

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第6174580号  
(P6174580)

(45) 発行日 平成29年8月2日 (2017.8.2)

(24) 登録日 平成29年7月14日 (2017.7.14)

(51) Int. Cl.	F I
CO 8 L 63/00 (2006.01)	CO 8 L 63/00 A
CO 8 L 79/08 (2006.01)	CO 8 L 79/08 Z
CO 8 G 73/10 (2006.01)	CO 8 G 73/10
CO 8 J 5/18 (2006.01)	CO 8 J 5/18 C F C
HO 1 L 51/50 (2006.01)	CO 8 J 5/18 C F G
請求項の数 20 (全 30 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2014-527198 (P2014-527198)	(73) 特許権者	511256060
(86) (22) 出願日	平成24年8月17日 (2012.8.17)		アクロン ポリマー システムズ、インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2014-524512 (P2014-524512A)		アメリカ合衆国、オハイオ州 44308
(43) 公表日	平成26年9月22日 (2014.9.22)		、アクロン、62 ノース サミット ストリート
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/051322	(74) 代理人	100114775
(87) 国際公開番号	W02013/028509		弁理士 高岡 亮一
(87) 国際公開日	平成25年2月28日 (2013.2.28)	(74) 代理人	100121511
審査請求日	平成27年8月13日 (2015.8.13)		弁理士 小田 直
(31) 優先権主張番号	61/525, 237	(74) 代理人	100191086
(32) 優先日	平成23年8月19日 (2011.8.19)		弁理士 高橋 香元
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 耐熱性低複屈折ポリイミド共重合体膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

透明フレキシブル膜であって、  
ポリイミド共重合体と、  
多官能性エポキシドとを含有することを特徴とし、前記ポリイミド共重合体は二無水物とジアミンとの混合物から生成され、前記二無水物のうち少なくとも1種は脂環式二無水物であり、前記ジアミンのうち少なくとも1種はカルド型芳香族ジアミンであり、前記ジアミンのうち少なくとも1種は遊離型カルボン酸基を有する芳香族ジアミンであり、前記遊離型カルボン酸基を有するジアミンが、前記ジアミン混合物全体の1モルパーセント超、30モルパーセント未満の量で存在し、前記膜が加熱時に耐溶剤性を有する、膜。

【請求項 2】

前記加熱が、250 以下で30分以内にわたる、請求項1に記載の膜。

【請求項 3】

多官能性エポキシドの量が前記ポリイミド共重合体の重量を基準として2～10wt%である、請求項1に記載の膜。

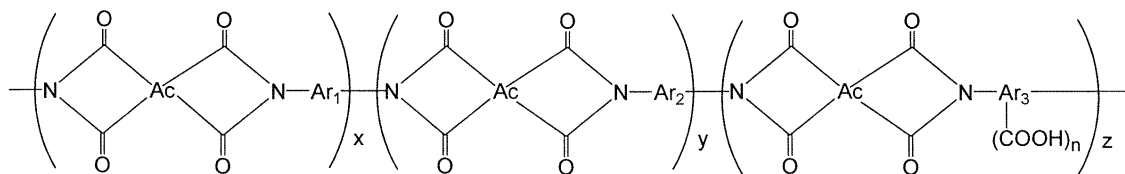
【請求項 4】

400～750nmの範囲での透過率が80%超であり、複屈折が0.001未満であり、CTEが60ppm/ である、請求項1に記載の膜。

【請求項 5】

前記ポリイミド共重合体が以下の一般構造式を有し、

## 【化 1】

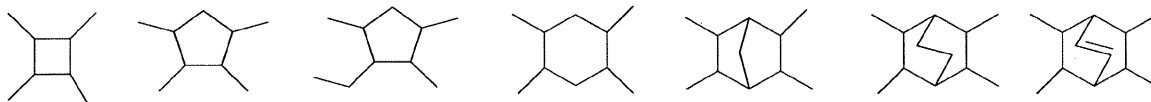


式中、 $x$  は 40 ~ 99 mol % ;  $y$  は 0 ~ 30 mol % ;  $z$  は 1 ~ 30 mol % ;  $n$  は 1 ~ 4 であり ;

$Ar_1$  は以下からなる群から選択され、

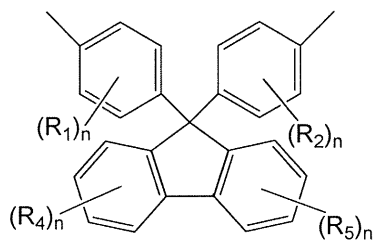
10

## 【化 2】



$Ar_1$  は以下からなる群から選択され、

## 【化 3】



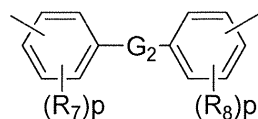
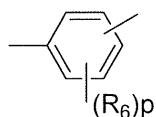
20

式中、 $n$  は 4 であり、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4$  および  $R_5$  は水素、ハロゲン基、アルキル基、置換基を有するアルキル基、アルコキシ基、置換基を有するアルコキシ基、アリール基、置換基を有するアリール基、エチニル基、フェニルエチニル基、アルキルエステル基、置換基を有するアルキルエステル基およびこれらの組み合わせからなる群から選択され、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4$  および  $R_5$  は互いに同じであっても異なってもよく ;

$Ar_2$  は以下からなる群から選択され、

30

## 【化 4】



40

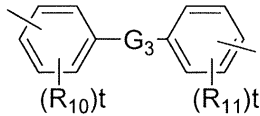
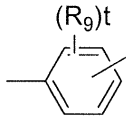
式中、 $p$  は 4 であり、 $R_6$ 、 $R_7$  および  $R_8$  は水素、ハロゲン基、アルキル基、置換基を有するアルキル基、ニトロ基、シアノ基、チオアルキル基、アルコキシ基、アリール基、置換基を有するアリール基、アルキルエステル基、置換基を有するアルキルエステル基およびこれらの組み合わせからなる群から選択され、 $R_6$ 、 $R_7$  および  $R_8$  は互いに同じであっても異なってもよく ;

$G_2$  は共有結合、 $CH_2$  基、 $C(CH_3)_2$  基、 $C(CF_3)_2$  基、 $C(CX_3)_2$  基 ( $X$  はハロゲン)、 $CO$  基、 $O$  原子、 $S$  原子、 $SO_2$  基、 $Si(CH_3)_2$  基、 $-C(CH_3)_2-$  アリール -  $(CH_3)_2C-$  基および  $OZO$  基 ( $Z$  はアリール基または置換基を有するアリール基) からなる群から選択され ;

$Ar_3$  は以下からなる群から選択され、

50

## 【化 5】



式中、 $t = 1 \sim 3$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$  および  $R_{11}$  は水素、ハロゲン基、アルキル基、置換基を有するアルキル基、アルコキシ基、置換基を有するアルコキシ基、アリール基、置換基を有するアリール基、アルキルエステル基、置換基を有するアルキルエステル基およびこれらの組み合わせからなる群から選択され、 $R_9$ 、 $R_{10}$  および  $R_{11}$  は互いに同じであっても異なってもよく；

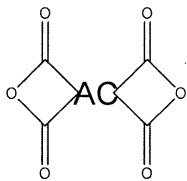
$G_3$  は、共有結合； $CH_2$  基； $C(CH_3)_2$  基； $C(CF_3)_2$  基； $C(CX_3)_2$  基（ $X$  はハロゲン）； $CO$  基； $O$  原子； $S$  原子； $SO_2$  基； $Si(CH_3)_2$  基；および  $OZO$  基（ $Z$  はアリール基または置換基を有するアリール基）を含む群から選択される

