は5.07 GPa、 Tg_B は400 以上であった。従って $E_B/E_A = 1.35$ 、 $|Tg_B - Tg_A| > 121$ であった。

6FDA 23.10 gとTSN 3.66 gとMASN 6.62 gとDABA 2.03 gを溶媒のPCP 153 gと共にセパラルフラスコ中にて反応温度190 で6時間重合イミド化し、ポリマー濃度が18重量%のポリイミドA溶液を得た。このポリイミドAの数平均重合度 N_A を前記GPC測定方法によって測定したところ、4.9であった。

s - B P D A 2 1 . 1 8 g と T S N 2 0 . 2 5 g を、溶媒の P C P 1 7 7 g と共にセパラブルフラスコ中にて反応温度 1 9 0 で 0 . 5 時間重合イミド化し、ポリマー濃度が 1 8 重量 % のポリイミド B 溶液を得た。このポリイミドの数平均重合度 N_B を前記 G P C 測定方法によって測定したところ、6 . 0 であった。

次に前記ポリイミド A 溶液 8 8 g 及び前記ポリイミド B 溶液 1 1 0 g をセパラブルフラスコに秤り取り混合した。この多成分ポリイミドの混合溶液を、さらに反応温度 1 9 0 で 1 9 時間重合イミド化し、回転粘度が 1 3 7 6 ポイズ、ポリマー濃度が 1 8 重量 % の多成分ポリイミドの混合溶液を得た。この多成分ポリイミドの数平均重合度を前記 G P C 測定方法によって測定したところ、5 7 であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い 0 . 5 mm のドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは 3 0 μ m であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

このフィルムの表面張力 γ は、ポリイミド A とポリイミド B のランダムコポリイミドからなるフィルム (比較例 6) と比較して $|\gamma - \gamma_{rand}|$ が 5 . 0 mN / m であり、弾性率 E は、同じく比較例 6 と比較して、その比 E / E_{rand} が 1 . 1 7 5 であった。

このフィルム表面のフッ素原子濃度 s は、ポリイミド A とポリイミド B のランダムコポリイミドからなるフィルム (比較例 6) と比較して、その比 (s / s_{rand}) が 1 . 7 であった。

【 0 1 3 5 】

(実施例 6)

ポリイミド A、ポリイミド B は実施例 5 と同じ化学構造を選んだ。

s - B P D A 1 2 . 3 6 g と T S N 1 1 . 3 5 g を、溶媒の P C P 1 6 5 g と共にセパラブルフラスコ中にて反応温度 1 9 0 で 2 7 時間重合イミド化し、ポリマー濃度が 1 1 . 8 重量 % のポリイミド B 溶液を得た。このポリイミド B の数平均重合度 N_B を前記 G P C 測定方法によって測定したところ、7 6 であった。このポリイミド溶液へ 6 F D A 1 2 . 4 4 g と T S N 2 . 0 8 g と M A S N 3 . 7 7 g と D A B A 1 . 1 6 g を溶媒の P C P 2 0 g と共に添加した。この多成分ポリイミドの混合溶液を、さらに反応温度 1 9 0 で 3 0 時間重合イミド化し、回転粘度が 9 1 1 ポイズ、ポリマー濃度が 1 8 重量 % の多成分ポリイミドの混合溶液を得た。この多成分ポリイミドの数平均重合度を前記 G P C 測定方法によって測定したところ、4 5 であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い 0 . 5 mm のドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは 3 6 μ m であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

このフィルムの表面張力 γ は、ポリイミド A とポリイミド B のランダムコポリイミドからなるフィルム (比較例 6) と比較して $|\gamma - \gamma_{rand}|$ が 8 . 1 mN / m であり、弾性率 E は、同じく比較例 6 と比較して、その比 E / E_{rand} が 1 . 1 1 3 であった。

このフィルム表面のフッ素原子濃度 s は、ポリイミド A とポリイミド B のランダムコポリイミドからなるフィルム (比較例 6) と比較して、その比 (s / s_{rand}) が 2 . 0 であった。

【 0 1 3 6 】

(比較例 6)

s - B P D A 1 2 . 7 1 g と 6 F D A 1 2 . 7 9 g と T S N 1 4 . 1 7 g と M A S N 3 . 6 7 g と D A B A 1 . 1 2 g を、溶媒の P C P 1 9 1 g と共にセパラブルフラスコ中にて反応温度 1 9 0 で 7 3 時間重合イミド化し、回転粘度が 1 1 9 0 ポイズ、ポリマー濃度が 1 8 重量 % のポリイミド溶液を得た。このポリイミドの数平均重合度を前記 G P C 測定方法によって測定したところ、4 9 であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い 0 . 5 mm のドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは 3 4 μ m であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

この例は原料組成が実施例 6 とほぼ同じであるが、 s / f が 1 . 2 5 であり、低いも

10

20

30

40

50

のであった。またこのフィルムの弾性率、破断強度、破断伸びは、実施例 4、5、6 の各フィルムのそれらより低いものであった。

【0137】

(実施例 7)

ポリイミド A として s - B P D A と 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 (以下、H F B A P P と略記することもある) からなるホモポリイミド (s - B P D A - H F B A P P)、ポリイミド B として s - B P D A と 1, 4 - ジ (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン (以下、T P E Q と略記することもある)、D A D E (T P E Q、D A D E のモル比 3 / 2) からなるランダムコポリイミド (s - B P D A - T P E Q - D A D E) を選んだ。

この場合、 SP_A は $22.67 \text{ MPa}^{1/2}$ 、 SP_B は $23.80 \text{ MPa}^{1/2}$ であり、 $|SP_B - SP_A| = 1.13 \text{ MPa}^{1/2}$ であった。

また E_A は 2.59 GPa 、 Tg_A は 260 であり、 E_B は 3.49 GPa 、 Tg_B は 284 であった。従って $E_B / E_A = 1.34$ 、 $|Tg_B - Tg_A| = 24$ であった。

s - B P D A 4.61 g と 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 (以下、H F B A P P と略記することもある) 8.30 g を、溶媒の P C P 171 g と共にセパラブルフラスコ中にて反応温度 190 で 8 時間重合イミド化し、ポリマー濃度が 6.7 重量 % のポリイミド A 溶液を得た。このポリイミド A の数平均重合度 N_A を前記 G P C 測定方法によって測定したところ、 18.2 であった。このポリイミド溶液へ s - B P D A 18.45 g と 1, 4 - ジ (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン (以下、T P E Q と略記することもある) 11.23 g と D A D E 5.13 g を溶媒の P C P 20 g と共に添加した。この多成分ポリイミドの混合溶液を、さらに反応温度 190 で 4 時間重合イミド化し、回転粘度が 1190 ポイズ、ポリマー濃度が 19 重量 % の多成分ポリイミドの混合溶液を得た。この多成分ポリイミドの数平均重合度を前記 G P C 測定方法によって測定したところ、 39 であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い 0.5 mm のドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは $29 \mu\text{m}$ であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

このフィルムの表面張力 γ は、ポリイミド A とポリイミド B のランダムコポリイミドからなるフィルム (比較例 7) と比較して $|\gamma - \gamma_{rand}|$ が 1.9 mN/m であり、弾性率 E は、同じく比較例 7 と比較して、その比 E / E_{rand} が 1.083 であった。

このフィルム表面のフッ素原子濃度 s は、ポリイミド A とポリイミド B のランダムコポリイミドからなるフィルム (比較例 7) と比較して、その比 (s / s_{rand}) が 2.0 であった。

【0138】

(比較例 7)

s - B P D A 23.07 g と H F B A P P 8.30 g と T P E Q 11.23 g と D A D E 5.13 g を、溶媒の P C P 191 g と共にセパラブルフラスコ中にて反応温度 190 で 3 時間重合イミド化し、回転粘度が 1246 ポイズ、ポリマー濃度が 19 重量 % のポリイミド溶液を得た。このポリイミドの数平均重合度を前記 G P C 測定方法によって測定したところ、 41 であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い 0.5 mm のドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは $27 \mu\text{m}$ であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。このフィルムの弾性率、破断強度は、実施例 7 のフィルムのそれらより低いものであった。

【0139】

(実施例 8)

ポリイミド A、ポリイミド B は実施例 7 と同じ化学構造を選んだ (ポリイミド A とポリイミド B の比率が異なる)。

s - B P D A 6 . 9 2 g と H F B A P P 1 2 . 4 4 g を、溶媒の P C P 1 8 0 g と共にセパラブルフラスコ中にて反応温度 1 9 0 で 1 5 時間重合イミド化し、ポリマー濃度が 9 . 3 重量%のポリイミド A 溶液を得た。このポリイミド A の数平均重合度 N_A を前記 G P C 測定方法によって測定したところ、2 2 . 5 であった。このポリイミド溶液へ s - B P D A 1 6 . 1 5 g と T P E Q 9 . 8 2 g と D A D E 4 . 4 9 g を溶媒の P C P 2 0 g と共に添加した。この多成分ポリイミドの混合溶液を、さらに反応温度 1 9 0 で 4 時間重合イミド化し、回転粘度が 1 8 9 7 ポイズ、ポリマー濃度が 1 9 重量%の多成分ポリイミドの混合溶液を得た。この多成分ポリイミドの数平均重合度を前記 G P C 測定方法によって測定したところ、4 4 であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い 0 . 5 mm のドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは 2 7 μ m であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

このフィルムの表面張力 γ は、ポリイミド A とポリイミド B のランダムコポリイミドからなるフィルム（比較例 8）と比較して $|\gamma - \gamma_{rand}|$ が 0 . 9 m N / m であり、弾性率 E は、同じく比較例 8 と比較して、その比 E / E_{rand} が 1 . 0 7 8 であった。

このフィルム表面のフッ素原子濃度 s は、ポリイミド A とポリイミド B のランダムコポリイミドからなるフィルム（比較例 8）と比較して、その比 (s / s_{rand}) が 1 . 8 であった。

