

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-144603

(P2012-144603A)

(43) 公開日 平成24年8月2日(2012.8.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C08J 5/18 (2006.01)</b>	C08J 5/18 C F G	4 F 0 7 1
<b>B29C 41/30 (2006.01)</b>	B29C 41/30	4 F 2 0 5
<b>C08G 73/10 (2006.01)</b>	C08G 73/10	4 J 0 4 3
<b>B29K 79/00 (2006.01)</b>	B29K 79:00	
<b>B29L 7/00 (2006.01)</b>	B29L 7:00	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2011-2429 (P2011-2429)  
 (22) 出願日 平成23年1月7日 (2011.1.7)

(71) 出願人 000000941  
 株式会社カネカ  
 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号  
 (72) 発明者 菊澤 明  
 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会  
 社カネカ内  
 Fターム(参考) 4F071 AA60 AC05A AC07A AC09A AC12A  
 AC19A AE19 AE22A AF30Y AF54Y  
 AF62Y AG28 AG33 AG34 BA02  
 BB02 BC01  
 4F205 AA40 AB01 AC05 AG01 GA07  
 GC06 GF24

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明ポリイミドフィルムおよびその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】耐熱性、透明性や熱や有機溶剤に対する寸法安定性が求められる製品又は一部材を形成するためのフィルム材料として有用な透明ポリイミドフィルムを提供することを目的とする。

【解決手段】特定の芳香族酸二無水物とジアミンを特定の作成方法で作成することにより、耐熱性、透明性及び有機溶剤に対して寸法安定性の高い透明ポリイミドフィルムが得られる。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

線熱膨張係数が 30 ppm 以下かつ、全光線透過率が 80% 以上であり、有機溶剤で洗浄、乾燥する前後での寸法変化率が 0.02% 以下であることを特徴とする透明ポリイミドフィルム。

## 【請求項 2】

洗浄に用いる有機溶剤の種類がケトン類である、請求項 1 に記載の透明ポリイミドフィルム。

## 【請求項 3】

洗浄に用いる有機溶剤の種類がアルコール類である、請求項 1 に記載の透明ポリイミドフィルム。

10

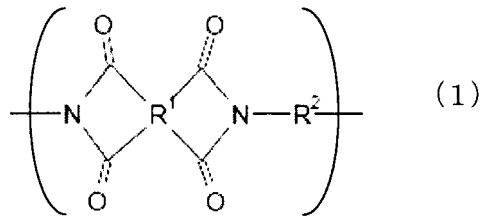
## 【請求項 4】

ポリアミド酸に脱水剤及びイミド化剤を混合した溶液を支持体上に流延することにより作成することを特徴とする、請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の透明ポリイミドフィルムの製造方法。

## 【請求項 5】

下記式 (1) で表される繰り返し単位を含むことを特徴とする、請求項 4 に記載の透明ポリイミドフィルムの製造方法。

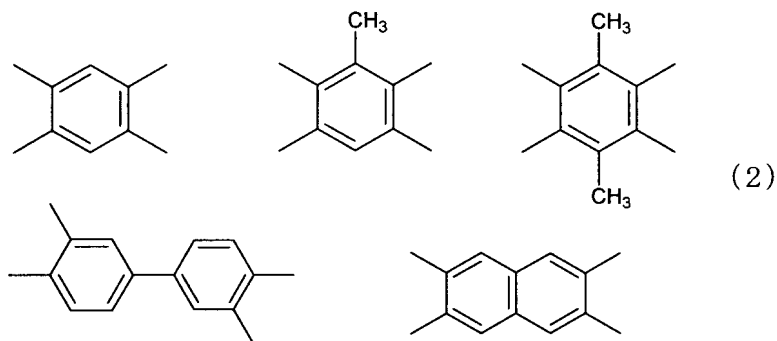
## 【化 1】



20

式中 R<sup>1</sup> は下記一般式 (2) から選択される 4 価の有機基を、また、R<sup>2</sup> は下記一般式 (3) から選択される 2 価の有機基を示し、

