

(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
2014年8月14日(14.08.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/123045 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 73/10 (2006.01) B32B 27/34 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/051943
- (22) 国際出願日: 2014年1月29日(29.01.2014)
- (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 2013-022383 2013年2月7日(07.02.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社カネカ(KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 秋永 隆宏(AKINAGA, Takahiro); 〒5200104 滋賀県大津市比叡辻2-1-1 株式会社カネカ内 Shiga (JP). 滝口 友輝(TAKIGUCHI, Yuki); 〒5200104 滋賀県大津市比叡辻2-1-1 株式会社カネカ内 Shiga (JP). 小澤 伸二(OZAWA, Shinji); 〒5200104 滋賀県大津市比叡辻2-1-1 株式会社カネカ内 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 増井 義久, 外(MASUI, Yoshihisa et al.); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル4F Osaka (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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, KM, 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: ALKOXY-SILANE-MODIFIED POLYAMIC ACID SOLUTION, LAMINATE AND FLEXIBLE DEVICE EACH PRODUCED USING SAME, AND METHOD FOR PRODUCING LAMINATE

(54) 発明の名称: アルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液、それを用いた積層体およびフレキシブルデバイス、並びに積層体の製造方法

(57) Abstract: Provided are: a polyamic acid solution which can be formed into a film without causing delamination even when the film has a large thickness and which can be stored stably at room temperature; and a laminate which can be used suitably for the production of flexible devices. An alkoxy-silane-modified polyamic acid solution according to the present invention is produced by the reaction of an alkoxy-silane compound having an amino group with a polyamic acid, wherein a molar ratio, which is determined by dividing the total number of moles of a tetracarboxylic acid dianhydride by the total number of moles of an aromatic diamine, is 0.980 to 0.9995 inclusive.

(57) 要約: 厚膜でも剥離することなく製膜でき、室温で安定的に保管できるポリアミド酸溶液、及びフレキシブルデバイスの生産に好適に使用できる積層体を提供する。本発明に係るアルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液は、アミノ基を含有するアルコキシシラン化合物とポリアミド酸との反応により得られ、テトラカルボン酸二無水物の総モル数を、芳香族ジアミンの総モル数で除したモル比が、0.980以上0.9995以下である。



WO 2014/123045 A1

明 細 書

発明の名称：

アルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液、それを用いた積層体およびフレキシブルデバイス、並びに積層体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、アルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液、アルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液を用いた積層体およびフレキシブルデバイス、並びに積層体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 現在、フラットパネルディスプレイ、電子ペーパーなどの電子デバイスの分野では、基板としては、主としてガラス基板が用いられている。しかし、ガラス基板は、重く壊れやすいという問題があるため、必ずしも理想的な基板と言えない。そこで、基板をガラスからポリマー材料へと置き換えたフレキシブルデバイスを実現しようとする検討が盛んに行われてきた。しかしながら、これらの技術の多くは新しい生産技術や装置を必要とするため、ポリマー材料を用いたフレキシブルデバイスは大量生産されるには至っていない。

[0003] 一方で、最近、効率的にフレキシブルデバイスを大量生産する近道として、ガラス基板上にポリイミド樹脂層を形成した積層体を用いることにより、通常のガラス基板用プロセスを用いてフレキシブルデバイスを生産することが提案されている（非特許文献1）。この積層体を用いるプロセスでは、最終段階でポリイミド樹脂層をガラス基板から分離してフレキシブルデバイスを得る。

[0004] かかるプロセスにおいて積層体には、良好なハンドリングのための平滑性及び低反り性が求められる。すなわち、積層体のポリイミド樹脂層は、ガラスと同程度の線膨張係数を有する必要がある。尚、ガラス基板として一般的に使用されるソーダライムガラス及び無アルカリガラスの線膨張係数はそれ

ぞれ8～9 ppm/℃及び3～5 ppm/℃程度である。また、アモルファスシリコン薄膜トランジスタ製造時のプロセス温度は最高で300～350℃に達する。一般的なポリイミドの線膨張係数はガラスよりも大きいため、かかるプロセスに好適な材料は自然と限られたものになる。例えば、特許文献1には、無機基板上に、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、または4, 4"-ジアミノパラテルフェニルとから得られるポリイミド前駆体の溶液を流延し、熱イミド化して積層体を得る方法が記載されている。一方で、特定構造のポリイミド前駆体は、無機基板上でフィルム化し、さらに一定以上の速度で昇温し加熱イミド化させると、基板からポリイミドフィルムが剥離することがある。そのため、ポリイミドと無機基板との接着性を改善する目的で無機基板の表面処理を行ったり（非特許文献2）、ポリイミド前駆体溶液にアミノ基や酸無水物基を有するシランカップリング剤を添加したりすることが行われる（特許文献2、3）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国公開特許公報「特開2012-35583号（2012年2月23日公開）」

特許文献2：日本国公開特許公報「特開昭63-302069号（1988年12月8日公開）」

特許文献3：日本国特許公報「特許第2551214号（1996年8月22日登録）」

非特許文献

[0006] 非特許文献1：日経FPD2008vol. 1 トrend・戦略編、144～151頁、日経BP社（2008）

非特許文献2：シランカップリング剤の効果と使用法〔新装版〕、132～139頁、サイエンス&テクノロジー株式会社（2010）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献 1 に示される様な低い線膨張係数を示す特定構造のポリイミド前駆体は、無機基板上でポリイミドフィルムにする際に、一定以上の速度で昇温し加熱イミド化させると、基板からポリイミドフィルムが剥離するという課題があった。一般にイミド化前のフィルムが厚いほど剥離は起こりやすくなるため、厚いポリイミドフィルムとガラスとの積層体を作製する場合には生産性を上げにくい。また、ポリアミド酸をポリイミド前駆体として用いる場合には、常温で保管した際の粘度変化が大きいために、冷蔵保管する必要があった。

[0008] これらの課題のうち、基板からの剥離に対しては、ポリイミドフィルムと無機基板との接着性を改善する目的で、無機基板の表面処理を行ったり、ポリイミド前駆体溶液にアミノ基や酸無水物基を有するシランカップリング剤を添加したりすることが提案されている。しかし、非特許文献 2 に示される様な無機基板の表面処理を行う方法には、工程が増えることによる生産性低下という課題がある。また、特許文献 2、3 に示される様な、ポリイミド前駆体溶液にシランカップリング剤を添加する方法では多くの場合に溶液の貯蔵安定性が損なわれるという課題がある。

[0009] 本発明は、上記の背景を鑑みてなされたものであり、厚膜でも剥離することなく製膜でき、室温で安定的に保管できるポリアミド酸溶液、及びフレキシブルデバイスの生産に好適に用いることのできるポリイミドフィルムと無機基板との積層体、具体的には $1 \sim 10 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ の線膨張係数を有するポリイミドフィルムと無機基板との積層体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] 本発明の構成を以下に示す。本発明に係るアルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液は、アミノ基を含有するアルコキシシラン化合物とポリアミド酸とを溶液中で反応させることにより得られるアルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液であり、ポリアミド酸は、芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸

二無水物とを溶媒中で反応させることによって得られ、芳香族テトラカルボン酸二無水物の総モル数を、芳香族ジアミンの総モル数で除したモル比が、0.980以上0.9995未満であることを特徴としている。