【 0 1 4 0 】

（比較例 8）

s - B P D A 2 3 . 0 7 g と H F B A P P 1 2 . 4 4 g と T P E Q 9 . 8 2 g と D A D E 4 . 4 9 g を、溶媒の P C P 1 9 1 g と共にセパラブルフラスコ中にて反応温度 1 9 0 で 3 時間重合イミド化し、回転粘度が 1 0 7 9 ポイズ、ポリマー濃度が 1 9 重量%のポリイミド溶液を得た。このポリイミドの数平均重合度を前記 G P C 測定方法によって測定したところ、3 7 であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い 0 . 5 mm のドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは 2 7 μ m であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。このフィルムの弾性率、破断強度、破断伸びは、実施例 8 のフィルムのそれらより低いものであった。

【 0 1 4 1 】

（実施例 9）

ポリイミド A として s - B P D A と 1 , 4 - ビス (3 - アミノプロピルジメチルシリル) ベンゼン (以下、A D B と略記することもある) からなるホモポリイミド (s - B P D A - A D B) 、ポリイミド B として s - B P D A と T S N からなるホモポリイミド (s - B P D A - T S N) を選んだ。

この場合、 SP_A は 2 0 . 7 1 M P a^{1/2}、 SP_B は 2 5 . 3 8 M P a^{1/2} であり、 $|SP_B - SP_A| = 4 . 6 7 M P a^{1/2}$ であった。

また E_A は 0 . 0 2 G P a、 Tg_A は 1 2 5 であり、 E_B は 5 . 0 7 G P a、 Tg_B は 4 0 0 以上であった。従って $E_B / E_A = 3 3 0$ 、 $|Tg_B - Tg_A| > 2 7 5$ であった。

s - B P D A 1 4 . 1 2 g と T S N 1 3 . 4 3 g を、溶媒の P C P 1 2 6 . 1 g と共にセパラブルフラスコ中にて反応温度 1 9 0 で 1 5 時間重合イミド化し、ポリマー濃度が 1 7 . 0 重量%のポリイミド B 溶液を得た。このポリイミド B の数平均重合度 N_B を前記 G P C 測定方法によって測定したところ、5 7 であった。このポリイミド溶液へ s - B P D A 3 . 5 3 g と 1 , 4 - ビス (3 - アミノプロピルジメチルシリル) ベンゼン (以下、A D B と略記することもある) 3 . 7 8 g を溶媒の P C P 3 3 . 6 g と共に添加した。この多成分ポリイミドの混合溶液を、さらに反応温度 1 9 0 で 5 時間重合イミド化し、回転粘度が 9 3 0 ポイズ、ポリマー濃度が 1 7 重量%の多成分ポリイミドの混合溶液を得た。この多成分ポリイミドの数平均重合度を前記 G P C 測定方法によって測定したところ、3 1 であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い 0.5 mm のドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは 19 μm であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

このフィルムの表面張力 γ は、ポリイミド A とポリイミド B のランダムコポリイミドからなるフィルム（比較例 9）と比較して $|\gamma - \gamma_{\text{rand}}|$ が 8.6 mN/m であり、弾性率 E は、同じく比較例 9 と比較して、その比 E / E_{rand} が 1.077 であった。

このフィルム表面のケイ素原子濃度 s は、ポリイミド A とポリイミド B のランダムコポリイミドからなるフィルム（比較例 9）のそれと比較して、その比 (s / s_{rand}) が 3.3 であった。

【0142】

10

（比較例 9）

s - BPDA 17.65 g と TSN 13.43 g と ADB 3.78 g を、溶媒の PCP 159.7 g と共にセパラブルフラスコ中にて反応温度 190 で 17 時間重合イミド化し、回転粘度が 781 ポイズ、ポリマー濃度が 17 重量% のポリイミド溶液を得た。このポリイミドの数平均重合度を前記 GPC 測定方法によって測定したところ、49 であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い 0.5 mm のドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは 26 μm であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

この例は原料組成が実施例 9 とほぼ同じであるが、 s / f が 2.2 であり、低いものであった。またこのフィルムの弾性率、破断強度、破断伸びは、実施例 9 のフィルムのそれらより低いものであった。

20

【0143】

（実施例 10）

ポリイミド A として s - BPDA と 2, 2 - ビス (4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル)プロパン（以下、BAPP と略記することもある）からなるホモポリイミド (s - BPDA - BAPP)、ポリイミド B として s - BPDA と 2, 2' - ジメチル-4, 4' - ジアミノジフェニル（以下、m-TOL と略記することもある）からなるホモポリイミド (s - BPDA - m-TOL) を選んだ。

この場合、 SP_A は 22.67 MPa^{1/2}、 SP_B は 23.42 MPa^{1/2} であり、 $|SP_B - SP_A| = 0.75 \text{ MPa}^{1/2}$ であった。

30

また E_A は 2.52 GPa、 Tg_A は 260 であり、 E_B は 6.53 GPa、 Tg_B は 330 であった。従って $E_B / E_A = 2.59$ 、 $|Tg_B - Tg_A| = 70$ であった。

s - BPDA 5.88 g と 2, 2' - ジメチル-4, 4' - ジアミノジフェニル（以下、m-TOL と略記することもある）4.33 g を、溶媒の PCP 53.8 g と共にセパラブルフラスコ中にて反応温度 190 で 12 時間重合イミド化し、ポリマー濃度が 15 重量% のポリイミド B 溶液を得た。このポリイミド B の数平均重合度 N_B を前記 GPC 測定方法によって測定したところ、51 であった。このポリイミド溶液へ s - BPDA 5.88 g と 2, 2 - ビス (4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル)プロパン（以下、BAPP と略記することもある）8.37 g を溶媒の PCP 76.7 g と共に添加した。この多成分ポリイミドの混合溶液を、さらに反応温度 190 で 5 時間重合イミド化し、回転粘度が 751 ポイズ、ポリマー濃度が 15 重量% の多成分ポリイミドの混合溶液を得た。この多成分ポリイミドの数平均重合度を前記 GPC 測定方法によって測定したところ、68 であった。

40

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い 0.5 mm のドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは 20 μm であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

このフィルムの表面張力 γ は、ポリイミド A とポリイミド B のランダムコポリイミドからなるフィルム（比較例 10）と比較して $|\gamma - \gamma_{\text{rand}}|$ が 6.6 mN/m であり、弾性

50

率 E は、同じく比較例 10 と比較して、その比 E / E_{rand} が 1.032 であった。

また、このポリイミドフィルム凍結破断面の FE-SEM を用いて観察し、ノジュールサイズをもとめた。(図 10)

【0144】

(比較例 10)

s-BPDA 11.77 g と m-TOL 4.33 g と BAPP 8.37 g を溶媒の PCP 130.5 g と共にセパラブルフラスコ中にて反応温度 190 で 17 時間重合イミド化し、回転粘度が 552 ポイズ、ポリマー濃度が 15 重量% のポリイミド溶液を得た。このポリイミドの数平均重合度を前記 GPC 測定方法によって測定したところ、50 であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い 0.5 mm のドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは 20 μ m であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。このフィルムの弾性率、破断強度は、実施例 10 のフィルムのそれらより低いものであった。

また、このポリイミドフィルム凍結破断面の FE-SEM を用いて観察し、ノジュールサイズをもとめた。(図 11)

【0145】

(実施例 11)

ポリイミド A とポリイミド B は実施例 10 と同じ化学構造を選んだ(ポリイミド A とポリイミド B の比率が異なる)。

s-BPDA 8.24 g と m-TOL 6.06 g を、溶媒の PCP 75.3 g と共にセパラブルフラスコ中にて反応温度 190 で 13 時間重合イミド化し、ポリマー濃度が 15 重量% のポリイミド B 溶液を得た。このポリイミド B の数平均重合度 N_B を前記 GPC 測定方法によって測定したところ、56 であった。このポリイミド溶液へ s-BPDA 3.53 g と BAPP 5.02 g を溶媒の PCP 46.1 g と共に添加した。この多成分ポリイミドの混合溶液を、さらに反応温度 190 で 4 時間重合イミド化し、回転粘度が 460 ポイズ、ポリマー濃度が 15 重量% の多成分ポリイミドの混合溶液を得た。この多成分ポリイミドの数平均重合度を前記 GPC 測定方法によって測定したところ、42 であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い 0.5 mm のドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは 27 μ m であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

このフィルムの表面張力は、ポリイミド A とポリイミド B のランダムコポリイミドからなるフィルム(比較例 11)と比較して $| \gamma - \gamma_{rand} |$ が 1.5 mN/m であり、弾性率 E は、同じく比較例 11 と比較して、その比 E / E_{rand} が 1.100 であった。

【0146】

(比較例 11)

s-BPDA 11.77 g と m-TOL 6.06 g と BAPP 5.02 g を溶媒の PCP 121.4 g と共にセパラブルフラスコ中にて反応温度 190 で 19 時間重合イミド化し、回転粘度が 580 ポイズ、ポリマー濃度が 15 重量% のポリイミド溶液を得た。このポリイミドの数平均重合度を前記 GPC 測定方法によって測定したところ、53 であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い 0.5 mm のドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは 29 μ m であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。このフィルムの弾性率、破断強度、破断伸びは、実施例 11 のフィルムのそれらより低いものであった。

【0147】

(実施例 12)

ポリイミド A とポリイミド B は実施例 10 と同じ化学構造を選んだ(ポリイミド A とポリイミド B の比率が異なる)。

s - B P D A 3 . 5 3 g と m - T o L 2 . 6 0 g を、溶媒の P C P 3 2 . 3 g と共にセパラブルフラスコ中にて反応温度 1 9 0 で 1 5 時間重合イミド化し、ポリマー濃度が 1 5 重量 % のポリイミド B 溶液を得た。このポリイミド B の数平均重合度 N_B を前記 G P C 測定方法によって測定したところ、5 0 であった。このポリイミド溶液へ s - B P D A 8 . 2 4 g と B A P P 1 1 . 7 2 g を溶媒の P C P 1 0 7 . 4 g と共に添加した。この多成分ポリイミドの混合溶液を、さらに反応温度 1 9 0 で 5 時間重合イミド化し、回転粘度が 4 2 0 ポイズ、ポリマー濃度が 1 5 重量 % の多成分ポリイミドの混合溶液を得た。この多成分ポリイミドの数平均重合度を前記 G P C 測定方法によって測定したところ、3 9 であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い 0 . 5 mm のドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは 2 8 μ m であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