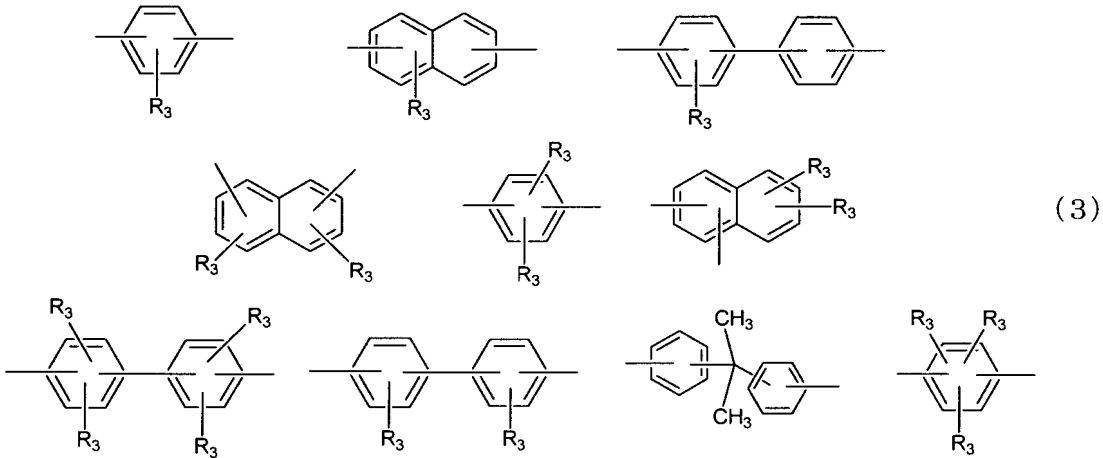
## 【化 2】



30

40

## 【化 3】



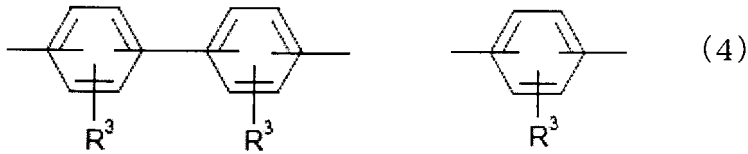
10

式中 R<sup>3</sup> は、水素、ハロゲン、ハロゲン化アルキル、C 1 ~ C 16 のアルキル基を示す。

## 【請求項 6】

R<sup>2</sup> が下記一般式 (4) から選択される 2 価の有機基であることを特徴とする請求項 5 に記載の透明ポリイミドフィルムの製造方法。

## 【化 4】



20

式中 R<sup>3</sup> は、水素、ハロゲン、ハロゲン化アルキル、C 1 ~ C 16 のアルキル基を示す。

## 【請求項 7】

R<sup>3</sup> がハロゲン、もしくは、ハロゲン化アルキルであることを特徴とする請求項 5 または 6 に記載の透明ポリイミドフィルムの製造方法。

30

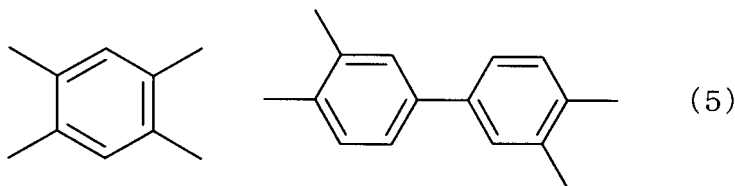
## 【請求項 8】

R<sup>3</sup> がトリフルオロメチル基であることを特徴とする請求項 5 乃至 8 のいずれかに記載のポリイミドフィルムの製造方法。

## 【請求項 9】

前記式 (1) で表される繰り返し単位として、前記 R<sup>1</sup> の構造が下記一般式 (5) から選択される 4 価の有機基であることを特徴とする請求項 5 乃至 9 のいずれかに記載の透明ポリイミドフィルムの製造方法。

## 【化 5】



40

## 【請求項 10】

脱水剤の添加量が脱水剤モル数 / ポリアミド酸中アミド基モル数 = 1.0 ~ 0.01 であることを特徴とする請求項 4 乃至 9 のいずれかに記載の透明ポリイミドフィルムの製造方法。

。

## 【請求項 11】

イミド化剤の添加量がイミド化剤 / ポリアミド酸中アミド基モル数 = 1.0 ~ 0.01 であ

50

ることを特徴とする請求項 4 乃至 10 のいずれかに記載のポリイミドフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、透明性かつ寸法安定性を有する高分子化合物に関する。好適には、耐熱性優れるポリイミドに関し、特に、耐熱性と共透明性かつ寸法安定性に対する要求が高い製品又は部材を形成するための材料（例えば、表示装置ガラス代替など）として好適に利用できる透明ポリイミドフィルムに関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、液晶や有機 EL、電子ペーパー等のディスプレイや、太陽電池、タッチパネル等のエレクトロニクスの急速な進歩に伴い、デバイスの薄型化や軽量化、更には、フレキシブル化が要求されるようになってきた。これらのデバイスにはガラス板上に様々な電子素子、例えば、薄型トランジスタや透明電極等が形成されているが、このガラス材料をフィルム材料に変えることにより、パネル自体のフレキシブル化、薄型化や軽量化が図れる。しかしながら電子素子の形成プロセスの高い温度に耐えられるフィルム材料がこれまで存在しなかった。

【0003】

またこのような無機素子を形成したフィルムは、その表面を汚染物質がほとんど存在しない状態にまで洗浄することが必要である。その洗浄方法としては、表面を、界面活性剤、水および有機溶媒で洗浄する方法があげられるが、フィルムの寸法安定性が悪いと洗浄・乾燥過程において、無機素子が破壊される場合があった。

【0004】

これに対し、例えば先行文献 1 では、特定のポリエステルフィルムを用いて比較的低温で製膜したガスバリアフィルムについて例示されている。しかし、得られる積層フィルムのバリア層のクラック発生や積層フィルム全体の变形、耐熱性の面で十分ではなかった。また、フィルムの加熱前後での寸法安定性に関する記載はあるもののまだまだ十分ではなく、溶剤を使用した場合の寸法安定性に関する記載はなかった。

【0005】

また、例えば先行文献 2 では、特定の脂肪族構造を有するポリイミドフィルム上に酸化インジウム・スズ (ITO) を積層した、透明導電フィルムが例示されている。ここで用いられているポリイミドの面内線膨張係数として  $45 \text{ ppm}$  / 以下が好ましいとされているが、これだけでは温度や变形などのわずかな刺激で透明電極層がポリイミドフィルムから剥がれ性能が低下するなど十分ではなかった。また、フィルムの加熱前後での寸法安定性に関する記載はなく、溶剤を使用した場合の寸法安定性に関する記載もなかった。

【0006】

以上のように、液晶や有機 EL、電子ペーパー等のディスプレイや、太陽電池、タッチパネル等の部材に用いることのできる、透明無色で耐熱性を有し、しかも優れた寸法安定性を有するプラスチックフィルムはこれまで存在せず、これら電子デバイスの耐破損性の向上、薄型化や軽量化、更には、フレキシブル化を阻む要因となっていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】特開 2007 - 152932

【特許文献 2】特開 2004 - 111152

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、耐熱性、透明性、更には寸法安定性に優れたポリイミドフィルムおよびその

10

20

30

40

50

製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本願発明は以下の構成を有するものである。

【0010】

1) . 線熱膨張係数が30ppm以下かつ、全光線透過率が80%以上であり、有機溶剤で洗浄、乾燥する前後での寸法変化率が0.02%以下であることを特徴とする透明ポリイミドフィルム。

【0011】

2) . 洗浄に用いる有機溶剤の種類がケトン類である、1)に記載の透明ポリイミドフィルム。

10

【0012】

3) . 洗浄に用いる有機溶剤の種類がアルコール類である、1)に記載の透明ポリイミドフィルム。

【0013】

4) . ポリアミド酸に脱水剤及びイミド化剤を混合した溶液を支持体上に流延することにより作成することを特徴とする、1)乃至3)のいずれかに記載の透明ポリイミドフィルムの製造方法。

