(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 120059184 A
(43)申请公布日 2025.05.30

(21)申请号 202510438782.5

(22)申请日 2023.07.27

(30)优先权数据
2022-122329 2022.07.29 JP
2022-140335 2022.09.02 JP
2023-029768 2023.02.28 JP

(62)分案原申请数据
202380014149.2 2023.07.27

(71)申请人 UBE株式会社
地址 日本山口县

(72)发明人 冈卓也 根本雄基 小滨幸德 伊藤太一

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127
专利代理师 崔立宇 庞东成

(51)Int.Cl.
C08G 73/10(2006.01)
C08K 5/3445(2006.01)
C08K 5/5419(2006.01)
C08J 5/18(2006.01)
C08L 79/08(2006.01)
B32B 17/10(2006.01)
B32B 27/28(2006.01)
H05K 1/03(2006.01)

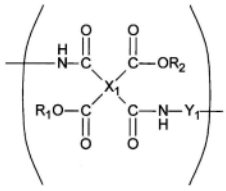
权利要求书2页 说明书35页

(54)发明名称

聚酰亚胺前体组合物、聚酰亚胺膜和聚酰亚胺膜/基材层积体

(57)摘要

本发明涉及聚酰亚胺前体组合物、聚酰亚胺膜和聚酰亚胺膜/基材层积体。一种聚酰亚胺前体组合物,其以规定的量含有重复单元由下述通式(I)表示的聚酰亚胺前体和作为任选成分的至少1种咪唑化合物。使用该聚酰亚胺前体组合物,能够制造在利用耐热性和线性热膨胀系数等芳香族系聚酰亚胺膜的优点的同时透光性以及聚酰亚胺膜/基材层积体中的密合性得到改善的聚酰亚胺膜。



(I)

CN 120059184 A

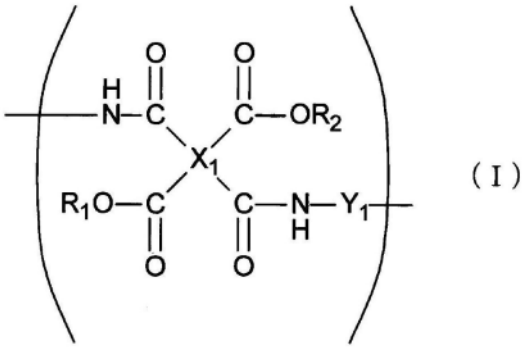
1.一种聚酰亚胺前体组合物,其含有:

重复单元由下述通式(I)表示的聚酰亚胺前体;

相对于制造所述聚酰亚胺前体组合物时的四羧酸二酐与二胺化合物的合计100质量份以超过0质量份且60质量份以下的量存在的、具有$Si-OR^a$结构的至少1种硅烷化合物,其中,$Si-OR^a$结构中的R^a为氢原子或烃基;和

作为任选成分的、相对于所述聚酰亚胺前体的重复单元1摩尔以小于1摩尔的量存在的至少1种咪唑化合物,

[化1]



(I)

通式I中,X_1为4价的脂肪族基团或芳香族基团,Y_1为2价的脂肪族基团或芳香族基团,R_1和R_2相互独立地为氢原子、碳原子数1~6的烷基或碳原子数3~9的烷基甲硅烷基,此处,

X_1满足(i)或(ii)中的任一者,

(i)包含50摩尔%以上的式(1-1)所示的结构、且包含合计为70摩尔%以上的式(1-1)所示的结构和式(1-2)所示的结构,

(ii)包含70摩尔%以上的式(1-1)所示的结构和/或式(1-2)所示的结构,

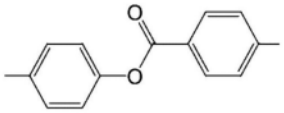
[化2]



(1-1)　　(1-2)

Y_1包含70摩尔%以上的式(B)所示的结构,

[化3]



(B)

其中,在所述(ii)的情况下,以下述作为条件:相对于所述聚酰亚胺前体的重复单元1摩尔以0.01摩尔以上且小于1摩尔的量含有作为必要成分的至少1种咪唑化合物。

2.如权利要求1所述的聚酰亚胺前体组合物,其特征在于,X_1的60摩尔%以上为式(1-1)所示的结构。

3.如权利要求1所述的聚酰亚胺前体组合物,其中,Y_1的80摩尔%以上为式(B)所示的结构。

4.如权利要求1所述的聚酰亚胺前体组合物,其中,相对于所述聚酰亚胺前体的重复单元1摩尔以0.01摩尔以上且小于1摩尔的量进一步含有至少1种咪唑化合物。

5.如权利要求4所述的聚酰亚胺前体组合物,其特征在于,所述咪唑化合物为选自由1,

2-二甲基咪唑、1-甲基咪唑、2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、1-苯基咪唑、咪唑和苯并咪唑组成的组中的至少1种。

6.如权利要求1所述的聚酰亚胺前体组合物,其中,所述硅烷化合物为下式:

$(R^aO)_nSi(R^b)_{4-n}$

所示的化合物,

式中,n为1～4的整数,R^a为氢原子或碳原子数1～8的直链或支链烷基,R^b为碳原子数10以下的烷基或芳基。

7.一种聚酰亚胺膜,其由权利要求1所述的聚酰亚胺前体组合物得到。

8.一种聚酰亚胺膜/基材层积体,其特征在于,其具有:

由权利要求1所述的聚酰亚胺前体组合物得到的聚酰亚胺膜;和

基材。

9.如权利要求8所述的层积体,其中,在所述层积体的聚酰亚胺膜上还具有无机薄膜层。

10.如权利要求8或9所述的层积体,其中,所述基材为玻璃基板。

11.一种聚酰亚胺膜/基材层积体的制造方法,其具有下述工序:

(a)在基材上涂布权利要求1所述的聚酰亚胺前体组合物的工序;和

(b)在所述基材上对所述聚酰亚胺前体进行加热处理,在所述基材上层积聚酰亚胺膜的工序。

12.如权利要求11所述的层积体的制造方法,其中,在所述工序(b)之后,还具有:(c)在所述层积体的聚酰亚胺膜上形成无机薄膜层的工序。

13.一种柔性电子器件的制造方法,其具有下述工序:

(d)在权利要求10中制造的层积体的无机薄膜层上形成选自导体层和半导体层中的至少1个层的工序;和

(e)将所述基材与所述聚酰亚胺膜剥离的工序。

14.一种柔性电子器件,其包含权利要求7所述的聚酰亚胺膜。

15.一种柔性电子器件基板,其由权利要求7所述的聚酰亚胺膜构成。

聚酰亚胺前体组合物、聚酰亚胺膜和聚酰亚胺膜/基材层积体

[0001] 本申请是分案申请,其原申请的申请号为202380014149.2,申请日为2023年7月27日,发明名称为“聚酰亚胺前体组合物、聚酰亚胺膜和聚酰亚胺膜/基材层积体”。

技术领域

[0002] 本发明涉及适合用于例如柔性器件的基板等电子器件用途的聚酰亚胺前体组合物、聚酰亚胺膜和聚酰亚胺膜/基材层积体。

背景技术

[0003] 聚酰亚胺膜由于耐热性、耐化学药品性、机械强度、电学特性、尺寸稳定性等优异而广泛地用于电气/电子器件领域、半导体领域等领域中。另一方面,近年来,伴随着高度信息化社会的到来,正在推进光通信领域的光纤及光波导等、显示装置领域的液晶取向膜及滤色器用保护膜等光学材料的开发。特别是,在显示装置领域中,作为玻璃基板的替代物,正在积极地进行轻量且柔性优异的塑料基板的研究、以及能够弯曲或卷曲的显示器的开发。

[0004] 在液晶显示器或有机EL显示器等显示器中,形成用于驱动各像素的TFT(薄膜晶体管)等半导体元件。因此,对于基板而言要求耐热性及尺寸稳定性。聚酰亚胺膜由于耐热性、耐化学药品性、机械强度、电学特性、尺寸稳定性等优异而有望作为显示器用途的基板。

[0005] 通常,柔性的膜难以维持平面性,因此难以在柔性的膜上均匀且精度良好地形成TFT等半导体元件、微细布线等。为了解决该问题,例如,专利文献1中记载了“一种作为显示器件或光接受器件的柔性器件的制造方法,其包括下述各工序:将特定的前体树脂组合物涂布到载体基板上并成膜,形成固体状的聚酰亚胺树脂膜的工序;在上述树脂膜上形成电路的工序;将表面形成有上述电路的固体状的树脂膜从上述载体基板剥离的工序”。

[0006] 另外,在专利文献2中,作为制造柔性器件的方法,公开了下述方法,其包括:在玻璃基板上形成聚酰亚胺膜而得到的聚酰亚胺膜/玻璃基材层积体上形成器件所需要的元件和电路后,从玻璃基板侧照射激光,将玻璃基板剥离。

[0007] 在专利文献1、2中记载的柔性电子器件的制造方法中,为了处理聚酰亚胺膜/玻璃基材层积体,在聚酰亚胺膜与玻璃基材之间需要适当的密合性。

[0008] 聚酰亚胺通常着色为黄褐色,因此在具备背光源的液晶显示器等透过型器件中的使用受限,但是,近年来,已开发出除了机械特性、热特性以外透光性也优异的聚酰亚胺膜,其作为显示器用途的基板的期望进一步提高。例如专利文献3中记载了除了透光性以外机械特性、耐热性等也优异的半脂环式聚酰亚胺。

[0009] 另一方面,作为柔性电子器件基板用途的芳香族系的聚酰亚胺,例如,专利文献4、5中公开了一种聚酰亚胺,其使用了包含2,2’-双(三氟甲基)联苯胺(TFMB)之类的含氟芳香族二胺的二胺成分。另外,作为该用途,专利文献6、7、8中公开了使用包含含有酯键的芳香族二胺化合物的二胺成分的例子。以含有酯键的芳香族二胺化合物为成分的聚酰亚胺还已知有覆铜层积板用途(例如专利文献9)、用于形成剥离层的用途(专利文献10)。此外,专利

文献11～15中也公开了使用包含含有酯键的芳香族二胺化合物的二胺成分的例子。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:日本特开2010-202729号公报

[0013] 专利文献2:国际公开第2018/221607号公报

[0014] 专利文献3:国际公开第2012/011590号公报

[0015] 专利文献4:国际公开第2009/107429号公报

[0016] 专利文献5:国际公开第2019/188265号公报

[0017] 专利文献6:日本特开2021-175790

[0018] 专利文献7:国际公开第2017/051827号公报

[0019] 专利文献8:中国专利申请公开第110003470号公报

[0020] 专利文献9:日本特开2021-195380号公报

[0021] 专利文献10:国际公开第2016/129546号公报

[0022] 专利文献11:国际公开第2021/261177号

[0023] 专利文献12:美国专利申请公开第2022/0135797号说明书

[0024] 专利文献13:日本特开平7-133349号公报

[0025] 专利文献14:日本特开2020-164704号公报

[0026] 专利文献15:美国专利申请公开第2021/0017336号说明书

发明内容

[0027] 发明所要解决的课题

[0028] 近年来,TFT的成膜方法也不断改良,与以往相比,成膜温度的低温化不断发展,但在特定的工艺中仍需要高温处理,另外,工艺裕度越大则成品率越好,因此优选基板膜的耐热性尽可能高。芳香族系聚酰亚胺在着色方面存在问题,但通常耐热性优异,因此,若尽可能降低着色,则有可能能够用作显示器用途的基板。

[0029] 特别是,在搭载有屏下摄像头的智能手机等中,光通过显示器而到达照相机,因此对该显示器用的聚酰亚胺膜要求高透光率,特别是在传感器的灵敏度区域要求高透光率。另外,例如为了防止可弯折的柔性显示器中的弯折部分的白化等,要求高弹性模量。

[0030] 如上所述,在专利文献4、5中公开了2,2'-双(三氟甲基)联苯胺(TFMB)的使用例,但本发明人进行了研究,结果发现了如下问题:在由使用TFMB作为单体成分的聚酰亚胺膜/玻璃基材层积体形成电子器件的过程中,聚酰亚胺膜容易从玻璃基材剥离。在聚酰亚胺膜/玻璃基材层积体上形成有具有气体阻隔功能的无机薄膜后,层积体暴露于高温时,容易发生剥离。

[0031] 另外,在柔性电子器件的制造中,有时包括将大张的聚酰亚胺膜/玻璃基材层积体(包括元件形成后)切分成各个柔性电子器件(中间制品)的工序。若聚酰亚胺膜与玻璃基材间的密合性不充分,则在该工序中有时在聚酰亚胺膜与玻璃基材间产生剥离。认为其原因在于:聚酰亚胺容易吸收水分,因此欲从切割后的端面(上部为阻隔膜)吸收大气中的水分而膨胀,在密合性弱的情况下产生剥离。另外,在将聚酰亚胺膜从玻璃基材剥离的激光剥离工序中,聚酰亚胺膜与玻璃基材间的密合强度高时,激光强度小即可,因此加工后的聚酰亚

胺的变化少(没有变化),另一方面,密合性弱时,需要增强激光强度,因此有时加工后的聚酰亚胺发生变色或发生机械特性的降低。因此,要求聚酰亚胺膜与玻璃基材间的密合性、即剥离强度极高。

[0032] 上述文献6～15完全未公开本申请发明,而且作为柔性显示器基板用途的聚酰亚胺膜存在问题。专利文献6、7中记载了包含4-氨基苯基-4-氨基苯甲酸酯(APAB;本申请中简称为4-BAAB)的二胺成分的使用例,但在膜的着色性方面不充分。在专利文献8中,需要特定结构的二胺化合物,在膜的着色性和膜的弹性模量方面不充分。专利文献11、14、15中记载的聚酰亚胺前体组合物也需要特定结构的二胺化合物,在雾度等柔性显示器基板用途的方面无法令人满意。另外,由专利文献9、10、12、13中记载的其他用途的聚酰亚胺前体组合物得到的聚酰亚胺膜不满足包括密合性在内的显示器用途所需的性能。

[0033] 因此,本发明的目的在于提供一种聚酰亚胺前体组合物,其用于利用耐热性和线性热膨胀系数等芳香族系聚酰亚胺膜的优点,同时制造透光性、聚酰亚胺膜/基材层积体中的密合性等柔性电子器件用途、特别是柔性显示器基板用途的聚酰亚胺膜。进而,本发明的目的在于提供由该聚酰亚胺前体得到的聚酰亚胺膜、聚酰亚胺膜/基材层积体。

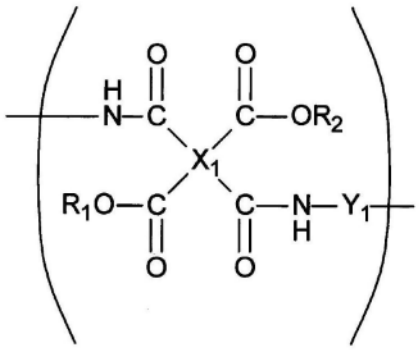
[0034] 用于解决课题的手段

[0035] 本申请的主要公开事项归纳如下。将关于项A1～A14的发明称为发明A系列,将关于项B1～B12的发明称为发明B系列。

[0036] 发明A系列的发明如下。

[0037] A1.一种聚酰亚胺前体组合物,其含有:重复单元由下述通式(I)表示的聚酰亚胺前体;和相对于上述聚酰亚胺前体的重复单元1摩尔为小于1摩尔的量的作为任选成分的至少1种咪唑化合物;