このフィルムの表面張力は、ポリイミド A とポリイミド B のランダムコポリイミドからなるフィルム (比較例 1 2) と比較して $|\gamma - \gamma_{rand}|$ が 2 . 4 m N / m であり、弾性率 E は、同じく比較例 1 2 と比較して、その比 E / E_{rand} が 1 . 0 6 4 であった。

【 0 1 4 8 】

(比較例 1 2)

s - B P D A 1 1 . 7 7 g と m - T o L 2 . 6 0 g と B A P P 1 1 . 7 2 g を溶媒の P C P 1 3 9 . 7 g と共にセパラブルフラスコ中にて反応温度 1 9 0 で 1 7 時間重合イミド化し、回転粘度が 5 5 0 ポイズ、ポリマー濃度が 1 5 重量 % のポリイミド溶液を得た。このポリイミドの数平均重合度を前記 G P C 測定方法によって測定したところ、5 0 であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い 0 . 5 mm のドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは 2 4 μ m であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。このフィルムの弾性率、破断強度は、実施例 1 2 のフィルムのそれらより低いものであった。

【 0 1 4 9 】

(実施例 1 3)

ポリイミド A として s - B P D A と D A D E からなるホモポリイミド (s - B P D A - D A D E) 、ポリイミド B として s - B P D A と m - T o L からなるホモポリイミド (s - B P D A - m - T o L) を選んだ。

この場合、 SP_A は 2 4 . 1 2 M P a^{1/2}、 SP_B は 2 3 . 4 2 M P a^{1/2} であり、 $|SP_B - SP_A| = 0 . 7 0 M P a^{1/2}$ であった。

また E_A は 2 . 9 4 G P a 、 Tg_A は 3 0 0 であり、 E_B は 6 . 5 3 G P a 、 Tg_B は 3 3 0 であった。従って $E_B / E_A = 2 . 2 2$ 、 $|Tg_B - Tg_A| = 3 0$ であった。

s - B P D A 3 . 5 3 g と m - T o L 2 . 6 0 g を、溶媒の P C P 3 2 . 3 g と共にセパラブルフラスコ中にて反応温度 1 9 0 で 1 1 時間重合イミド化し、ポリマー濃度が 1 5 重量 % のポリイミド B 溶液を得た。このポリイミド B の数平均重合度 N_B を前記 G P C 測定方法によって測定したところ、4 9 であった。このポリイミド溶液へ s - B P D A 8 . 2 4 g と D A D E 5 . 7 2 g を溶媒の P C P 7 3 . 4 g と共に添加した。この多成分ポリイミドの混合溶液を、さらに反応温度 1 9 0 で 3 時間重合イミド化し、回転粘度が 5 0 8 ポイズ、ポリマー濃度が 1 5 重量 % の多成分ポリイミドの混合溶液を得た。この多成分ポリイミドの数平均重合度を前記 G P C 測定方法によって測定したところ、4 6 であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い 0 . 5 mm のドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは 2 4 μ m であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

このフィルムの表面張力は、ポリイミド A とポリイミド B のランダムコポリイミドからなるフィルム (比較例 1 3) と比較して $|\gamma - \gamma_{rand}|$ が 4 . 0 m N / m であり、弾性

率 E は、同じく比較例 13 と比較して、その比 E / E_{rand} が 1.090 であった。

【0150】

(比較例 13)

s -BPDA 11.77 g と m -TOL 2.60 g と DAD 5.72 g を溶媒の PCP 105.7 g と共にセパラブルフラスコ中にて反応温度 190 で 13 時間重合イミド化し、回転粘度が 470 ポイズ、ポリマー濃度が 15 重量% のポリイミド溶液を得た。このポリイミドの数平均重合度を前記 GPC 測定方法によって測定したところ、45 であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い 0.5 mm のドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは 27 μ m であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。このフィルムの弾性率、破断強度、破断伸びは、実施例 13 のフィルムのそれらより低いものであった。

10

【0151】

(実施例 14)

ポリイミド A とポリイミド B は実施例 10 と同じ化学構造を選んだ (ポリイミド A とポリイミド B の比率が異なる)。

s -BPDA 8.24 g と BAPP 11.72 g を、溶媒の PCP 107.4 g と共にセパラブルフラスコ中にて反応温度 190 で 15 時間重合イミド化し、ポリマー濃度が 15 重量% のポリイミド A 溶液を得た。このポリイミド A の数平均重合度 N_A を前記 GPC 測定方法によって測定したところ、52 であった。このポリイミド溶液へ s -BPDA 3.53 g と m -TOL 2.60 g を溶媒の PCP 32.3 g と共に添加した。この多成分ポリイミドの混合溶液を、さらに反応温度 190 で 5 時間重合イミド化し、回転粘度が 630 ポイズ、ポリマー濃度が 15 重量% の多成分ポリイミドの混合溶液を得た。この多成分ポリイミドの数平均重合度を前記 GPC 測定方法によって測定したところ、58 であった。

20

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い 0.5 mm のドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは 21 μ m であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

このフィルムの表面張力は、ポリイミド A とポリイミド B のランダムコポリイミドからなるフィルム (比較例 14) と比較して $| \gamma - \gamma_{rand} |$ が 2.5 mN/m であり、弾性率 E は、同じく比較例 14 と比較して、その比 E / E_{rand} が 1.155 であった。

30

【0152】

(比較例 14)

s -BPDA 11.77 g と m -TOL 2.60 g と BAPP 11.72 g を溶媒の PCP 139.7 g と共にセパラブルフラスコ中にて反応温度 190 で 14 時間重合イミド化し、回転粘度が 621 ポイズ、ポリマー濃度が 15 重量% のポリイミド溶液を得た。このポリイミドの数平均重合度を前記 GPC 測定方法によって測定したところ、56 であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い 0.5 mm のドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは 26 μ m であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。このフィルムの弾性率、破断強度は、実施例 14 のフィルムのそれらより低いものであった。

40

【0153】

(実施例 15)

ポリイミド A として 3,3',4,4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物 (以下、ETDA と略記することもある) と BAPP からなるホモポリイミド (ETDA-BAPP)、ポリイミド B として ETDA と m -TOL からなるホモポリイミド (ETDA- m -TOL) を選んだ。

この場合、 SP_A は 22.68 MPa^{1/2}、 SP_B は 23.42 MPa^{1/2} であり、

50

$|SP_B - SP_A| = 0.74 \text{ MPa}^{1/2}$ であった。

また E_A は 3.15 GPa 、 Tg_A は 204 であり、 E_B は 3.42 GPa 、 Tg_B は 285 であった。従って $E_B/E_A = 1.08$ 、 $|Tg_B - Tg_A| = 80$ であった。

$ETDA 4.65 \text{ g}$ と $m-TOL 3.25 \text{ g}$ を、溶媒の $PCP 41.7 \text{ g}$ と共にセパラブルフラスコ中にて反応温度 190 で 12 時間重合イミド化し、ポリマー濃度が 15 重量%のポリイミド B 溶液を得た。このポリイミド B の数平均重合度 N_B を前記 GPC 測定方法によって測定したところ、 51 であった。このポリイミド溶液へ $ETDA 10.86 \text{ g}$ と $BAPP 14.66 \text{ g}$ を溶媒の $PCP 137.4 \text{ g}$ と共に添加した。この多成分ポリイミドの混合溶液を、さらに反応温度 190 で 4 時間重合イミド化し、回転粘度が 577 ポイズ、ポリマー濃度が 15 重量%の多成分ポリイミドの混合溶液を得た。この多成分ポリイミドの数平均重合度を前記 GPC 測定方法によって測定したところ、 52 であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い 0.5 mm のドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは $39 \mu\text{m}$ であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

このフィルムの表面張力は、ポリイミド A とポリイミド B のランダムコポリイミドからなるフィルム(比較例 15)と比較して $| - r_{\text{rand}} |$ が 3.0 mN/m であり、弾性率 E は、同じく比較例 15 と比較して、その比 E/E_{rand} が 1.234 であった。

【 0154 】

(比較例 15)

$ETDA 12.41 \text{ g}$ と $m-TOL 2.60 \text{ g}$ と $BAPP 11.72 \text{ g}$ を溶媒の $PCP 143.3 \text{ g}$ と共にセパラブルフラスコ中にて反応温度 190 で 17 時間重合イミド化し、回転粘度が 595 ポイズ、ポリマー濃度が 15 重量%のポリイミド溶液を得た。このポリイミドの数平均重合度を前記 GPC 測定方法によって測定したところ、 54 であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い 0.5 mm のドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは $34 \mu\text{m}$ であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。このフィルムの弾性率、破断強度、破断伸びは、実施例 15 のフィルムのそれらより低いものであった。

【 0155 】

(実施例 16)

ポリイミド A として $s-BPDA$ と $BAPP$ からなるホモポリイミド($s-BPDA-BAPP$)、ポリイミド B として $s-BPDA$ と $3,3'$ -ジメチル- $4,4'$ -ジアミノジフェニル(以下、 $o-TOL$ と略記することもある)からなるホモポリイミド($s-BPDA-o-TOL$)を選んだ。

この場合、 SP_A は $22.67 \text{ MPa}^{1/2}$ 、 SP_B は $23.42 \text{ MPa}^{1/2}$ であり、 $|SP_B - SP_A| = 0.75 \text{ MPa}^{1/2}$ であった。

また E_A は 2.52 GPa 、 Tg_A は 260 であり、 E_B は 6.35 GPa 、 Tg_B は 400 以上であった。従って $E_B/E_A = 2.52$ 、 $|Tg_B - Tg_A| > 140$ であった。