[0011] また、本発明に係るアルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液の製造方法は、芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物とを溶媒中で反応させることによりポリアミド酸を得る工程と、アミノ基を含有するアルコキシシラン化合物と前記ポリアミド酸とを溶液中で反応させることによりアルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液を得る工程とを含んでおり、前記芳香族テトラカルボン酸二無水物の総モル数を、前記芳香族ジアミンの総モル数で除したモル比が、0.980以上0.9995以下であることを特徴としている。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、ポリアミド酸の一部の末端をアルコキシシランに変性したアルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液を用いることで、該溶液を無機基板上に塗って加熱してポリイミドフィルムを作製する際に、ポリイミドフィルムの無機基板からの剥離(デラミ、発泡)を抑制できる。

[0013] また、ポリアミド酸の末端の大部分がアミノ基になるように調整したアルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液は、分解が起きた際にアミド結合が生成しやすくなる。そのため、アルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液は、分子量が変化しにくくなり、ワニス保管時の粘度変化を抑制できる。

発明を実施するための形態

[0014] 以下に本発明について詳細に説明するが、これらは本発明の一態様であり、本発明はこれらの内容に限定されない。なお、本明細書において特記しない限り、数値範囲を表す「A～B」は、「A以上B以下」を意味する。

[0015] <アルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液>

本発明のアルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液（以下、単に「溶液」ともいう）は、アミノ基を含有するアルコキシシラン化合物とポリアミド酸とを溶液中で反応させることにより得られる。また、ポリアミド酸は芳香族ジ

アミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物とを溶媒中で反応させることで得られる。

[0016] ポリアミド酸の原料及び重合方法については後述するが、本発明では、貯蔵安定性を向上させる目的からポリアミド酸末端がカルボキシル基よりもアミノ基で占められている比率を高くする必要がある。

[0017] アミノ基を含有するアルコキシシラン化合物による変性は、ポリアミド酸が溶媒に溶解したポリアミド酸溶液に、アミノ基を含有するアルコキシシラン化合物を添加し、反応させることで行われる。アミノ基を有するアルコキシシラン化合物としては、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、3-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノフェニルトリメトキシシラン、3-アミノフェニルトリメトキシシラン等があげられる。

[0018] これらのアミノ基を含有するアルコキシシラン化合物のポリアミド酸100重量部に対する配合割合は、0.01~0.50重量部であることが好ましく、0.01~0.05重量部であることがより好ましく、ワニス保管時の粘度変化を抑制する点から0.01~0.03重量部であることがさらに好ましい。

[0019] アミノ基を含有するアルコキシシラン化合物の配合割合を0.01重量部以上とすることで、無機基板に対する剥離抑制効果は十分に発揮される。アミノ基を含有するアルコキシシラン化合物の配合割合が0.50重量部以下であるとポリアミド酸の分子量が十分に保たれるため、脆化などの問題が生じない。さらに0.05重量部以下であると、アルコキシシラン化合物を添加後の粘度変化も小さくなる。また、未反応分が多い場合には、徐々にポリアミド酸と反応して粘度が低下したり、アルコキシシラン同士で縮合してゲル化したりする。アミノ基を含有するアルコキシシラン化合物の添加量を必要最低限に抑えることで、基板からポリイミドフィルムの剥離は抑制しなが

らもワニス保管時には減粘やゲル化などの余計な副反応を抑制することができる。

[0020] 末端の大部分がアミノ基であるポリアミド酸にアミノ基を含有するアルコキシシラン化合物を添加すると、ポリアミド酸溶液の粘度が下がる。発明者らは、これはポリアミド酸中のアミド結合が解離した際に再生した酸無水物基とアルコキシシラン化合物のアミノ基とが反応し、変性反応が進行するとともに、ポリアミド酸の分子量が低下するためだと推定している。反応温度は、酸無水物基と水との反応を抑制しつつ変性反応が進行しやすくなることから、0℃以上80℃以下であることが好ましく、20℃以上60℃以下であることがより好ましい。

[0021] ポリアミド酸の種類や濃度にもよるが、酸二無水物の濃度が小さいため変性反応は遅く、反応温度が低いと粘度が一定となるまでに5日程度要する場合がある。ポリアミド酸の種類や溶媒が異なる場合には反応温度ごとに時間ごとの粘度変化を記録し、適当な反応温度を選択すれば良い。

[0022] このようにして、一部の末端をアルコキシシランに変性することによって、無機基板上に塗った場合に加熱時のポリイミドフィルムの剥離（デラミ、発泡）を抑制できる。またポリアミド酸の末端の大部分がアミノ基になるように調整することによって、アルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液の分解が起きた際にもアミド結合が生成しやすくなる。そのため、分子量が変化しにくくなり、ワニス保管時の粘度変化を抑制できる。

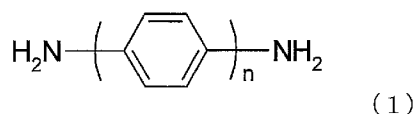
[0023] <ポリアミド酸の原料>

前述のように、ポリアミド酸の原料には芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとが用いられる。

[0024] 1～10ppm/℃の線膨張係数を有するポリイミドフィルムと無機基板との積層体を得るためには、芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、主として3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（以下、BPDAと略記することもある。）を用いることが好ましく、芳香族ジアミンとしては、主として下記式（1）で表される芳香族ジアミンを用いることが

好ましい。

[0025] [化1]



(式中 n は、1～3 の整数である)

式 (1) の芳香族ジアミンは、パラフェニレンジアミン (以下 P D A と略記することもある。)、4, 4' -ジアミノベンジジン、及び 4, 4'' -ジアミノパラテルフェニル (以下、D A T P と略記することもある。) である。これらの芳香族ジアミンの中でも、入手性の良いことから P D A、及び D A T P が好ましい。

[0026] 芳香族テトラカルボン酸二無水物は、3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とすることが好ましい。3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と、芳香族ジアミンとしてパラフェニレンジアミン等の直線性の高い芳香族ジアミンとを含むアルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液を用いることで、低い C T E などのフレキシブルデバイス基板に好適な特性を付与することができる。

[0027] さらに、本発明の特性を損なわない範囲で、P D A、4, 4' -ジアミノベンジジン、及び D A T P 以外の芳香族ジアミンを用いても良いし、3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物以外の芳香族テトラカルボン酸二無水物を用いても良い。例えば、次の芳香族テトラカルボン酸二無水物や芳香族ジアミンを、ポリアミド酸の原料全体に対してそれぞれ 5 モル % 以下併用しても良い。

[0028] 芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' -ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8 -ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7 -ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6 -ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、4, 4

’-オキシジフタル酸無水物、9, 9-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)フルオレン二無水物、9, 9’-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]フルオレン二無水物、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、2, 3, 5, 6-ピリジンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、4, 4’-スルホニルジフタル酸二無水物、パラテルフェニル-3, 4, 3’, 4’-テトラカルボン酸二無水物、メタテルフェニル-3, 3’, 4, 4’-テトラカルボン酸二無水物、3, 3’, 4, 4’-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。上記酸二無水物の芳香環には、アルキル基置換および／またはハロゲン置換された部位を有していても良い。

[0029] 芳香族ジアミンとしては、4, 4’-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4’-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4’-ジアミノジフェニルスルホン、1, 5-(4-アミノフェノキシ)ペンタン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)-2, 2-ジメチルプロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン及びビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン等が挙げられる。

[0030] <ポリアミド酸の重合方法>

本発明に用いるポリアミド酸は、溶液重合により製造可能である。すなわち、原料である1種または2種以上の芳香族テトラカルボン酸二無水物、及び1種または2種以上の芳香族ジアミンを、芳香族ジアミンのモル比がカルボキシル基よりも高くなるように使用し、有機極性溶媒中で重合してポリイミド前駆体であるポリアミド酸溶液を得る。