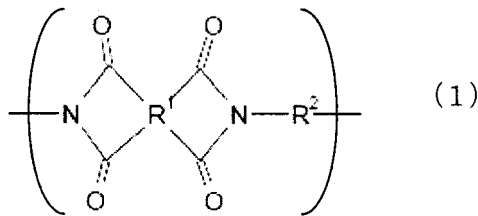
【0014】

5) . 下記式(1)で表される繰り返し単位を含むことを特徴とする、4)記載の透明ポリイミドフィルムの製造方法。

20

【0015】

【化1】



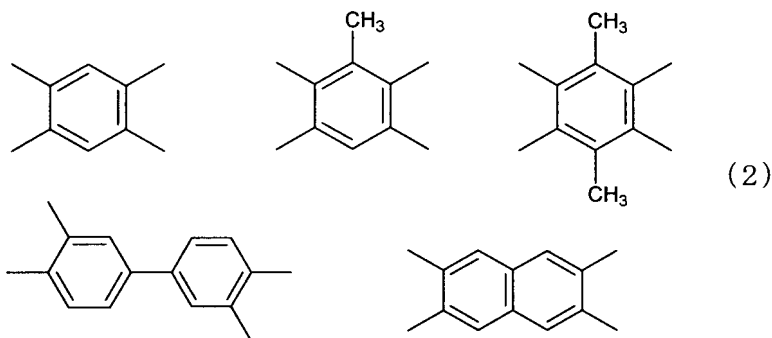
30

【0016】

式中R<sup>1</sup>は下記一般式(2)から選択される4価の有機基を、また、R<sup>2</sup>は下記一般式(3)から選択される2価の有機基を示し、

【0017】

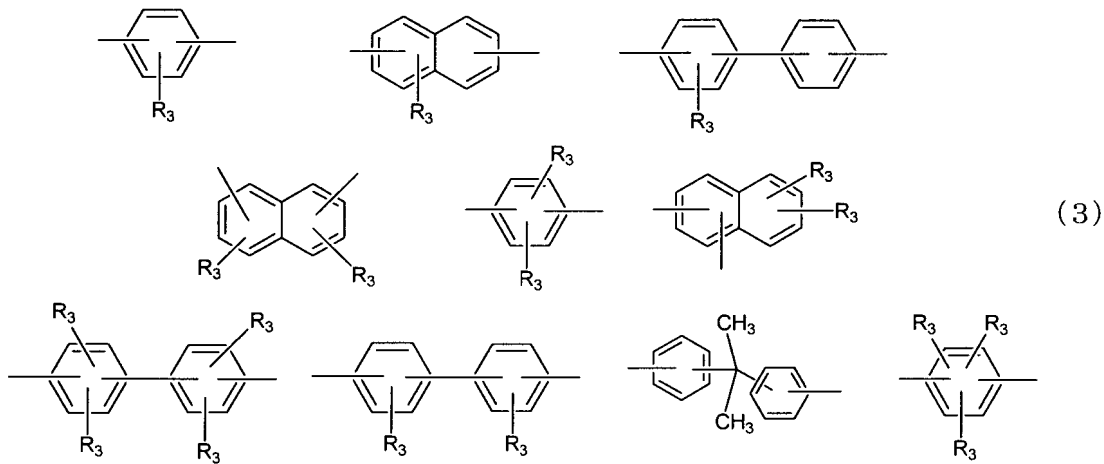
【化2】



40

【0018】

## 【化3】



10

## 【0019】

式中 R<sup>3</sup> は、水素、ハロゲン、ハロゲン化アルキル、C 1 ~ C 16 のアルキル基を示す。

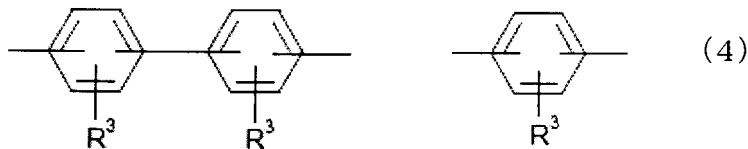
## 【0020】

6) . R<sup>2</sup> が下記一般式 (4) から選択される 2 価の有機基であることを特徴とする 5 ) に記載の透明ポリイミドフィルムの製造方法。

20

## 【0021】

## 【化4】



## 【0022】

式中 R<sup>3</sup> は、水素、ハロゲン、ハロゲン化アルキル、C 1 ~ C 16 のアルキル基を示す。

## 【0023】

7) . R<sup>3</sup> がハロゲン、もしくは、ハロゲン化アルキルであることを特徴とする 5 ) または 6 ) に記載の透明ポリイミドフィルムの製造方法。

30

## 【0024】

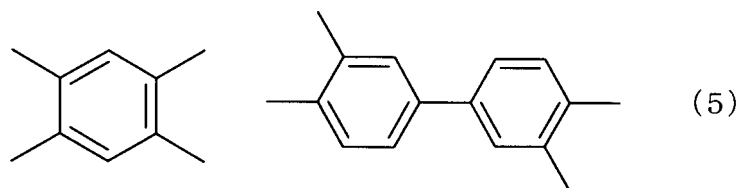
8) . R<sup>3</sup> がトリフルオロメチル基であることを特徴とする 5 ) 乃至 8 ) のいずれかに記載のポリイミドフィルムの製造方法。

## 【0025】

9) . 前記式 (1) で表される繰り返し単位として、前記 R<sup>1</sup> の構造が下記一般式 (5) から選択される 4 価の有機基であることを特徴とする 5 ) 乃至 9 ) のいずれかに記載の透明ポリイミドフィルムの製造方法。

## 【0026】

## 【化5】



## 【0027】

10) . 脱水剤の添加量が脱水剤モル数 / ポリアミド酸中アミド基モル数 = 1.0 ~ 0.01であることを特徴とする 4 ) 乃至 9 ) のいずれかに記載の透明ポリイミドフィルムの

40

50

製造方法。

【0028】

11) . イミド化剤の添加量がイミド化剤 / ポリアミド酸中アミド基モル数 = 10 ~ 0.01であることを特徴とする4)乃至10)のいずれかに記載のポリイミドフィルムの製造方法。

【発明の効果】

【0029】

上記本発明によれば耐熱性、透明性に加えて寸法安定性に優れたポリイミドフィルムが得られるため、耐熱性、透明性、寸法安定性が有効とされる分野・製品、例えば、無機薄膜や無機微細構造物を表面に有するフィルム部材、例えば、シリコン、もしくは金属酸化物、もしくは有機物から形成される薄膜トランジスター用フィルム、カラーフィルタフィルム、透明電極付きフィルム、ガスバリアフィルム、無機ガラスもしくは有機ガラスを積層したフィルムなどに適応できる。これらの部材は、例えば、液晶ディスプレイ用フィルム、有機EL等フィルム、電子ペーパー用フィルム、太陽電池用フィルム、タッチパネル用フィルムなどに用いることができる。