[0038] [化1]

[0039] 

(I)

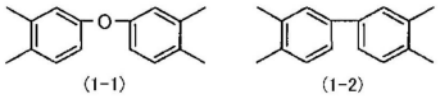
[0040] (通式I中,X_1为4价的脂肪族基团或芳香族基团,Y_1为2价的脂肪族基团或芳香族基团,R_1和R_2相互独立地为氢原子、碳原子数1～6的烷基或碳原子数3～9的烷基甲硅烷基,此处,

[0041] X_1满足(i)或(ii)中的任一者,

[0042] (i)包含50摩尔%以上的式(1-1)所示的结构、且包含合计为70摩尔%以上的式(1-1)所示的结构和式(1-2)所示的结构,

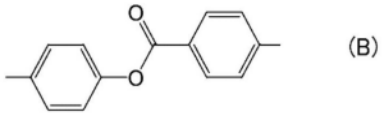
[0043] (ii)包含70摩尔%以上的式(1-1)所示的结构和/或式(1-2)所示的结构,

[0044] [化2]

[0045] 

[0046] Y_1包含70摩尔%以上的式(B)所示的结构。

[0047] [化3]

[0048] 

[0049] 其中,在上述(ii)的情况下,以下述作为条件:相对于上述聚酰亚胺前体的重复单元1摩尔以0.01摩尔以上且小于1摩尔的量含有作为必要成分的至少1种咪唑化合物。

[0050] A2.如上述项A1所述的聚酰亚胺前体组合物,其特征在于,X_1的60摩尔%以上为式(1-1)所示的结构。

[0051] A3.如在先的上述项中任一项所述的聚酰亚胺前体组合物,其中,Y_1的80摩尔%以上为式(B)所示的结构。

[0052] A4.如在先的上述项中任一项所述的聚酰亚胺前体组合物,其中,相对于上述聚酰亚胺前体的重复单元1摩尔以0.01摩尔以上且小于1摩尔的量进一步含有至少1种咪唑化合物。

[0053] A5.如上述项A4所述的聚酰亚胺前体组合物,其特征在于,上述咪唑化合物为选自由1,2-二甲基咪唑、1-甲基咪唑、2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、1-苯基咪唑、咪唑和苯并咪唑组成的组中的至少1种。

[0054] A6.如在先的上述项中任一项所述的聚酰亚胺前体组合物,其中,相对于制造聚酰亚胺前体组合物时的四羧酸二酐与二胺化合物的合计100质量份以超过0质量份且60质量份以下的量含有具有Si-OR^a结构(此处R^a为氢原子或烃基)的至少1种硅烷化合物。

[0055] A7.如上述项A6所述的聚酰亚胺前体组合物,其中,上述硅烷化合物为下式:

[0056] $(R^aO)_nSi(R^b)_{4-n}$

[0057] (式中,n为1~4的整数,R^a为氢原子或碳原子数1~8的直链或支链烷基,R^b为碳原子数10以下的烷基或芳基)所示的化合物。

[0058] A8.一种聚酰亚胺膜,其由在先的上述项中任一项所述的聚酰亚胺前体组合物得到。

[0059] A9.一种聚酰亚胺膜/基材层积体,其特征在于,其具有:

[0060] 由在先的上述项中任一项所述的聚酰亚胺前体组合物得到的聚酰亚胺膜;和

[0061] 基材。

[0062] A10.如上述项A9所述的层积体,其中,在上述层积体的聚酰亚胺膜上还具有无机薄膜层。

[0063] A11.如在先的上述项中任一项所述的层积体,其中,上述基材为玻璃基板。

[0064] A12.一种聚酰亚胺膜/基材层积体的制造方法,其具有下述工序:

[0065] (a)在基材上涂布在先的上述项中任一项所述的聚酰亚胺前体组合物的工序;和

[0066] (b)在上述基材上对上述聚酰亚胺前体进行加热处理,在上述基材上层积聚酰亚胺膜的工序。

[0067] A13.如上述项A12所述的层积体的制造方法,其中,在上述工序(b)之后,还具有:

(c)在上述层积体的聚酰亚胺膜上形成无机薄膜层的工序。

[0068] A14.一种柔性电子器件的制造方法,其具有下述工序:

[0069] (d)在上述项A13中制造的层积体的无机薄膜层上形成选自导体层和半导体层中的至少1个层的工序;和

[0070] (e)将上述基材与上述聚酰亚胺膜剥离的工序。

[0071] A15.一种柔性电子器件,其包含上述项A8所述的聚酰亚胺膜。

[0072] A16.一种柔性电子器件基板,其由上述项A8所述的聚酰亚胺膜构成。

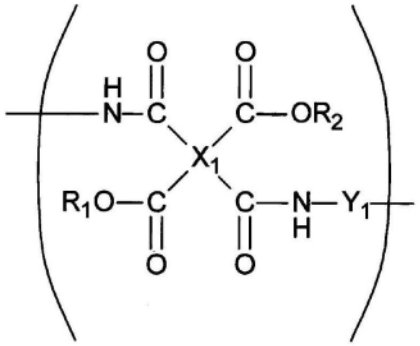
[0073] 本申请说明书还公开了与上述不同方式的发明即发明B系列的发明。

[0074] B1.一种聚酰亚胺前体组合物,其含有:

[0075] 重复单元由下述通式(I)表示的聚酰亚胺前体;和

[0076] 相对于上述聚酰亚胺前体的重复单元1摩尔为0.01摩尔以上且小于1摩尔的量的至少1种咪唑化合物。

[0077] [化4]

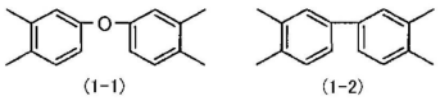
[0078] 

(I)

[0079] (通式I中,X_1为4价的脂肪族基团或芳香族基团,Y_1为2价的脂肪族基团或芳香族基团,R_1和R_2相互独立地为氢原子、碳原子数1~6的烷基或碳原子数3~9的烷基甲硅烷基,此处,

[0080] X_1包含70摩尔%以上的式(1-1)所示的结构和/或式(1-2)所示的结构,

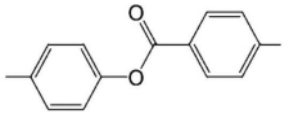
[0081] [化5]

[0082] 

(1-1) (1-2)

[0083] Y_1包含50摩尔%以上的式(B)所示的结构。

[0084] [化6]

[0085] 

(B)

[0086] B2.如上述项B1所述的聚酰亚胺前体组合物,其特征在于,X_1的40摩尔%以上为式(1-1)所示的结构。

[0087] B3.如在先的上述项中任一项所述的聚酰亚胺前体组合物,其中,Y_1的60摩尔%以上为式(B)所示的结构。

[0088] 如在先的上述项中任一项所述的聚酰亚胺前体组合物,其中,X_1包含合计为60摩尔%以上的式(1-1)所示的结构和式(1-2)所示的结构。

[0089] B5.如在先的上述项中任一项所述的聚酰亚胺前体组合物,其中,上述咪唑化合物为选自由1,2-二甲基咪唑、1-甲基咪唑、2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、1-苯基咪唑、咪唑和苯并咪唑组成的组中的至少1种。

[0090] B6.一种聚酰亚胺膜,其由在先的上述项中任一项所述的聚酰亚胺前体组合物得到。

[0091] B7.一种聚酰亚胺膜/基材层积体,其特征在于,其具有:

[0092] 由在先的上述项中任一项所述的聚酰亚胺前体组合物得到的聚酰亚胺膜;和

[0093] 基材。

[0094] B8.如上述项B7所述的层积体,其中,在上述层积体的聚酰亚胺膜上还具有无机薄膜层。

[0095] B9.如在先的上述项中任一项所述的层积体,其中,上述基材为玻璃基板。

[0096] B10.一种聚酰亚胺膜/基材层积体的制造方法,其具有下述工序:

[0097] (a)在基材上涂布在先的上述项中任一项所述的聚酰亚胺前体组合物的工序;和

[0098] (b)在上述基材上对上述聚酰亚胺前体进行加热处理,在上述基材上层积聚酰亚胺膜的工序。

[0099] B11.如上述项B10所述的层积体的制造方法,其中,在上述工序(b)之后,还具有:(c)在上述层积体的聚酰亚胺膜上形成无机薄膜层的工序。

[0100] B12.一种柔性电子器件的制造方法,其具有下述工序:

[0101] (d)在上述项B11中制造的层积体的无机薄膜层上形成选自导体层和半导体层中的至少1个层的工序;和

[0102] (e)将上述基材与上述聚酰亚胺膜剥离的工序。

[0103] 发明的效果

[0104] 根据本发明,能够提供一种聚酰亚胺前体组合物,该聚酰亚胺前体组合物能够制造在利用耐热性和线性热膨胀系数等芳香族系聚酰亚胺膜的优点的同时透光性以及聚酰亚胺膜/基材层积体中的密合性得到改善的聚酰亚胺膜。即,本发明的聚酰亚胺前体组合物最适合用于制造用作柔性显示器基板的聚酰亚胺膜。进而,本发明可以提供由该聚酰亚胺前体得到的聚酰亚胺膜、聚酰亚胺膜/基材层积体。

[0105] 此外,根据本发明的一个方式,能够提供粘度更稳定的聚酰亚胺前体组合物。

[0106] 进而,根据本发明的一个方式,能够提供使用上述聚酰亚胺前体组合物得到的聚酰亚胺膜以及聚酰亚胺膜/基材层积体。进而,根据本发明的另一方式,能够提供使用上述聚酰亚胺前体组合物的柔性电子器件的制造方法以及柔性电子器件。

具体实施方式

[0107] 本申请中,“柔性(电子)器件”是指器件本身是柔性的,通常,在基板上形成半导体层(晶体管、二极管等作为元件)以完成器件。“柔性(电子)器件”区别于现有的在FPC(柔性印刷电路板)上搭载有IC芯片等“硬”半导体元件的例如COF(Chip On Film,覆晶薄膜)等器件。但是,为了操作或控制本申请的“柔性(电子)器件”,将IC芯片等“硬”半导体元件搭载于柔性基板上、或进行电连接、或熔合而使用,这没有任何问题。作为优选使用的柔性(电子)器件,可以举出液晶显示器、有机EL显示器等柔性显示器、和电子纸等显示器件、太阳能电

池、和CMOS等光接受器件。

[0108] 更具体而言,术语“柔性(电子)器件基板”不包括柔性布线基板(也称为柔性基板、柔性印刷布线板等)。

[0109] 本申请中,术语“柔性(电子)器件基板用”、“柔性显示基板用”是指在聚酰亚胺膜中使用时,聚酰亚胺膜本身是最终产品中存在的基板的主要构成要素(或基板本身),而不是指最终产品中不存在的膜和层、层积在基板上的附属层。若举出具体例,则剥离层并非基板。

[0110] 术语“柔性(电子)器件基板用”、“柔性显示器基板用”是指在聚酰亚胺前体组合物中使用时,直接制造上述基板用的聚酰亚胺膜的聚酰亚胺前体组合物,具体而言,通过将该聚酰亚胺前体组合物涂布于基材上并进行酰亚胺化,从而得到“柔性(电子)器件基板用(包括柔性显示器基板用,以下相同)”的聚酰亚胺膜。因此,例如在将2种以上的聚酰亚胺前体组合物(中间组合物)混合而用于聚酰亚胺膜制造的情况下,各个聚酰亚胺前体组合物不是本申请中定义的“柔性(电子)器件基板用”。这是因为,所得到的聚酰亚胺膜的结构依赖于直接制造聚酰亚胺膜的聚酰亚胺前体组合物的结构。

[0111] 另外,覆铜(或金属)层积板用于制造柔性布线基板(柔性基板、柔性印刷布线板),但由于不制造柔性(电子)器件,因此覆铜层积板制造用的聚酰亚胺前体组合物不是“柔性(电子)器件基板用”的聚酰亚胺前体组合物。需要说明的是,关于上述术语的定义,有时在本说明书中进一步详细说明。

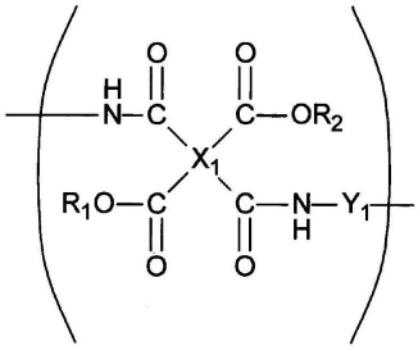
[0112] 以下,对本发明的聚酰亚胺前体组合物进行说明,之后,对柔性电子器件的制造方法进行说明。以下,以发明A系列为中心进行说明,对于包含咪唑化合物作为必要成分的发明B系列,在咪唑化合物的项目中进行说明。只要不矛盾,发明A系列的说明也适用于发明B系列的发明。

[0113] <<聚酰亚胺前体组合物>>

[0114] 用于形成聚酰亚胺膜的聚酰亚胺前体组合物含有聚酰亚胺前体。在优选方式中,聚酰亚胺前体组合物进一步含有溶剂,聚酰亚胺前体溶解于溶剂中。

[0115] 聚酰亚胺前体具有下述通式(I)所示的重复单元。

[0116] [化7]

[0117] 

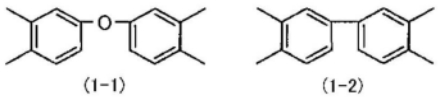
(I)

[0118] (通式I中,X_1为4价的脂肪族基团或芳香族基团,Y_1为2价的脂肪族基团或芳香族基团,R_1和R_2相互独立地为氢原子、碳原子数1~6的烷基或碳原子数3~9的烷基甲硅烷基。)

[0119] 特别优选R_1和R_2为氢原子的聚酰胺酸。在X_1和Y_1为脂肪族基团的情况下,脂肪族基团优选为具有脂环结构的基团。

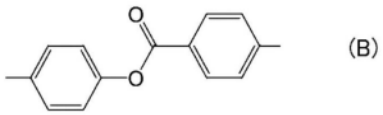
[0120] 在聚酰亚胺前体的全部重复单元中，X_1包含50摩尔％以上的式(1-1)所示的结构，且包含合计为70摩尔％以上的式(1-1)所示的结构和式(1-2)所示的结构。此处，式(1-1)和式(1-2)分别为来自氧双邻苯二甲酸二酐(简称ODPA)、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(简称s-BPDA)的结构。

[0121] [化8]

[0122] 

[0123] 另外，Y_1的70摩尔％以上为式(B)所示的结构、即来自4-氨基苯基-4-氨基苯甲酸酯(简称4-BAAB)的结构。

[0124] [化9]

[0125] 

[0126] 通过使用含有这样的聚酰亚胺前体的组合物，能够制造具有高透光性和高弹性模量、并且聚酰亚胺膜/基材层积体的密合性得到改善的聚酰亚胺膜。另外，所得到的聚酰亚胺膜在作为全芳香族聚酰亚胺膜的优点的耐热性和低线性热膨胀系数等特性方面也优异。