[0031] 芳香族テトラカルボン酸二無水物の総モル数を、芳香族ジアミンの総モル数で除したモル比は、好ましくは0.980以上0.9995以下であり、より好ましくは0.995以上0.998以下である。モル比を0.9995以下とすることでポリアミド酸末端がアミノ基で占められる割合が酸無水

物基で占められる割合よりも高くなり、貯蔵安定性を改善することができる。この効果は、モル比を小さくすることでさらに改善するが、0.998以下では大幅には改善しない。一方で、強靱なポリイミドフィルムを得るためにはモル比を1.000に近づけ十分に分子量を高める必要がある。モル比が0.980以上であれば、引張強度に優れた丈夫なポリイミドフィルムが得られる。また、好ましくはモル比を0.998以上として、保管時やイミド化時の分子量低下に備えるべきである。なお、引張強度はJIS K 7127:1999に記載された引張特性の試験方法によって評価する。

[0032] ポリアミド酸を合成するための好ましい溶媒は、アミド系溶媒すなわち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-メチル-2-ピロリドンなどである。これら溶媒を適宜選択して用いることによって、ポリアミド酸溶液の特性、及び、無機基板上でイミド化した後のポリイミドフィルムの特性を制御することができる。上記溶媒は、主成分がアミド系溶媒であることが好ましい。例えば溶媒全体の重量を100重量部とした場合にアミド系溶媒の重量が50～100重量部であることが好ましく、70～100重量部であることがより好ましい。

[0033] 本発明者らの検討では、溶媒にN, N-ジメチルアセトアミドを用いた場合には、ポリアミド酸の貯蔵安定性が悪くなり、ポリイミドフィルムの線膨張係数は高くなる。溶媒にN-メチル-2-ピロリドンを用いた場合には、ポリアミド酸溶液の貯蔵安定性が高く、ポリイミドフィルムの線膨張係数はより低くなる。貯蔵安定性に関してはN-メチル-2-ピロリドンを用いた方がより優れた特性が得られるが、線膨張係数等の特性に関してはどちらか一方が優れている訳ではない。例えば、ポリイミドフィルムがより硬いことが好ましいならばN-メチル-2-ピロリドンを用い、ポリイミドフィルムが柔らかいことが好ましいならばN, N-ジメチルアセトアミドを用いる等のように、目的とする用途ごとに好適な溶媒を選択するべきである。

[0034] 反応装置には、反応温度を制御するための温度調整装置を備えられていることが好ましい。ポリアミド酸を重合する際の反応温度として0℃以上80

℃以下が好ましく、さらに、20℃以上60℃以下であることが、重合の逆反応であるアミド結合の解離を抑制し、しかもポリアミド酸の粘度が上昇しやすいことから好ましい。

[0035] また、重合後に粘度、すなわち分子量調整を目的として70～90℃程度で1～24時間加熱処理を行っても良い。これは、従来クッキングと称されている操作であり、加熱処理をおこなうことでアミド酸の解離、及び系中の水との反応による酸二無水物の失活を促進し、ポリアミド酸溶液をその後の操作に適した粘度にすることを目的としている。未反応の芳香族テトラカルボン酸二無水物が失活しやすくなるため、重合反応とクッキングとは分けて行うことが好ましいが、最初から反応温度を70～90℃にして重合反応とクッキングとを一括して行うことも可能である。

[0036] ポリアミド酸溶液中のポリアミド酸の重量％は、有機溶媒中にポリアミド酸が5～30重量％、好ましくは8～25重量％、更に好ましくは、10～20重量％溶解されていることが、未溶解原料の異常重合に起因するゲル化を抑制し、しかも、ポリアミド酸の粘度が上昇しやすいことから好ましい。

[0037] <アルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液の水分>

これまでのすべてのアルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液中の水分は、500ppm以上3000ppm以下であることが好ましく、500ppm以上1000ppm以下であることがより好ましい。水分が3000ppm以下であればモル比の調整による貯蔵安定性向上の効果が十分に発揮されるため好ましい。1000ppm以下の場合、ポリアミド酸分子中のアミド結合の分解によって生じた酸無水物基と水とが反応して失活する確率を下げ、ワニス保管時の粘度変化を抑制できるためより好ましい。溶液中の水分は、原料由来と作業環境由来とに分けることができる。水分を減らすために様々な方法があるが、余分な工程や過剰な設備を用いて必要以上に減らすことも、コストアップになるため好ましくない。例えば、市販のアミド系溶剤の水分は500ppm程度であるため、それ以下に水分を減らすためにはコストアップが伴うため好ましくない。

[0038] 水分を減らす方法として、原料の保管を厳密に行って水分の混入を避け、反応雰囲気乾燥空気、乾燥窒素等で置換することが効果的である。更に減圧下で処理しても良い。

[0039] <芳香族テトラカルボン酸二無水物の総モル数を、芳香族ジアミンの総モル数で除したモル比と、アルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液の水分との関係>

芳香族テトラカルボン酸二無水物の総モル数を、芳香族ジアミンの総モル数で除したモル比の好ましい値は、アルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液の水分との関係によっても変化し得る。

[0040] 例えば、同程度の水分を含有し、且つ上記モル比が1.000以上であるポリアミド酸溶液に比べて貯蔵安定性に優れたポリアミド酸溶液が得られるという観点からは、上記モル比が0.9975以下であり、且つ水分が2500以下であることが好ましく、上記モル比が0.9975以下であり、且つ水分が2200以下であることがより好ましい。また、上記観点からは、上記モル比が0.9950以下であることがさらに好ましく、0.9901以下であることが特に好ましい。

[0041] <アルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液の流延及び熱イミド化>

ポリイミドフィルムと無機基板とからなる積層体は、前述したアルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液を、無機基板上に流延し、熱イミド化することによって製造することができる。上記積層体はアルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液から得られたポリイミドフィルムが無機基板上に積層された積層体であるとも言える。

[0042] 無機基板としては、ガラス基板及び各種金属基板があげられるが、ガラス基板が好適である。ガラス基板には、ソーダライムガラス、ホウ珪酸ガラス、無アルカリガラス等が使用されている。特に、薄膜トランジスタの製造工程では無アルカリガラスが一般的に使用されているため、無機基板としては無アルカリガラスがより好ましい。用いる無機基板の厚みとしては、0.4～5.0mmが好ましい。無機基板の厚みが0.4mm以上であれば無機基

板のハンドリングが容易になるため、好ましい。また、無機基板が5.0 mm以下であれば基板の熱容量が小さくなり加熱または冷却工程での生産性が向上するため好ましい。

[0043] 溶液の流延方法としては、公知の方法を用いることができる。例えば、グラビアコート法、スピンコート法、シルクスクリーン法、ディップコート法、バーコート法、ナイフコート法、ロールコート法、ダイコート法等の公知の流延方法を挙げることが出来る。

[0044] アルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液としては、前述の反応液をそのまま用いても良いが、必要に応じて溶媒を除去あるいは加えても良い。ポリイミド前駆体溶液（すなわち、アルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液）に用いることができる溶媒としては、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-メチル-2-ピロリドンの他に、例えば、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリド、アセトニトリル、アセトン、テトラヒドロフランが挙げられる。また、補助溶剤として、キシレン、トルエン、ベンゼン、ジエチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1，2-ビス-（2-メトキシエトキシ）エタン、ビス（2-メトキシエチル）エーテル、ブチルセロソルブ、ブチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、及び、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートを併用してもかまわない。