$s-BPDA 4.41 \text{ g}$ と $3,3'$ -ジメチル- $4,4'$ -ジアミノジフェニル(以下、 $o-TOL$ と略記することもある) 3.25 g を、溶媒の $PCP 40.4 \text{ g}$ と共にセパラブルフラスコ中にて反応温度 190 で 8 時間重合イミド化し、ポリマー濃度が 15 重量%のポリイミド B 溶液を得た。このポリイミド B の数平均重合度 N_B を前記 GPC 測定方法によって測定したところ、 48 であった。このポリイミド溶液へ $s-BPDA 10.3 \text{ g}$ と $BAPP 14.66 \text{ g}$ を溶媒の $PCP 134.3 \text{ g}$ と共に添加した。この多成分ポリイミドの混合溶液を、さらに反応温度 190 で 5 時間重合イミド化し、回転粘度が 616 ポイズ、ポリマー濃度が 15 重量%の多成分ポリイミドの混合溶液を得た。この多成分ポリイミドの数平均重合度を前記 GPC 測定方法によって測定したところ、 56 であっ

た。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い0.5 mmのドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは35 μm であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

このフィルムの表面張力は、ポリイミドAとポリイミドBのランダムコポリイミドからなるフィルム(比較例16)と比較して $|\sigma_{\text{rand}}|$ が6.8 mN/mであり、弾性率Eは、同じく比較例16と比較して、その比 E/E_{rand} が1.042であった。

【0156】

(比較例16)

s-BPDA 11.77 gとo-TOL 2.60 gとBAPP 14.66 gを溶媒のPCP 139.7 gと共にセパラブルフラスコ中にて反応温度190 で17時間重合イミド化し、回転粘度が651ポイズ、ポリマー濃度が15重量%のポリイミド溶液を得た。このポリイミドの数平均重合度を前記GPC測定方法によって測定したところ、60であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い0.5 mmのドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは27 μm であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。このフィルムの弾性率、破断伸びは、実施例16のフィルムのそれらより低いものであった。

【0157】

(比較例17)

ポリイミドAとしてs-BPDAとTPEQからなるホモポリイミド(s-BPDA-TPEQ)、ポリイミドBとしてs-BPDAとDADEからなるホモポリイミド(s-BPDA-DADE)を選んだ。

この場合、 SP_A は23.63 MPa^{1/2}、 SP_B は24.12 MPa^{1/2}であり、 $|SP_B - SP_A| = 0.49 \text{ MPa}^{1/2}$ であり、このポリイミドAとポリイミドBは相溶性が高い組合せとなっている。

また E_A は3.46 GPa、 Tg_A は280 であり、 E_B は3.54 GPa、 Tg_B は290 であった。従って $E_B/E_A = 1.03$ 、 $|Tg_B - Tg_A| = 10$ であり、このポリイミドAとポリイミドBは機械的性質の差が小さい組合せとなっている。

s-BPDA 20.16 gとDADE 2.00 gを溶媒のPCP 138 gと共にセパラブルフラスコ中にて反応温度190 で2時間重合イミド化し、引き続きTPEQ 17.54 gを溶媒のPCP 20 gと共に添加し3時間重合イミド化し、ポリマー濃度が19重量%のポリイミドA溶液を得た。このポリイミドAの数平均重合度 N_A を前記GPC測定方法によって測定したところ、51であった。

s-BPDA 6.04 gとDADE 4.21 gを、溶媒のPCP 134 gと共にセパラブルフラスコ中にて反応温度190 で11時間重合イミド化し、ポリマー濃度が19重量%のポリイミドB溶液を得た。このポリイミドBの数平均重合度 N_B を前記GPC測定方法によって測定したところ、44であった。

次に前記ポリイミドA溶液137 g及び前記ポリイミドB溶液49 gをセパラブルフラスコに秤り取り混合した。この多成分ポリイミドの混合溶液を、さらに温度130 で3時間攪拌混合し、回転粘度が1990ポイズ、ポリマー濃度が19重量%の多成分ポリイミドの混合溶液を得た。この多成分ポリイミドの数平均重合度を前記GPC測定方法によって測定したところ、45であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い0.5 mmのドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは24 μm であった。得られたフィルムの特性を測定、その結果を表に示した。

このフィルムの表面張力は、ポリイミドAとポリイミドBのランダムコポリイミドからなるフィルム(比較例19)と比較して $|\sigma_{\text{rand}}|$ が0.2 mN/m以下しかなく、弾性率Eは、同じく比較例19と比較して、その比 E/E_{rand} が0.986でしかなく

10

20

30

40

50

った。

【0158】

(比較例18)

ポリイミドA及びポリイミドBとして比較例17と同じ化学構造のものを選んだ。

s-BPDA 6.04 gとDADE 4.21 gを、溶媒のPCP 131 gと共にセパラブルフラスコ中にて反応温度190 で15時間重合イミド化し、ポリマー濃度が6.7重量%のポリイミドB溶液を得た。このポリイミドBの数平均重合度 N_B を前記GPC測定方法によって測定したところ、46であった。このポリイミド溶液へs-BPDA 14.10 gとTPEQ 12.28 gとDADE 1.40 gを溶媒のPCP 20 gと共に添加した。この多成分ポリイミドの混合溶液を、さらに反応温度190 で3時間重合イミド化し、回転粘度が1786ポイズ、ポリマー濃度が19重量%の多成分ポリイミドの混合溶液を得た。この多成分ポリイミドの数平均重合度を前記GPC測定方法によって測定したところ、43であった。

10

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い0.5 mmのドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは26 μm であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

このフィルムの表面張力は、ポリイミドAとポリイミドBのランダムコポリイミドからなるフィルム(比較例19)と比較して $|\gamma - \gamma_{\text{rand}}|$ が0.2 mN/m以下でしかなく、弾性率Eは、同じく比較例19と比較して、その比 E/E_{rand} が1.003でしかなかった。

20

【0159】

(比較例19)

s-BPDA 20.14 gとTPEQ 12.28 gとDADE 5.61 gを、溶媒のPCP 151 gと共にセパラブルフラスコ中にて反応温度190 で3時間重合イミド化し、回転粘度が1042ポイズ、ポリマー濃度が19重量%のポリイミド溶液を得た。このポリイミドの数平均重合度を前記GPC測定方法によって測定したところ、36であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い0.5 mmのドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは24 μm であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

30

【0160】

(実施例17)

実施例10で製造した多成分ポリイミドの混合溶液を用い、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い0.2 mmのドクターナイフを用いて極薄フィルムを製造し、フィルムの厚さは3 μm であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

この極薄フィルムの表面張力は、ポリイミドAとポリイミドBのランダムコポリイミドからなる極薄フィルム(比較例20)と比較して $|\gamma - \gamma_{\text{rand}}|$ が2.4 mN/mであり、弾性率Eは、同じく比較例20と比較して、その比 E/E_{rand} が1.170であった。

40

【0161】

(比較例20)

比較例10で製造した多成分ポリイミドの混合溶液を用い、実施例17に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い0.2 mmのドクターナイフを用いて極薄フィルムを製造し、フィルムの厚さは4 μm であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。このフィルムの弾性率、破断強度、破断伸びは、実施例17のフィルムのそれらより低いものであった。

【0162】

(実施例18)

実施例12で製造した多成分ポリイミドの混合溶液を用い、実施例17に示したポリイ

50

ミドフィルムの作製方法に従い 0.2 mm のドクターナイフを用いて極薄フィルムを製造し、フィルムの厚さは 5 μ m であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

この極薄フィルムの表面張力 γ は、ポリイミド A とポリイミド B のランダムコポリイミドからなる極薄フィルム（比較例 21）と比較して $|\gamma - \gamma_{rand}|$ が 6.7 mN/m であり、弾性率 E は、同じく比較例 21 と比較して、その比 E / E_{rand} が 1.175 であった。

【0163】

（比較例 21）

比較例 12 で製造した多成分ポリイミドの混合溶液を用い、実施例 17 に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い 0.2 mm のドクターナイフを用いて極薄フィルムを製造し、フィルムの厚さは 6 μ m であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。このフィルムの弾性率、破断強度、破断伸びは、実施例 18 のフィルムのそれらより低いものであった。

【0164】

（実施例 19）

実施例 16 で製造した多成分ポリイミドの混合溶液を用い、実施例 17 に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い 0.2 mm のドクターナイフを用いて極薄フィルムを製造し、フィルムの厚さは 4 μ m であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

この極薄フィルムの表面張力 γ は、ポリイミド A とポリイミド B のランダムコポリイミドからなる極薄フィルム（比較例 22）と比較して $|\gamma - \gamma_{rand}|$ が 3.7 mN/m であり、弾性率 E は、同じく比較例 22 と比較して、その比 E / E_{rand} が 1.314 であった。

【0165】

（比較例 22）

比較例 16 で製造した多成分ポリイミドの混合溶液を用い、実施例 17 に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い 0.2 mm のドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは 4 μ m であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。またこのフィルムの弾性率、破断強度、破断伸びは、実施例 19 のフィルムのそれらより低いものであった。

【0166】

（実施例 20）

実施例 15 で製造した多成分ポリイミドの混合溶液を用い、実施例 17 に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い 0.2 mm のドクターナイフを用いて極薄フィルムを製造し、フィルムの厚さは 7 μ m であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

この極薄フィルムの表面張力 γ は、ポリイミド A とポリイミド B のランダムコポリイミドからなる極薄フィルム（比較例 23）と比較して $|\gamma - \gamma_{rand}|$ が 3.6 mN/m であり、弾性率 E は、同じく比較例 23 と比較して、その比 E / E_{rand} が 1.089 であった。

【0167】

（比較例 23）

比較例 15 で製造した多成分ポリイミドの混合溶液を用い、実施例 17 に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い 0.2 mm のドクターナイフを用いて極薄フィルムを製造し、フィルムの厚さは 7 μ m であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。またこのフィルムの弾性率、破断強度、破断伸びは、実施例 20 のフィルムのそれらより低いものであった。