[0127] 关于聚酰亚胺前体，用提供通式(I)中的X_1和Y_1的单体(四羧酸成分、二胺成分、其他成分)进行说明，接着说明制造方法。

[0128] 本说明书中，四羧酸成分包括作为制造聚酰亚胺的原料使用的四羧酸、四羧酸二酐、以及四羧酸甲硅烷基酯、四羧酸酯、四羧酰氯等四羧酸衍生物。虽无特别限定，但制造上使用四羧酸二酐简便，在以下说明中，对使用四羧酸二酐作为四羧酸成分的示例进行说明。另外，二胺成分是作为制造聚酰亚胺的原料使用的具有2个氨基(-NH_2)的二胺化合物。

[0129] 另外，本说明书中，聚酰亚胺膜是指在(载体)基材上形成并存在于层积体中的膜、以及剥离基材后的膜这两者。另外，有时将对构成聚酰亚胺膜的材料、即聚酰亚胺前体组合物进行加热处理(酰亚胺化)而得到的材料称为“聚酰亚胺材料”。

[0130] <X_1和四羧酸成分>

[0131] 如上所述，满足(i)或(ii)。

[0132] (i)在聚酰亚胺前体的全部重复单元中，优选X_1的50摩尔％以上为以下的式(1-1)所示的结构(来自ODPA)，优选式(1-1)所示的结构(来自ODPA)和式(1-2)所示的结构(来自s-BPDA)的合计量为X_1的70摩尔％以上。

[0133] (ii)以相对于聚酰亚胺前体的重复单元1摩尔以0.01摩尔以上且小于1摩尔的量含有后述的咪唑化合物作为条件，式(1-1)所示的结构(来自ODPA)和式(1-2)所示的结构(来自s-BPDA)的合计量优选为X_1的70摩尔％以上，也可以仅包含式(1-1)的结构和式(1-2)的结构中的任一种。

[0134] 另外，在(i)、(ii)的任一情况下，X_1均可以仅由式(1-1)的结构和式(1-2)的结构构成(即，式(1-1)的结构和式(1-2)的合计为100摩尔％)。

[0135] 更优选X_1的60摩尔％以上为式(1-1)的结构，在要求高透光率的情况下有利。进而更优选X_1的70摩尔％以上、进而更优选80摩尔％以上、进而更优选90摩尔％以上为式(1-1)的结构，也可以100摩尔％为式(1-1)的结构。

[0136] X_1中,式(1-1)和式(1-2)的结构的合计比例更优选为75摩尔%以上,进一步以80摩尔%以上、90摩尔%以上的顺序更优选,进而也优选为100摩尔%。因此,式(1-2)的结构的比例为50摩尔%以下,也可以为0%。通过含有式(1-2)的结构,能够改善线性热膨胀系数、机械特性(弹性模量等),通过含有例如10摩尔%~40摩尔%,能够均衡地改善这些特性和透光率。

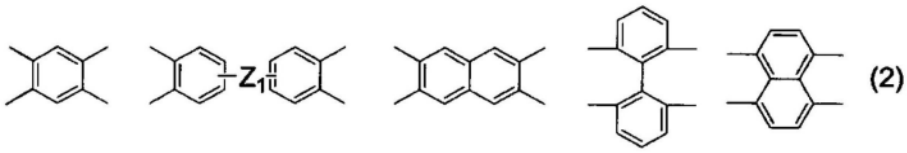
[0137] 本发明中,作为X_1,能够以无损本发明效果的范围的量含有式(1-1)和式(1-2)所示的结构以外的4价的脂肪族基团或芳香族基团(简称为"其他X_1")。作为脂肪族基团,优选具有脂环结构的4价基团。因此,四羧酸成分可以相对于四羧酸成分100摩尔%以30摩尔%以下、更优选20摩尔%以下、进而更优选10摩尔%以下的量包含ODPA和s-BPDA以外的"其他四羧酸衍生物"。"其他四羧酸衍生物"的量为0摩尔%也是一个优选实施方式。

[0138] 另外,X_1中的式(1-1)的结构(来自ODPA)的比例小于70摩尔%的情况下,特别是小于60摩尔%的情况下,也优选以超过0摩尔%、例如10摩尔%以上、30摩尔%以下、例如20摩尔%以下的比例含有"其他X_1"。该情况下,特别优选的"其他X_1"优选来自2,2-双(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐(6FDA)等具有含有氟原子的芳香环的四羧酸二酐的4价基团、来自2,3,3',4'-联苯四羧酸二酐(a-BPDA)的4价基团。需要说明的是,关于不限于该情况的"其他X_1",如下所述。

[0139] 作为"其他X_1",优选具有芳香环的4价基团,优选碳原子数为6~40的具有芳香环的4价基团。

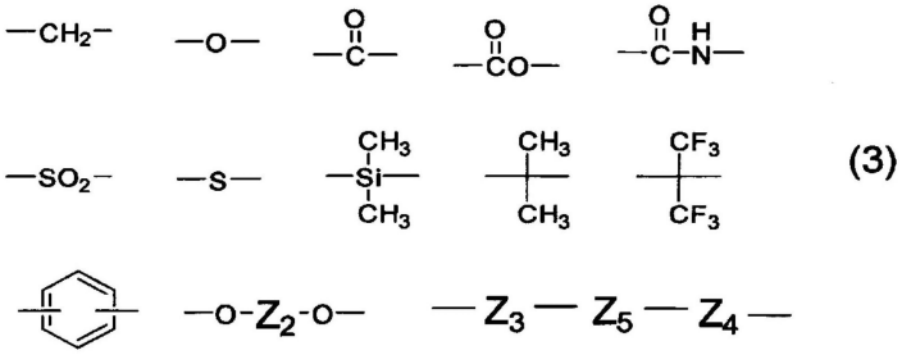
[0140] 作为具有芳香环的4价基团,可以举出例如下述基团。其中,相当于式(1-1)和(1-2)的基团除外。

[0141] [化10]

[0142] 

[0143] (式中,Z_1为直接键合、或下述2价基团中的任一种。

[0144] [化11]

[0145] 

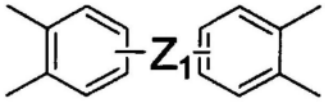
[0146] 其中,式中的Z_2为2价有机基团,Z_3、Z_4各自独立地为酰胺键、酯键、羰基键,Z_5为包含芳香环的有机基团。)

[0147] 作为Z_2,具体而言,可以举出碳原子数2~24的脂肪族烃基、碳原子数6~24的芳香族烃基。

[0148] 作为Z_5,具体而言,可以举出碳原子数6~24的芳香族烃基。

[0149] 作为具有芳香环的4价基团，由于所得到的聚酰亚胺膜能够兼顾高耐热性与高透光性，因而特别优选下述4价基团。

[0150] [化12]

[0151] 

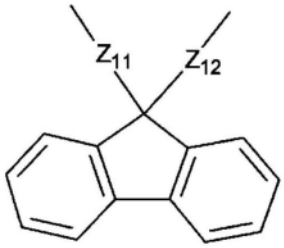
(9)

[0152] (式中，Z_1为直接键合或六氟异亚丙基键。)

[0153] 此处，由于所得到的聚酰亚胺膜能够兼顾高耐热性、高透光性、低线性热膨胀系数，因而Z_1更优选为直接键合。

[0154] 另外，作为优选的基团，在上述式(9)中，可以举出Z_1为下述式(3A)：

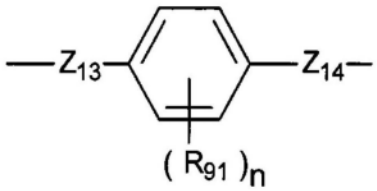
[0155] [化13]

[0156] 

(3A)

[0157] 所示的含芴基的基团的化合物。Z_{11}和Z_{12}各自独立地优选相同，为单键或2价有机基团。作为Z_{11}和Z_{12}，优选包含芳香环的有机基团，优选例如式(3A1)所示的结构。

[0158] [化14]

[0159] 

(3A1)

[0160] (Z_{13}和Z_{14}相互独立地为单键、-COO-、-OCO-或-O-，此处Z_{14}与芴基键合的情况下，优选Z_{13}为-COO-、-OCO-或-O-且Z_{14}为单键的结构；R_{91}为碳原子数1～4的烷基或苯基，优选为甲基，n为0～4的整数，优选为1。)

[0161] 作为提供X_1为具有芳香环的4价基团的通式(I)的重复单元的四羧酸成分，可以举出例如均苯四酸、2,3,3',4'-联苯四羧酸、9,9-双(3,4-二羧基苯基)芴、4-(2,5-二氧代四氢呋喃-3-基)-1,2,3,4-四氢化萘-1,2-二羧酸、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸、3,4'-氧代双邻苯二甲酸、双(3,4-二羧基苯基)砜、间三联苯-3,4,3',4'-四羧酸、对三联苯-3,4,3',4'-四羧酸、双羧基苯基二甲基硅烷、双二羧基苯氧基二苯硫醚、磺酰基双邻苯二甲酸、它们的四羧酸二酐、四羧酸甲硅烷基酯、四羧酸酯、四羧酰氯等衍生物。作为提供X_1为具有含氟原子的芳香环的4价基团的通式(I)的重复单元的四羧酸成分，可以举出例如2,2-双(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷、其四羧酸二酐、四羧酸甲硅烷基酯、四羧酸酯、四羧酰氯等衍生物。四羧酸成分可以单独使用，另外也可以将两种以上组合使用。

[0162] 作为提供X_1为具有脂环结构的4价基团的式(I)的重复单元的四羧酸成分，可以举出例如1,2,3,4-环丁烷四羧酸、异亚丙基二苯氧基双邻苯二甲酸、环己烷-1,2,4,5-四羧

酸、[1,1'-联(环己烷)]-3,3',4,4'-四羧酸、[1,1'-联(环己烷)]-2,3,3',4'-四羧酸、[1,1'-联(环己烷)]-2,2',3,3'-四羧酸、4,4'-亚甲基双(环己烷-1,2-二羧酸)、4,4'-(丙烷-2,2-二基)双(环己烷-1,2-二羧酸)、4,4'-氧代双(环己烷-1,2-二羧酸)、4,4'-硫代双(环己烷-1,2-二羧酸)、4,4'-磺酰基双(环己烷-1,2-二羧酸)、4,4'-(二甲基硅烷二基)双(环己烷-1,2-二羧酸)、4,4'-(四氟丙烷-2,2-二基)双(环己烷-1,2-二羧酸)、八氢并环戊二烯-1,3,4,6-四羧酸、双环[2.2.1]庚烷-2,3,5,6-四羧酸、6-(羧甲基)双环[2.2.1]庚烷-2,3,5-三羧酸、双环[2.2.2]辛烷-2,3,5,6-四羧酸、双环[2.2.2]辛-5-烯-2,3,7,8-四羧酸、三环[4.2.2.02,5]癸烷-3,4,7,8-四羧酸、三环[4.2.2.02,5]癸-7-烯-3,4,9,10-四羧酸、9-氧杂三环[4.2.1.02,5]壬烷-3,4,7,8-四羧酸、降莰烷-2-螺-α-环戊酮-α'-螺-2"-降莰烷5,5",6,6"-四羧酸、(4arH,8acH)-十氢-1t,4t:5c,8c-二甲桥萘-2c,3c,6c,7c-四羧酸、(4arH,8acH)-十氢-1t,4t:5c,8c-二甲桥萘-2t,3t,6c,7c-四羧酸、十氢-1,4-桥亚乙基-5,8-甲桥萘-2,3,6,7-四羧酸、十四氢-1,4:5,8:9,10-三甲桥蒽-2,3,6,7-四羧酸、及它们的四羧酸二酐、四羧酸甲硅烷基酯、四羧酸酯、四羧酰氯等衍生物。四羧酸成分可以单独使用,另外也可以将两种以上组合使用。

[0163] <Y_1和二胺成分>

[0164] 如上所述,在聚酰亚胺前体中的全部重复单元中,优选Y_1的70摩尔%以上为式(B)的结构,进而依次更优选80摩尔%以上、90摩尔%以上为式(B)的结构,也优选为100摩尔%。

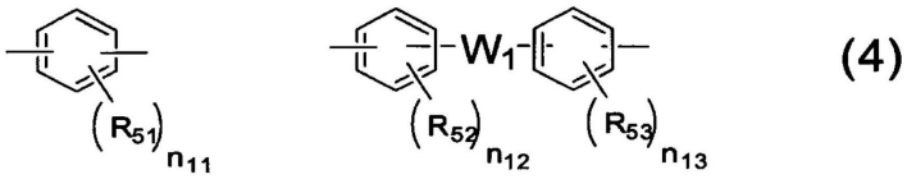
[0165] 本发明中,作为Y_1,能够以无损本发明效果的范围的量含有式(B)所示的结构以外的2价的脂肪族基团或芳香族基团(简称为"其他Y_1")。即,除了4-氨基苯基-4-氨基苯甲酸酯(4-BAAB)以外,二胺成分还可以相对于二胺成分100摩尔%以30摩尔%以下、更优选20摩尔%以下、进而更优选10摩尔%以下的量包含"其他二胺化合物"。"其他二胺化合物"的量为0摩尔%也是一个优选实施方式。

[0166] 另外,式(1-1)的结构(来自4-BAAB)的比例小于90摩尔%的情况下,特别是80摩尔%以下的情况下,也优选以超过0摩尔%、例如10摩尔%以上、20摩尔%以下、例如15摩尔%以下的比例含有"其他Y_1"。该情况下特别优选的"其他Y_1"优选4,4-氧二苯胺(4,4-ODA)、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯(BAPB)这样的在分子链方向上具有醚键的二胺化合物。需要说明的是,关于不限于该情况的"其他Y_1",如下所述。

[0167] "其他Y_1"为具有芳香环的2价基团的情况下,优选碳原子数为6~40、进一步优选碳原子数为6~20的具有芳香环的2价基团。

[0168] 作为具有芳香环的2价基团,可以举出例如下述基团。

[0169] [化15]

[0170] 

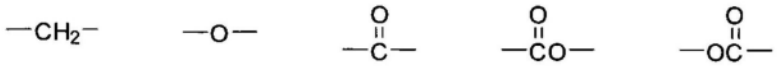
(4)

[0171] (式中,W_1为直接键合或2价有机基团,n_{11}~n_{13}各自独立地表示0~4的整数,R_{51}、R_{52}、R_{53}各自独立地为碳原子数1~6的烷基、卤基、羟基、羧基、或三氟甲基。)

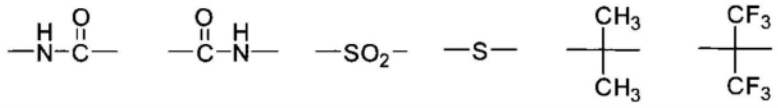
[0172] 作为W_1,具体而言,可以举出直接键合、下述式(5)所示的2价基团、下述式(6)所示

的2价基团。其中,相当于式(B)的基团除外。

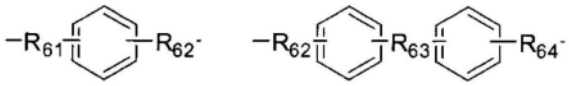
[0173] [化16]