[0045] ポリイミド前駆体溶液には、必要に応じてイミド化触媒、無機微粒子等を加えても良い。

[0046] イミド化触媒としては、3級アミンを用いることが好ましい。3級アミンとしては複素環式の3級アミンが更に好ましい。複素環式の3級アミンの好ましい具体例としては、ピリジン、2，5-ジエチルピリジン、ピコリン、キノリン、イソキノリンなどを挙げることができる。イミド化触媒の使用量は、ポリイミド前駆体（すなわち、アルコキシシラン変性ポリアミド酸）の反応部位に対して0.01～2.00当量、特に0.02～1.20当量であることが好ましい。イミド化触媒が0.01当量以上である場合は、触媒

の効果が十分に得られるため、好ましい。2. 00当量以下である場合は、反応に関与しない触媒の割合が少ないため、費用の面で好ましい。

[0047] 無機微粒子としては、微粒子状の二酸化ケイ素（シリカ）粉末、酸化アルミニウム粉末等の無機酸化物粉末、及び微粒子状の炭酸カルシウム粉末、リン酸カルシウム粉末等の無機塩粉末を挙げることができる。本発明の分野ではこれらの無機微粒子の粗大な粒が次工程以降での欠陥の原因となる可能性があるため、これらの無機微粒子は、均一に分散されることが好ましい。

[0048] 熱イミド化は、脱水閉環剤等を作用させずに加熱だけでイミド化反応を進行させる方法である。このときの加熱温度、及び、加熱時間は適宜決めることができ、例えば、以下のようにすれば良い。まず、溶剤を揮発させるため、温度100～200℃で3～120分加熱する。加熱雰囲気は空気下、減圧下、又は窒素等の不活性ガス中で行うことができる。また、加熱装置としては、熱風オーブン、赤外オーブン、真空オーブン、ホットプレート等の公知の装置を用いることができる。次に、さらにイミド化を進めるため、温度200～500℃で3分～300分加熱する。この時の加熱条件は低温から徐々に高温にするのが好ましい。また、最高温度は300～500℃の範囲が好ましい。最高温度が300℃以上であれば、熱イミド化が進行しやすく、得られたポリイミドフィルムの力学特性が向上するため、好ましい。最高温度が500℃以下であれば、ポリイミドの熱劣化が進行せず、特性が悪化しないため好ましい。

[0049] 従来のポリアミド酸溶液を用いた場合は、ポリアミド酸の種類や厚み、無機基板の種類や表面状態、及び加熱条件、加熱方法によっては、加熱処理の際に無機基板よりポリイミドフィルムが自然に剥離しやすい。しかし、アルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液を用いれば、自然剥離を抑制し、プロセスウインドウを大きく広げることができる。

[0050] ポリイミドフィルムの厚みは、5～50 μm であることが好ましい。ポリイミドフィルムの厚みが5 μm 以上であれば、基板フィルムとして必要な機械強度が確保できる。また、ポリイミドフィルムの厚みが50 μm 以下だと

、加熱条件の調整だけで、ポリイミドフィルムと無機基板の積層体を自然剥離せずに得ることができる。

[0051] ポリイミドフィルムの厚みが $5\mu\text{m}$ 以上だと、基板フィルムとして必要な機械強度が十分に確保できるため、好ましい。ポリイミドフィルムの厚みが $50\mu\text{m}$ 以下だと、前述した自然剥離等により積層体を安定して得ることが容易になるため、好ましい。本発明により得られた積層体は、貯蔵安定性及びプロセス整合性に優れており、公知の液晶パネル用薄膜トランジスタプロセスによるフレキシブルデバイスの製造に好適に用いることができる。

[0052] このようにポリイミド前駆体の溶液を無機基板上に流延し、熱イミド化することによって、さらにポリアミド酸骨格に特定の構造を選択することによって線膨張係数が $1\sim 10\text{ppm}/^\circ\text{C}$ であるポリイミドフィルムと無機基板とからなる積層体を得ることができる。そしてこの積層体を用いることで、優れた特性を有するフレキシブルデバイスを得ることができる。

[0053] <電子素子形成・剥離>

本発明の積層体を用いることで、優れた特性を有するフレキシブルデバイスを得ることができる。すなわち、本発明の積層体のポリイミドフィルム上に、電子素子を形成し、その後、該ポリイミドフィルムを無機基板から剥離することでフレキシブルデバイスを得ることができる。さらに、上記工程は、既存の無機基板を使用した生産装置をそのまま使用できるという利点があり、フラットパネルディスプレイ、電子ペーパーなどの電子デバイスの分野で有効に使用でき、大量生産にも適している。

[0054] 無機基板からポリイミドフィルムを剥離する方法には、公知の方法を用いることができる。例えば、手で引き剥がしても良いし、駆動ロール、ロボット等の機械装置を用いて引き剥がしても良い。更には、無機基板とポリイミドフィルムとの間に剥離層を設ける方法でも良い。また、例えば、多数の溝を有する無機基板上に酸化シリコン膜を形成し、エッチング液を浸潤させることによって剥離する方法、及び無機基板上に非晶質シリコン層を設けレーザー光によって分離させる方法を挙げることが出来る。

[0055] 本発明のフレキシブルデバイスは、ポリイミドフィルムが優れた耐熱性と低線膨張係数とを有しており、また軽量性、耐衝撃性に優れるだけでなく、反りが改善されたという優れた特性を有している。特に反りに関しては、無機基板と同等の低線膨張係数を有するポリイミドフィルムを無機基板上に直接、流延、積層する方法を採用することにより、反りが改善されたフレキシブルデバイスを得ることができる。

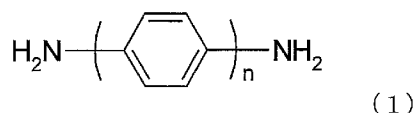
[0056] 本発明は、以下のように構成することも可能である。

[0057] 本発明に係るアルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液は、溶液アミノ基を含有するアルコキシシラン化合物とポリアミド酸とを溶液中で反応させることにより得られるアルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液であり、前記ポリアミド酸は、芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物とを溶媒中で反応させることにより得られ、前記芳香族テトラカルボン酸二無水物の総モル数を、前記芳香族ジアミンの総モル数で除したモル比が、0.980以上0.9995以下であることを特徴としている。

[0058] 本発明に係るアルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液では、前記アルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液の水分は、500ppm以上3000ppm以下であってもよい。

[0059] 本発明に係るアルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液では、前記芳香族テトラカルボン酸二無水物が3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物であり、前記芳香族ジアミンが下記式(1)で表される芳香族ジアミンであってもよい。

[0060] [化2]



(式中nは、1～3の整数である)

本発明に係るアルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液では、前記溶媒の主成分がアミド系溶媒であってもよい。

[0061] 本発明に係るアルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液では、前記アルコキ

シシラン化合物の添加量は、前記アルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液に含まれるポリアミド酸の重量を100重量部とした場合に、0.01～0.50重量部であってもよい。

[0062] 本発明に係る積層体の製造方法は、本発明に係るアルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液を無機基板上に流延し、熱イミド化することによって、該アルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液から得られたポリイミドフィルムが該無機基板上に積層された積層体を得る工程を含むことを特徴としている。

[0063] 本発明に係るフレキシブルデバイスの製造方法は、本発明に係る積層体の製造方法によって得られた積層体において、ポリイミドフィルム上に電子素子を形成する工程と、前記電子素子が形成されたポリイミドフィルムを無機基板より剥離する工程とを含むことを特徴としている。