請求項 1 に記載の膜。

## 【請求項 6】

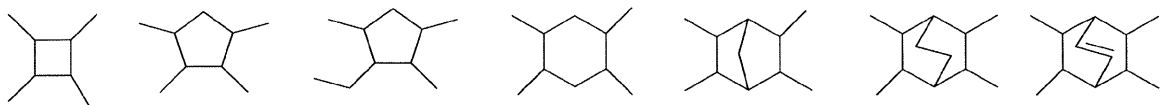
前記脂環式二無水物が以下からなる群から選択され、

## 【化 6】



式中、 $AC$  は以下からなる群から選択される、

## 【化 7】



請求項 1 に記載の膜。

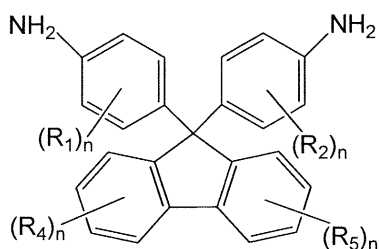
## 【請求項 7】

前記脂環式二無水物が 1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5 - シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物およびピシクロ[2.2.2]オクタ-7-エン-2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物からなる群から選択される、請求項 6 に記載の膜。

## 【請求項 8】

前記カルド型芳香族ジアミンが以下の一般構造式からなる群から選択され、

## 【化 8】



式中、 $n$  は 4 であり； $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4$  および  $R_5$  は水素、ハロゲン基、アルキル基、

10

20

30

40

50

置換基を有するアルキル基、ニトロ基、シアノ基、チオアルキル基、アルコキシ基、置換基を有するアルコキシ基、アリール基、置換基を有するアリール基、エチニル基、フェニルエチニル基、アルキルエステル基、置換基を有するアルキルエステル基およびこれらの組み合わせからなる群から選択され、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  および  $R_5$  は互いに同じであっても異なってもよい、

請求項 1 に記載の膜。

【請求項 9】

前記カルド型芳香族ジアミンが 9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-アミノ-3-フルオロフェニル)フルオレン、および 9,9-ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)フルオレンからなる群から選択される、請求項 8 に記載の膜。

10

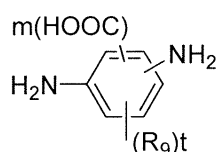
【請求項 10】

前記カルド型芳香族ジアミンの混合物が、非カルド型芳香族ジアミンを含有する、請求項 1 に記載の膜。

【請求項 11】

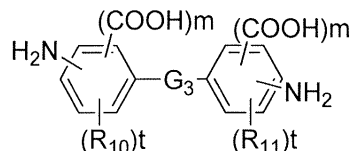
前記遊離型カルボン酸基を有する芳香族ジアミンが以下からなる群から選択され、

【化 9】



20

【化 10】



式中、 $m$  は 1 ~ 3、 $t$  は 1 ~ 3 であり、 $R_9$ 、 $R_{10}$  および  $R_{11}$  は、水素；ハロゲン基；アルキル基；置換基を有するアルキル基；アルコキシ基；置換基を有するアルコキシ基；アリール基；置換基を有するアリール基；アルキルエステル基；置換基を有するアルキルエステル基；およびこれらの組み合わせからなる群から選択され、 $R_9$ 、 $R_{10}$  および  $R_{11}$  は互いに同じであっても異なってもよく；

30

$G_1$  は、共有結合； $CH_2$  基； $C(CH_3)_2$  基； $C(CF_3)_2$  基； $C(CX_3)_2$  基（ $X$  はハロゲン）； $CO$  基； $O$  原子； $S$  原子； $SO_2$  基； $Si(CH_3)_2$  基；および  $OZO$  基（ $Z$  はアリール基または置換基を有するアリール基）からなる群から選択される、

請求項 1 に記載の膜。

【請求項 12】

前記カルボキシル基を有する芳香族ジアミンが 3,5-ジアミノ安息香酸および 4,4'-ジアミノジフェン酸からなる群から選択される、請求項 11 に記載の膜。

40

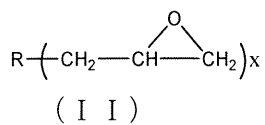
【請求項 13】

前記ポリイミド共重合体の  $T_g$  が 350 超である、請求項 5 に記載の膜。

【請求項 14】

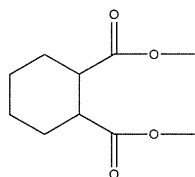
前記多官能性エポキシドが以下の構造 (II)、(III) および (IV) からなる群から選択され、

## 【化 1 1】



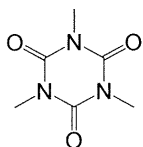
(式中、 $x > 1$  であり、R は以下 からなる群 から選択される

## 【化 1 2】

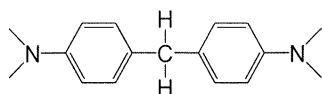


10

## 【化 1 3】

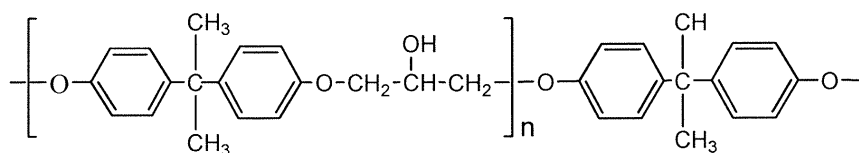


## 【化 1 4】



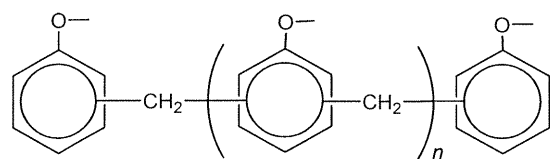
20

## 【化 1 5】



(式中、 $n = 0 \sim 5$ )

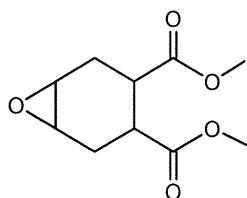
## 【化 1 6】



30

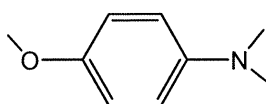
(式中、 $n = 0 \sim 5$ )

## 【化 1 7】

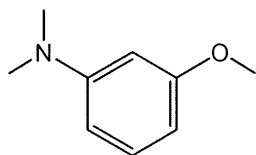


40

## 【化 1 8】

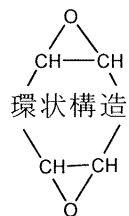


【化 1 9】



)

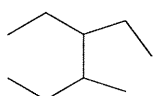
【化 2 0】



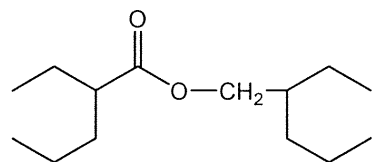
( I I I )

( 式中、環状構造は以下からなる群から選択される

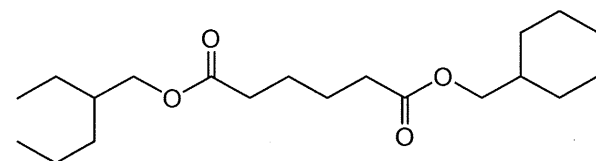
【化 2 1】



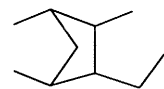
【化 2 2】



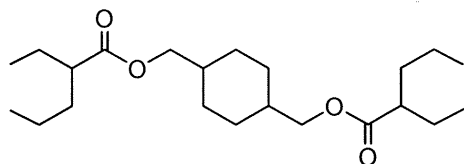
【化 2 3】



【化 2 4】



【化 2 5】



)