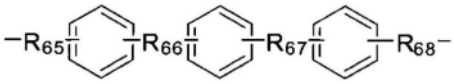
[0174] (5)



[0175] [化17]



[0176] (6)

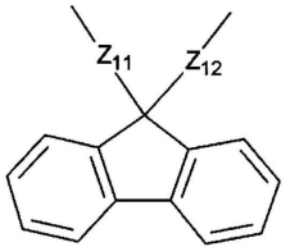


[0177] (式(6)中的R_{61}~R_{68}各自独立地表示直接键合或上述式(5)所示的2价基团中的任一种。)

[0178] 此处,由于所得到的聚酰亚胺能够兼顾高耐热性、高透明性、低线性热膨胀系数,因而W_1特别优选为直接键合、或选自由式:-NHCO-、-CONH-、-COO-、-OCO-所示的基团组成的组中的一种。另外,W_1也特别优选为R_{61}~R_{68}为直接键合或选自由式:-NHCO-、-CONH-、-COO-、-OCO-所示的基团组成的组中的一种的上述式(6)所示的2价基团中的任一种。

[0179] 另外,作为优选的基团,在上述式(4)中,可以举出W_1为下述式(3B):

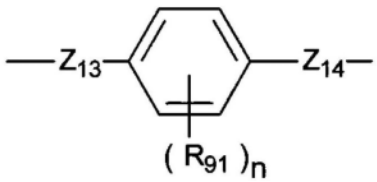
[0180] [化18]

[0181] 

(3B)

[0182] 所示的含芴基的基团的化合物。Z_{11}和Z_{12}各自独立地优选相同,为单键或2价有机基团。作为Z_{11}和Z_{12},优选包含芳香环的有机基团,优选例如式(3B1)所示的结构。

[0183] [化19]

[0184] 

(3B1)

[0185] (Z_{13}和Z_{14}各自独立地为单键、-COO-、-OCO-或-O-,此处Z_{14}与芴基键合的情况下,优选Z_{13}为-COO-、-OCO-或-O-且Z_{14}为单键的结构;R_{91}是碳原子数为1~4的烷基或苯基,优选为苯基,n为0~4的整数,优选为1。)

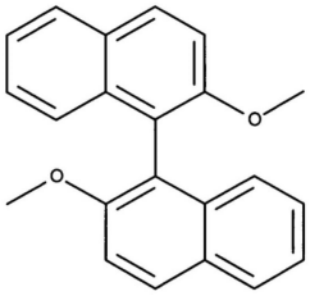
[0186] 作为其他优选基团,在上述式(4)中,可以举出W_1为亚苯基的化合物、即三联苯二

胺化合物,特别优选全部为对位键合的化合物。

[0187] 作为其他优选基团,在上述式(4)中,可以举出W_1为式(6)的最初的1个苯基环的结构中R_{61}和R_{62}为2,2-亚丙基的化合物。

[0188] 作为另一优选基团,在上述式(4)中,可以举出W_1由下述式(3B2)所示的化合物。

[0189] [化20]

[0190] 

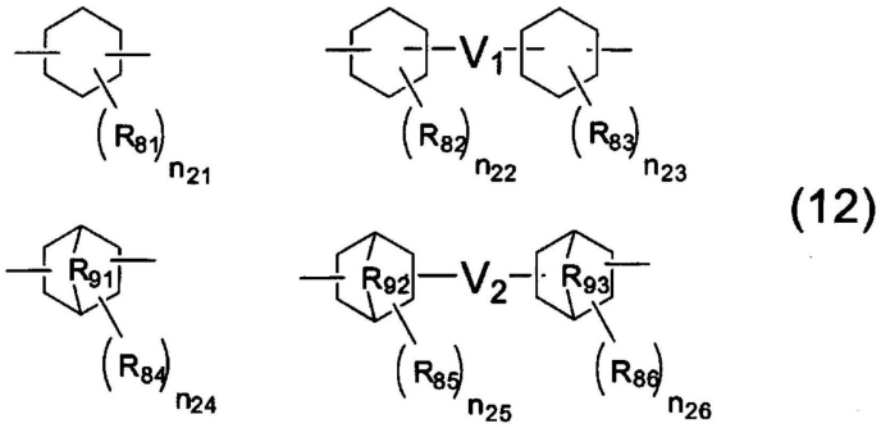
(3B2)

[0191] 作为提供作为具有芳香环的2价基团的Y_1的二胺成分,可以举出例如对苯二胺、间苯二胺、联苯胺、3,3'-二氨基联苯、3,3'-双(三氟甲基)联苯胺、间联甲苯胺、3,4'-二氨基苯酰替苯胺、N,N'-双(4-氨基苯基)对苯二甲酰胺、N,N'-对亚苯基双(对氨基苯甲酰胺)、4-氨基苯氧基-4-二氨基苯甲酸酯、双(4-氨基苯基)对苯二甲酸酯、联苯-4,4'-二羧酸双(4-氨基苯基)酯、对亚苯基双(对氨基苯甲酸酯)、双(4-氨基苯基)-[1,1'-联苯]-4,4'-二甲酸酯、[1,1'-联苯]-4,4'-二基双(4-氨基苯甲酸酯)、4,4'-氧二苯胺、3,4'-氧二苯胺、3,3'-氧二苯胺、对亚甲基双(苯二胺)、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、4,4'-双(3-氨基苯氧基)联苯、2,2-双(4-(4-氨基苯氧基)苯基)六氟丙烷、2,2-双(4-氨基苯基)六氟丙烷、双(4-氨基苯基)砜、3,3'-双(三氟甲基)联苯胺、3,3'-双((氨基苯氧基)苯基)丙烷、2,2'-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷、双(4-(4-氨基苯氧基)二苯基)砜、双(4-(3-氨基苯氧基)二苯基)砜、八氟联苯胺、3,3'-二甲氧基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二氯-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二氟-4,4'-二氨基联苯、2,4-双(4-氨基苯胺基)-6-氨基-1,3,5-三嗪、2,4-双(4-氨基苯胺基)-6-甲基氨基-1,3,5-三嗪、2,4-双(4-氨基苯胺基)-6-乙基氨基-1,3,5-三嗪、2,4-双(4-氨基苯胺基)-6-苯胺基-1,3,5-三嗪。作为提供Y_1为具有含氟原子的芳香环的2价基团的通式(I)的重复单元的二胺成分,可以举出例如2,2'-双(三氟甲基)联苯胺、3,3'-双(三氟甲基)联苯胺、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-双(4-氨基苯基)六氟丙烷、2,2'-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷。此外,作为优选的二胺化合物,可以举出9,9-双(4-氨基苯基)芴、4,4'-(((9H-芴-9,9-二基)双([1,1'-联苯]-5,2-二基))双(氧基))二胺、[1,1':4',1"-三联苯]-4,4"-二胺、4,4'-([1,1'-联萘]-2,2'-二基双(氧基))二胺。二胺成分可以单独使用,另外也可以将两种以上组合使用。

[0192] "其他Y_1"为具有脂环结构的2价基团的情况下,优选具有碳原子数为4~40的脂环结构的2价基团,进一步优选具有至少一个脂肪族4~12元环、更优选脂肪族6元环。

[0193] 作为具有脂环结构的2价基团,可以举出例如下述基团。

[0194] [化21]

[0195] 

(12)

[0196] (式中,V_1、V_2各自独立地为直接键合或2价有机基团,n_{21}～n_{26}各自独立地表示0～4的整数,R_{81}～R_{86}各自独立地是碳原子数为1～6的烷基、卤基、羟基、羧基、或三氟甲基,R_{91}、R_{92}、R_{93}各自独立地是选自由式:-CH_2-、-CH=CH-、-CH_2CH_2-、-O-、-S-所示的基团组成的组中的一种。)

[0197] 作为V_1、V_2,具体而言,可以举出直接键合和上述式(5)所示的2价基团。

[0198] 作为提供作为具有脂环结构的2价基团的Y_1的二胺成分,可以举出例如1,4-二氨基环己烷、1,4-二氨基-2-甲基环己烷、1,4-二氨基-2-乙基环己烷、1,4-二氨基-2-正丙基环己烷、1,4-二氨基-2-异丙基环己烷、1,4-二氨基-2-正丁基环己烷、1,4-二氨基-2-异丁基环己烷、1,4-二氨基-2-仲丁基环己烷、1,4-二氨基-2-叔丁基环己烷、1,2-二氨基环己烷、1,3-二氨基环丁烷、1,4-双(氨基甲基)环己烷、1,3-双(氨基甲基)环己烷、二氨基双环庚烷、二氨基甲基双环庚烷、二氨基氧基双环庚烷、二氨基甲氧基双环庚烷、异佛尔酮二胺、二氨基三环癸烷、二氨基甲基三环癸烷、双(氨基环己基)甲烷、双(氨基环己基)异亚丙基、6,6'-双(3-氨基苯氧基)-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺双茚满、6,6'-双(4-氨基苯氧基)-3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺双茚满。二胺成分可以单独使用,另外也可以将两种以上组合使用。

[0199] 作为提供上述通式(I)所示的重复单元的四羧酸成分和二胺成分,脂环式以外的脂肪族四羧酸类(特别是二酐)和/或脂肪族二胺类中的任一种均可使用,其含量相对于四羧酸成分和二胺成分的合计100摩尔%优选小于30摩尔%、更优选小于20摩尔%、进一步优选小于10摩尔%(包括0%)。

[0200] 作为"其他Y_1"通过含有式(3B)所示的结构、作为具体化合物通过含有9,9-双(4-氨基苯基)芴等二胺化合物,有时能够提高Tg及降低膜厚方向的相位差(延迟)。

[0201] 本发明中,与以上的记载无关,有时用于制造聚酰亚胺膜的聚酰亚胺前体组合物优选不包含特定的四羧酸化合物和/或特定的二胺化合物、或特定的化合物。

[0202] (a)H_2N-Y_2-N=N-Y_2-NH_2或H_2N-Y_2-NHNH-Y_2-NH_2(Y_2为2价有机基团)所示的二胺化合物优选极少(在通式(I)所示的重复单元中小于5摩尔)或不含有。

[0203] (b)可以添加表面活性剂和烷氧基硅烷化合物,但也优选不含有表面活性剂,烷氧基硅烷化合物也优选不含有本发明中优选的化合物以外的化合物。

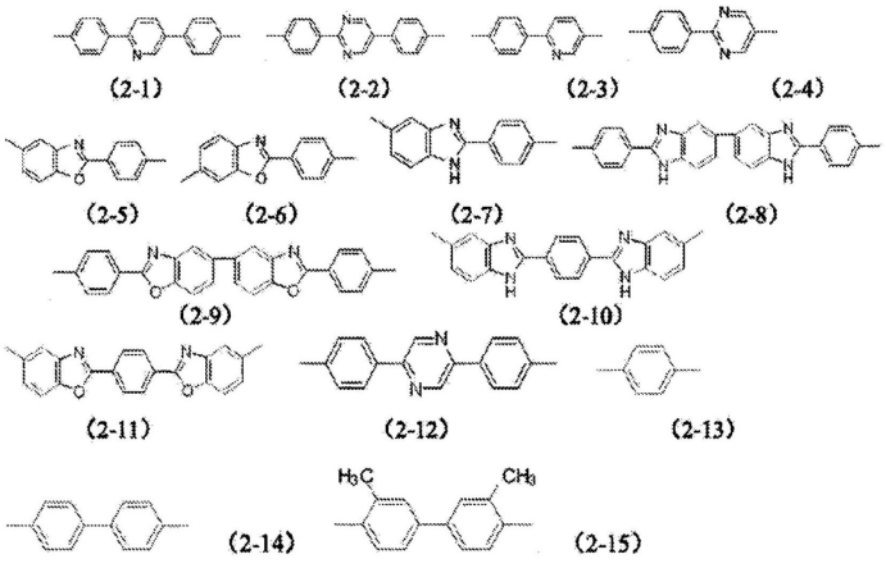
[0204] (c)优选不含有具有-SO_2-基的二胺化合物、具有芴结构的二胺化合物和含氟二胺化合物中的任一种。

[0205] (d)3,5-二氨基苯甲酰胺这样的包含苯甲酰胺结构的二胺化合物优选在二胺成分

中不包含5摩尔%以上的量,进而也优选完全不包含。

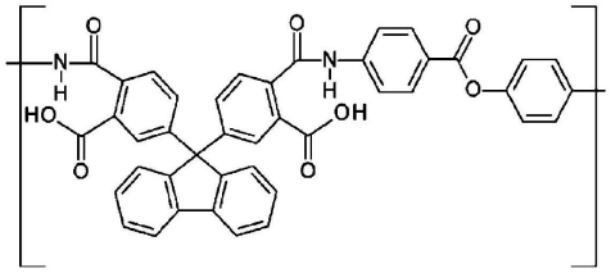
[0206] (e)优选不以相对于4-BAAB为摩尔比10:30(=25:75)以上的量含有下式所示的二胺化合物,即使在含有的情况下,以摩尔比计也更优选为15:85以下、进一步优选为10:90以下、还优选完全不含有。

[0207] [化22]

[0208] 

[0209] (f)优选不含有提供下式的结构的重复单元的四羧酸二酐与二胺化合物的组合。

[0210] [化23]

[0211] 

[0212] (g)二胺成分优选不包含2,2'-双三氟甲基联苯胺和1,4-二氨基环己烷中的任一种。

[0213] (h)二胺成分优选不以3摩尔%~8摩尔%的量包含含有氮杂环结构的二胺单体,也优选完全不包含。

[0214] 聚酰亚胺前体可以由上述四羧酸成分和二胺成分来制造。根据R_1和R_2所取的化学结构,本发明中使用的聚酰亚胺前体(包含上述式(I)所示的重复单元中的至少一种的聚酰亚胺前体)可以分类为:

[0215] 1)聚酰胺酸(R_1和R_2为氢);

[0216] 2)聚酰胺酸酯(R_1和R_2中的至少一部分为烷基);

[0217] 3)4)聚酰胺酸甲硅烷基酯(R_1和R_2中的至少一部分为烷基甲硅烷基)。

[0218] 并且,聚酰亚胺前体可以按照该分类通过以下的制造方法容易地制造。但是,本发明中使用的聚酰亚胺前体的制造方法不限定于以下的制造方法。

[0219] 1)聚酰胺酸

[0220] 聚酰亚胺前体可以通过下述反应作为聚酰亚胺前体溶液适当地获得,所述反应

为:在溶剂中将作为四羧酸成分的四羧酸二酐和二胺成分以大致等摩尔、优选二胺成分相对于四羧酸成分的摩尔比[二胺成分的摩尔数/四羧酸成分的摩尔数]优选为0.90～1.10、更优选为0.95～1.05的比例在例如120℃以下的较低温度下一边抑制酰亚胺化一边进行反应。

[0221] 没有限定,更具体而言,将二胺溶解于有机溶剂或水中,在搅拌的同时向该溶液中缓慢地添加四羧酸二酐,在0～120℃、优选5℃～80℃的范围内搅拌1小时～72小时,由此得到聚酰亚胺前体。在80℃以上反应的情况下,分子量依赖于聚合时的温度历程而变动,另外,通过热而进行酰亚胺化,因此有可能无法稳定地制造聚酰亚胺前体。上述制造方法中的二胺和四羧酸二酐的添加顺序容易提高聚酰亚胺前体的分子量,因此优选。另外,也可以使上述制造方法的二胺和四羧酸二酐的添加顺序相反,由于析出物减少,因此是优选的。在使用水作为溶剂的情况下,优选相对于生成的聚酰胺酸(聚酰亚胺前体)的羧基优选以0.8倍当量以上的量添加1,2-二甲基咪唑等咪唑类、或者三乙胺等碱。