[0064] 本発明に係る積層体は、本発明に係るアルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液から得られるポリイミドフィルムと、該ポリイミドフィルムが積層された無機基板とを有する積層体であって、前記ポリイミドフィルムの線膨張係数が1～10ppm/°Cであることを特徴としている。

[0065] 本発明に係る積層体では、前記無機基板の厚みが、0.4～5.0mmであり、前記ポリイミドフィルムの厚みが、10～50μmであってもよい。

[0066] 本発明に係るフレキシブルデバイスは、本発明に係るアルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液から得られるポリイミドフィルムと、該ポリイミドフィルム上に形成された電子素子とを有することを特徴としている。

[0067] 本発明に係るアルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液の製造方法は、芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物とを溶媒中で反応させることによりポリアミド酸を得る工程と、アミノ基を含有するアルコキシシラン化合物と前記ポリアミド酸とを溶液中で反応させることによりアルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液を得る工程とを含んでおり、前記芳香族テトラカルボン酸二無水物の総モル数を、前記芳香族ジアミンの総モル数で除したモル比が、0.980以上0.9995以下であることを特徴としている。

実施例

[0068] 以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。ただし、本発明は、これらの実施例によって限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で実施形態の変更が可能である。

[0069] (特性の評価方法)

(水分)

容量滴定カールフィッシャー水分計 890タイランド（メトロームジャパン株式会社製）を用いて、JIS K0068の容量滴定法に準じて溶液中の水分を測定した。ただし、滴定溶剤中に樹脂が析出する場合は、アクアミクロンGEX（三菱化学株式会社製）とN-メチルピロリドンとの1：4の混合溶液を滴定溶剤として用いた。

[0070] (粘度)

粘度計 RE-215/U（東機産業株式会社製）を用い、JIS K7117-2：1999に準じて粘度を測定した。付属の恒温槽を23.0℃に設定し、測定温度は常に一定にした。

[0071] (線膨張係数)

線膨張係数は、エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製TMA/SS120CUを用い、引張荷重法による熱機械分析によって評価した。実施例のポリイミドフィルムを無機基板であるガラス基板から引き剥がして、10mm×3mmの試料を作製し、長辺に3.0gの荷重を加え、500℃以上に加熱して残留応力を取り除いた後、再び10℃/分の昇温速度で加熱して測定した。この際の100℃～300℃の範囲における単位温度あたりの試料の歪の変化量を線膨張係数とした。

[0072] (実施例1)

(1-1) ポリアミド酸溶液の製造

ポリテトラフルオロエチレン製シール栓付き攪拌器、攪拌翼、及び、窒素導入管を備えた容積2Lのガラス製セパラブルフラスコに、モレキュラーシーブを用いて脱水したN,N-ジメチルアセトアミド（DMAc）を850.0g入れ、パラフェニレンジアミン（PDA）40.31gを加え、溶液

を油浴で50.0℃に加熱しながら窒素雰囲気下で30分間攪拌した。原料が均一に溶解したことを確認した後、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)109.41gを加え、原料が完全に溶解するまで窒素雰囲気下で10分間攪拌しながら、溶液の温度を約80℃に調整した。さらに一定の温度で加熱しながら攪拌を3時間続けて粘度を下げ、さらにDMAcを153.8g加えて攪拌し、23℃で粘度25000mPa・sを示す粘調なポリアミド酸溶液を得た。なお、この反応溶液における芳香族ジアミン及び芳香族テトラカルボン酸二無水物の仕込み濃度は全反応液に対して15重量%であり、芳香族テトラカルボン酸二無水物の総モル数を、芳香族ジアミンの総モル数で除したモル比は、0.9975である。

[0073] (1-2) アミノ基を含有するアルコキシシラン化合物による変性

上記のポリアミド酸溶液を水浴で速やかに冷却し、溶液の温度を約50℃に調整した。次に3-アミノプロピルトリエトキシシラン(γ -APS)の1%DMAc溶液を7.50g加え、攪拌した。23000mPa・sから粘度が変化しなくなったので5時間後に反応を終え、作業しやすい粘度までDMAcで希釈した。この様にして23℃で粘度13700mPa・sであり水分が1400ppmを示すアルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液を得た。なお、この反応におけるアルコキシシラン化合物(γ -APS)の配合割合(添加量)は、ポリアミド酸100重量部に対して0.050重量部である。

[0074] 得られた溶液を密栓したガラス瓶で23℃55%RHの環境に一週間保管して再度粘度を測定すると12400mPa・s(-9%)になっていた。

[0075] (1-3) ポリイミド前駆体の流延及び熱イミド化

得られたアルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液を両辺150mm、厚さ0.7mmの正方形のFPD用のガラス基板として一般的に用いられている無アルカリガラス板(コーニング社製 イーグルXG)上にバーコーターを用いて乾燥厚みが20 μ mになるように流延し、熱風オーブン内で80℃にて20分乾燥し、次いで150℃にて30分間乾燥した。さらに、220℃

と300℃とで30分ずつ、430℃と500℃とで1時間ずつ加熱した。それぞれの温度間は2℃/分で徐々に昇温した。高温で熱イミド化することで、厚み19μmのポリイミドフィルムと無アルカリガラス板との積層体を得た。ポリイミドフィルムと無アルカリガラス板とは適度な剥離強度を有しており、加熱中に自然に剥離することはないが、ガラス板からポリイミドフィルムを引き剥がすことが可能であった。得られたポリイミドフィルムの特性について、表1に示す。

[0076] (実施例2)

γ-APSの1%DMAc溶液の添加量を1.50gに変更した以外は、実施例1と同様にして、アルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液を得た。なお、この反応におけるγ-APSの添加量は、ポリアミド酸100重量部に対して0.010重量部である。得られた溶液は23℃で粘度13100mPa・sであり水分が2800ppmであった。また、実施例1の方法と同様にして自然剥離せずに厚み20μmのポリイミドフィルムと無アルカリガラス板との積層体を得ることができた。保管時の粘度変化及びポリイミドフィルムの特性について表1及び表2に示す。

[0077] (実施例3)

実施例1と同じ実験装置に脱水したDMAcを850.0g入れ、PDA40.39gを加え、溶液を油浴で50.0℃に加熱しながら窒素雰囲気下で30分間攪拌した。原料が均一に溶解したことを確認した後、BPDA109.34gを加え、原料が完全に溶解するまで窒素雰囲気下で10分間攪拌しながら、溶液の温度を約80℃に調整した。さらに一定の温度で加熱しながら攪拌を5時間続けて粘度を下げ、23℃で粘度25300mPa・sを示す粘調なポリアミド酸溶液を得た。なお、この反応溶液における芳香族ジアミン及び芳香族テトラカルボン酸二無水物の仕込み濃度は全反応液に対して15重量%であり、芳香族テトラカルボン酸二無水物の総モル数を、芳香族ジアミンの総モル数で除したモル比は、0.9950である。

[0078] さらに、この反応溶液を水浴で速やかに冷却し、溶液の温度を約50℃に

調整した。次に γ -APSの1%DMAc溶液を7.50g加え、攪拌した。19100 mPa・sから粘度が変化しなくなったので5時間後に反応を終え、作業しやすい粘度までDMAcで希釈した。この様にして23℃で粘度13800 mPa・sであり水分が1900 ppmを示すアルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液を得た。なお、この反応における γ -APSの添加量は、ポリアミド酸100重量部に対して0.050重量部である。また、実施例1の方法と同様にして自然剥離せずに厚み22 μ mのポリイミドフィルムと無アルカリガラス板との積層体を得ることができた。保管時の粘度変化及びポリイミドフィルムの特性について表1、表2に示す。