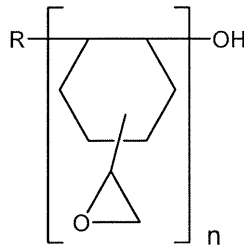
10

20

30

40

## 【化 2 6】



(I V)

(式中、 $n > 1$ 、Rはアルキル基またはアリール基である)

10

請求項 1 に記載の膜。

## 【請求項 1 5】

前記多官能性エポキシドがジグリシジル - 1, 2 - シクロヘキサジカルボン酸、イソシアヌル酸トリグリシジル、4, 4' - ジアミノジフェニルメタンテトラグリシジル、2, 2 - ビス(4 - グリシジロキシルフェニル)プロパンおよびその高分子量ホモログ、ノボラックエポキシド、7H - インデノ[1, 2 - b : 5, 6 - b']ビスオキシレンオクタヒドロ、および3, 4 - エポキシシクロヘキサカルボン酸エポキシシクロヘキシルメチルからなる群から選択される、請求項 1 4 に記載の膜。

## 【請求項 1 6】

厚さが少なくとも2.5ミクロンである請求項 5 に記載の自立膜を備えることを特徴とする、透明フレキシブル基板。

20

## 【請求項 1 7】

請求項 5 に記載の膜から作製される層とガラス層とを備えることを特徴とする、多層型透明フレキシブル基板。

## 【請求項 1 8】

前記膜が厚さ少なくとも5ミクロンであり、前記ガラス層が厚さ少なくとも2.5ミクロンである、請求項 1 7 に記載の基板。

## 【請求項 1 9】

400 ~ 750 nmの範囲での透過率が80%超であり、複屈折が0.001未満であり、最大CTEが60 ppm/°Cである、請求項 1 7 に記載の基板。

30

## 【請求項 2 0】

請求項 5 に記載の膜とガラスマットとを備えることを特徴とする、グラスファイバー補強型ポリイミド共重合体製透明フレキシブル基板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本願は2011年8月19日出願の米国仮特許出願第61/525, 237号「Thermally Stable Low Birefringent Polyimide Film」(耐熱性低複屈折ポリイミド共重合体膜)に基づく優先権を主張し、同仮特許出願の記載内容が参照により援用される。

40

本発明は、複屈折がゼロに近い耐溶剤性透明ポリイミド共重合体膜の製造に関する。より詳細には、本発明はカルボキシル基を置換基として有するポリイミド共重合体の製造および使用に関し、このポリイミド共重合体はガラス転移温度( $T_g$ )が400°Cを超える剛直な主鎖を有しながらもなお従来の有機溶媒に可溶である。このポリイミド共重合体の多官能性エポキシド含有溶液を成形することにより、400 ~ 750 nmの範囲で光透過性が高く(透過率80%超)、複屈折がゼロに近い膜が得られる。耐溶剤性は膜を約250°C以下で約30分以下にわたって加熱することにより得られる。この処理によって膜の光学的特性および熱的特性が大きく変化することはない。得られる膜は液晶ディスプレイ(LCD)や有機発光ダイオード(OLED)などのマイクロ電子デバイスおよび光電池デバイス用のフレキシブル基板として有用である。

50

## 【背景技術】

## 【0002】

液晶ディスプレイ（LCD）や有機発光ダイオードディスプレイ（OLED）、電気泳動ディスプレイ（EPD）などの光学式ディスプレイの次世代品は可撓ものとなる。こうしたディスプレイに現在用いられているガラス基板は厚く、重く、剛直でしかも割れやすく、製品設計の自由度を下げている。樹脂からなる基板材料は製品の設計および製造の新たな可能性を開くという点で魅力的である。樹脂基板は電子デバイスに用いた場合にガラスなどの剛直な基板と比較して大きな利点となりうるいくつかの性質を有している。例として以下の性質が挙げられる。

（A）軽量（ガラス基板は1枚のフィルム太陽電池の総重量に占める割合が約98%にのぼる）。

（B）柔軟（扱いやすく、輸送コストが低く、かつ／または原材料としても製品としても用途が広い。）

（C）ロールツーロール法による製造が可能。同法を使用した場合、製造コストが大幅に削減される可能性がある。

## 【0003】

しかしながら、フレキシブルディスプレイという用途で樹脂基板特有のこうした利点を有効に活用するにはいくつかの課題を解決しなければならない。例としては以下の課題が挙げられる。

（A）耐熱性の向上

（B）熱膨張係数（CTE）の低下

（C）高温処理時の高い透明性の維持

（D）耐溶剤性の向上、および

（E）酸素バリア性および水分バリア性の向上。

現在基板材料の候補とされている膜はいずれも十分なバリア性能を有するものではない。なお、この記述は限定要因ではなく、バリア層を新たに使用することは可能である。

## 【0004】

目的とする特性のうちいくつかを有し、実際に市販の薄型平面軽量ディスプレイ、たとえば携帯電話用ディスプレイなどの製造に利用されている有機樹脂はいくつか存在する。そのうちいくつかの材料は巻き伸ばしおよび変形が可能なディスプレイの試作に利用されているが、こうしたデバイスは性能および歩留まりの不足のため事業として成り立っていない。処理温度、すなわち金属蒸着工程を行う温度を高めることがもし可能であれば、こうしたディスプレイの性能および耐久性を大幅に向上させることが可能となる。蒸着温度が高ければ高いほど金属層の伝導率および強度は向上する。しかし高い $T_g$ を有し目的とする特性すべてを兼ね備える樹脂が存在しないため、処理温度には限界がある。

## 【0005】

実際に使用されている、最も成功した樹脂の1つがポリエチレンナフタレート（PEN）である。PEN膜は透明度が高く、CTEが低い（20ppm/ 未満）。しかしPEN膜は200 未満の温度でしか処理することができず、複屈折が高い（0.001超）。こうした制約にもかかわらずPEN基板はDuPont社から市販されており、市場での需要がうかがえる。ポリ（シクロオレフィン）（COP）膜は優れた透明度、300を超える $T_g$ およびゼロに近い複屈折を有することから、やはり広範に調査が進められている。しかしディスプレイという用途を考えると、COP膜はCTEが高すぎる（70ppm/ 超）。

## 【0006】

ポリイミドはその優れた熱的特性から当然、基板材料の候補となっている。市販されているポリイミド膜のうち2種類、DuPont社（米国）のKaptonおよび宇部興産株式会社（日本）のユーピレックスは優れた機械的特性および350 を超える $T_g$ を有する一方、暗橙色を帯びていもいる。これらの膜は不溶性であるため、前駆物質であるポリアミド酸膜から加工しなければ得られず、この点がこれらの膜の実用性をさらに制限して