10

【発明を実施するための形態】

【0030】

以下において本発明を詳しく説明する。

本発明で製造されるポリイミドフィルムは有機溶剤での洗浄・乾燥前後での寸法変化率が0.02%以下を示す透明ポリイミドフィルムであるが、寸法変化率が0.015%以下、さらには0.013%以下、特には0.010%以下であるフィルムを得ることも可能である。得られるフィルムの寸法変化率がこの範囲より外れると、無機膜を積層した場合、無機膜の寸法変化率との差が大きくなり、無機膜にクラックが入ったり、フィルム全体がカールする等の問題が起こる可能性が高くなる。

20

【0031】

なお寸法変化率は、フィルムが元のサイズよりも縮んだ場合は-の符号を付けて表示し、元のサイズよりも伸びた場合は+の符号を付けて表示で行っているが、上記数値は+あるいは-の符号を付けない値である。例えば0.02%以下とは、-0.02% ~ +0.02%の範囲のことである。

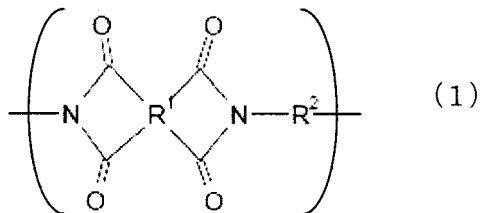
【0032】

本発明で製造されるポリイミドフィルムは、式(1)で表される繰り返し単位を含むポリイミドフィルムである。式(1)中のR<sup>1</sup>は式(2)にあげられている特定構造から選ばれる構造を有する4価の有機基である。

30

【0033】

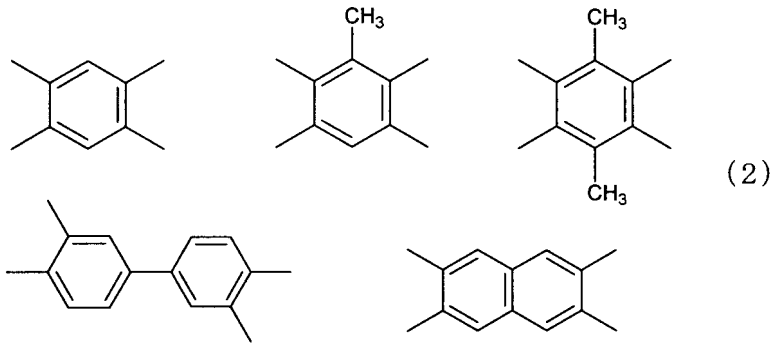
【化6】



40

【0034】

## 【化7】



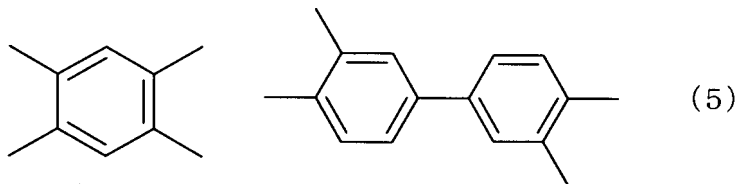
10

## 【0035】

その具体例としては、後述する各酸二無水物成分に対応する4価の有機基、すなわち、酸二無水物成分からポリイミド鎖の形成に關与する酸無水物基を取り除いた構造が挙げられる。式(2)にあげる4価の有機基から選ばれる構造を有する酸二無水物は2種以上を併用して用いることができる。式(2)にあげる4価の有機基のうち、特に式(5)に示すベンゼンもしくはビフェニルが好ましい。

## 【0036】

## 【化8】



20

## 【0037】

ベンゼンもしくはビフェニルを有する具体的化合物としてはそれぞれ、ピロメリット酸二無水物、および、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物をあげることができるが、中でも3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物が好ましい。

30

## 【0038】

本願発明のポリイミドフィルムは酸成分全部が式(2)から選ばれる構造を有する酸二無水物を用いて製造されるのが好ましいが、上記式(2)から選ばれる構造のみならず、1種以上の式(2)から選ばれる構造を有さない酸二無水物を併用して用いることができる。(2)から選ばれる構造を有さない併用可能な他の酸二無水物は酸二無水物全体の70モル%、好ましくは50モル%、さらには25モル%を超えない範囲で用いても良い。酸二無水物を2種以上用いる場合、それらは、規則的に配列されていてもよいし、ランダムにポリイミド中に存在していてもよい。

## 【0039】

併用可能な他の酸二無水物としては、例えば、エチレンテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2,2'-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、1,1'-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、2,2'-ビス(2,

40

50

3 - ジカルボキシフェニル) - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン二無水物、1, 3 - ビス[(3, 4 - ジカルボキシ)ベンゾイル]ベンゼン二無水物、1, 4 - ビス[(3, 4 - ジカルボキシ)ベンゾイル]ベンゼン二無水物、2, 2 - ビス{4 - [4 - (1, 2 - ジカルボキシ)フェノキシ]フェニル}プロパン二無水物、2, 2 - ビス{4 - [3 - (1, 2 - ジカルボキシ)フェノキシ]フェニル}プロパン二無水物、ビス{4 - [4 - (1, 2 - ジカルボキシ)フェノキシ]フェニル}ケトン二無水物、ビス{4 - [3 - (1, 2 - ジカルボキシ)フェノキシ]フェニル}ケトン二無水物、4, 4' - ビス[4 - (1, 2 - ジカルボキシ)フェノキシ]ビフェニル二無水物、4, 4' - ビス[3 - (1, 2 - ジカルボキシ)フェノキシ]ビフェニル二無水物、ビス{4 - [4 - (1, 2 - ジカルボキシ)フェノキシ]フェニル}ケトン二無水物、ビス{4 - [3 - (1, 2 - ジカルボキシ)フェノキシ]フェニル}ケトン二無水物、ビス{4 - [4 - (1, 2 - ジカルボキシ)フェノキシ]フェニル}スルホン二無水物、ビス{4 - [3 - (1, 2 - ジカルボキシ)フェノキシ]フェニル}スルホン二無水物、ビス{4 - [4 - (1, 2 - ジカルボキシ)フェノキシ]フェニル}スルフィド二無水物、ビス{4 - [3 - (1, 2 - ジカルボキシ)フェノキシ]フェニル}スルフィド二無水物、2, 2 - ビス{4 - [4 - (1, 2 - ジカルボキシ)フェノキシ]フェニル} - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルプロパン二無水物、2, 2 - ビス{4 - [3 - (1, 2 - ジカルボキシ)フェノキシ]フェニル} - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - プロパン二無水物、2, 3, 6, 7 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8 - 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、1, 2, 3, 4 - ベンゼ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、2, 3, 6, 7 - アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 7, 8 - フェナントレンテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。