[0222] 2)聚酰胺酸酯

[0223] 使四羧酸二酐与任意的醇反应,得到二羧酸二酯后,与氯化试剂(亚硫酰氯、草酰氯等)反应,得到二酯二羧酰氯。将该二酯二羧酰氯和二胺在-20℃～120℃、优选-5℃～80℃的范围搅拌1小时～72小时,由此得到聚酰亚胺前体。在80℃以上反应的情况下,分子量依赖于聚合时的温度历程而变动,并且通过热而进行酰亚胺化,因此有可能无法稳定地制造聚酰亚胺前体。另外,通过使用磷系缩合剂、碳二亚胺缩合剂等对二羧酸二酯和二胺进行脱水缩合,也能够简便地得到聚酰亚胺前体。

[0224] 通过该方法得到的聚酰亚胺前体稳定,因此也可以添加水、醇等溶剂进行再沉淀等纯化。

[0225] 3)聚酰胺酸甲硅烷基酯(间接法)

[0226] 预先使二胺与甲硅烷基化剂反应,得到甲硅烷基化的二胺。根据需要通过蒸馏等进行甲硅烷基化的二胺的纯化。然后,预先使甲硅烷基化的二胺溶解于脱水后的溶剂中,在搅拌的同时缓慢地添加四羧酸二酐,在0～120℃、优选5℃～80℃的范围搅拌1小时～72小时,由此得到聚酰亚胺前体。在80℃以上反应的情况下,分子量依赖于聚合时的温度历程而变动,并且通过热而进行酰亚胺化,因此有可能无法稳定地制造聚酰亚胺前体。

[0227] 4)聚酰胺酸甲硅烷基酯(直接法)

[0228] 将1)的方法中得到的聚酰胺酸溶液与甲硅烷基化剂混合,在0～120℃、优选5℃～80℃的范围搅拌1小时～72小时,由此得到聚酰亚胺前体。在80℃以上反应的情况下,分子量依赖于聚合时的温度历程而变动,并且通过热而进行酰亚胺化,因此有可能无法稳定地制造聚酰亚胺前体。

[0229] 作为3)的方法和4)的方法中使用的甲硅烷基化剂,使用不含氯的甲硅烷基化剂时,不需要对甲硅烷基化的聚酰胺酸或所得到的聚酰亚胺进行纯化,因此优选。作为不含氯原子的甲硅烷基化剂,可以举出N,O-双(三甲基甲硅烷基)三氟乙酰胺、N,O-双(三甲基甲硅烷基)乙酰胺、六甲基二硅氮烷。出于不含氟原子且成本低的原因,特别优选N,O-双(三甲基甲硅烷基)乙酰胺、六甲基二硅氮烷。

[0230] 另外,在3)的方法的二胺的甲硅烷基化反应中,为了促进反应,可以使用吡啶、哌啶、三乙胺等胺系催化剂。该催化剂可以直接用作聚酰亚胺前体的聚合催化剂。

[0231] 制备聚酰亚胺前体时使用的溶剂优选水、或例如N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、二甲基亚砜等非质子性溶剂,只要可溶解原料单体成分和生成的聚酰亚胺前体,任何种类的溶剂均可以没有问题地使用,因此对其结构没有特别限定。作为溶剂,优选采用水、或N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮等酰胺溶剂、γ-丁内酯、γ-戊内酯、δ-戊内酯、γ-己内酯、ε-己内酯、α-甲基-γ-丁内酯等环状酯溶剂、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯等碳酸酯溶剂、三乙二醇等二醇系溶剂、间甲酚、对甲酚、3-氯苯酚、4-氯苯酚等酚系溶剂、苯乙酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、环丁砜、二甲基亚砜等。此外,也可以使用其他一般的有机溶剂,即苯酚、邻甲酚、乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸异丁酯、乙酸丙二醇甲酯、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、2-甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、丁基溶纤剂乙酸酯、四氢呋喃、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、二丁醚、二乙二醇二甲醚、甲基异丁基酮、二异丁基酮、环戊酮、环己酮、甲基乙基酮、丙酮、丁醇、乙醇、二甲苯、甲苯、氯苯、松节油、矿物油精、石脑油系溶剂等。需要说明的是,溶剂也可以组合使用两种以上。

[0232] 在聚酰亚胺前体的制造中,没有特别限定,按照聚酰亚胺前体的固体成分浓度(聚酰亚胺换算质量浓度)例如为5质量%～45质量%的浓度投入单体和溶剂来进行反应。

[0233] 聚酰亚胺前体的对数粘度没有特别限定,优选在30℃下的浓度0.5g/dL的N-甲基-2-吡咯烷酮溶液中的对数粘度为0.2dL/g以上、更优选为0.3dL/g以上、特别优选为0.4dL/g以上。对数粘度为0.2dL/g以上时,聚酰亚胺前体的分子量高,所得到的聚酰亚胺的机械强度和耐热性优异。

[0234] <咪唑化合物>

[0235] 聚酰亚胺前体组合物能够含有至少1种咪唑化合物。咪唑化合物只要是具有咪唑骨架的化合物就没有特别限定,可以举出例如1,2-二甲基咪唑、1-甲基咪唑、2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、1-苯基咪唑、咪唑和苯并咪唑等。咪唑化合物可以组合使用多种化合物。在某实施方式中,咪唑化合物优选选自1,2-二甲基咪唑以外的咪唑化合物,优选1,2-取代以外的二甲基取代咪唑化合物、单甲基取代咪唑化合物、芳香族取代咪唑化合物,特别优选2-苯基咪唑、1-苯基咪唑、咪唑和苯并咪唑。

[0236] 聚酰亚胺前体组合物中的咪唑化合物的含量可以考虑添加效果与聚酰亚胺前体组合物的稳定性的平衡而适当选择。在添加咪唑化合物的情况下,其量(总含量)相对于聚酰亚胺前体的重复单元1摩尔超过0摩尔,为了发挥一定程度的添加效果,为0.01摩尔以上、优选为0.02摩尔以上,另一方面,从聚酰亚胺前体组合物的粘度稳定性的方面出发,优选小于1摩尔的范围、更优选小于0.8摩尔。咪唑化合物的添加对于透光率的提高、退火处理等长期高温环境下的密合性提高具有效果。

[0237] 特别是,在X_1中的式(1-1)的结构(来自ODPA)的比例小于90摩尔%的情况下,特别是小于80摩尔%的情况下,优选添加咪唑化合物。

[0238] 咪唑化合物能够解决X_1中的式(1-1)的结构(来自ODPA)的比例小的情况下、以及式(1-1)的结构(来自ODPA)与式(1-2)的结构(来自s-BPDA)的合计比例小的情况下的问题。添加咪唑化合物的情况下,可以使X_1中的式(1-1)的结构(来自ODPA)的比例为0摩尔%以上。即,只要X_1中的式(1-1)的结构与式(1-2)的结构的合计比例为70摩尔%以上,则可以仅包含任意1种,式(1-1)的结构的比例可以为零。

[0239] 进行整理,本申请如发明A系列的1.中规定的那样,公开了不需要咪唑化合物的方式(条件(i)的情况)和需要咪唑化合物的方式(条件(ii)的情况)。

[0240] 另外,本申请还公开了必须添加咪唑化合物的下述另一发明、即发明B系列。

[0241] 一种聚酰亚胺前体组合物,其为含有重复单元由上述通式(I)表示的聚酰亚胺前体的聚酰亚胺前体组合物,其中,

[0242] X_1包含70摩尔%以上(也优选为80摩尔%以上或90摩尔%以上)的式(1-1)所示的结构和/或式(1-2)所示的结构,

[0243] Y_1包含50摩尔%以上(也优选为60摩尔%以上、70摩尔%以上或80摩尔%以上)的式(B)所示的结构,

[0244] 进一步相对于上述聚酰亚胺前体的重复单元1摩尔以0.01摩尔以上且小于1摩尔的量进一步含有至少1种咪唑化合物。

[0245] 该另一发明中,上述规定以外的要素、事项按照本申请的正文中的发明A系列的记载。

[0246] <硅烷化合物>

[0247] 也优选向聚酰亚胺前体组合物中添加具有Si-OR^a结构(R^a为氢原子或烃基)的硅烷化合物(以下有时简称为“硅烷化合物”)作为添加剂。硅烷化合物的添加具有提高透光率的效果。

[0248] R^a优选为碳原子数10以下的烃基,优选为烷基或芳基,特别是碳原子数1~8、更优选碳原子数1~4的直链或支链烷基,特别优选为甲基或乙基。例如,可以举出$(R^aO)_nSi(R^b)_{4-n}$(n为1~4的整数)所示的化合物。R^a如上所述,n优选为1~3、更优选为2或3。R^b为碳原子数10以下的烃基,优选为烷基或芳基,更优选为芳基,特别优选为苯基。

[0249] 具体而言,可以举出甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、已基三甲氧基硅烷、已基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、二甲氧基二甲基硅烷、二乙氧基二甲基硅烷、二甲氧基二苯基硅烷、二乙氧基二苯基硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丙氧基硅烷、四丁氧基硅烷、四苯氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、三乙基甲氧基硅烷、三乙基乙氧基硅烷、三已基甲氧基硅烷、三已基乙氧基硅烷、三苯基甲氧基硅烷和三苯基乙氧基硅烷等。硅烷化合物也可以组合使用2种以上。

[0250] 硅烷化合物的添加量可以考虑添加效果而适当选择。在添加硅烷化合物的情况下,其量(总含量)相对于四羧酸成分与二胺成分的合计100质量份超过0质量份,为了发挥一定程度的添加效果,为0.05质量份以上、优选为0.1质量份以上、更优选为0.3质量份以上、进而更优选为0.5质量份以上、进而更优选为1质量份以上。从物性的平衡的方面出发,例如为60质量份以下、优选为50质量份以下、更优选为40质量份以下、进而更优选为35质量份以下、进而更优选为30重量份以下、进而更优选为25重量份以下。

[0251] <聚酰亚胺前体组合物的混配和“柔性电子器件基板用聚酰亚胺前体组合物”>

[0252] 本发明中使用的聚酰亚胺前体组合物包含上述至少1种聚酰亚胺前体、以及优选包含溶剂。此外,如上所述,还优选包含至少1种咪唑化合物。

[0253] 作为溶剂,可以使用作为制备聚酰亚胺前体时使用的溶剂所说明的上述溶剂。通常,可以直接使用在制备聚酰亚胺前体时所使用的溶剂、即以聚酰亚胺前体溶液的状态使

用,但根据需要也可以进行稀释或浓缩而使用。咪唑化合物(添加的情况下)溶解存在于聚酰亚胺前体组合物中。对聚酰亚胺前体的浓度没有特别限定,以聚酰亚胺换算质量浓度(固体成分浓度)计通常为5质量%~45质量%。此处,聚酰亚胺换算质量是指全部重复单元完全被酰亚胺化时的质量。

[0254] 本发明的聚酰亚胺前体组合物的粘度(旋转粘度)没有特别限定,使用E型旋转粘度计在温度25℃、剪切速度20sec^{-1}的条件下测定的旋转粘度优选为0.01~1000Pa·sec、更优选为0.1~100Pa·sec。另外,根据需要也可以赋予触变性。在上述范围的粘度下,进行涂布或制膜时容易处理,并且缩孔得到抑制、流平性优异,因此可得到良好的覆膜。

[0255] 本发明的聚酰亚胺前体组合物可以根据需要含有化学酰亚胺化剂(乙酸酐等酸酐、吡啶、异喹啉等胺化合物)、抗氧化剂、紫外线吸收剂、填料(二氧化硅等无机颗粒等)、染料、颜料、硅烷偶联剂等偶联剂、底涂剂、阻燃材料、消泡剂、流平剂、流变控制剂(流动助剂)等。需要说明的是,将本发明的聚酰亚胺前体组合物进行酰亚胺化时,优选热酰亚胺化,该情况下,优选不含有作为化学酰亚胺化剂的乙酸酐等酸酐。

[0256] 聚酰亚胺前体组合物的制备可以通过在利用如上所述的方法得到的聚酰亚胺前体溶液中加入咪唑化合物或咪唑化合物的溶液并混合来制备。可以在咪唑化合物的存在下使四羧酸成分与二胺成分反应。

[0257] 本发明的聚酰亚胺前体组合物可以用作“柔性电子器件基板(特别优选柔性显示器基板。以下相同。)用”。如上所述,本发明中,“柔性电子器件基板用”聚酰亚胺前体组合物是指如以下说明那样直接涂布于基材上的组合物。

[0258] <<聚酰亚胺膜/基材层积体和柔性电子器件的制造>>

[0259] 可以使用本发明的聚酰亚胺前体组合物(即柔性电子器件基板用聚酰亚胺前体组合物)制造聚酰亚胺膜/基材层积体。聚酰亚胺膜/基材层积体可以通过下述工序来制造:(a)将聚酰亚胺前体组合物涂布到基材上的工序;(b)在上述基材上对上述聚酰亚胺前体进行加热处理,制造在上述基材上层积有聚酰亚胺膜的层积体(聚酰亚胺膜/基材层积体)。除此以外,在基材上形成聚酰亚胺膜后,作为工序(b2),也优选进一步具有在聚酰亚胺膜的表面形成无机薄膜的工序。

[0260] 本发明的柔性电子器件的制造方法使用由上述工序(a)和工序(b)(优选进一步的工序(b2))制造的聚酰亚胺膜/基材层积体,进一步具有下述工序:即(c)在上述层积体的聚酰亚胺膜上形成选自导体层和半导体层中的至少一个层的工序;和(d)将上述基材与上述聚酰亚胺膜剥离的工序。

[0261] 首先,在工序(a)中,将聚酰亚胺前体组合物流延到基材上,通过加热处理进行酰亚胺化和脱溶剂,由此形成聚酰亚胺膜,得到基材与聚酰亚胺膜的层积体(聚酰亚胺膜/基材层积体)。

[0262] 作为基材,使用耐热性的材料,例如使用陶瓷材料(玻璃、氧化铝等)、金属材料(铁、不锈钢、铜、铝等)、半导体材料(硅、化合物半导体等)等的板状或片状基材、或耐热塑料材料(聚酰亚胺等)等的膜或片状基材。通常,优选平面且平滑的板状,通常,使用钠钙玻璃、硼硅酸盐玻璃、无碱玻璃、蓝宝石玻璃等的玻璃基板;硅、GaAs、InP、GaN等的半导体(包含化合物半导体的)基板;铁、不锈钢、铜、铝等的金属基板。

[0263] 作为基材,特别优选玻璃基板。玻璃基板已开发出平面、平滑且大面积的玻璃基

板,可以容易获得。对玻璃基板等板状基材的厚度没有限定,从处理容易性的方面出发,例如为20μm～4mm、优选为100μm～2mm。另外,对板状基材的大小没有特别限定,一边(长方形时为长边)例如为100mm左右～4000mm左右、优选为200mm左右～3000mm左右、更优选为300mm左右～2500mm左右。