[0079] (実施例4)

水分量が異なるDMAcを使用した以外は、実施例1と同様にしてアルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液を得た。得られた溶液は23℃で粘度14200 mPa・sであり水分が2500 ppmであった。保管時の粘度変化について表1に示す。

[0080] (実施例5)

実施例1と同様にして得られたアルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液を、乾燥窒素で加圧し、日本ポール株式会社製カプセルフィルターDFA-HDC2（定格ろ過精度1.2 μ m）でろ過した。ろ過作業後、未ろ過で残った溶液は、23℃で粘度12700 mPa・sであり水分が2700 ppmであった。保管時の粘度変化について表1に示す。

[0081] (実施例6)

実施例1と同様にして得られたアルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液を、乾燥窒素で加圧し、日本ポール株式会社製カプセルフィルターDFA-HDC2（定格ろ過精度1.2 μ m）でろ過した。ろ過した溶液は、23℃で粘度12000 mPa・sであり水分が3300 ppmであった。保管時の粘度変化について表1に示す。

[0082] (実施例7)

実施例1と同様にして得られたアルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液を

大気下で開封したまま60分間静置した後、均一に攪拌した。得られた溶液は吸湿しており、23℃で粘度12100 mPa・sであり水分が4400 ppmであった。この溶液の保管時の粘度変化について表1に示す。

[0083] (実施例8)

実施例4で得られた溶液に、溶液に対して0.3重量%相当の水を添加した。得られた溶液は23℃で粘度13800 mPa・sであり水分が4900 ppmであった。保管時の粘度変化について表1に示す。

[0084] (実施例9)

実施例1と同じ実験装置に脱水したDMAcを850.0g入れ、PDA40.34gを加え、溶液を油浴で50.0℃に加熱しながら窒素雰囲気下で30分間攪拌した。原料が均一に溶解したことを確認した後、BPDA109.66gを加え、原料が完全に溶解するまで窒素雰囲気下で10分間攪拌しながら、溶液の温度を約90℃に調整した。さらに一定の温度で加熱しながら攪拌を続けて粘度を下げ、23℃で粘度35500 mPa・sを示す粘調なポリアミド酸溶液を得た。なお、この反応溶液における芳香族ジアミン及び芳香族テトラカルボン酸二無水物の仕込み濃度は全反応液に対して15重量%であり、芳香族テトラカルボン酸二無水物の総モル数を、芳香族ジアミンの総モル数で除したモル比は、0.9991である。

[0085] この反応溶液を水浴で速やかに冷却し、溶液の温度を約50℃に調整した。次にγ-APSの1%DMAc溶液を7.5g加え、攪拌した。粘度が変化しなくなったので2時間で反応を終え、作業しやすい粘度までDMAcで希釈した。この様にして、23℃で粘度13500 mPa・sであり水分が1500 ppmを示すアルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液を得た。なお、この反応におけるγ-APSの添加量は、ポリアミド酸100重量部に対して0.050重量部である。また、実施例1の方法と同様の方法で厚み20μmのポリイミドフィルムと無アルカリガラス板との積層体を得ることができた。ポリイミドフィルムと無アルカリガラス板とは適度な剥離強度を有しており、加熱中に自然に剥離することはないが、ガラス板からポリイミド

フィルムを引き剥がすことが可能であった。保管時の粘度変化及びポリイミドフィルムの特性について表 1、表 2 に示す。

[0086] (実施例 10)

実施例 1 と同じ実験装置に脱水した DMAc を 850.0 g 入れ、PDA 40.61 g を加え、溶液を油浴で 50.0℃ に加熱しながら窒素雰囲気下で 30 分間攪拌した。原料が均一に溶解したことを確認した後、BPDA 109.39 g を加え、原料が完全に溶解するまで窒素雰囲気下で 10 分間攪拌しながら、溶液の温度を約 80℃ に調整した。さらに一定の温度で加熱しながら攪拌を続けて粘度を下げ、23℃ で粘度 31200 mPa・s を示す粘調なポリアミド酸溶液を得た。なお、この反応溶液における芳香族ジアミン及び芳香族テトラカルボン酸二無水物の仕込み濃度は全反応液に対して 15 重量% であり、芳香族テトラカルボン酸二無水物の総モル数を、芳香族ジアミンの総モル数で除したモル比は、0.9901 である。

[0087] この反応溶液を水浴で速やかに冷却し、溶液の温度を約 50℃ に調整した。次に γ -APS の 1% DMAc 溶液を 7.5 g 加え、攪拌した。粘度が変化しなくなったので 3 時間で反応を終え、作業しやすい粘度まで DMAc で希釈した。この様にして、23℃ で粘度 13400 mPa・s であり水分が 1800 ppm を示すアルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液を得た。なお、この反応における γ -APS の添加量は、ポリアミド酸 100 重量部に対して 0.050 重量部である。また、実施例 1 の方法と同様の方法で厚み 21 μ m のポリイミドフィルムと無アルカリガラス板との積層体を得ることができた。ポリイミドフィルムと無アルカリガラス板とは適度な剥離強度を有しており、加熱中に自然に剥離することはないが、ガラス板からポリイミドフィルムを引き剥がすことが可能であった。保管時の粘度変化及びポリイミドフィルムの特性について表 1、表 2 に示す。

[0088] (実施例 11)

実施例 1 と同じ実験装置に脱水した DMAc を 850.0 g 入れ、PDA 40.91 g を加え、溶液を油浴で 50.0℃ に加熱しながら窒素雰囲気下

で30分間攪拌した。原料が均一に溶解したことを確認した後、BPDA 109.09 gを加え、原料が完全に溶解するまで窒素雰囲気下で10分間攪拌しながら、溶液の温度を約80℃に調整した。さらに一定の温度で加熱しながら攪拌を続けて粘度を下げ、23℃で粘度6300 mPa・sを示す粘調なポリアミド酸溶液を得た。なお、この反応溶液における芳香族ジアミン及び芳香族テトラカルボン酸二無水物の仕込み濃度は全反応液に対して15重量%であり、芳香族テトラカルボン酸二無水物の総モル数を、芳香族ジアミンの総モル数で除したモル比は、0.9801である。

[0089] この反応溶液を水浴で速やかに冷却し、溶液の温度を約50℃に調整した。次にγ-APSの1%DMAc溶液を7.5 g加え、攪拌した。粘度が変化しなくなったので2時間で反応を終えた。この様にして、23℃で粘度6100 mPa・sであり水分が2200 ppmを示すアルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液を得た。なお、この反応におけるγ-APSの添加量は、ポリアミド酸100重量部に対して0.050重量部である。また、実施例1の方法と同様の方法で厚み20 μmのポリイミドフィルムと無アルカリガラス板との積層体を得ることができた。ポリイミドフィルムと無アルカリガラス板とは適度な剥離強度を有しており、加熱中に自然に剥離することはないが、ガラス板からポリイミドフィルムを引き剥がすことが可能であった。保管時の粘度変化及びポリイミドフィルムの特性について表1、表2に示す。

[0090] (比較例1)