【0168】

（比較例 24）

10

20

30

40

50

$N_A = 1.7$ 、 $N_B = 0.5$ とした以外は実施例2と同様にしてポリイミドフィルムを得た。このフィルムの弾性率 E は 4.10 GPa しかなく、ポリイミドAとポリイミドBのランダムコポリイミドからなるフィルム（比較例2）と比較して、その比 E / E_{rand} が 0.901 でしかなかった。

【0169】

（比較例25）

$N_A = 0.5$ 、 $N_B = 7.0$ とした以外は実施例4と同様にしてポリイミドフィルムを得た。このフィルムの弾性率、破断強度、破断伸びはポリイミドAとポリイミドBのランダムコポリイミドからなるフィルム（比較例6）と略同じものであった。

【0170】

以上の実施例と比較例の結果について、実施例1～8と比較例1～8を表1に、実施例9と比較例9を表2に、実施例10～16と比較例10～19を表3に、実施例17～20と比較例20～23を表4に示した。なお、表中 B/A は、ジアミン成分（B）とテトラカルボン酸成分（A）のモル比を示す。

【0171】

【表 1】

表 1-1

| | 多成分ポリイミドの配合溶液 | | | | | | | | | | フィルムの評価結果 | | | | | |
|----------------|-------------------------------------------------------|----------------|-------------------------------------------------------------------------|----------------|---------------------------------------------------------------------------------------|-------------|--------|------|--------------------------------|----------------|-----------------------------------|--------------------------|--------------|---------------|-------------|-------------|
| | ポリイミドA | | ポリイミドB | | 全モノマー組成比 | | 数平均重合度 | | 溶解粘度 (ポリアーレン 度) | 表面張力 (mN/m) | $\delta = \gamma - \gamma_{read}$ | ϕ_{90° (°) | 引張試験 | | フィルムの 張り | |
| | モノマー成分 | N _A | モノマー成分 | N _B | s-BPDA 12.38g 6FDA 12.44g TSN 11.38g (B/A=0.988) | (B/A=1.025) | 工程1値 | 工程2値 | | | | | 延伸率 (GPa) | 破断強度 (MPa) | | 破断伸び (%) |
| 実施例1 SY4-32 | 6FDA 12.44g TSN 8.30g (B/A=1.081) | 0.5 | s-BPDA 12.38g TSN 11.38g (B/A=0.988) | 75 | s-BPDA 12.38g 6FDA 12.44g TSN 19.88g (B/A=1.025) | 44 | 1.2 | 40 | 2306 (18wt%) | 33.1 | 5.0 | 2.36 | 4.90 | 205 | 14.1 | なし |
| 比較例1 SY4-34 | | | s-BPDA 12.38g 6FDA 12.44g TSN 19.88g (B/A=1.025) | | | | | | 2195 (18wt%) | 38.1 | 0 | 1.05 | 4.81 | 202 | 27.9 | なし |
| 実施例2 SY4-36 | 6FDA 12.44g DABA 4.81g (B/A=1.081) | 0.5 | s-BPDA 12.38g TSN 11.38g (B/A=0.988) | 75 | s-BPDA 12.38g 6FDA 12.44g TSN 11.38g DABA 4.81g (B/A=1.025) | 78 | 1.2 | | 2120 (18wt%) | 40.6 | 4.6 | 2.44 | 5.17 | 223 | 20.6 | なし |
| 比較例2 SY4-35 | | | s-BPDA 12.38g 6FDA 12.44g TSN 11.61g DABA 4.37g (B/A=1.025) | | | 44 | | | 1855 (18wt%) | 36.0 | 0 | 1.04 | 4.55 | 192 | 9.5 | なし |
| 実施例3 SY4-18 | 6FDA 12.44g TSN 5.21g DABA 1.73g (B/A=1.085) | 0.5 | s-BPDA 12.38g TSN 11.35g (B/A=0.985) | 77 | s-BPDA 12.38g 6FDA 12.44g TSN 16.56g DABA 1.73g (B/A=1.025) | 41 | 1.2 | | 1618 (18wt%) | 34.1 | 6.8 | 2.45 | 4.64 | 199 | 9.3 | なし |
| 比較例3 SY4-15 | | | s-BPDA 12.38g 6FDA 12.44g TSN 16.73g DABA 1.64g (B/A=1.025) | | | 37 | | | 2623 (18wt%) | 40.9 | 0 | 1.23 | 4.47 | 174 | 11.8 | なし |
| 比較例4 SY5-12 | 6FDA 12.69g TSN 4.78g DABA 1.59g (B/A=0.976) | 30 | s-BPDA 10.38g TSN 9.02g DADE 0.73g (B/A=1.035) | 63 | s-BPDA 10.38g 6FDA 12.69g TSN 13.80g DADE 0.73g DABA 0.73g (B/A=0.992) | 76 | 44 | | 1618 (18.8wt%) | 37.1 | 3.8 | 2.24 | 4.54 | 187 | 10.9 | あり |
| 比較例5 SY5-1 | 6FDA 12.24g TSN 4.82g DABA 1.60g (B/A=1.020) | 44 | s-BPDA 10.38g TSN 9.02g DADE 0.73g (B/A=1.035) | 66 | s-BPDA 10.38g 6FDA 12.24g TSN 13.84g DADE 0.73g DABA 1.60g (B/A=1.029) | 56 | 55 | | 2753 ^{1/2} (19wt%) | 37.2 | 3.7 | 2.42 | 4.46 | 184 | 9.5 | あり |

10

20

30

40

表1-2

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|------|----------------------------------------------------------|-----|---------------------------------------------------------------------------------------|-----|----|---------------------------------|---------------------------------|-----|------|------|-----|-------|----|
| 実施例4 SY4-22 | s-BPDA 6.38g 6FDA 12.78g TSN 8.10g MASN 3.87g DABA 1.12g (B/A=1.025) | 0.5 | s-BPDA 6.38g TSN 6.07g (B/A=1.025) | 57 | s-BPDA 12.72g 6FDA 12.78g TSN 14.17g MASN 3.87g DABA 1.12g (B/A=1.025) | 0.7 | 50 | 1507 $\frac{1}{2}$ " (18wt%) | 32.0 | 4.9 | 1.50 | 4.39 | 189 | 11.0 | なし |
| 実施例5 SY5-17 | 6FDA 10.86g TSN 1.72g MASN 3.11g DABA 0.95g (B/A=1.025) | 4.9 | s-BPDA 10.70g TSN 10.31g (B/A=1.025) | 6.0 | s-BPDA 10.79g 6FDA 10.86g TSN 12.03g MASN 3.11g DABA 0.95g (B/A=1.025) | 5.5 | 57 | 1376 $\frac{1}{2}$ " (18wt%) | 31.9 | 5.0 | 2.11 | 4.89 | 212 | 10.3 | なし |
| 実施例6 SY4-28 | 6FDA 12.44g TSN 2.08g MASN 3.77g DABA 1.16g (B/A=1.085) | 0.5 | s-BPDA 12.38g TSN 11.35g (B/A=0.985) | 76 | s-BPDA 12.38g 6FDA 12.44g TSN 13.43g MASN 3.77g DABA 1.16g (B/A=1.025) | 1.2 | 45 | 911 $\frac{1}{2}$ " (18wt%) | 28.8 | 8.1 | 2.54 | 4.63 | 206 | 13.7 | なし |
| 比較例6 SY4-19 | s-BPDA 12.71g 6FDA 12.79g TSN 14.17g MASN 3.67g DABA 1.12g (B/A=1.025) | | | | 49 | | | | 1190 $\frac{1}{2}$ " (18wt%) | 0 | 1.25 | 4.16 | 173 | 9.2 | なし |
| 実施例7 SY6-11-2 | s-BPDA 4.61g HFBAPP 8.30g (B/A=1.02) | 18.2 | s-BPDA 18.45g TPEQ 11.23g DADE 5.13g (B/A=1.02) | 0.5 | s-BPDA 23.07g HFBAPP 8.30g TPEQ 11.23g DADE 5.13g (B/A=1.02) | 0.6 | 39 | 1190 $\frac{1}{2}$ " (18wt%) | 24.9 | 1.8 | 2.47 | 3.51 | 194 | 106.6 | なし |
| 比較例7 SY6-16-2 | s-BPDA 23.07g HFBAPP 8.30g TPEQ 11.23g DADE 5.13g (B/A=1.02) | | | | 41 | | | | 1246 $\frac{1}{2}$ " (19wt%) | 0 | 1.25 | 3.24 | 156 | 120.9 | なし |
| 実施例8 SY6-18-2 | s-BPDA 6.92g HFBAPP 12.44g (B/A=1.02) | 22.5 | s-BPDA 16.15g TPEQ 9.82g DADE 4.49g (B/A=1.02) | 0.5 | s-BPDA 23.07g HFBAPP 12.44g TPEQ 9.82g DADE 4.49g (B/A=1.02) | 0.7 | 44 | 1697 $\frac{1}{2}$ " (19wt%) | 26.3 | 0.9 | 1.75 | 3.45 | 211 | 110.7 | なし |
| 比較例8 SY6-17-2 | s-BPDA 23.07g HFBAPP 12.44g TPEQ 9.82g DADE 4.49g (B/A=1.02) | | | | 37 | | | | 1078 $\frac{1}{2}$ " (19wt%) | 0 | 0.89 | 3.20 | 111 | 15.6 | なし |