[0264] 这些玻璃基板等基材也可以在表面形成有无机薄膜(例如氧化硅膜)或树脂薄膜。

[0265] 对聚酰亚胺前体组合物在基材上的流延方法没有特别限定,可以举出例如狭缝涂布法、模涂法、刮板涂布法、喷涂法、喷墨涂布法、喷嘴涂布法、旋涂法、丝网印刷法、棒涂法、电沉积法等现有公知方法。

[0266] 在工序(b)中,在基材上对聚酰亚胺前体组合物进行加热处理,转换为聚酰亚胺膜,得到聚酰亚胺膜/基材层积体。对加热处理条件没有特别限定,优选例如在50℃～150℃的温度范围进行干燥后,作为最高加热温度,例如在150℃～600℃、优选在200℃～550℃、更优选在250℃～500℃进行处理。

[0267] 聚酰亚胺膜的厚度优选为1μm以上、更优选为2μm以上、进一步优选为5μm以上。厚度小于1μm的情况下,聚酰亚胺膜无法保持充分的机械强度,例如在作为柔性电子器件基板使用时,有时无法完全承受应力而被破坏。另外,聚酰亚胺膜的厚度优选为100μm以下、更优选为50μm以下、进一步优选为20μm以下。若聚酰亚胺膜的厚度变厚,则柔性器件的薄型化有时变得困难。为了作为柔性器件保持充分的耐性并进一步薄膜化,聚酰亚胺膜的厚度优选为2μm～50μm。

[0268] 本发明中聚酰亚胺膜/基材层积体优选翘曲小。可以通过聚酰亚胺膜/硅基板(晶片)层积体中的聚酰亚胺膜与硅基板间的残余应力来评价聚酰亚胺膜的特性。关于本发明能够实现的残余应力,如后所述。

[0269] 聚酰亚胺膜/基材层积体中的聚酰亚胺膜也可以在表面具有无机薄膜等第2层,因此,作为工序(b2),优选具有在形成于基材上的聚酰亚胺膜的表面形成无机薄膜的工序。无机薄膜特别优选作为水蒸气或氧(空气)等的阻隔层发挥功能。作为水蒸气阻隔层,可以举出例如包含选自由氮化硅(SiN_x)、氧化硅(SiO_x)、氮氧化硅(SiO_xN_y)、氧化铝(Al_2O_3)、氧化钛(TiO_2)、氧化锆(ZrO_2)等金属氧化物、金属氮化物和金属氮氧化合物组成的组中的无机物的无机膜。通常,作为这些薄膜的成膜方法,已知真空蒸镀法、溅射法、离子镀等物理蒸镀法、和等离子体CVD法、催化化学气相沉积法(Cat-CVD法)等化学蒸镀法(CVD:化学气相沉积法)等。在包括CVD法的这些成膜方法中,为了提高阻隔功能,在成膜后,例如在350℃～450℃下进行高温退火而使膜致密化。需要说明的是,本申请中“无机薄膜”是指退火前后的两种状态。在仅表示一者的情况下,明确地表示或根据上下文明确。同样地,“聚酰亚胺膜/基材层积体”是指具有和不具有“无机薄膜”这两者。

[0270] 该第2层也可以为复数层。该情况下,可以形成不同种类的无机薄膜,另外,也可以将树脂膜与无机薄膜复合。作为后者的例子,可以举出例如在聚酰亚胺膜/基材层积体中的聚酰亚胺膜上形成阻隔层/聚酰亚胺层/阻隔层的3层结构的例子等。

[0271] 在工序(c)中,使用由工序(b)得到的聚酰亚胺/基材层积体,在聚酰亚胺膜(包含在聚酰亚胺膜表面层积有无机薄膜等第2层的情况)上形成选自导体层和半导体层中的至少一个层。这些层可以直接形成于聚酰亚胺膜(包含层积有第2层的情况)上,也可以在层积了器件所需要的其他层后、即间接地形成。

[0272] 导体层和/或半导体层根据目标电子器件所需要的元件和电路选择适当的导体层和(无机、有机)半导体层。在本发明的工序(c)中,形成导体层和半导体层中的至少一者的情况下,也优选在形成有无机膜的聚酰亚胺膜上形成导体层和半导体层中的至少一者。

[0273] 导体层和半导体层包括形成在聚酰亚胺膜上的整个面的情况、形成在聚酰亚胺膜上的一部分的情况这两者。本发明可以在工序(c)后立即转移到工序(d),也可以在工序(c)中形成选自导体层和半导体层中的至少一个层后,进一步形成器件结构,之后再转移到工序(d)。

[0274] 在制造TFT液晶显示器件作为柔性器件的情况下,例如根据需要在整个面形成有无机膜的聚酰亚胺膜上形成例如金属布线、利用非晶硅或多晶硅的TFT、透明像素电极。TFT包含例如栅极金属层、非晶硅膜等半导体层、栅极绝缘层、与像素电极连接的布线等。除此之外,还可以通过公知的方法进一步形成液晶显示器所需要的结构。另外,也可以在聚酰亚胺膜上形成透明电极和滤色器。

[0275] 在制造有机EL显示器的情况下,例如根据需要在整个面形成有无机膜的聚酰亚胺膜上例如除了透明电极、发光层、空穴传输层、电子传输层等以外,可以根据需要形成TFT。

[0276] 本发明中优选的聚酰亚胺膜由于耐热性、韧性等各种特性优异,因此形成器件所需要的电路、元件、及其他结构的方法没有特别限制。

[0277] 接着,在工序(d)中,将基材与聚酰亚胺膜剥离。剥离方法可以为通过施加外力而以物理方式剥离的机械剥离法,但本发明的聚酰亚胺膜/基材层积体的密合性优异,因此特别优选通过从基材面照射激光进行剥离的所谓激光剥离法进行剥离。

[0278] 在将剥离基材后的聚酰亚胺膜作为基板的(半)产品中进一步形成或组装器件所需要的结构或部件,完成器件。

[0279] 如上所述,包含聚酰亚胺膜的柔性电子器件完成,并且在柔性电子器件中,聚酰亚胺膜作为柔性电子器件基板发挥功能。

[0280] 需要说明的是,作为柔性电子器件的另一制造方法,也可以在通过上述工序(b)制造聚酰亚胺膜/基材层积体后,剥离聚酰亚胺膜,如上述工序(c)那样,在聚酰亚胺膜上形成选自导体层和半导体层中的至少一个层和必要的结构,制造以聚酰亚胺膜作为基板的(半)产品。

[0281] <<聚酰亚胺膜/基材层积体中的聚酰亚胺膜特性>>

[0282] 由本发明的聚酰亚胺前体组合物制造如上所述的聚酰亚胺膜/基材层积体的情况下,由于聚酰亚胺膜与基材间的密合性优异,因此特别优选用于该用途。

[0283] 以下记载本发明中实现的聚酰亚胺膜的特性的范围,按照第1范围、第2范围、第3范围、・・・、第n范围的顺序表示优选的范围。

[0284] 由本发明的聚酰亚胺前体组合物制造的聚酰亚胺膜除了透光性、热特性和耐热性以外,与玻璃基板等基材的密合性也优异。

[0285] 密合性可以通过剥离强度进行评价。聚酰亚胺膜/基材层积体中的聚酰亚胺膜与基材之间的剥离强度在依据JIS K6854-1进行测定的情况下,例如在拉伸速度2mm/分钟、90°剥离试验中,优选为50gf/cm(0.49N/cm)以上(第1范围),进而依次更优选为100gf/cm(0.98N/cm)以上(第2范围)、150gf/cm(1.47N/cm)以上(第3范围)、200gf/cm(1.96N/cm)以上(第4范围)、300gf/cm(2.94N/cm)以上(第5范围)、400gf/cm(3.92N/cm)以上(第6范围)、

500gf/cm(4.9N/cm)以上(第7范围)。另外,作为上限,通常为5kgf/cm(49.0N/cm)以下、优选为3kgf/cm(29.4N/cm)以下。剥离强度通常在空气中或大气中测定。

[0286] 如上所述,聚酰亚胺膜/基材层积体优选翘曲小,可以通过聚酰亚胺膜/硅基板(晶片)层积体中的聚酰亚胺膜与硅基板间的残余应力来评价聚酰亚胺膜的特性。测定的详细情况记载于日本专利第6798633号公报。其中,聚酰亚胺膜以干燥状态置于23℃。由此评价的残余应力优选为20MPa以下(第1范围),进而依次更优选为15MPa以下(第2范围)、12MPa以下(第3范围)、10MPa以下(第4范围)。

[0287] 本发明的一个实施方式中,在利用厚度10μm的膜进行测定时,聚酰亚胺膜的450nm透光率优选为73%以上(第1范围),进而依次更优选为74%以上(第2范围)、75%以上(第3范围)。另外,在利用厚度10μm的膜进行测定时,聚酰亚胺膜的黄色度(YI)优选为13以下(第1范围),进而依次更优选为12以下(第2范围)、11以下(第3范围)、10以下(第4范围)、9以下(第5范围)。另外,黄色度(YI)优选为0以上。

[0288] 另外,在利用厚度10μm的膜进行测定时,聚酰亚胺膜的雾度值优选小于1.0%(第1范围),进而依次更优选为0.9%以下(第2范围)、0.8%以下(第3范围)、0.7%以下(第4范围)、0.6%以下(第5范围)。

[0289] 本发明的聚酰亚胺膜具有极低的线性热膨胀系数(CTE)。本发明的一个实施方式中,在利用厚度10μm的膜进行测定时,聚酰亚胺膜的从150℃至250℃的线性热膨胀系数优选为27ppm/K以下(第1范围),进而依次更优选为25ppm/K以下(第2范围)、20ppm以下(第3范围)、15ppm/K以下(第4范围)、13ppm/K以下(第5范围)。

[0290] 本发明的聚酰亚胺膜(或构成其的聚酰亚胺)的耐热性优异,1%失重温度优选为512℃以上(第1范围),进而依次更优选为515℃以上(第2范围)、520℃以上(第3范围)、522℃以上(第4范围)。

[0291] 本发明的一个实施方式中,聚酰亚胺膜(或构成其的聚酰亚胺)的玻璃化转变温度(Tg)优选为350℃以上、更优选为370℃以上、进而更优选为390℃以上、进而更优选为400℃以上、进而更优选为410℃以上、进而更优选为420℃以上、进而更优选为430℃以上、进而更优选为435℃以上、最优选为440℃以上。

[0292] 本发明的聚酰亚胺膜显示出非常大的弹性模量。本发明的一个实施方式中,聚酰亚胺膜的弹性模量优选为6.5GPa以上(第1范围),进而依次更优选为6.9GPa以上(第2范围)、7.3GPa以上(第3范围)、7.5GPa以上(第4范围)、7.6GPa以上(第5范围)、8.0GPa以上(第6范围)、8.3GPa以上(第7范围)。弹性模量可以使用例如由膜厚8μm～12μm左右的膜得到的值。

[0293] 进而,本发明的一个实施方式中,聚酰亚胺膜的断裂伸长率在利用厚度10μm的膜进行测定时优选为10%以上(第1范围),进而依次更优选为20%以上(第2范围)、25%以上(第3范围)、30%以上(第4范围)。

[0294] 另外,本发明的另一优选实施方式中,聚酰亚胺膜的断裂强度优选为200MPa以上(第1范围),进而依次优选为250MPa以上(第2范围)、270MPa以上(第3范围)、300MPa以上(第4范围)。断裂强度可以使用例如由膜厚5μm～100μm左右的膜得到的值。

[0295] 关于聚酰亚胺膜的特性,优选密合性、透光率、弹性模量同时满足“优选的范围”,特别优选线性热膨胀系数和1%失重温度也同时满足“优选的范围”。

[0296] 具有这种特性的聚酰亚胺膜、即柔性电子器件基板用的聚酰亚胺膜本身具有新颖性,独立地具有专利性。特别优选的实施方式如下所述。

[0297] (1)聚酰亚胺膜的450nm透光率为74%以上(第2范围),弹性模量为6.9GPa以上(第2范围)、优选为7.3GPa以上(第3范围),线性热膨胀系数和断裂伸长率满足上述第1范围。

[0298] (2)聚酰亚胺膜的450nm透光率为75%以上(第3范围)、优选为76%(第4范围),弹性模量为7.3GPa以上(第3范围),线性热膨胀系数和断裂伸长率满足上述第1范围。

[0299] (3)聚酰亚胺膜的450nm透光率为74%以上(第2范围)、优选为75%以上(第3范围),聚酰亚胺膜/基材层积体中的聚酰亚胺膜与基材之间的剥离强度满足200gf/cm以上(第4范围)、优选满足300gf/cm以上(第5范围)。

[0300] 也可以使用本发明的聚酰亚胺前体组合物制造其他方式的聚酰亚胺和单独的聚酰亚胺膜。制造方法没有特别限定,公知的酰亚胺化的方法均可以适宜使用。所得到的聚酰亚胺的形态可以适宜地举出膜、涂布膜、粉末、珠、成型体、发泡体等。

[0301] 单独的聚酰亚胺膜可以利用公知的方法制造。代表性的方法为下述方法:将聚酰亚胺前体组合物流延涂布到基材上,之后,在基材上进行加热酰亚胺化后,剥离聚酰亚胺膜。另外,也可以将聚酰亚胺前体组合物流延涂布到基材上,进行加热干燥,制造自支撑性膜后,将自支撑性膜从基材剥离,例如用拉幅机保持膜,在能够从膜的两面脱气的状态下进行加热酰亚胺化,得到聚酰亚胺膜。

[0302] 单独的聚酰亚胺膜的厚度也取决于用途,优选为1μm以上、更优选为2μm以上、进一步优选为5μm以上,例如为250μm以下、优选为150μm以下、更优选为100μm以下、进而更优选为50μm以下。

[0303] 实施例

[0304] 下面通过实施例和比较例来进一步说明本发明。需要说明的是,本发明不限定于以下的实施例。

[0305] 在以下各例中,评价通过下述方法进行。

[0306] <聚酰亚胺前体组合物的评价>

[0307] [粘度稳定化·最大粘度率保持评价]

[0308] 聚合后,将聚酰亚胺前体组合物在23℃保存时,粘度增加,达到最大粘度而转为减少。达到该最大粘度时,评价为“粘度稳定化”。另外,虽然在达到最大粘度后粘度减少,但将从达到最大粘度的日子起30天后的粘度相对于最大粘度之比作为“最大粘度保持率”,将相对于最大粘度具有50%以上的粘度的情况评价为“○”,将小于50%的粘度的情况评价为“×”。

[0309] 需要说明的是,粘度使用东机产业公司制造的E型粘度计TVE-25将测定温度设为25℃而进行测定。

[0310] <聚酰亚胺膜的评价>

[0311] [450nm透光率]

[0312] 实施例、比较例中没有记载膜厚的情况下对于膜厚约10μm的聚酰亚胺膜,有记载的情况下对于所记载的膜厚的聚酰亚胺膜,使用紫外可见分光光度计/V-650DS(日本分光制造)测定450nm下的透光率。

[0313] [黄色度(YI)]