10

20

30

40

50



いる。また、ポリイミド膜はその剛直な棒状構造のため、CTEは比較的低い(ユーピレックス膜のCTEは10ppm/°Cを下回る可能性あり)、複屈折は非常に高い(ユーピレックス膜の場合、この値は0.10を上回る可能性あり)。いくつかの日本国特許が透明耐熱性ポリイミド膜の製造について記載しているが、得られる膜の複屈折(約0.0040)は非常に高く、ディスプレイで求められる基準を満たしていない(特開2005-163012号)。最近2つの企業が無色のポリイミド膜を発売したが、これら2社の製品にも欠点がある。Kolon Industries社は放射線照射により架橋可能な無色の膜を販売している。しかしこの膜はディスプレイメーカー各社にとって複屈折が高すぎ、しかも400nmでの透過率が低すぎることから、幅広く受け入れられるには至っていない。三菱ガス化学株式会社は無色ポリイミド膜のシリーズを販売しているが、これらのポリイミド膜は耐溶剤性が不足しておりしかも複屈折が高いため、やはり幅広く受け入れられてはいない。以上より、光透過性が高く、複屈折がゼロに近く、CTEが比較的強く、Tgが高い耐溶剤性ポリイミド膜はこれまで商品化されていない。

#### 【0007】

前述のとおり、フレキシブルLEDまたはOLEDに用いる基板は複屈折がゼロに近いことが求められる。言い換えれば、膜平面と垂直な方向に沿っての屈折率( $n_z$ )や膜平面と平行な方向に沿っての屈折率( $n_x$ や $n_y$ )が一致していなければならない。従来のポリイミドは剛直な棒状の芳香族モノマー単位から構成されている。可溶性のポリイミドまたは前駆物質のポリアミド酸を用いて無応力条件で溶液キャスト法を行う場合、高分子鎖は自発的に面内配向を起こすが、特定の面内方向に優先的に配向するわけではない。その結果、面内複屈折はゼロ、すなわち $n_x = n_y$ となる。しかしこの過程では面外複屈折が負となり、言い換えれば $n_z < n_x = n_y$ となる。実際、直鎖型で棒状の芳香族モノマー(負の複屈折を示すモノマー)から生成されるポリイミドは、大きな負の複屈折を示す膜を形成する(米国特許第5,480,964号、米国特許5,580,950号)。そのためこの種の膜は、ディスプレイの歪みを生じないよう光学的に等方性であることが求められるディスプレイ用基板としては利用できない。

#### 【0008】

正の面外複屈折を示す透明ポリイミド膜も溶液キャスト法により製造されている[Bolli, et al., ACS Division of Polymer Chemistry, Polymer Preprints, 4(1), 105(2000)]。この製造方法は置換基を有するカルド型ジアミンを用いて行われている。この種のモノマーを芳香族二無水物とともに重合することにより、成形過程で自発的に面内配向を起こす高分子主鎖が得られる。しかし、この種のモノマーから生じる繰り返し単位は主鎖に垂直な方向に沿って高い分極率を示し、この高い分極率によって面外方向の屈折率( $n_z$ )が面内方向の屈折率( $n_x$ および $n_y$ )よりも高くなる。基板という用途を考えると、この種の膜はCTEが高すぎ、また400nmでの透過率が低すぎる。

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0009】

脂環式二無水物を非カルド型およびカルド型の芳香族ジアミンとともに重合することにより有機溶媒に可溶なポリイミドを得ることも行われている(米国特許第5,026,823号)。また、非カルド型芳香族ジアミンから生成された樹脂から透明膜を製造する方法も開発されている(米国特許出願公開第2009/0160089号、米国特許出願公開第2010/0187719号)。しかしこれらの樹脂はTgが350°C未満であり、得られる膜は耐溶剤性を持たない。脂環式二無水物とカルド型二無水物とから生成されるポリイミドもLCDのアライメント層の形成に利用されている[M. Nishikawa, et al., Appl. Phys. Lett., Vol. 72(19), 2403(1998)]。特開2006058540号には複屈折を補償する膜の形成を目的としてポリオレフィン基板上に延伸した非環式ポリイミド被膜が記載されている。この種の膜は耐溶剤性を持たず、したがってフレキシブル基板としての使用には適していない。また、

これまでにカルボキシル側基を有する脂環式二無水物からポリイミドが生成された例はない。

【課題を解決するための手段】

【0010】

置換基としてカルボキシル基を有し、 $T_g$ が400 を超える可溶性ポリイミド共重合体を、複屈折がゼロに近い耐溶剤性透明フレキシブル基板の製造に利用できることがわかっていて、特に、脂環式二無水物と、カルド型芳香族二無水物と、カルボキシル基を有する芳香族ジアミンとから生成されるポリイミド共重合体は、多官能性エポキシドとともに、透明フレキシブル基板(400nm~750nmで透過率80%超;複屈折0.001未満;CTE約60ppm/以下)の製造に利用できる。この種の基板は平面型フレキシブルディスプレイの製造に利用できる。

10

【0011】

この種の基板は単層膜として、ポリイミド共重合体層と薄いガラス層とを有する多層積層体として、およびグラスファイバー補強型複合膜として作製される。膜は置換基としてカルボキシル基を有するポリイミド共重合体と多官能性エポキシドとを含有する溶液を成形することにより得られる。積層体はポリイミド共重合体の層をガラス薄膜上に形成することにより、またあらかじめ成形したポリイミド共重合体膜をガラス膜に重ねることにより得られる。ガラスをマット状に織ったものに上記の溶液を含浸させてガラス補強型複合膜を形成することも可能である。いずれの場合も、膜を高温で加熱することによってカルボキシル側基と多官能性エポキシドとの反応を惹起する。この加熱処理によって膜の熱的特性や光学的特性に生じる変化は意外にもごくわずかである。

20

【0012】

本発明の一実施形態によれば、複屈折がゼロに近い膜を製造する方法が提供される。この方法は、(A)2種類以上の芳香族ジアミンの混合物を形成する工程であって、前記ジアミンのうち少なくとも1種がカルド構造を有し、1種が1個以上のカルボキシル基を有し、カルボキシル基を有するジアミンの量がジアミン混合物全体の約1モルパーセント超、約30モルパーセント未満となるように前記混合物を形成する工程と、(B)得られた芳香族ジアミン混合物を極性溶媒に溶解する工程と、(C)前記混合物に少なくとも1種の脂環式二無水物を添加する工程と、(D)前記混合物を150 超の温度で30分超にわたって加熱する工程と、(E)得られた高分子をアルコールなど有機非溶媒中での沈殿により単離する工程と、(F)単離した高分子を有機溶媒に溶解する工程と、(G)約5重量%~約10重量%の多官能性エポキシドを添加する工程と、(H)得られたポリイミド共重合体溶液を約200 未満の温度で厚さ約25ミクロン以上の膜に成形する工程と、(I)前記膜を窒素下または減圧下にて約200 ~約250 の温度で約30分未満にわたって加熱する工程とを含む。場合によっては250 を超える温度でのさらなる熱処理に膜を供することが望ましい。加熱条件は、得られる基板が一般に使用される有機溶媒の大部分、たとえばNMP、DMAc、ジメチルスルホキシド(DMSO)などに対して耐性を獲得するような条件とする。あるいはこの方法は工程(E)および(F)を省略して行うことも可能である。その場合、ポリイミド共重合体は単離されず、多官能性エポキシドは重合用混合物に直接添加される。どちらの方法もロールツーロール法の成膜ラインを用いて連続的に行うことができる。ガラス製の支持基板上に厚さ約5ミクロンの膜を形成するよう、あるいはガラスをウェブ状に織ったものに前記溶液を塗布してガラス補強型複合膜を形成するよう、この方法を改変することも可能である。