【表 2】

表2

| | 多成分ポリイミドの混合溶液 | | | | | | | | | | フィルムの評価結果 | | | | | | | |
|---------------|-----------------------------------------|----------------|--------------------------------------------------------|----------------|--------------------------------------------------------|----------------|----------|------|--------|---------------------------------------------|-------------------|----------------|---------------------------------------|-----------------------------|--------------|-----------------------|-------------|-------------|
| | ポリイミドA | | ポリイミドB | | モノマー成分 | | 全モノマー組成比 | | 数平均重合度 | | 溶解粘度 (*「リネ」濃度) | 表面張力 (mN/m) | $\delta = \gamma - \gamma_{\text{膜}}$ | Φ_{a}/f (SI) | 弾性率 (GPa) | 引張試験 破断強度 (MPa) | 破断伸び (%) | フィルムの 張り |
| | モノマー成分 | N _A | モノマー成分 | N _B | モノマー成分 | N _B | モノマー組成比 | 工程1後 | 工程2後 | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 実施例9 H-203 | s-BPDA 3.53g ADB 3.78g (B/A=1.02) | 0.5 | s-BPDA 14.12g TSN 13.43g (B/A=1.02) | 57 | s-BPDA 17.65g TSN 13.43g ADB 3.78g (B/A=1.02) | | | 2.42 | 31 | 930k ¹ / ₂ (17wt%) | 24.5 | 8.6 | 7.30 | 9.80 | 448 | 14.9 | なし | |
| 比較例9 H-203 | | | s-BPDA 17.65g TSN 13.43g ADB 3.78g (B/A=1.02) | | | | | | 49 | 781k ¹ / ₂ (17wt%) | 15.9 | 0 | 2.20 | 9.10 | 418 | 12.3 | なし | |

【 0 1 7 3 】

10

20

30

40

【表 3】

表3-1

| | 多成分ポリイミドの混合溶液 | | | | | | フィルムの評価結果 | | | | | | | |
|----------------|-------------------------------------------|----------------|----------------------------------------------------------|----------------|----------------------------------------------------------|--------|-----------|---------------------------------|----------------|------------------------------------------|--------------|--------------|---------------|---------|
| | ポリイミドA | | ポリイミドB | | 全モノマー組成比 | 数平均重合度 | | 増粘粘度 (ホリマー濃度) | 表面張力 (mN/m) | $\delta = \gamma - \gamma_{\text{read}}$ | Φ_a / f | 引張試験 | | フィルムの濁り |
| | モノマー成分 | N _a | モノマー成分 | N _b | | 工程1後 | 工程2後 | | | | | 延伸率 (GPa) | 破断強度 (MPa) | |
| 実施例10 H-265 | s-BPDA 5.88g BAPP 8.37g (B/A=1.02) | 0.5 | s-BPDA 5.88g m-Tol 4.33g (B/A=1.02) | 51 | s-BPDA 11.77g m-Tol 4.33g BAPP 8.37g (B/A=1.02) | 1.0 | 68 | 751 $\times 10^{-3}$ (15wt%) | 31.1 | 6.6 | | 4.55 | 322 | なし |
| 比較例10 H-265 | | | s-BPDA 11.77g m-Tol 4.33g BAPP 8.37g (B/A=1.02) | | | 50.0 | | 552 $\times 10^{-3}$ (15wt%) | 24.5 | 0 | | 4.41 | 267 | なし |
| 実施例11 H-266 | s-BPDA 3.53g BAPP 5.02g (B/A=1.02) | 0.5 | s-BPDA 8.24g m-Tol 6.06g (B/A=1.02) | 56 | s-BPDA 11.77g m-Tol 6.06g BAPP 5.02g (B/A=1.02) | 1.6 | 42 | 460 $\times 10^{-3}$ (15wt%) | 24.0 | 1.5 | | 5.17 | 331 | なし |
| 比較例11 H-266 | | | s-BPDA 11.77g m-Tol 6.06g BAPP 5.02g (B/A=1.02) | | | 53.0 | | 560 $\times 10^{-3}$ (15wt%) | 25.5 | 0 | | 4.70 | 262 | なし |
| 実施例12 H-267 | s-BPDA 8.24g BAPP 11.72g (B/A=1.02) | 0.5 | s-BPDA 3.53g m-Tol 2.6g (B/A=1.02) | 50 | s-BPDA 11.77g m-Tol 2.6g BAPP 11.72g (B/A=1.02) | 0.7 | 39 | 420 $\times 10^{-3}$ (15wt%) | 27.6 | 2.4 | | 3.64 | 210 | なし |
| 比較例12 H-267 | | | s-BPDA 11.77g m-Tol 2.6g BAPP 11.72g (B/A=1.02) | | | 50 | | 550 $\times 10^{-3}$ (15wt%) | 25.2 | 0 | | 3.61 | 197 | なし |
| 実施例13 H-268 | s-BPDA 8.24g DADE 5.72g (B/A=1.02) | 0.5 | s-BPDA 3.53g m-Tol 2.6g (B/A=1.02) | 49 | s-BPDA 11.77g m-Tol 2.6g DADE 5.72g (B/A=1.02) | 0.7 | 46 | 508 $\times 10^{-3}$ (15wt%) | 27.8 | 4.0 | | 4.47 | 268 | なし |
| 比較例13 H-268 | | | s-BPDA 11.77g m-Tol 2.6g DADE 5.72g (B/A=1.02) | | | 45.0 | | 470 $\times 10^{-3}$ (15wt%) | 23.8 | 0 | | 4.10 | 258 | なし |

10

20

30

40

表3-2

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------|-----------------------------------------------------------|-----|-------------------------------------------|-----|-----------------------------------------------------------|------|------|----------------------------|------|------|---|------|-----|------|----|
| 実施例14 H-283 | s-BPDA 8.24g BAPP 11.72g (B/A=1.02) | 52 | s-BPDA 3.53g m-Tol 2.80g (B/A=1.02) | 0.5 | s-BPDA 11.77g m-Tol 2.80g BAPP 11.72g (B/A=1.02) | 0.7 | 58 | 630 μ "/X" (15wt%) | 27.7 | 2.5 | / | 3.79 | 154 | 47.2 | なし |
| 比較例14 H-283 | s-BPDA 11.77g m-Tol 2.80g BAPP 11.72g (B/A=1.02) | | | | | 56 | | 821 μ "/X" (15wt%) | 25.2 | 0 | / | 3.28 | 144 | 50.2 | なし |
| 実施例15 H-285 | ETDA 10.88g BAPP 14.88g (B/A=1.02) | 0.5 | ETDA 4.65g m-Tol 3.25g (B/A=1.02) | 51 | ETDA 15.51g m-Tol 3.25g BAPP 14.88g (B/A=1.02) | 0.7 | 52 | 577 μ "/X" (15wt%) | 21.8 | 3.0 | / | 2.95 | 124 | 43.2 | なし |
| 比較例15 H-285 | ETDA 12.41g m-Tol 2.8g BAPP 11.72g (B/A=1.02) | | | | | 54 | | 595 μ "/X" (15wt%) | 24.8 | 0 | / | 2.39 | 92 | 38.8 | なし |
| 実施例16 H-282 | s-BPDA 10.30g BAPP 14.88g (B/A=1.02) | 0.5 | s-BPDA 4.41g o-Tol 3.25g (B/A=1.02) | 48 | s-BPDA 14.71g o-Tol 3.25g BAPP 14.88g (B/A=1.02) | 0.7 | 58.0 | 618 μ "/X" (15wt%) | 30.3 | 8.8 | / | 3.23 | 139 | 35.6 | なし |
| 比較例16 H-282 | s-BPDA 11.77g o-Tol 2.8g BAPP 14.88g (B/A=1.02) | | | | | 60.0 | | 651 μ "/X" (15wt%) | 23.5 | 0 | / | 3.10 | 139 | 34.4 | なし |
| 比較例17 SY5-24 | s-BPDA 14.10g TPEQ 12.28g DADE 1.40g (B/A=1.022) | 51 | s-BPDA 6.04g DADE 4.21g (B/A=1.022) | 44 | s-BPDA 20.14g TPEQ 12.28g DADE 5.61g (B/A=1.022) | 45.9 | 45 | 1990 μ "/X" (19wt%) | 30.5 | 3.1 | / | 3.46 | 187 | 97.1 | なし |
| 比較例18 SY6-1 | s-BPDA 14.10g TPEQ 12.28g DADE 1.40g (B/A=1.022) | 0.5 | s-BPDA 6.04g DADE 4.21g (B/A=1.022) | 46 | s-BPDA 20.14g TPEQ 12.28g DADE 5.61g (B/A=1.022) | 1.6 | 43 | 1786 μ "/X" (19wt%) | 23.5 | 10.1 | / | 3.52 | 185 | 94.5 | なし |
| 比較例19 SY6-2 | s-BPDA 20.14g TPEQ 12.28g DADE 5.61g (B/A=1.022) | | | | | 36 | | 1042 μ "/X" (19wt%) | 33.6 | 0 | / | 3.51 | 183 | 97.4 | なし |