実施例1と同様にしてポリアミド酸溶液を得た後、γ-APSを添加せずに作業しやすい粘度までDMAcで希釈し、粘度13600 mPa・sであり水分が1100 ppmを示すアルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液を得た。得られた溶液を実施例1と同様にしてガラス上に流延及びイミド化したが、熱イミド化の際にポリイミドフィルムとガラスとの間に気泡が発生し、一部が剥離したポリイミドフィルムとガラスとの積層体しか得ることができなかった。得られたポリイミドフィルムの特性について表2に示す。

[0091] (比較例2)

実施例1と同じ反応容器に脱水したDMAcを850.0g入れ、BPDA110.08gを加え、攪拌して分散させた。分散液を油浴で50.0℃に加熱しながら、PDA40.17gを30分程度かけて徐々に加えた。原料が完全に溶解し粘度が一定になるまで1時間攪拌を続けた。さらにDMAcを250g加えて攪拌し、粘度20100mPa・sを示す粘調なポリアミド酸溶液を得た。なお、この反応溶液における芳香族ジアミン及び芳香族テトラカルボン酸二無水物の仕込み濃度は全反応液に対して15重量%であり、芳香族テトラカルボン酸二無水物の総モル数を、芳香族ジアミンの総モル数で除したモル比は、1.0070である。

[0092] さらに、反応溶液を水浴で速やかに冷却し、溶液の温度を約50℃に調整した。次にγ-APSの1%DMAc溶液を7.50g加え、攪拌した。19100mPa・sから粘度が変化しなくなったので5時間後に反応を終え、作業しやすい粘度までDMAcで希釈した。この様にして23℃で粘度13600mPa・sであり水分が1400ppmを示すアルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液を得た。なお、この反応におけるγ-APSの添加量は、ポリアミド酸100重量部に対して0.050重量部である。また、実施例1の方法と同様にして自然剥離せずにポリイミドフィルムとガラスとの積層体を得ることができた。保管時の粘度変化及びポリイミドフィルムの特性について表1、表2に示す。

[0093] (比較例3)

比較例2で得られた溶液に、溶液に対して0.1重量%相当の水を添加した。得られた溶液は23℃で粘度13300mPa・sであり水分が2600ppmであった。保管時の粘度変化について表1に示す。

[0094] (比較例4)

比較例2で得られた溶液に、溶液に対して0.3重量%相当の水を添加した。得られた溶液は23℃で粘度13300mPa・sであり水分が4800ppmであった。保管時の粘度変化について表1に示す。

[0095] なお、下記表 1 では、実施例及び比較例を水分の量に順に並べて示した。

また、粘度変化率は、小数点以下を四捨五入して示している。

[0096] [表1]

	芳香族 テトラカルボン 酸二無水物 の総モル数 ／芳香族ジアミン の総モル数	シランカッ プリング剤	添加量 (重量部)	水分 (ppm)	23°C55%RHでの貯蔵安定性			
					初期粘度 (mPa・s)	一週間後 の粘度 (mPa・s)	粘度 変化率 (%)	総合 評価
実施例1	0.9975	γ -APS	0.05	1400	13700	12400	-9	B
比較例2	1.0070	γ -APS	0.05	1400	13600	11200	-18	-
実施例9	0.9991	γ -APS	0.05	1500	13500	12200	-10	C
実施例10	0.9901	γ -APS	0.05	1800	13400	12500	-7	A
実施例3	0.9950	γ -APS	0.05	1900	13800	12700	-8	B
実施例11	0.9801	γ -APS	0.05	2200	6100	5700	-7	A
実施例4	0.9975	γ -APS	0.05	2500	14200	12500	-12	C
比較例3	1.0070	γ -APS	0.05	2600	13300	10200	-23	-
実施例5	0.9975	γ -APS	0.05	2700	12700	10400	-18	E
実施例2	0.9975	γ -APS	0.01	2800	13100	11600	-11	B
実施例6	0.9975	γ -APS	0.05	3300	12000	10000	-17	E
実施例7	0.9975	γ -APS	0.05	4400	12100	9900	-18	C
比較例4	1.0070	γ -APS	0.05	4800	13300	8600	-35	-
実施例8	0.9975	γ -APS	0.05	4900	13800	10600	-23	D

それぞれの溶液から得られたポリイミドフィルムのガラスへの密着性と線膨張係数とを評価した結果を表 2 に示す。密着性については、目視でポリイミドフィルムとガラスとの間に空隙がなくポリイミドフィルムが均一な外観を有している場合に○、ポリイミドフィルムとガラスとの間に空隙があるかポリイミドフィルム内部に気泡等が発生した場合に×と記した。

[0097]

[表2]

	芳香族テトラカルボン酸 二無水物の総モル数 ／芳香族ジアミン の総モル数	シランカップリング 剤	添加量 (重量部)	厚み (μm)	密着性	線膨張係数 ($\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$)
実施例1	0.9975	γ -APS	0.05	19	○	8
実施例2	0.9975	γ -APS	0.01	20	○	8
実施例3	0.9950	γ -APS	0.05	22	○	7
実施例9	0.9991	γ -APS	0.05	20	○	6
実施例10	0.9901	γ -APS	0.05	21	○	8
実施例11	0.9801	γ -APS	0.05	20	○	8
比較例1	0.9975	なし	—	18	×	7
比較例2	1.0070	γ -APS	0.05	21	○	8

液中の水分が多いほど溶液の貯蔵安定性は悪化し粘度が減少するが、同じ水分の場合には本発明の方法で粘度変化を低減することができる。実施例1～11では水分が増加すると、粘度がより減少する傾向が見られる。また、比較例2～4でも、水分が増加すると粘度がより減少する。とくに、実施例9と比較して実施例1、3、10はより粘度変化が小さい。しかし、実施例1、3、9、10は比較例2と同程度の水分であるが、粘度変化率は小さい。同様に実施例2、4、5、6、11は比較例3と同程度の水分であるが、粘度変化率は小さい。さらに、実施例7、8も比較例4と同程度の水分であるが、粘度変化率は小さい。例えば実施例5、6と比較例2とでは、約3000ppmに対して1400ppmであり、2倍程度水分が異なるにも関わらず、粘度変化率は同程度である。

[0098] また、これらの結果に対して、A～Eで評価し、表1の総合評価の項に示す。評価基準は以下の様にした。

[0099] A：粘度変化率を、同程度の水分の比較例の粘度変化率で除した値が0.4以下

B：粘度変化率を、同程度の水分の比較例の粘度変化率で除した値が0.4より大きく0.5以下

C：粘度変化率を、同程度の水分の比較例の粘度変化率で除した値が0.

5より大きく0.6以下

D：粘度変化率を、同程度の水分の比較例の粘度変化率で除した値が0.

6より大きく0.7以下

E：粘度変化率を、同程度の水分の比較例の粘度変化率で除した値が0.