30

40

【0013】

本発明の別の実施形態によれば、複屈折がゼロに近い膜を製造する方法が提供される。この方法は、A)2種類以上の芳香族ジアミンの混合物を形成する工程であって、前記ジアミンのうち少なくとも1種がカルド構造を有し、1種が1個以上のカルボキシル基を有し、カルボキシル基を有するジアミンの量がジアミン混合物全体の約1モルパーセント超、約30モルパーセント未満となるように前記混合物を形成する工程と、(B)得られた芳香族ジアミン混合物を極性溶媒に溶解する工程と、(C)前記混合物に少なくとも1種

50

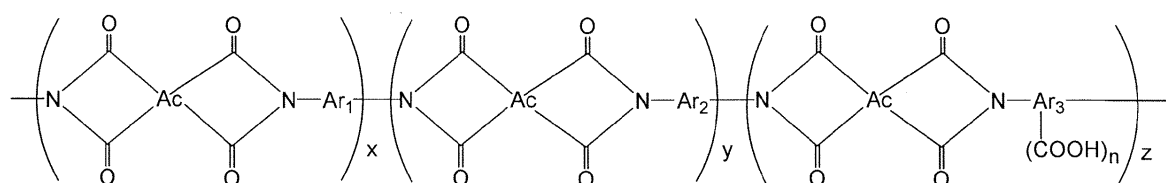
の脂環式二無水物を添加する工程と、(D)前記混合物を100未満の温度で30分超にわたって攪拌する工程と、(E)イミド化触媒およびイミド化用脱水剤を前記混合物に添加する工程と、(F)約5重量%~約10重量%の多官能性エポキシドを添加する工程と、(H)得られたポリイミド共重合体溶液を約200未満の温度で膜に成形する工程と、(I)前記膜を窒素下または減圧下にて約200~約250の温度で約30分未満にわたって加熱する工程とを含む。場合によっては250を超える温度でのさらなる熱処理に膜を供することが望ましい。この方法はロールツーロール法用の成膜ラインを用いて連続的に行うことができる。ガラス製の支持基板上に厚さ約5ミクロンの膜を形成するよう、またはガラスをウェブ状に織ったものに前記溶液を塗布してガラス補強型複合膜を形成するよう、この方法を改変することも可能である。

10

## 【0014】

本発明のさらに別の実施形態によれば、以下の一般構造式を有するポリイミド共重合体が製造される。

## 【化1】



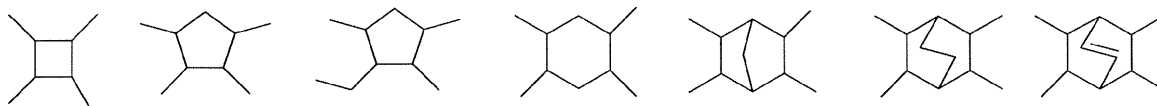
20

式中、xは40~99mol%；yは0~30mol%；zは1~30mol%であり、nは1~4である。

## 【0015】

上記式においてAcは以下の群から選択される：

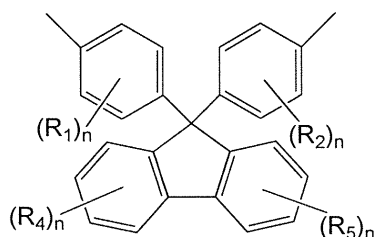
## 【化2】



## 【0016】

上記式においてAr<sub>1</sub>は以下の群から選択される。

## 【化3】



30

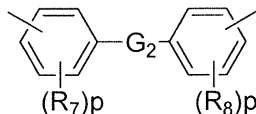
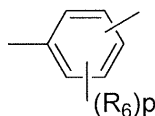
式中、nは4であり、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>およびR<sub>5</sub>は水素、ハロゲン基（フッ化物、塩化物、臭化物およびヨウ化物）、アルキル基、ハロゲン化アルキル基など置換基を有するアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルコキシ基など置換基を有するアルコキシ基、アリール基、ハロゲン化アリール基など置換基を有するアリール基、エチニル基、フェニルエチニル基、アルキルエステル基および置換基を有するアルキルエステル基、ならびにこれらの組み合わせを含む群から選択される。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>およびR<sub>5</sub>は互いに同じであっても異なってもよいと理解すべきである。

40

## 【0017】

Ar<sub>2</sub>は以下の一般構造式に示される芳香族単位の群から選択される。

## 【化 4】

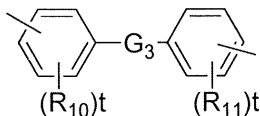
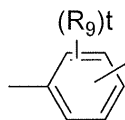


式中、 $p$  は 4 であり、 $R_6$ 、 $R_7$  および  $R_8$  は水素、ハロゲン基（フッ化物、塩化物、臭化物およびヨウ化物）、アルキル基、置換基を有するアルキル基、アルコキシ基、アリール基またはハロゲン化アリール基など置換基を有するアリール基、アルキルエステル基および置換基を有するアルキルエステル基、ならびにこれらの組み合わせからなる群から選択される； $G_2$  は共有結合、 $CH_2$  基、 $C(CH_3)_2$  基、 $C(CF_3)_2$  基、 $C(CX_3)_2$  基（ $X$  はハロゲン）； $CO$  基、 $O$  原子、 $S$  原子、 $SO_2$  基、 $Si(CH_3)_2$  基； $-C(CH_3)_2-$  アリール- $(CH_3)_2C-$  基； $OZO$  基（ $Z$  はアリール基、またはフェニル基、ビフェニル基、ペルフルオロビフェニル基など置換基を有するアリール基）からなる群から選択される。

## 【0018】

$Ar_3$  は以下の一般構造式に示される芳香族単位の群から選択される。

## 【化 5】

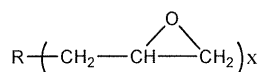


式中、 $t$  は 2 または 3 であり、 $R_9$ 、 $R_{10}$  および  $R_{11}$  は水素、ハロゲン基（フッ化物、塩化物、臭化物およびヨウ化物）、アルキル基、トリフルオロメチル基のようなハロゲン化アルキル基など置換基を有するアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルコキシ基など置換基を有するアルコキシ基、アリール基、ハロゲン化アリール基など置換基を有するアリール基、アルキルエステル基および置換基を有するアルキルエステル基、ならびにこれらの組み合わせを含む群から選択される。各  $R_9$ 、 $R_{10}$  および各  $R_{11}$  は互いに同じであっても異なってもよいと理解すべきである。 $G_3$  は、共有結合； $CH_2$  基； $C(CH_3)_2$  基； $C(CF_3)_2$  基； $C(CX_3)_2$  基（ $X$  はハロゲン）； $CO$  基； $O$  原子； $S$  原子； $SO_2$  基； $Si(CH_3)_2$  基；および  $OZO$  基（ $Z$  はアリール基、またはフェニル基、ビフェニル基、ペルフルオロビフェニル基など置換基を有するアリール基）を含む群から選択される。

## 【0019】

また、多官能性エポキシドは以下の一般構造式（ⅠⅠ）、（ⅠⅠⅠ）および（ⅠⅣ）を有する群から選択される。

## 【化 6】



## （ⅠⅠ）

10

20

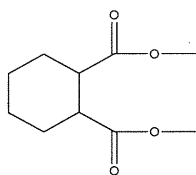
30

40

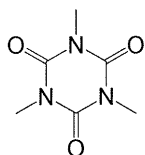
50

(式中、 $x > 1$  であり、R は以下の群から選択される)