【表 4】

表4

| 多成分ポリイミドの混合溶液 | | | | | | | | | | フィルムの評価結果 | | | | | |
|----------------|--------------------------------------------|--------|----------------------------------------------------------|-------------------------|-----------------------------------------------------------|--------|------|---------------------|----------------|-----------------------------------------|--------------------------|--------------|-------------|-------------|----|
| ポリイミドA | | ポリイミドB | | 全モノマー組成比 | | 数平均重合度 | | 溶解粘度 (ポリアー 度) | 表面張力 (mN/m) | $\delta = \gamma - \gamma_{\text{med}}$ | Φ_{B}/γ | 引張試験 | | フィルムの 張り | |
| モノマー成分 | N _A | モノマー成分 | N _B | m-TPDA m-Tol BAPP | m-TPDA m-Tol BAPP | 工程1後 | 工程2後 | | | | | 弾性率 (GPa) | 破断伸び (%) | | |
| 実施例17 H-265 | s-BPDA 5.88g BAPP 8.37g (B/A=1.02) | 0.5 | s-BPDA 5.88g m-Tol 4.33g BAPP 8.37g (B/A=1.02) | 51 | s-BPDA 11.77g m-Tol 4.33g BAPP 8.37g (B/A=1.02) | 1.0 | 68 | 75ポリアー (15wt%) | 25.7 | 2.4 | / | 4.60 | 283 | 67.8 | なし |
| 比較例20 H-265 | | | s-BPDA 11.77g m-Tol 4.33g BAPP 8.37g (B/A=1.02) | | | - 50.0 | | 55ポリアー (15wt%) | 23.3 | 0 | / | 3.93 | 163 | 59.6 | なし |
| 実施例18 H-267 | s-BPDA 8.24g BAPP 11.72g (B/A=1.02) | 0.5 | s-BPDA 3.53g m-Tol 2.6g BAPP 11.72g (B/A=1.02) | 50 | s-BPDA 11.77g m-Tol 2.6g BAPP 11.72g (B/A=1.02) | 0.7 | 39 | 420ポリアー (15wt%) | 29.5 | 6.7 | / | 5.04 | 293 | 81.6 | なし |
| 比較例21 H-267 | | | s-BPDA 11.77g m-Tol 2.6g BAPP 11.72g (B/A=1.02) | | | 50 | | 550ポリアー (15wt%) | 22.8 | 0 | / | 4.29 | 195 | 63.4 | なし |
| 実施例19 H-282 | s-BPDA 10.30g BAPP 14.66g (B/A=1.02) | 0.5 | s-BPDA 4.41g o-Tol 3.25g BAPP 14.66g (B/A=1.02) | 48 | s-BPDA 14.71g o-Tol 3.25g BAPP 14.66g (B/A=1.02) | 0.7 | 56.0 | 816ポリアー (15wt%) | 24.4 | 3.7 | / | 3.35 | 117 | 36.5 | なし |
| 比較例22 H-282 | | | s-BPDA 11.77g o-Tol 2.6g BAPP 14.66g (B/A=1.02) | | | 80.0 | | 651ポリアー (15wt%) | 28.1 | 0 | / | 2.55 | 81 | 14.3 | なし |
| 実施例20 H-285 | ETDA 10.86g BAPP 14.66g (B/A=1.02) | 0.5 | ETDA 4.65g m-Tol 3.25g BAPP 14.66g (B/A=1.02) | 51 | ETDA 15.51g m-Tol 3.25g BAPP 14.66g (B/A=1.02) | 0.7 | 52 | 577ポリアー (15wt%) | 21.6 | 3.6 | / | 2.45 | 76 | 10.2 | なし |
| 比較例23 H-285 | | | ETDA 12.41g m-Tol 2.6g BAPP 11.72g (B/A=1.02) | | | 54 | | 595ポリアー (15wt%) | 25.2 | 0 | / | 2.25 | 75 | 8.4 | なし |

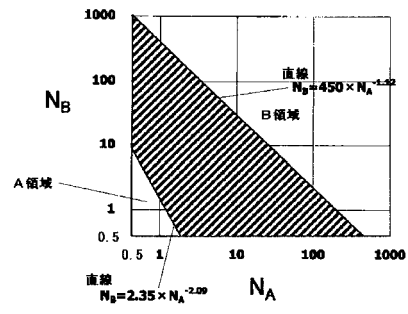
【産業上の利用可能性】

【0175】

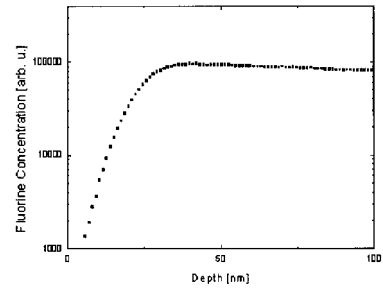
本発明によれば、表面が改質された多成分ポリイミドフィルムを得ることができる。このポリイミドフィルムは、例えば、フィルムを形成している全ポリイミドの原料成分がランダムに結合したポリイミドフィルムに対して、表面張力が大幅に改質されたものである。