10

20

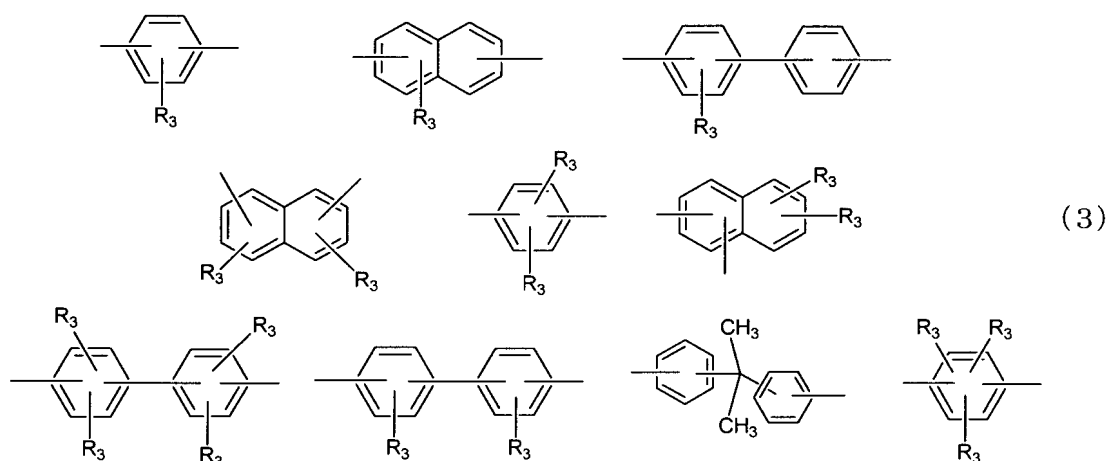
## 【0040】

一方、式(1)中の $R^2$ は2価の有機基で式(3)から選ばれる構造を有するものである。具体的には式(3)から選ばれる構造を有するジアミンを用いて式(1)の構造を有するポリイミドを得ることが出来る。これらジアミンは2種以上を併用して用いることができる。式(3)で示す構造のうち、好ましくは、式(4)に示すベンゼンもしくはビフェニルである。

30

## 【0041】

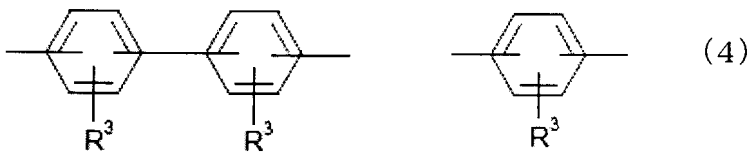
## 【化9】



40

## 【0042】

## 【化 10】



## 【0043】

式(3)で示す構造中の $R^3$ は、水素、ハロゲン、ハロゲン化アルキル、 $C1 \sim C16$ のアルキル基を示す一価の有機基である。得られるポリイミドの透明性、耐熱性、及び寸法安定性から、ハロゲンやハロゲン化アルキルなどの電子吸引基が好ましく、ハロゲンやハロゲン化アルキルのハロゲンとしてはフッ素が好ましく、中でもフッ素原子もしくはトリフルオロメチル基、特にトリフルオロメチル基が好ましい。

10

## 【0044】

$R^2$ として最も好ましくは、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン残基が挙げられる。

## 【0045】

本願発明のポリイミドフィルムにはジアミン成分として全部が式(3)から選ばれる構造を有するジアミンを用いるのが好ましいが、式(3)で示される構造を有するジアミンと他のジアミンを1種以上併用して用いることができる。併用可能な他のジアミンとしては、ポリイミドの透明性を確保できる範囲内で目的の物性に応じて、ジアミン全体の70モル%、好ましくは50モル%、さらには25モル%を超えない範囲で用いてもかまわない。また、2種以上のジアミンを用いる場合それらは、規則的に配列されていてもよいし、ランダムにポリイミド中に存在していてもよい。

20

## 【0046】

式(3)で示される構造を有するジアミンと併用可能な他のジアミンとして、例えば、3,3'-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エーテル、3,3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、3,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,2'-ジ(3-アミノフェニル)プロパン、2,2'-ジ(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2,2'-ジ(3-アミノフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ジ(4-アミノフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、1,1'-ジ(3-アミノフェニル)-1-フェニルエタン、1,1'-ジ(4-アミノフェニル)-1-フェニルエタン、1-(3-アミノフェニル)-1-(4-アミノフェニル)-1-フェニルエタン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノベンゾイル)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノベンゾイル)ベンゼン、1,4-ビス(3-アミノベンゾイル)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノベンゾイル)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノ-ジメチルベンジル)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノ-ジメチルベンジル)ベンゼン、1,4-ビス(3-アミノ-ジメチルベンジル)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノ-ジメチルベンジル)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノ-ジトリフルオロメチルベンジル)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノ-ジトリフルオロメチルベンジル)ベンゼン