【化 7】

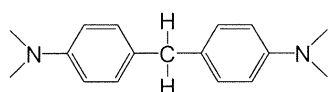


【化 8】

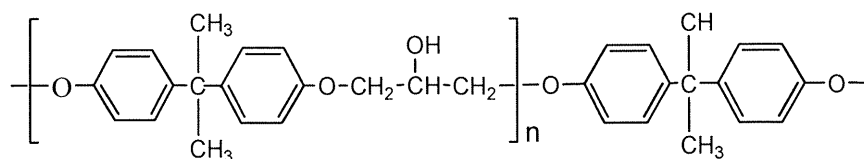


10

【化 9】



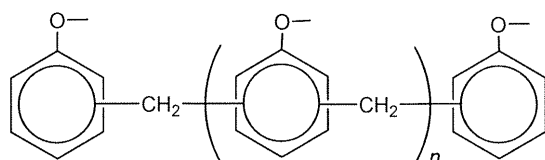
【化 10】



20

(式中、 $n = 0 \sim 5$ )

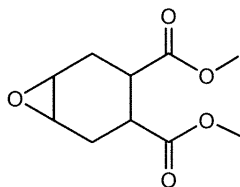
【化 11】



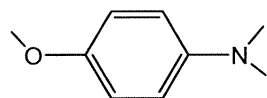
30

(式中、 $n = 0 \sim 5$ )

【化 12】

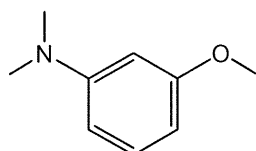


【化 13】

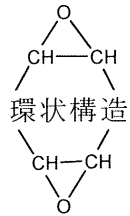


40

【化 14】



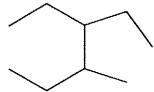
## 【化 1 5】



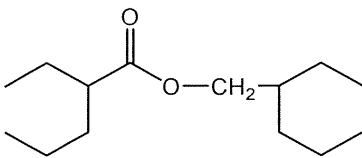
( I I I )

( 式中、環状構造は以下の群から選択される )

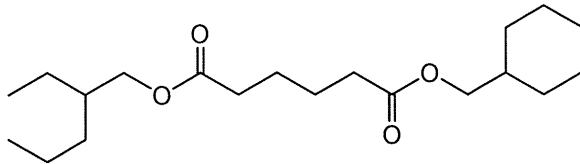
## 【化 1 6】



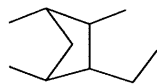
## 【化 1 7】



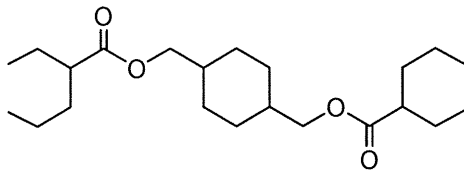
## 【化 1 8】



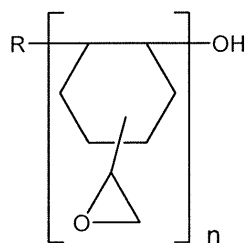
## 【化 1 9】



## 【化 2 0】



## 【化 2 1】



( I V )

( 式中、 $n > 1$ 、R はアルキル基またはアリール基 )。

## 【 0 0 2 0 】

得られる基板は平面型フレキシブルディスプレイ用基板として、およびこれらの基板に特有の各種性質が必要とされる他の用途の基板として利用することができる。

## 【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 2 1 】

10

20

30

40

50

T<sub>g</sub>が400を超える可溶性ポリイミド共重合体を、複屈折がゼロに近い耐溶剤性透明フレキシブル基板の製造に利用できていることがわかっている。特に、脂環式二無水物と、カルド型芳香族ジアミンと、カルボキシル基を有する芳香族ジアミンとから生成されるポリイミド共重合体は多官能性エポキシドとともに、0.001未満の複屈折および約60ppm/の最大CTEを有する透明基板(400nm~750nmで透過率80%超)の製造に利用できる。場合によっては脂環式二無水物の混合物を用いることも可能である。好ましい脂環式二無水物は1,2,4,5-シクロヘキサントトラカルボン酸二無水物(H-PMDA)である。好ましいカルド型ジアミンは9,9'-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン(FDA)および置換基を有するその誘導体である。遊離型カルボン酸基を有するジアミンのうち好ましいものは3,5-ジアミノ安息香酸(DAB)および4,4'-ジアミノジフェン酸(DADP)である。場合によってはカルド型ジアミンの一部を非カルド型の芳香族ジアミンに置き換えることが望ましい。これらのモノマーを高沸点溶媒、たとえばDMACやNMP、m-クレゾールなどの溶媒中にて高温で重合させることで直接、イミド化重合体とすることが可能である。上記の各種溶媒にはイミド化触媒、たとえばイソキノリンを含有させてもよい。長時間の加熱により発色を伴う分解を起こす溶媒は使用できない。重合用混合物にはトルエンやキシレンなど、反応混合物から蒸留により除去することのできる水との共沸混合物を形成する試薬を含有させてもよい。あるいは極性非プロトン性溶媒、たとえばDMACやNMPにて50未満でこれらのモノマーを重合させ、得られるポリアミド酸を化学的手法または熱的手法のいずれかによりイミド化することも可能である。化学的イミド化ではイミド化触媒、たとえば第3級アミンと、脱水剤、たとえば脂肪族二無水物との混合物を重合用溶液に添加する。好ましいイミド化触媒はトリエチルアミン、ピリジン、置換基を有するピリジン誘導体、およびイソキノリンである。好ましい脱水剤は無水酢酸およびペルフルオロ酢酸無水物である。イミド化はこれら2種類の方法の組み合わせによって行うことも可能である。ここに述べた手順によって得られるポリイミド共重合体はイミド化率が非常に高い一方で、揮発性有機溶媒に可溶でもある。この重合手順では通常、ポリイミド共重合体の末端が無水物基でキャッピングされるよう、すべての段階で過剰の二無水物を用いる。アミノ末端基は硬化過程で分解し、発色の原因となる可能性がある。ジアミンの総量に対する二無水物のモル比約1.001~1.01が好ましい。

#### 【0022】

得られたポリイミド共重合体を非溶媒、たとえばアルコール中での沈殿により単離する。好ましい非溶媒はメタノールおよびエタノールである。次いで、この重合体と多官能性エポキシドとを極性溶媒、たとえばDMACやNMP、シクロペンタノンに溶解させることにより成膜用溶液を調製する。場合によっては重合体単離工程を省略し、多官能性エポキシドを重合用混合物に直接添加することも可能である。エポキシドの呈色は最小限でなければならない。無色のエポキシドが好ましい。最も好ましいエポキシドはイソシアヌル酸トリグリシジル(TG)である。エポキシドの使用量は、約250未満で約30分未満にわたって加熱した場合に耐溶剤性を示す無色の膜を作製できる最小限の量とする。エポキシドの使用量が少なすぎる場合、膜は耐溶剤性を獲得しない。エポキシドの使用量が多すぎる場合、膜は高温で加熱した際に黄変する。エポキシドの好ましい量はポリアミドの重量の約2~約10wt%である。最も好ましい量は4~6wt%である。多官能性エポキシドに含まれるエポキシ基の数が多ければ多いほど所要量は少なくなる。約250未満での加熱により膜が耐溶剤性を獲得するのは、ポリイミド共重合体の主鎖に沿ってカルボキシル側基が存在しているためである。カルボキシル基が存在しない、または存在するカルボキシル基の数が少なすぎる場合、膜は耐溶剤性を示さない。ただし、これらカルボキシル基の存在量は制限しなければならない。量が過剰である場合、得られる重合体は、1)過剰の多官能性エポキシドを使用してもなお耐溶剤性を獲得できず、2)湿度の影響を受けやすく、かつ3)CTEが高すぎるため耐熱性が低い。重合体の生成に用いるカルボキシル基含有ジアミンの量を調節することによりカルボキシル基の量を制御する。このジアミンの好ましい量はジアミン混合物の5~50mol%である。最も好ましい量は