[0314] 使用紫外可见分光光度计/V-650DS(日本分光制造),依据ASTM E313的标准,测定膜厚10μm、5cm见方尺寸的聚酰亚胺膜的b*(=YI;黄色度)。光源为D65,视场角为2°。

[0315] [雾度]

[0316] 使用浊度计/NDH2000(日本电色工业制造),依据JIS K7136的标准,测定聚酰亚胺膜的雾度。

[0317] [线性热膨胀系数(CTE)]

[0318] 将膜厚约10μm的聚酰亚胺膜切割成宽4mm的长条状,制成试验片,使用TMA/SS6100(SII Nanotechnology株式会社制造),在夹头间长度15mm、负荷2g、降温速度20℃/分钟的条件下从400℃降温至50℃。由所得到的TMA曲线求出150℃至250℃的线性热膨胀系数。

[0319] [1%失重温度]

[0320] 将膜厚约10μm的聚酰亚胺膜作为试验片,使用TA INSTRUMENTS公司制造的量热计测定装置(Q5000IR),在氮气流中以10℃/分钟的升温速度从25℃升温至600℃。由所得到的重量曲线,将150℃的重量设为100%,求出1%失重温度。

[0321] [剥离强度]

[0322] 使用ORIENTEC公司制TENSILON RTA-500,在大气中以拉伸速度2mm/分钟的条件测定90°方向的剥离强度。

[0323] [残余应力的测定]

[0324] 作为聚酰亚胺膜评价用的基准基材,使用6英寸硅晶片(625μm厚、(100)基板)。利用旋涂机在硅晶片上涂布聚酰亚胺前体组合物,在氮气气氛下(氧浓度200ppm以下),直接在硅晶片上从室温加热至与实施例、比较例相同的温度,进行热酰亚胺化,得到聚酰亚胺膜/基准基材层积体。层积体中的聚酰亚胺膜的膜厚为约10μm。

[0325] 按照日本专利第6798633号公报的记载,对于所得到的聚酰亚胺膜/硅晶片层积体,在150℃、140℃、130℃、120℃和110℃的温度下,使用KLA Tencor公司制造的FLX-2320测定翘曲的曲率半径。在各温度下测定20次,求出平均值。另外,硅晶片单独的曲率半径测定也在相同温度下进行。根据所得到的曲率半径,按照下述数学式1计算各温度下的残余应力(S),由基于最小二乘法的直线近似求出23℃的残余应力。

[0326] [数1]

[0327] $$S = \frac{Eh^2}{(1-\nu)6Rt}$$ 数学式1

[0328] 此处,

[0329] E/(1-ν):基板(基准基材:硅晶片)的双轴弹性模量(Pa),

[0330] (100)硅为1.805E11Pa,

[0331] h:基板的厚度(m)

[0332] t:聚酰亚胺膜的厚度(m)

[0333] R:测定试样的曲率半径(m)

[0334] $1/R = 1/R_2 - 1/R_1$

[0335] R_1:膜制膜前的基板(硅晶片)单独的曲率半径

[0336] R_2:膜制膜后的曲率半径

[0337] S:残余应力的平均值(Pa)

[0338] [弹性模量、断裂伸长率、断裂强度]

[0339] 将膜厚约10μm的聚酰亚胺膜冲切成IEC450标准的哑铃形状,制成试验片,使用ORIENTEC公司制造的TENSILON,在夹头间长度30mm、拉伸速度2mm/分钟的条件下测定初期的弹性模量、断裂伸长率、断裂强度。

[0340] <原材料>

[0341] 以下各例中使用的原材料的简称如下所述。

[0342] [四羧酸成分]

[0343] PMDA:均苯四酸二酐

[0344] DSDA:3,3',4,4'-二苯基砜四羧酸二酐

[0345] ODPA:4,4'-氧双邻苯二甲酸二酐

[0346] s-BPDA:3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐

[0347] 6FDA:2,2-双(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐

[0348] [二胺成分]

[0349] 4-BAAB:4-氨基苯基-4-氨基苯甲酸酯

[0350] BAPB:4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯

[0351] 4,4-ODA:4,4-氧二苯胺

[0352] [咪唑化合物]

[0353] 2-Pz:2-苯基咪唑

[0354] Bz:苯并咪唑

[0355] Im:咪唑

[0356] 1-Pz:1-苯基咪唑

[0357] KBM-103:苯基三甲氧基硅烷(信越化学工业株式会社制造)

[0358] KBM-202SS:二苯基二甲氧基硅烷(信越化学工业株式会社制造)

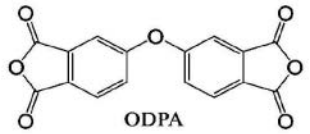
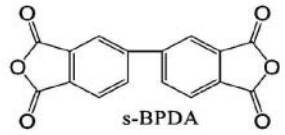
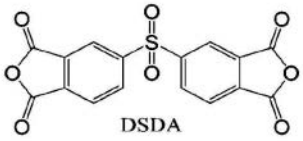
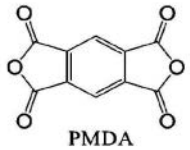
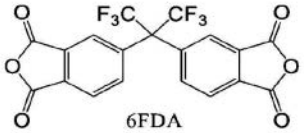
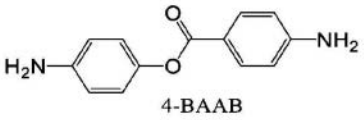
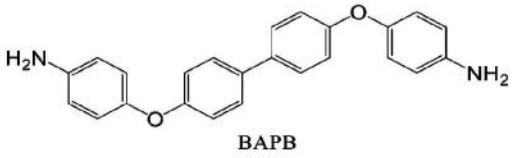
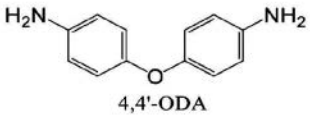
[0359] HIVAC-F-5:1,3,5-三甲基-1,1,3,5,5-五苯基三硅氧烷(信越化学工业株式会社制造)[溶剂]

[0360] NMP:N-甲基-2-吡咯烷酮

[0361] 表1-1中记载四羧酸成分和二胺成分,表1-2中记载咪唑化合物的结构式。

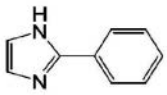
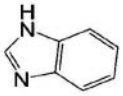
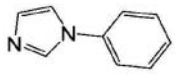
[0362] [表1-1]

[0363]

四羧酸二酐	二胺
 ODPA  s-BPDA  DSDA  PMDA  6FDA	 4-BAAB  BAPB  4,4'-ODA

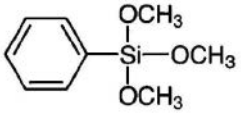
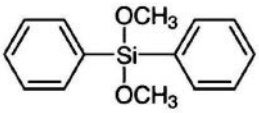
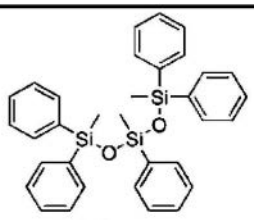
[0364] [表1-2]

[0365]

咪唑化合物			
 2-苯基咪唑	 苯并咪唑	 咪唑	 1-苯基咪唑

[0366] [表1-3]

[0367]

硅烷化合物		
 KBM-103	 KBM-202SS	 HIVAC-F-5

[0368] <实施例1>

[0369] [聚酰亚胺前体组合物的制备]

[0370] 在经氮气置换的反应容器中加入4-BAAB 2.28g(10毫摩尔),加入投入单体总质量(二胺成分与羧酸成分的总和)达到12.5质量%的量的37.69g的N-甲基-2-吡咯烷酮,在室温下搅拌1小时。在该溶液中缓慢地加入ODPA 3.10g(10毫摩尔)。在室温下搅拌6小时,得到均匀且粘稠的聚酰亚胺前体组合物。将聚酰亚胺前体组合物的粘度稳定性示于表2。

[0371] [聚酰亚胺膜/基材层积体的制造]

[0372] 作为玻璃基板,使用6英寸的康宁公司制造的Eagle-XG(注册商标)(500μm厚)。利用旋涂机将聚酰亚胺前体组合物涂布到玻璃基板上,在氮气气氛下(氧浓度200ppm以下)直接在玻璃基板上从室温加热至420℃,以热方式进行酰亚胺化,得到聚酰亚胺膜/基材层积体。关于剥离强度,由所得到的聚酰亚胺膜/玻璃层积体制作宽度5mm的试验样品进行测定。关于其他膜物性,将层积体浸渍到40℃的水(例如温度20℃～100℃的范围)中,从玻璃基板剥离聚酰亚胺膜,干燥后,评价聚酰亚胺膜的特性。聚酰亚胺膜的膜厚为约10μm。评价结果示于表2。

[0373] 〈实施例2～6、比较例1～4〉

[0374] 在实施例1中,将四羧酸成分和二胺成分变更为表2所示的化合物和量(摩尔比),除此以外与实施例1同样地得到聚酰亚胺前体组合物。之后,与实施例1同样地制造聚酰亚胺膜,评价膜物性。

[0375] 〈实施例7、11、比较例6～8〉

[0376] 在实施例1中,将四羧酸成分和二胺成分变更为表3所示的化合物和量(摩尔比),与实施例1同样地反应,得到聚酰亚胺前体组合物。使用所得到的聚酰亚胺前体组合物,将酰亚胺化的最高加热温度变更为450℃,除此以外与实施例1同样地制造聚酰亚胺膜,评价膜物性。

[0377] 〈实施例8～10、比较例5〉

[0378] 在实施例1中,将四羧酸成分和二胺成分变更为表3所示的化合物和量(摩尔比),与实施例1同样地反应,得到聚酰亚胺前体溶液。

[0379] 将作为咪唑化合物的2-苯基咪唑溶解于4倍质量的N-甲基-2-吡咯烷酮中,得到2-苯基咪唑的固体成分浓度为20质量%的均匀溶液。按照咪唑化合物的量相对于聚酰亚胺前体的重复单元1摩尔为表3中记载的量的方式,将咪唑化合物的溶液与上述合成的聚酰亚胺前体溶液混合,在室温下搅拌3小时,得到均匀且粘稠的聚酰亚胺前体组合物。

[0380] 之后,与实施例7同样地制造聚酰亚胺膜,评价膜物性。但是,关于比较例5,由于所得到的聚酰亚胺前体组合物的粘度稳定性差,因此难以在基材上制成均匀的聚酰亚胺膜,因此无法进行膜物性的评价。

[0381] 〈实施例12～25、比较例9、10〉

[0382] 在实施例1中,将四羧酸成分和二胺成分变更为表4或5所示的化合物和量(摩尔比),与实施例1同样地反应,得到聚酰亚胺前体溶液。

[0383] 作为咪唑化合物,变更为表4或5所示的化合物,并且按照其量为表4或5中记载的量的方式将咪唑化合物的溶液与上述合成的聚酰亚胺前体溶液混合,在室温下搅拌3小时,得到均匀且粘稠的聚酰亚胺前体组合物。

[0384] 之后,将酰亚胺化的最高加热温度变更为420℃或450℃(如表4或5所记载),除此以外与实施例1同样地制造聚酰亚胺膜,评价膜物性。需要说明的是,关于比较例9,未添加咪唑化合物。

[0385] 本申请对发明A系列的1.中规定的条件(i)的实施例和条件(ii)的实施例进行总结,如下所述。

[0386] (i)1～6、7～11、15～18、19～25、28

[0387] (ii)8～10、12～18、19～25、26、27、28

[0388] [表2]

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4
酸二酐	ODPA	100	80	60	50	50	50	40	20		50
	s-BPDA		20	40	50	50	50	60	80	100	50
	6FDA										
	DSDA										
	PMDA										
二胺	4-BAAB	100	100	100	100	80	80	100	100	100	60
	BAPB					20					
	4,4-ODA						20				40
咪唑化合物	2-Pz										
固化温度 / ℃		420	420	420	420	420	420	420	420	420	420
清漆评价											
粘度稳定性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	-
膜评价											
弹性模量 / GPa		8.5	9.1	8.8	9.3	7.1	7.0	9.5	9.2	9.3	6.2
断裂伸长率 / %		25	23	27	23	34	35	27	33	17	42
断裂强度 / MPa		356	389	450	405	400	425	470	477	373	375
CTE /ppm · K-1		20	12	7	5	15	13	7	5	4	30
1% 失重温度 / ℃		520	522	524	525	526	525	527	529	533	519
450nm透光率 / %		78	77	76	75	75	75	73	72	72	75
YI		9	10	11	12	12	12	15	16	16	12
雾度 / %		0.3	0.2	0.2	0.3	0.5	0.5	0.2	0.2	0.2	1.3
玻璃层积体评价											
剥离强度 /gf · cm-1		>400	>400	>400	>400	>400	>400	250	150	50	>400
硅晶片层积体评价											
残余应力 / MPa		11	9	< 4	< 4	14	11	< 4	< 4	< 4	25
SiO/SiN层积体评价											
密合性试验		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0389]

[0390] 咪唑化合物的量的单位为eq(每1摩尔重复单元的摩尔数)。

[0391] [表3]

[0392]

		实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	比较例 5	比较例 6	比较例 7	比较例 8
酸二酐	ODPA	70	70	70	70	50	70	50	60	
	s-BPDA	30	30	30	30	30	30	10		70
	6FDA					20		40		
	DSDA									30
	PMDA								40	
二胺	4-BAAB	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	BAPB									
	4,4-ODA									
咪唑化合物	2-Pz		0.025	0.1	0.5		1			
固化温度 / °C		450	450	450	450	450		450	450	450
清漆评价										
粘度稳定性		○	○	○	○	○	×	○	○	○
膜评价										
弹性模量 / GPa		9.4	8.1	7.6	6.9	8.2	-	5.8	8.3	6.1
断裂伸长率 / %		33	37	51	59	22	-	29	38	22
断裂强度 / MPa		474	444	438	332	353	-	245	454	273
CTE /ppm · K-1		7	13	19	27	10	-	29	17	27
1% 失重温度 / °C		527	529	529	524	512	-	499	521	504
450nm透光率 / %		74	77	77	75	74	-	74	69	71
YI		13	10	10	12	13		14	20	18
雾度 / %		0.3	0.3	0.3	0.3	0.5		1.2	0.4	0.7
玻璃层积体评价										
剥离强度 /gf · cm-1		>400	>400	>400	>400	>400	-	50	>400	200
硅晶片层积体评价										
残余应力 / MPa		<4	10	12	20	7	-	23	18	22
SiO/SiN层积体评价										
密合性试验		○	○	○	○	○	-	×	○	×

[0393] 咪唑化合物的量的单位为(每1摩尔重复单元的摩尔数)。

[0394] [表4]

[0395]