30

40

50

、 1, 4 - ビス ( 3 - アミノ - , - ジトリフルオロメチルベンジル ) ベンゼン、 1, 4 - ビス ( 4 - アミノ - , - ジトリフルオロメチルベンジル ) ベンゼン、 2, 6 - ビス ( 3 - アミノフェノキシ ) ベンゾニトリル、 2, 6 - ビス ( 3 - アミノフェノキシ ) ピリジン、 4, 4' - ビス ( 3 - アミノフェノキシ ) ビフェニル、 4, 4' - ビス ( 4 - アミノフェノキシ ) ビフェニル、 ビス [ 4 - ( 3 - アミノフェノキシ ) フェニル ] ケトン、 ビス [ 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) フェニル ] ケトン、 ビス [ 4 - ( 3 - アミノフェノキシ ) フェニル ] スルフィド、 ビス [ 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) フェニル ] スルフィド、 ビス [ 4 - ( 3 - アミノフェノキシ ) フェニル ] スルホン、 ビス [ 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) フェニル ] スルホン、 ビス [ 4 - ( 3 - アミノフェノキシ ) フェニル ] エーテル、 ビス [ 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) フェニル ] エーテル、 2, 2 - ビス [ 4 - ( 3 - アミノフェノキシ ) フェニル ] プロパン、 2, 2 - ビス [ 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) フェニル ] プロパン、 2, 2 - ビス [ 3 - ( 3 - アミノフェノキシ ) フェニル ] - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、 2, 2 - ビス [ 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) フェニル ] - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン、 1, 3 - ビス [ 4 - ( 3 - アミノフェノキシ ) ベンゾイル ] ベンゼン、 1, 3 - ビス [ 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) ベンゾイル ] ベンゼン、 1, 4 - ビス [ 4 - ( 3 - アミノフェノキシ ) ベンゾイル ] ベンゼン、 1, 4 - ビス [ 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) ベンゾイル ] ベンゼン、 1, 3 - ビス [ 4 - ( 3 - アミノフェノキシ ) - , - ジメチルベンジル ] ベンゼン、 1, 3 - ビス [ 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) - , - ジメチルベンジル ] ベンゼン、 1, 4 - ビス [ 4 - ( 3 - アミノフェノキシ ) - , - ジメチルベンジル ] ベンゼン、 1, 4 - ビス [ 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) - , - ジメチルベンジル ] ベンゼン、 4, 4' - ビス [ 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) ベンゾイル ] ジフェニルエーテル、 4, 4' - ビス [ 4 - ( 4 - アミノ - , - ジメチルベンジル ) フェノキシ ] ベンゾフェノン、 4, 4' - ビス [ 4 - ( 4 - アミノ - , - ジメチルベンジル ) フェノキシ ] ジフェニルスルホン、 4, 4' - ビス [ 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) フェノキシ ] ジフェニルスルホン、 3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジフェノキシベンゾフェノン、 3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジビフェノキシベンゾフェノン、 3, 3' - ジアミノ - 4 - フェノキシベンゾフェノン、 3, 3' - ジアミノ - 4 - ビフェノキシベンゾフェノン、 6, 6' - ビス ( 3 - アミノフェノキシ ) - 3, 3, 3', 3' - テトラメチル - 1, 1' - スピロピインダン、 6, 6' - ビス ( 4 - アミノフェノキシ ) - 3, 3, 3', 3' - テトラメチル - 1, 1' - スピロピインダン、 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 - アミノブチル ) テトラメチルジシロキサン、 , - ビス ( 3 - アミノプロピル ) ポリジメチルシロキサン、 , - ビス ( 3 - アミノブチル ) ポリジメチルシロキサン、 ビス ( アミノメチル ) エーテル、 ビス ( 2 - アミノエチル ) エーテル、 ビス ( 3 - アミノプロピル ) エーテル、 ビス ( 2 - アミノメトキシ ) エチル ] エーテル、 ビス [ 2 - ( 2 - アミノエトキシ ) エチル ] エーテル、 ビス [ 2 - ( 3 - アミノプロトキシ ) エチル ] エーテル、 1, 2 - ビス ( アミノメトキシ ) エタン、 1, 2 - ビス ( 2 - アミノエトキシ ) エタン、 1, 2 - ビス [ 2 - ( アミノメトキシ ) エトキシ ] エタン、 1, 2 - ビス [ 2 - ( 2 - アミノエトキシ ) エトキシ ] エタン、 エチレングリコールビス ( 3 - アミノプロピル ) エーテル、 ジエチレングリコールビス ( 3 - アミノプロピル ) エーテル、 トリエチレングリコールビス ( 3 - アミノプロピル ) エーテル、 エチレンジアミン、 1, 3 - ジアミノプロパン、 1, 4 - ジアミノブタン、 1, 5 - ジアミノペンタン、 1, 6 - ジアミノヘキサン、 1, 7 - ジアミノヘプタン、 1, 8 - ジアミノオクタン、 1, 9 - ジアミノノナン、 1, 10 - ジアミノデカン、 1, 11 - ジアミノウンデカン、 1, 12 - ジアミノドデカン、 1, 2 - ジアミノシクロヘキサン、 1, 3 - ジアミノシクロヘキサン、 1, 4 - ジアミノシクロヘキサン、 1, 2 - ジ ( 2 - アミノエチル ) シクロヘキサン、 1, 3 - ジ ( 2 - アミノエチル ) シクロヘキサン、 1, 4 - ジ ( 2 - アミノエチル ) シクロヘキサン、 ビス ( 4 - アミノシクロヘキシル ) メタン、 2, 6 - ビス ( アミノメチル ) ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタン、 2, 5 - ビス ( アミノメチル ) ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプタンが挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【0047】

本発明におけるポリイミドフィルムは式(1)で示す構造を有することが特徴であるが、ポリイミドフィルム全体が実質的に上記式で示す構造であることが好ましい。

## 【0048】

アミン成分としては、ハロゲン化アルキル鎖特にはトリフルオロメチル基を有するものが好ましい。

## 【0049】

具体的に特に好ましく用いられるアミン成分としては、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジンが好ましい。また、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'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物、が挙げられ、中でも3,3',4,4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物が好ましい。

10

## 【0050】

本発明のポリイミドを製造する方法としては、酸二無水物とジアミンから前駆体であるポリアミド酸を合成し、これに脱水剤やイミド化触媒を添加してポリイミドフィルムを得る手法である。ポリアミド酸の状態成形し、その後、脱水剤やイミド化触媒を用いずに加熱によりイミド化を行う手法では、得られるフィルムの線膨張が悪く、目的には適さない。

## 【0051】

用いるイミド化剤としては、沸点が40以上180以下であるイミド化剤が好ましい。沸点が180を超えるイミド化剤は高温での乾燥時にフィルムが着色し、フィルムの外観が損なわれやすい。また、沸点が40未満であると十分にイミド化が進行する前に揮発する可能性がある。好適に用いられるイミド化剤としては、アミン化合物を挙げることができる。具体的にはピリジンあるいはピコリンが挙げられる。

20

イミド化剤の添加量については、イミド化剤/ポリアミド酸中アミド基モル数 = 1.0 ~ 0.01が好ましく、さらにはイミド化剤/ポリアミド酸中アミド基モル数 = 5 ~ 0.5が好ましい。

## 【0052】

脱水剤としては酸無水物、カルボジイミドを用いることができる。酸無水物としては無水酢酸、プロピオン酸無水物、n-酪酸無水物、安息香酸無水物、トリフルオロ酢酸無水物が挙げられる。カルボジイミドとしてはジシクロヘキシルカルボジイミドを挙げることができる。