10 ~ 20 mol % である。このジアミンに含まれるカルボキシル基の数が多ければ多いほど、硬化過程の促進に必要な量は少なくなる。

【 0 0 2 3 】

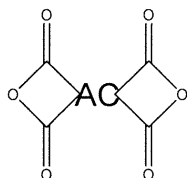
カルボキシル基とエポキシドとの高温での反応は意外にも発色を伴わない。ヒドロキシル基など、エポキシ基と反応する他の官能基は硬化を促進する一方で発色も起こすことがわかっている。硬化過程は膜の特性に変化が生じないよう、減圧下または不活性雰囲気中で行う。この過程は発色の原因となるような酸化分解が決して起こらないように行うことが特に重要である。

【 0 0 2 4 】

ポリイミド共重合体は、以下の群から選択される脂環式二無水物と、

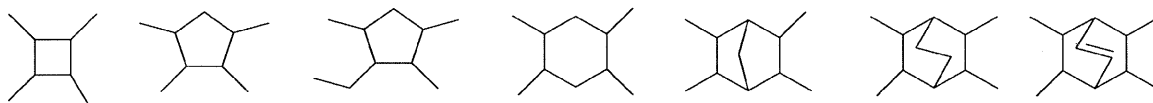
10

【 化 2 2 】



( 式中、A C は以下の群から選択される。)

【 化 2 3 】



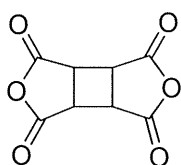
20

【 0 0 2 5 】

特に有用な二無水物は以下の通りである。

1 , 2 , 3 , 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 ( C B D A )

【 化 2 4 】

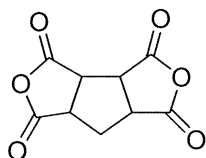


CBDA

30

1 , 2 , 3 , 4 - シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物 ( C P D A )

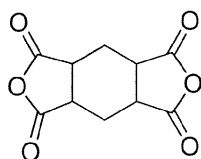
【 化 2 5 】



40

1 , 2 , 4 , 5 - シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物 ( H - P M D A )

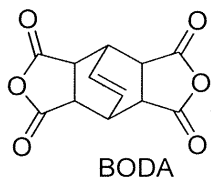
【 化 2 6 】



ビスクロ [ 2 . 2 . 2 ] オクタ - 7 - エン - 2 , 3 , 5 , 6 - テトラカルボン酸二無水物 ( B O D A ) )



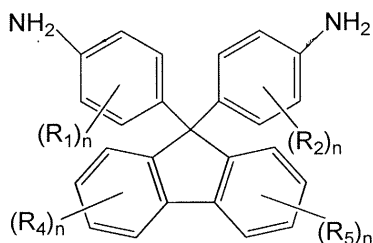
## 【化 27】



## 【0026】

以下の群から選択されるカルド型芳香族ジアミンと、

## 【化 28】



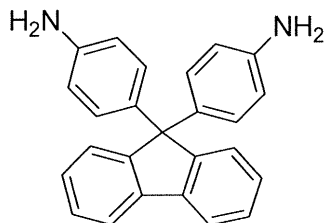
(式中、 $n$ は4であり； $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ および $R_5$ は水素、ハロゲン基（フッ化物、塩化物、臭化物およびヨウ化物）、アルキル基、ハロゲン化アルキル基など置換基を有するアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルコキシ基など置換基を有するアルコキシ基、アリール基またはハロゲン化アリール基など置換基を有するアリール基、エチニル基、フェニルエチニル基、アルキルエステル基および置換基を有するアルキルエステル基、ならびにこれらの組み合わせを含む群から選択される。 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ および $R_5$ は互いに同じであっても異なってもよいと理解すべきである。

## 【0027】

特に有用なカルド型ジアミンは以下の通りである。

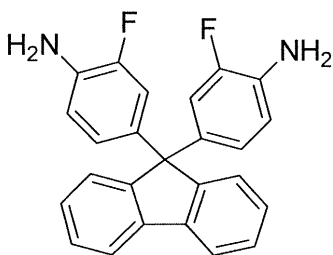
9,9'-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン(FDA)

## 【化 29】



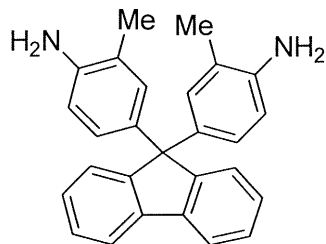
9,9'-ビス(4-アミノ-3-フルオロフェニル)フルオレン(FFDA)

## 【化 30】



9,9'-ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)フルオレン(MeFDA)

## 【化 3 1】

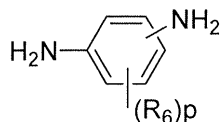


## 【 0 0 2 8】

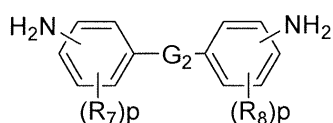
以下の群から選択される芳香族ジアミンと、

10

## 【化 3 2】



## 【化 3 3】



20

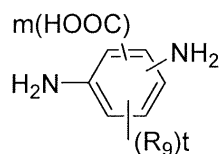
(式中、 $p$ は4であり、 $R_6$ 、 $R_7$ および $R_8$ は水素、ハロゲン基(フッ化物、塩化物、臭化物およびヨウ化物)、アルキル基、ハロゲン化アルキル基など置換基を有するアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルコキシ基など置換基を有するアルコキシ基、アリール基、ハロゲン化アリール基など置換基を有するアリール基、アルキルエステル基および置換基を有するアルキルエステル基、ならびにこれらの組み合わせを含む群から選択される。 $R_6$ 、 $R_7$ および $R_8$ は互いに同じであっても異なってもよいと理解すべきであり； $G_2$ は、共有結合； $CH_2$ 基； $C(CH_3)_2$ 基； $C(CX_3)_2$ 基( $X$ はハロゲン)； $CO$ 基； $O$ 原子； $S$ 原子； $SO_2$ 基； $Si(CH_3)_2$ 基、 $-C(CH_3)_2-$ アリール- $(CH_3)_2C-$ 基；および $OZO$ 基( $Z$ はアリール基、またはフェニル基、ピフェニル基、ペルフルオロピフェニル基など置換基を有するアリール基)を含む群から選択される)

30

## 【 0 0 2 9】

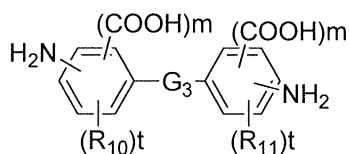
以下の群から選択される、カルボキシル側基を有する芳香族ジアミンとから生成される。