		实施例 12	实施例 13	比较例 9	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18
酸二酐	ODPA		30	30	40	50	60	80	100
	s-BPDA	100	70	70	60	50	40	20	
	6FDA								
	DSDA								
	PMDA								
二胺	4-BAAB	100	100	100	100	100	100	100	100
	BAPB								
	4,4-ODA								
咪唑化合物	2-Pz	0.025	0.025		0.025	0.025	0.025	0.025	0.025
	Bz								
	Im								
	1-Pz								
固化温度 / °C		420	420	420	420	420	420	420	420
清漆评价									
粘度稳定性		○	○	○	○	○	○	○	○
膜评价									
弹性模量 / GPa		8.9	8.6	9.7	9.3	9.2	9.1	8.9	7.4
断裂伸长率 / %		40	44	30	46	40	31	30	43
断裂强度 / MPa		482	527	473	535	484	441	399	386
CTE /ppm · K-1		5	9	6	9	10	11	18	27
1% 失重温度 / °C		544	531	529	529	528	527	525	523
450nm透光率 / %		76	77	73	76	76	77	79	79
YI		12	12	15	12	11	10	8	8
雾度 / %		0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
玻璃层积体评价									
剥离强度 /gf · cm-1		200	>400	>400	300	>400	>400	>400	>400
硅晶片层积体评价									
残余应力 / MPa		<4	6	< 4	6	7	8	15	20
SiO/SiN层积体评价									
密合性试验		○	○	○	○	○	○	○	○

[0396] 咪唑化合物的量的单位为eq(每1摩尔重复单元的摩尔数)。

[0397] [表5]

[0398]

		实施例19	实施例20	比较例10	实施例21	实施例22	实施例23	实施例24	实施例25
酸二酐	ODPA	50	50	60	70	70	70	70	70
	s-BPDA	50	30		30	30	30	30	30
	6FDA		20						
	DSDA								
	PMDA			40					
二胺	4-BAAB	80	100	100	100	100	100	100	100
	BAPB								
	4,4-ODA	20							
咪唑化合物	2-Pz	0.025	0.025	0.025					
	Bz				0.025				
	Im					0.025			
	1-Pz						0.025	0.01	0.005
固化温度 /℃		420	450	450	450	450	450	450	450
清漆评价									
粘度稳定性		○	○	○	○	○	○	○	○
膜评价									
弹性模量 / GPa		7.0	7.4	8.0	9.3	9.2	9.2	8.9	8.9
断裂伸长率 /%		57	46	50	35	42	39	41	40
断裂强度 / MPa		494	382	469	444	482	479	510	507
CTE /ppm · K-1		21	21	18	10	10	11	9	9
1% 失重温度 /℃		526	513	521	529	529	529	529	528
450nm透光率 /%		76	78	68	76	76	76	76	76
YI		11	9	24	11	11	11	11	11
雾度 /%		0.5	0.5	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
玻璃层积体评价									
剥离强度 /gf · cm-1		>400	>400	>400	>400	>400	>400	>400	>400
硅晶片层积体评价									
残余应力 / MPa		15	16	20	7	7	7	6	6
SiO/SiN层积体评价									
密合性试验		○	○	○	○	○	○	○	○

[0399] 咪唑化合物的量的单位为eq(每1摩尔重复单元的摩尔数)。

[0400] [无机薄膜成膜后的密合性试验]

[0401] 在与实施例、比较例同样地制造的聚酰亚胺膜/基材层积体的聚酰亚胺膜面,通过等离子体CVD法将SiOx和SiNx依次各成膜400nm。之后,在退火炉内以430℃进行60分钟退火处理。从退火炉中取出进行目视观察,观察聚酰亚胺膜与玻璃基板之间、以及聚酰亚胺膜与SiOx膜之间的剥离。均未观察到剥离的情况下评价为“○”,任一者观察到剥离的情况下评价为“×”。结果示于表2～表5。

[0402] [无机薄膜成膜后的密合性试验2]

[0403] 在与实施例、比较例同样地制造的聚酰亚胺膜/基材层积体的聚酰亚胺膜面,通过等离子体CVD法将SiOx和SiNx依次各成膜400nm。之后,在退火炉内以430℃进行8小时退火处理。从退火炉中取出进行目视观察,观察聚酰亚胺膜与玻璃基板之间、以及聚酰亚胺膜与SiOx膜之间的剥离。均未观察到剥离的情况下评价为“○”,任一者观察到剥离的情况下评价为“×”。结果示于表6。

[0404] [表6]

[0405]

		实施例8	实施例26	比较例11	实施例27	比较例12	实施例24	实施例28
酸二酐	ODPA	70			30	30	70	50
	s-BPDA	30	100	100	70	70	30	50
	6FDA							
	DSDA							
	PMDA							
二胺	4-BAAB	100	100	100	100	100	100	80
	BAPB							
	4,4-ODA							20
咪唑化合物	2-Pz	0.025	0.025		0.025			0.025
	1-Pz						0.01	
固化温度/℃		450	450	450	450	450	450	450
SiO/SiN层积体评价								
密合性试验(430℃×8小时)		○	○	×	○	×	○	○

[0406] 咪唑化合物的量的单位为eq(每1摩尔重复单元的摩尔数)。

[0407] 根据上述结果,四羧酸成分中的ODPA与s-BPDA的合计为70摩尔%以上、且ODPA的比例为50摩尔%以上时,剥离强度显示超过400gf/cm的极高值,显著观察到450nm透光率的提高和黄色度(YI)的降低。另外,还确认到咪唑化合物的添加对450nm透光率的提高和黄色度(YI)的降低有效。另外,若以0.01摩尔以上且小于1摩尔的量添加咪唑化合物,则在四羧酸成分中的ODPA与s-BPDA的合计为70摩尔%以上时(即使ODPA的比例小于50摩尔%),确认到高剥离强度、高450nm透光率和低黄色度(YI)的效果。

[0408] [添加硅烷化合物的实施例]

[0409] <实施例29~34、40~43、参考例13>

[0410] 与实施例7等同样地,将四羧酸成分和二胺成分变更为表7所示的化合物和量(摩尔比),与实施例1同样地反应,得到聚酰亚胺前体溶液。

[0411] 作为硅烷化合物,将表7所示的化合物和量(相对于四羧酸成分和二胺成分的合计100质量份的质量份)与上述合成的聚酰亚胺前体溶液混合,在室温下搅拌3小时,得到均匀且粘稠的聚酰亚胺前体组合物。使用所得到的聚酰亚胺前体组合物,将酰亚胺化的最高加热温度设为450℃,除此以外与实施例1同样地制造聚酰亚胺膜,评价膜物性。

[0412] <实施例35~39>

[0413] 与实施例8等同样地,在实施例1中,将四羧酸成分和二胺成分变更为表8所示的化合物和量(摩尔比),与实施例1同样地反应,得到聚酰亚胺前体溶液后,按照咪唑化合物的量为表8中记载的量的方式,将咪唑化合物的溶液与聚酰亚胺前体溶液混合。关于实施例36~39,作为硅烷化合物,将表8所示的化合物和量(相对于四羧酸成分和二胺成分的合计100质量份的质量份)与上述合成的聚酰亚胺前体溶液混合,在室温下搅拌3小时,得到均匀且粘稠的聚酰亚胺前体组合物。使用所得到的聚酰亚胺前体组合物,将酰亚胺化的最高加热温度设为450℃,除此以外与实施例1同样地制造聚酰亚胺膜,评价膜物性。需要说明的是,为了比较,实施例35未添加硅烷化合物,除此以外为与实施例36~39相同的组成,但实施例35为本申请的实施例。

[0414] <实施例44~50>

[0415] 与实施例7、8等同样地,在实施例1中,将四羧酸成分和二胺成分变更为表9所示的化合物和量(摩尔比),与实施例1同样地反应,得到聚酰亚胺前体溶液后,关于实施例47、48,按照咪唑化合物的量为表9中记载的量的方式,将咪唑化合物的溶液与聚酰亚胺前体溶

液混合。关于实施例45、46、48～50,作为硅烷化合物,将表9所示的化合物和量(相对于四羧酸成分和二胺成分的合计100质量份的质量份)与上述合成的聚酰亚胺前体溶液混合,在室温下搅拌3小时,得到均匀且粘稠的聚酰亚胺前体组合物。使用所得到的聚酰亚胺前体组合物,将酰亚胺化的最高加热温度设为450℃,除此以外与实施例1同样地制造聚酰亚胺膜,评价膜物性。需要说明的是,实施例44和47是为了比较而未添加硅烷化合物的例子,是本申请的实施例。

[0416] 〈实施例51～53〉

[0417] 与实施例8等同样地,在实施例1中,将四羧酸成分和二胺成分变更为表10所示的化合物和量(摩尔比),与实施例1同样地反应,得到聚酰亚胺前体溶液后,按照咪唑化合物的量为表10中记载的量的方式,将咪唑化合物的溶液与聚酰亚胺前体溶液混合。关于实施例52、53,作为硅烷化合物,将表10所示的化合物和量(相对于四羧酸成分和二胺成分的合计100质量份的质量份)与上述合成的聚酰亚胺前体溶液混合,在室温下搅拌3小时,得到均匀且粘稠的聚酰亚胺前体组合物。使用所得到的聚酰亚胺前体组合物,将酰亚胺化的最高加热温度设为450℃,除此以外与实施例1同样地制造聚酰亚胺膜,评价膜物性。需要说明的是,实施例51是为了比较而未添加硅烷化合物的例子,是本申请的实施例。

[0418] 关于实施例51～53,与实施例1同样地进行玻璃层积体中的剥离强度试验、硅晶片层积体中的残余应力的测定。进而,与上述[无机薄膜成膜后的密合性试验2]同样地观察聚酰亚胺膜与玻璃基板之间、以及聚酰亚胺膜与SiOx膜之间的剥离。测定、评价结果示于表10。

[0419] [表7]

[0420]

		实施例29	实施例30	实施例31	实施例32	实施例33	实施例34	实施例40	实施例41	实施例42	实施例43	参考例13
酸二酐	ODPA	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
	s-BPDA	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	6FDA											
	DSDA											
	PMDA											
二胺	4-BAAB	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	BAPB											
	4,4-ODA											
咪唑化合物	2-Pz											
硅烷化合物	KBM-103	0.5	2	5	10	20	30					
	KBM-202SS							0.5	2	5	10	
	HIVAC-F-5											10
固化温度/℃		450	450	450	450	450	450	450	450	450	450	450
清漆评价												
粘度稳定性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
膜评价												
弹性模量/GPa		9.1	9.0	8.6	8.2	7.9	7.5	8.8	8.8	8.2	7.9	7.6
断裂伸长率/%		38	32	39	37	29	35	36	31	33	32	32
断裂强度/MPa		510	460	501	464	375	367	470	442	446	414	377
CTE/ppm·K-1		9	8	11	10	15	21	8	7	8	9	11
1wt%失重温度/℃		530	529	531	530	527	524	527	526	522	521	487
450nm透光率/%		75	76	77	78	80	80	75	76	76	77	76
YI		12	11	11	10	10	10	12	11	12	11	12
雾度/%		0.4	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.3	0.4	0.4

[0421] 硅烷化合物的含量为相对于四羧酸二酐与二胺的合计100质量份的质量份。

[0422] [表8]

[0423]

		实施例35	实施例36	实施例37	实施例38	实施例39
酸二酐	ODPA	70	70	70	70	70
	s-BPDA	30	30	30	30	30
	6FDA					
	DSDA					
	PMDA					
二胺	4-BAAB	100	100	100	100	100
	BAPB					
	4,4-ODA					
咪唑化合物	2-Pz	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
硅烷化合物	KBM-103		2	5	10	20
	KBM-202SS					
	HIVAC-F-5					
固化温度 / ℃		450	450	450	450	450
清漆评价						
粘度稳定性		○	○	○	○	○
膜评价						
弹性模量 / GPa		8.7	9.4	9.4	8.9	8.4
断裂伸长率 / %		36	33	36	38	31
断裂强度 / MPa		476	455	494	460	407
CTE /ppm · K-1		8	10	10	12	12
1wt% 失重温度 / ℃		531	531	531	534	532
450nm透光率 / %		75	76	77	78	78
YI		11	11	10	10	9
雾度 / %		0.3	0.4	0.4	0.4	0.4

[0424] 咪唑化合物的量的单位(每1摩尔重复单元的摩尔数)

[0425] 硅烷化合物的含量为相对于四羧酸二酐与二胺的合计100质量份的质量份。

[0426] [表9]

[0427]

		实施例44	实施例45	实施例46	实施例47	实施例48	实施例49	实施例50
酸二酐	ODPA	60	60	60	60	60	50	50
	s-BPDA	40	40	40	40	40	50	30
	6FDA							20
	DSDA							
	PMDA							
二胺	4-BAAB	100	100	100	100	100	80	100
	BAPB							
	4,4-ODA						20	
咪唑化合物	2-Pz				0.015	0.015		
硅烷化合物	KBM-103		5	10		10	20	20
	KBM-202SS							
	HIVAC-F-5							
固化温度 / ℃		450	450	450	450	450	420	450
清漆评价								
粘度稳定性		○	○	○	○	○	○	○
膜评价								
弹性模量 / GPa		8.7	8.5	8.2	8.5	7.9	6.0	7.2
断裂伸长率 / %		30	35	42	33	45	45	35
断裂强度 / MPa		450	445	435	447	452	413	332
CTE /ppm · K-1		8	10	14	11	16	18	15
1wt% 失重温度 / ℃		530	530	530	532	532	523	512
450nm透光率 / %		72	74	75	77	77	77	76
YI		16	14	14	12	12	10	11
雾度 / %		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

[0428] 咪唑化合物的量的单位摩尔重复单元的摩尔数)

[0429] 硅烷化合物的含量为相对于四羧酸二酐与二胺的合计100质量份的质量份。

[0430] [表10]

[0431]

		实施例51	实施例52	实施例53
酸二酐	ODPA	50	50	50
	s-BPDA	50	50	50
	6FDA			
	DSDA			
	PMDA			
二胺	4-BAAB	100	100	100
	BAPB			
	4,4-ODA			
咪唑化合物	2-Pz	0.025	0.025	0.025
硅烷化合物	KBM-103		30	50
	KBM-202SS			
	HIVAC-F-5			
固化温度 /℃		450	450	450
清漆评价				
粘度稳定性		○	○	○
膜评价				
弹性模量 / GPa		8.2	6.6	5.8
断裂伸长率 / %		36	27	32
断裂强度 / MPa		456	311	302
CTE /ppm · K-1		10	17	24
1wt% 失重温度 /℃		535	532	530
450nm透光率 / %		76	81	83
YI		12	10	8
雾度 / %		0.3	0.3	0.3
玻璃层积体评价				
剥离强度 /gf · cm-1		>400	>400	>400
硅晶片层积体评价				
残余应力 / MPa		11	16	18
SiO/SiN层积体评价				
密合性试验(430℃×8小时)		○	○	○

[0432] 咪唑化合物的量的单位为eq(每1摩尔重复单元的摩尔数)。

[0433] 硅烷化合物的含量为相对于四羧酸二酐与二胺的合计100质量份的质量份。

[0434] 参照表7,与实施例7相比,在添加了硅烷化合物(KBM-103和KBM-202SS)的实施例中,450nm透光率进一步提高。在参考例13中,450nm透光率也提高,但1%失重温度的降低大,耐热性差。参照表8,即使在添加了咪唑化合物的体系中,通过硅烷化合物的添加也能够确认450nm透光率的提高。

[0435] 在表9、表10中也观察到同样的倾向。

[0436] 工业实用性

[0437] 本发明可以适合用于柔性电子器件、例如液晶显示器、有机EL显示器等柔性显示器和电子纸等显示器件、太阳能电池和CMOS等光接受器件的制造。