30

## 【0053】

脱水剤の添加量については、脱水剤モル数/ポリアミド酸中アミド基モル数 = 1.0 ~ 0.01が好ましく、更には、脱水剤モル数/ポリアミド酸中アミド基モル数 = 6 ~ 0.5、特には脱水剤モル数/ポリアミド酸中アミド基モル数 = 5 ~ 2が好ましい。

## 【0054】

脱水剤、イミド化剤がこれら範囲にあることにより、線膨張係数がより小さいフィルムを得ることが可能である。脱水剤、イミド化剤の割合がこれらの範囲よりも低い場合、化学イミド化の効果が十分に得られず、線膨張係数が大きくなる場合があり、また脱水剤、イミド化剤の割合がこれらの範囲よりも高い場合、硬化速度が速くなりすぎて、フィルムを作成することが困難になる場合がある。

40

## 【0055】

脱水剤とイミド化剤はポリアミド酸と混合することが好ましい。ポリアミド酸のフィルムを脱水剤やイミド化剤の溶液に浸漬する方法では、フィルムの深部にまで浸透するのに時間がかかり、表面と深部でのイミド化率が異なり不均一なフィルムになりやすく、目的とする特性のフィルムが得難くなる。

## 【0056】

得られるポリイミドフィルムの線熱膨張係数は30ppm以下であるが、25ppm以下、さらには20ppm以下、特には10ppm以下のフィルムを得ることも可能である。線膨張係数がこの範囲を外れると、積層した無機膜との線膨張係数の差が大きくなり、

50

温度や変形などわずかな刺激で破壊される可能性が高くなる。

【0057】

得られるポリイミドフィルムの全光線透過率は80%以上であるが、83%以上、さらには85%以上のフィルムを得ることも可能である。全光線透過率がこの範囲を外れると、フィルムの透明性が損なわれる可能性が高くなる。

【0058】

次に、本発明に係るポリイミドを合成する手法をこれより具体的に例示するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0059】

酸成分として3, 3', 4, 4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物、アミン成分として2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジンを用いてポリイミドを合成する例を述べる。先ず、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジンを溶解させたジメチルアセトアミドを攪拌しつつ、等モルの3, 3', 4, 4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物を徐々に加えてポリアミド酸を得ることができる。

10

【0060】

混合する際の温度は発熱に注意すれば室温でも良いが、10以下、さらには5以下で行うことができる。また攪拌時間としては10時間以上、さらには20時間以上で行うことができる。得られたポリアミド酸を0以下の低温にした後、沸点が180以下のイミド化剤、脱水剤、ジメチルアセトアミド溶液を加えて激しく攪拌した後、ガラス、フィルム、ベルトなどの基板上に塗布、乾燥し、塗膜を成形させ、加熱することでフィルム状のポリイミドを得ることができる。

20

【0061】

基板上に塗布等を行うにあたって、ポリアミド酸は真空下もしくは遠心沈殿機等を用いて脱泡しておくことが好ましい。加熱に際しては、一般式(4)で示された構造を有するジアミンを用いたポリアミド酸を用いた場合、中でもR<sup>3</sup>が水素、ハロゲン、ハロゲン化アルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>16</sub>のアルキル基の場合、さらにはR<sup>3</sup>がハロゲン、もしくは、ハロゲン化アルキルである場合、特にR<sup>3</sup>がトリフルオロメチル基であるジアミン成分を用いた場合、例えば300~400、さらには320~400、特に350~400の範囲で加熱することでフィルム状のポリイミドを得ることができる。加熱温度が400以上の場合、フィルム内で分子の再配列がおり結晶化が加速され、フィルムの透明性が確保できなくなる場合があるので避けることが好ましい。

30

【0062】

洗浄に用いる有機溶媒としては、脱脂、脱水力にすぐれ、揮発性の高いものが望ましい。これらすべての条件を満たさなくても良いが、有機溶媒の例としては、これに限定されるものではないが、たとえばアセトン、エチルメチルケトン等のケトン類、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類等があげられる。

【0063】

本発明のポリイミドフィルムは、特に透明性や寸法安定性を有することを特徴とするが、耐熱性、絶縁性等その他の特性についても良好である。

【0064】

例えば、ガラス転移温度は、耐熱性の観点からは高ければ高いほど良いが、示差走査熱量測定装置において、昇温速度10/minの条件で測定したときのガラス転移温度が、200以上、更には300以上(すなわち、200まで、あるいは300までには明確なT<sub>g</sub>が観測されない)のポリイミドフィルムを得ることが可能である。

40

【0065】

本発明に係るポリイミドフィルムは、ポリマーの末端の構造を除く等実質的にフィルムの全構造が式(1)で表される構造を有するポリイミドであることが好ましいが、特性を調整する目的で他の構造を導入しても構わない。その際、式(1)で示す構造はフィルム組成物の固形分全体に対し、通常、40~99.9重量%の範囲内で含有させて成すことが好ましい。

50

## 【0066】

また、その他の任意成分の配合割合は、ポリイミドフィルム組成物の固形分全体に対し、0.1重量%～60重量%の範囲が好ましい。0.1重量%未満だと、添加物を添加した効果が発揮されにくく、60重量%を越えると、樹脂組成物の特性が最終生成物に反映されにくい。なお、ポリイミドフィルム組成物の固形分とは溶剤以外の全成分である。

## 【0067】

本発明に係るポリイミドフィルムは、その表面に金属酸化物や透明電極等の各種無機薄膜を形成して用いることも可能である。これら無機薄膜の製膜方法は特に限定されるものではなく、例えばCVD法、スパッタリング法や真空蒸着法、イオンプレーティング法等のPVD法であっても良い。

10

## 【0068】

本発明に係るポリイミドフィルムは、耐熱性、絶縁性等のポリイミド本来の特性に加えて、低線熱膨張性・透明性を有することから、これらの特性が有効とされる分野・製品、例えば、印刷物、カラーフィルター、フレキシブルディスプレイ、半導体部品、層間絶縁膜、配線被覆膜、光回路、光回路部品、反射防止膜、ホログラム、光学部材又は建築材料を形成するのに適している。具体的には、本発明のポリイミドフィルムをいわゆる光学フィルムとして用い、偏向子と組み合わせて偏光板として用いることができる。