。

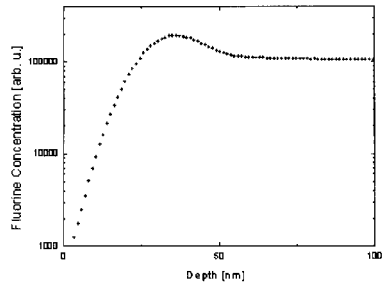
【図 1】



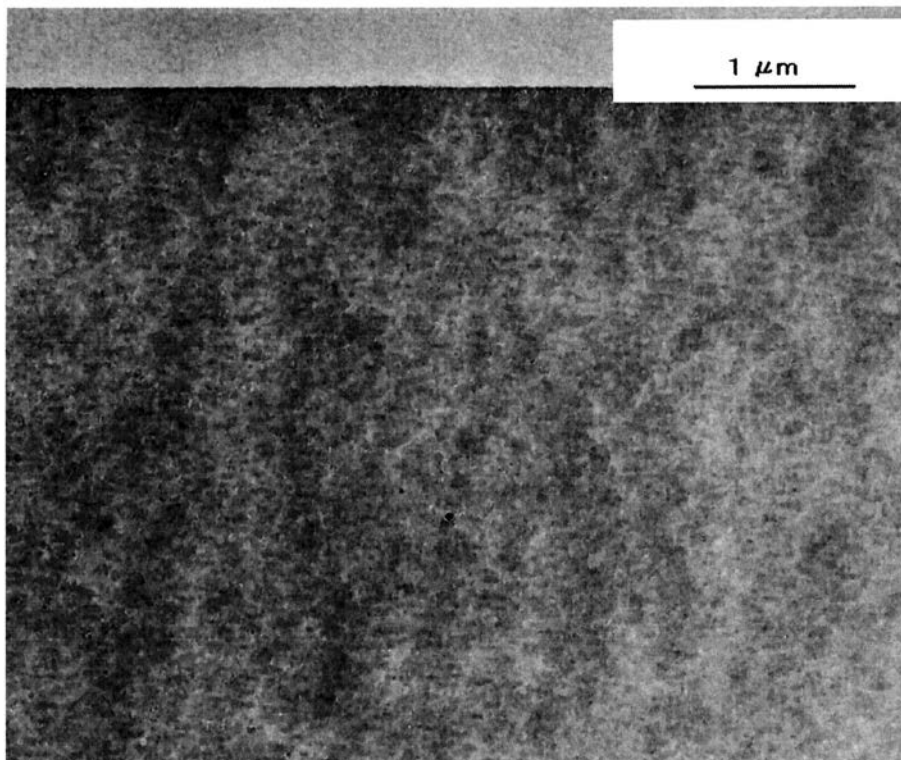
【図 7】



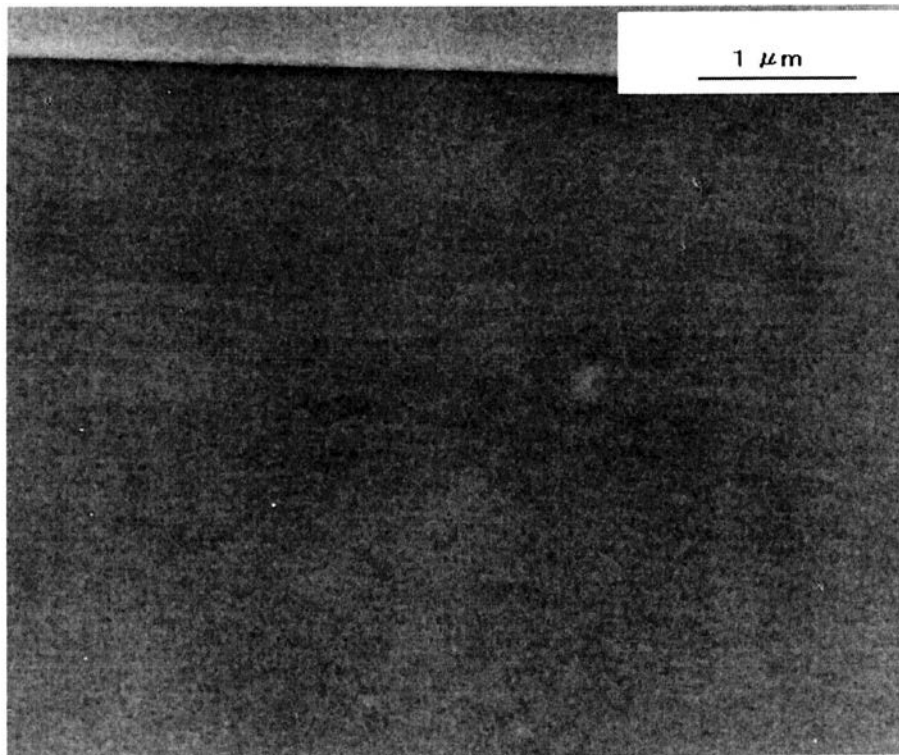
【図 6】



【図 2】

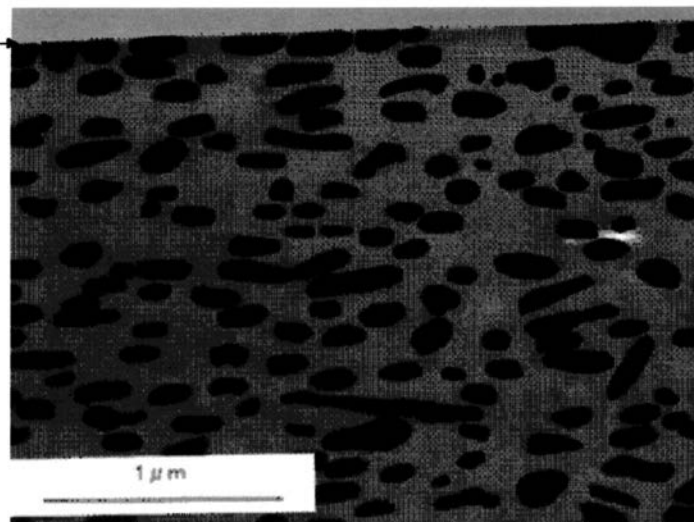


【図 3】

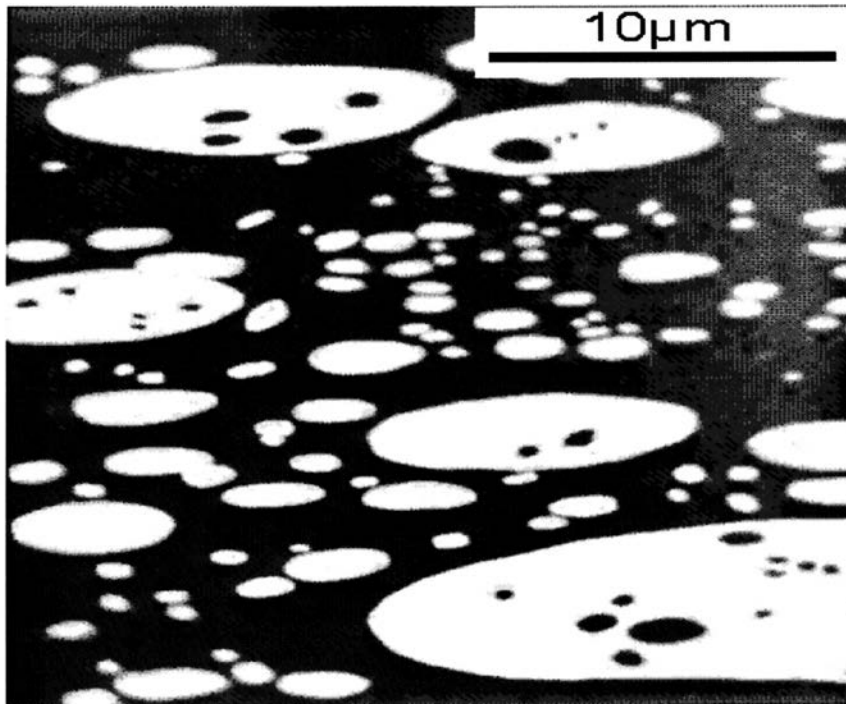


【図 4】

膜表面



【図5】



【図8】

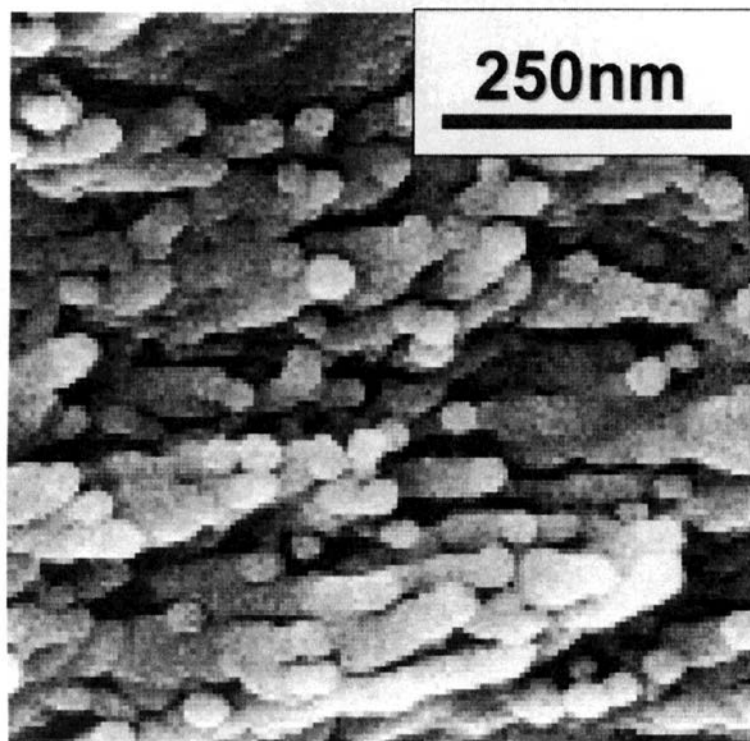


図 実施例1のフィルムの凍結破断面。
(凝集構造の平均サイズ λ は39nm)

【図 9】

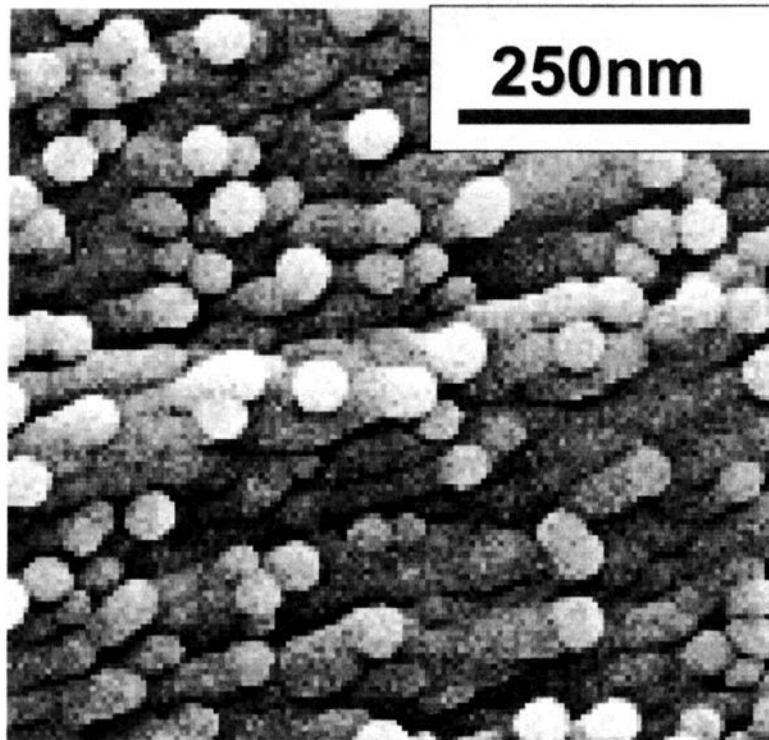


図 比較例1のフィルムの凍結破断面。
(凝集構造の平均サイズ λ は57nm)

【図10】

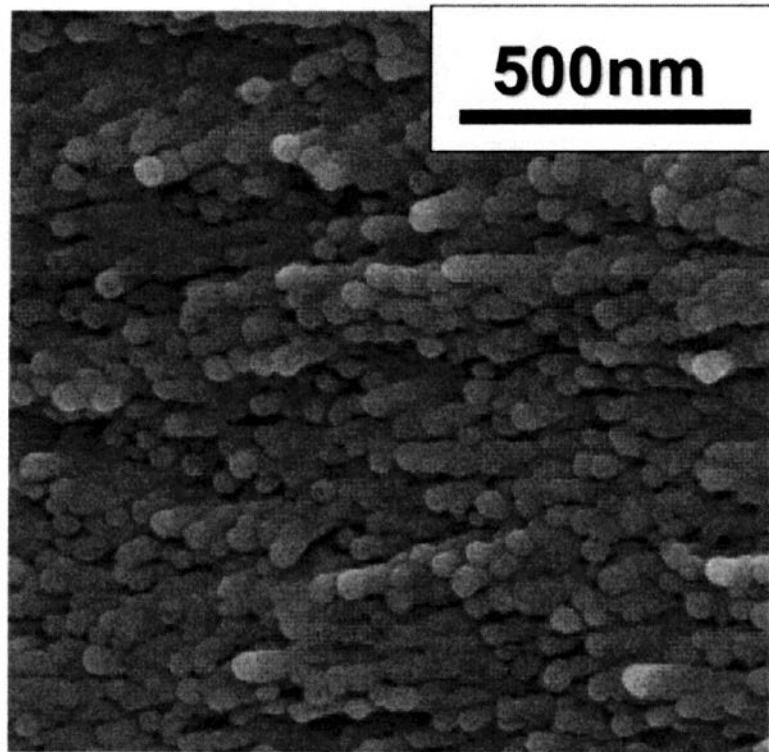


図 実施例10のフィルムの凍結破断面。
(凝集構造の平均サイズ λ は47nm)

【図 11】

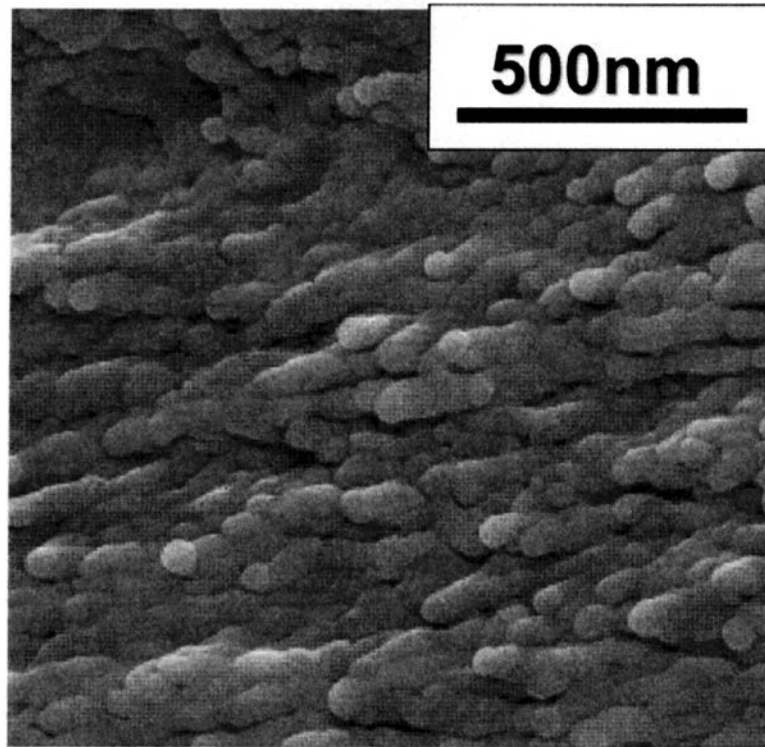


図 比較例10のフィルムの凍結破断面。
(凝集構造の平均サイズ λ は72nm)

フロントページの続き

審査官 大熊 幸治

- (56)参考文献 特開 2 0 0 3 - 2 4 7 5 5 (J P , A)
特表 2 0 0 6 - 5 0 7 9 3 9 (J P , A)
特表平 5 - 5 0 8 1 0 3 (J P , A)
特開平 8 - 2 5 7 3 8 1 (J P , A)
特開平 5 - 1 1 2 4 8 1 (J P , A)
特開平 4 - 2 5 3 9 3 1 (J P , A)
特開平 3 - 2 6 7 1 3 0 (J P , A)
特許第 5 1 1 9 5 9 6 (J P , B 2)
特許第 5 1 1 9 5 9 7 (J P , B 2)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 8 J 5 / 1 8
C 0 8 G 7 3 / 1 0 - 7 3 / 1 6
C 0 8 L 7 9 / 0 8