7より大きい。

[0100] なお、ある実施例（実施例 α とする）に対して「同程度の水分の比較例」とは、比較例2～4のうち、実施例 α との水分の差の絶対値が最も小さい比較例を指す。例えば、実施例6の場合は、比較例2との水分の差の絶対値が1900、比較例3との水分の差の絶対値が700、比較例4との水分の差の絶対値が1500である。よって、実施例6は比較例3との比較によって評価される。

[0101] 具体的には、総合評価において、実施例1、3、9及び10は、同程度の水分である比較例2と比較した。また、実施例2、4～6及び11は、同程度の水分である比較例3と比較した。実施例7及び8は、同程度の水分である比較例4と比較した。

[0102] 総合評価の結果について、以下に検討する。芳香族テトラカルボン酸二無水物の総モル数を、芳香族ジアミンの総モル数で除したモル比（以下、単にモル比とも言う）が0.9950以下の場合（実施例3、10及び11）、総合評価はAまたはBとなっている。特に、モル比が0.9901以下の場合（実施例10及び11）、総合評価はAとなっている。

[0103] モル比が0.9975以下であり、且つ水分が2500以下の場合（実施例1、3、4、10及び11）、総合評価はA、BまたはCとなっている。また、モル比が0.9975以下であり、且つ水分が2200以下の場合（実施例1、3、10及び11）、総合評価はAまたはBとなっている。

[0104] また、実施例1～3、9～11のポリイミドフィルムは、20 μ m程度の乾燥厚みでもポリイミドフィルムとガラスとの間に気泡が発生せず、ポリイミドフィルムとガラスとの積層体を得ることができた。これに対して比較例1のポリイミドフィルムは、20 μ m程度の乾燥厚みでもポリイミドフィル

ムとガラスとの間に気泡が発生し、ポリイミドフィルムとガラスとの積層体を得ることができなかった。

- [0105] また、実施例 1～3、9～11 及び比較例 2 のポリイミドフィルムは無アルカリガラスから剥離した後も、カールしたり反ったりすることはなかった。これらのポリイミドフィルムの線膨張係数が $6 \sim 8 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ であり、無アルカリガラスの線膨張係数と近いためである。

産業上の利用可能性

- [0106] 以上のように、本発明によれば、厚膜でも剥離することなく製膜でき、室温で安定的に保管できるポリアミド酸溶液、及びフレキシブルデバイスの生産に好適に用いることのできるポリイミドフィルムと無機基板との積層体を提供することができる。
- [0107] 従って、本発明は、例えば、フラットパネルディスプレイ、電子ペーパー等の電子デバイスの分野において好適に利用することができる。

請求の範囲

[請求項1] アミノ基を含有するアルコキシシラン化合物とポリアミド酸とを溶液中で反応させることにより得られるアルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液であり、

前記ポリアミド酸は、芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物とを溶媒中で反応させることにより得られ、

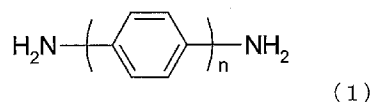
前記芳香族テトラカルボン酸二無水物の総モル数を、前記芳香族ジアミンの総モル数で除したモル比が、0.980以上0.9995以下であることを特徴とするアルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液。

[請求項2] 前記アルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液の水分は、500ppm以上3000ppm以下であることを特徴とする請求項1に記載のアルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液。

[請求項3] 前記芳香族テトラカルボン酸二無水物が3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物であり、

前記芳香族ジアミンが下記式(1)で表される芳香族ジアミンであることを特徴とする請求項1又は2に記載のアルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液。

[化1]



(式中nは、1～3の整数である)

[請求項4] 前記溶媒の主成分がアミド系溶媒であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のアルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液。

[請求項5] 前記アルコキシシラン化合物の添加量は、前記アルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液中に含まれるポリアミド酸の重量を100重量部とした場合に、0.01～0.50重量部であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のアルコキシシラン変性ポリアミド

酸溶液。

[請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載のアルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液を無機基板上に流延し、熱イミド化することによって、該アルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液から得られたポリイミドフィルムが該無機基板上に積層された積層体を得る工程を含むことを特徴とする積層体の製造方法。

[請求項7] 請求項6に記載の積層体の製造方法によって得られた積層体において、ポリイミドフィルム上に電子素子を形成する工程と、

前記電子素子が形成されたポリイミドフィルムを無機基板より剥離する工程とを含むことを特徴とするフレキシブルデバイスの製造方法。

[請求項8] 請求項1～5のいずれか1項に記載のアルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液から得られるポリイミドフィルムと、該ポリイミドフィルムが積層された無機基板とを有する積層体であって、

前記ポリイミドフィルムの線膨張係数が $1 \sim 10 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ であることを特徴とする積層体。

[請求項9] 前記無機基板の厚みが、 $0.4 \sim 5.0 \text{ mm}$ であり、

前記ポリイミドフィルムの厚みが、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項8に記載の積層体。

[請求項10] 請求項1～5のいずれか1項に記載のアルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液から得られるポリイミドフィルムと、該ポリイミドフィルム上に形成された電子素子とを有することを特徴とするフレキシブルデバイス。

[請求項11] 芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸二無水物とを溶媒中で反応させることによりポリアミド酸を得る工程と、

アミノ基を含有するアルコキシシラン化合物と前記ポリアミド酸とを溶液中で反応させることによりアルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液を得る工程とを含んでおり、

前記芳香族テトラカルボン酸二無水物の総モル数を、前記芳香族ジ
アミンの総モル数で除したモル比が、 0.980 以上 0.9995 以
下であることを特徴とするアルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液の
製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/051943

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G73/10(2006.01) i, B32B27/34(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)

C08G73/10, B32B27/34

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 Y	JP 2011-514266 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 06 May 2011 (06.05.2011), claims; paragraph [0038]; examples & US 2009/0197104 A1 & US 2010/0323161 A1 & WO 2009/099918 A1 & TW 200934654 A & CN 101932629 A	1-6, 8-11 6-10
X Y A	JP 7-94834 A (Toshiba Chemical Corp.), 07 April 1995 (07.04.1995), claims; examples (Family: none)	1, 2, 4-6, 8-11 6-10 3

☒ 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
25 March, 2014 (25.03.14)

Date of mailing of the international search report
08 April, 2014 (08.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/051943

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	WO 2013/008822 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 17 January 2013 (17.01.2013), claims; examples & TW 201323484 A	1-5, 11 6-10
X A	WO 2013/008906 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 17 January 2013 (17.01.2013), claims; examples & TW 201309784 A	1-5, 11 6-10
Y A	JP 2012-35583 A (Kaneka Corp.), 23 February 2012 (23.02.2012), claims; paragraphs [0001] to [0006]; examples (Family: none)	6-10 1-5, 11
Y A	JP 2013-10340 A (Toyobo Co., Ltd.), 17 January 2013 (17.01.2013), claims; paragraphs [0002] to [0005]; examples & WO 2012/141293 A2 & TW 201307061 A	6-10 1-5, 11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G73/10(2006.01)i, B32B27/34(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. C08G73/10, B32B27/34

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 Y	JP 2011-514266 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2011.05.06, 特許請求の範囲、【0038】、実施例 & US 2009/0197104 A1 & US 2010/0323161 A1 & WO 2009/099918 A1 & TW 200934654 A & CN 101932629 A	1-6, 8-11 6-10
X Y A	JP 7-94834 A (東芝ケミカル株式会社) 1995.04.07, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 4-6, 8-11 6-10 3

☒ 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 5 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 8 . 0 4 . 2 0 1 4

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）

久保 道弘

4 J

4 5 1 4

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

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	WO 2013/008822 A1 (日産化学工業株式会社) 2013. 01. 17, 特許請求の範囲、実施例 & TW 201323484 A	1-5、11 6-10
X A	WO 2013/008906 A1 (日産化学工業株式会社) 2013. 01. 17, 特許請求の範囲、実施例 & TW 201309784 A	1-5、11 6-10
Y A	JP 2012-35583 A (株式会社カネカ) 2012. 02. 23, 特許請求の範囲、【0001】－【0006】、実施例 (ファミリーなし)	6-10 1-5、11
Y A	JP 2013-10340 A (東洋紡株式会社) 2013. 01. 17, 特許請求の範囲、【0002】－【0005】、実施例 & WO 2012/141293 A2 & TW 201307061 A	6-10 1-5、11