## 【0069】

また、液晶セルの少なくとも一方の表面に本発明のポリイミドフィルムあるいは本発明のポリイミドフィルムを用いた偏光板からなる光学部材を設け、液晶パネルとしても用いることができる。さらには、当該液晶パネルを用いた液晶表示装置としても用いることができる。

20

## 【実施例】

## 【0070】

## [線熱膨張係数(CTE)の評価]

熱機械的分析装置(セイコーインスツルメント社製、商品名:TMA120C)により窒素気流下、昇温速度10 /分、降温速度10 /分、フィルムサイズ10mm×3mm、フィルムの長手方向の片端に引っ張り荷重6gをかけて測定を行った。なお、CTE値は100～200 の2ndスキャンの値とした。

## 【0071】

## [ガラス転移温度の評価]

島津製作所製DSC-50(島津熱流束示差走査熱量計)により、昇温速度10 /minで測定してポリマーのTg(ガラス転位温度)を求めた。

30

## 【0072】

## [フィルムの洗浄・乾燥および寸法変化率の評価]

縦100mm、横100mm、膜厚約50μmのフィルムを23、55%の恒温恒室に24時間静置させた後、ミツ(株)製プリント基板加熱システムにより縦80mm間隔、横80mm間隔に穴を開け、(株)ミットヨ製測定顕微鏡MF-A1720Hにより穴間隔を測定した。フィルムを有機溶剤(アセトンあるいはイソプロパノール)に室温で5分間洗浄(5分間フィルムを有機溶剤に浸漬する)し、その後、120の熱風オーブンで5分間乾燥させ、30分後に再び穴間隔を測定した。溶剤洗浄前後の寸法変化により、フィルムの寸法変化率を算出した。寸法変化率は四辺の平均値を表示した。-表示はフィルムが元のサイズよりも縮んだことを、+表示はフィルムが元のサイズよりも伸びたことを示している。

40

## 【0073】

## (前駆体溶液の合成)

2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン 21.8g(68mmol)を300mlの3つ口フラスコに投入し、167gの脱水されたジメチルアセトアミド(DMAC)に溶解させ窒素気流下、氷浴で冷却しながら攪拌した。そこへ、上記3,3',4,4'-BPDA 20g(68mmol)を添加し、添加終了後、40時間攪拌し、粘稠液体

50

(前駆体溶液)を得た。

【0074】

(実施例1)

合成した上記前駆体溶液80gを0℃付近に冷却した後、 $\gamma$ -ピコリン1.2g(13mmol)、無水酢酸8.0g(78mmol)を添加して混合した。遠心分離機により脱泡した後、アルミシート上に流延し、120℃でゲルフィルムを作成した。ゲルフィルムをアルミシートから引き剥がしてピンフレームに固定して、25℃から300℃まで30分かけて昇温し300℃で1時間加熱乾燥を行った。室温まで戻してポリイミドフィルム1を得た。ガラス転移温度の測定を行った結果、300℃までに明確なT<sub>g</sub>は観測されなかった。

10

また、100~200℃でのCTE値は18ppm/Kであった。

【0075】

得られたフィルムをアセトンで洗浄する前後での寸法変化率を測定した。得られた結果を表1にまとめる。

【0076】

(実施例2)

合成した上記前駆体溶液80gを0℃付近に冷却した後、 $\gamma$ -ピコリン3.6g(39mmol)、無水酢酸2.4g(23.5mmol)を添加して混合した。遠心分離機により脱泡した後、アルミシート上に流延し、120℃でゲルフィルムを作成した。ゲルフィルムをアルミシートから引き剥がしてピンフレームに固定して、25℃から300℃まで30分かけて昇温し300℃で1時間加熱乾燥を行った。室温まで戻してポリイミドフィルム2を得た。ガラス転移温度の測定を行った結果、300℃までに明確なT<sub>g</sub>は観測されなかった。また、100~200℃でのCTE値は2.3ppm/Kであった。

20

【0077】

得られたフィルムのイソプロパノールで洗浄する前後での寸法変化率を測定した。得られた結果を表1にまとめる。

【0078】

(比較例1)

ポリイミドフィルム1の代わりにPETフィルムを用いて、アセトンで洗浄する前後での寸法変化率を測定した。得られた結果を表1にまとめる。なお、PETフィルムのCTE値は50~120℃での値とした。

30

【0079】

(比較例2)

ポリイミドフィルム1の代わりにPENフィルムを用いて、アセトンで洗浄する前後での寸法変化率を測定した。得られた結果を表1にまとめる。なお、PENフィルムのCTE値は50~150℃での値とした。

【0080】

(比較例3)

ポリイミドフィルム2の代わりにPETフィルムを用いて、イソプロパノールで洗浄する前後での寸法変化率を測定した。得られた結果を表1にまとめる。

40

【0081】

(比較例4)

ポリイミドフィルム2の代わりにPENフィルムを用いて、イソプロパノールで洗浄する前後での寸法変化率を測定した。得られた結果を表1にまとめる。

【0082】

【表 1】

表-1

	CTE (ppm/K)	全光線透過率 (%)	寸法変化率 (%)
実施例1	18	86	-0.003
実施例2	2.3	86	-0.002
比較例1	22	87	-0.045
比較例2	16	84	-0.035
比較例3	22	87	-0.041
比較例4	16	84	-0.032

10

## 【0083】

表1の結果より、本発明のポリイミドフィルムは、耐熱性・透明性が良好で、且つ高い寸法安定性を有するフィルムである為、これらの特性が有効とされる分野・製品、例えば、無機薄膜や無機微細構造物を表面に有するフィルム部材、例えば、シリコン、もしくは金属酸化物、もしくは有機物から形成される薄膜トランジスター用フィルム、カラーフィルターフィルム、透明電極付きフィルム、ガスバリアフィルム、無機ガラスもしくは有機ガラスを積層したフィルムなどに適応できる。これらの部材は、例えば、液晶ディスプレイ用フィルム、有機EL等フィルム、電子ペーパー用フィルム、太陽電池用フィルム、タッチパネル用フィルムなどに適している。

20

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J043 PA02 PA19 PC145 PC146 QB15 QB26 RA35 SA06 SA54 SB01  
TA22 TB01 UA131 UA672 UB401 UB402 YA07 ZA12 ZA35 ZA52  
ZA60 ZB11 ZB21