## 【化 3 4】



40

## 【化 3 5】



(式中、 $m$ は1~2、 $t$ は1~4であり、 $R_9$ 、 $R_{10}$ および $R_{11}$ は水素、ハロゲン基(フッ化物、塩化物、臭化物およびヨウ化物)；アルキル基；ハロゲン化アルキル基など置換基を有するアルキル基；アルコキシ基；ハロゲン化アルコキシ基など置換基を有するアルコキシ基；アリール基；ハロゲン化アリール基など置換基を有するアリール基；ア

50

ルキルエステル基；および置換基を有するアルキルエステル基；ならびにこれらの組み合わせを含む群から選択される。 $R_9$ 、 $R_{10}$  および  $R_{11}$  は互いに同じであっても異なってもよいと理解すべきである。 $G_1$  は、共有結合； $CH_2$  基； $C(CH_3)_2$  基； $C(CX_3)_2$  基（ $X$  はハロゲン）； $CO$  基； $O$  原子； $S$  原子； $SO_2$  基； $Si(CH_3)_2$  基；および  $OZO$  基（ $Z$  はアリール基、または置換基を有するアリール基、たとえばフェニル基；ビフェニル基、ペルフルオロビフェニル基など）を含む群から選択される）。

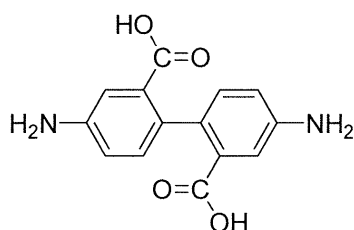
#### 【0030】

遊離型カルボキシル側基を有する芳香族ジアミンのうち有用なものの代表例を説明のために挙げると以下の通りである。

10

4, 4' - ジアミノジフェン酸 (DADP)；

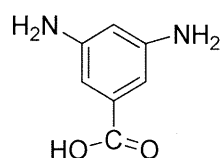
#### 【化36】



3, 5 - ジアミノ安息香酸 (DAB)。

20

#### 【化37】

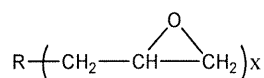


#### 【0031】

また、多官能性エポキシドは以下の一般構造式 (II)、(III) および (IV) を有する群から選択される。

#### 【化38】

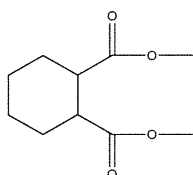
30



(II)

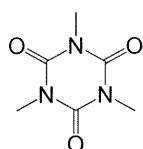
(式中、 $x > 1$  であり、 $R$  は以下の群から選択される)

#### 【化39】

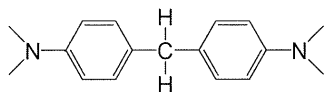


40

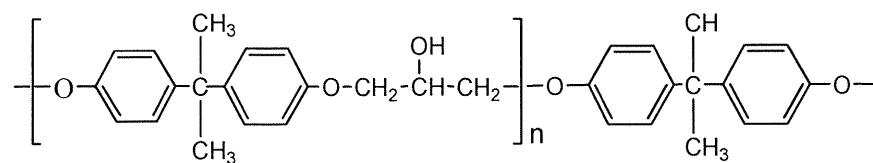
#### 【化40】



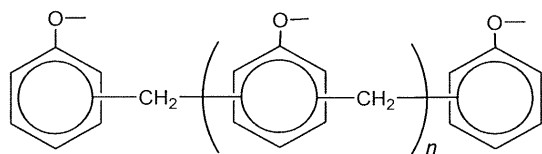
## 【化 4 1】



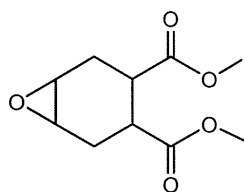
## 【化 4 2】

(式中、 $n = 0 \sim 5$ )

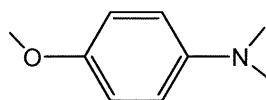
## 【化 4 3】

(式中、 $n = 0 \sim 5$ )

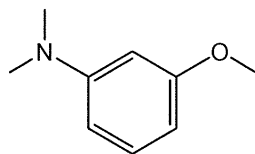
## 【化 4 4】



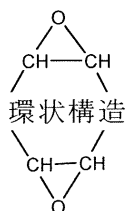
## 【化 4 5】



## 【化 4 6】



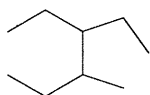
## 【化 4 7】



( I I I )

(式中、環状構造は以下の群から選択される)

## 【化 4 8】



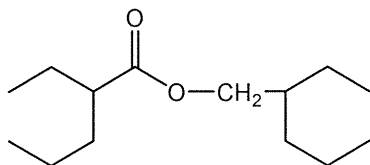
10

20

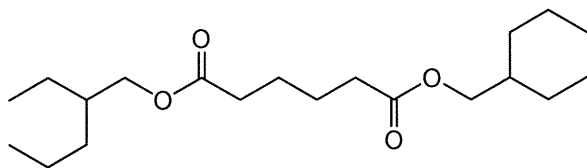
30

40

## 【化 4 9】

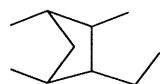


## 【化 5 0】

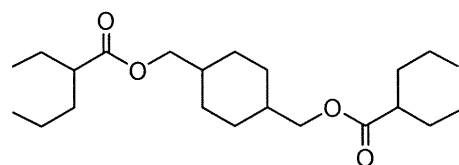


10

## 【化 5 1】

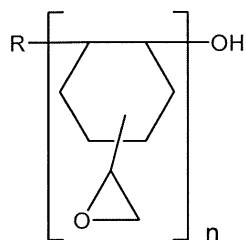


## 【化 5 2】



20

## 【化 5 3】



30

( I V )

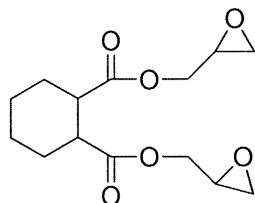
( 式中、 $n > 1$ 、R はアルキル基またはアリール基 )。

## 【 0 0 3 2】

エポキシ基を有する多官能性化合物のうち特に有用なものの代表例を説明のために挙げると以下の通りである。

1, 2 - シクロヘキサジカルボン酸ジグリシジル ( D G )

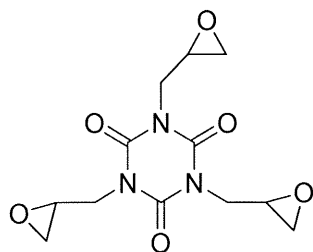
## 【化 5 4】



40

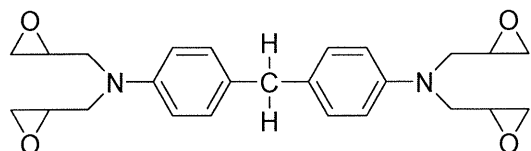
イソシアヌル酸トリグリシジル ( T G )

## 【化 5 5】



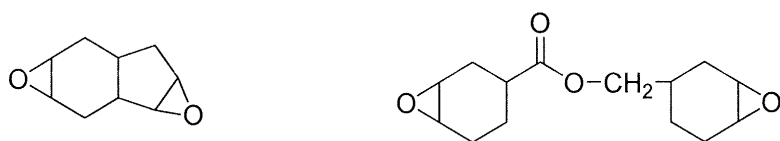
4, 4' - ジアミノフェニルメタンテトラグリシジル ( T T G )

## 【化 5 6】



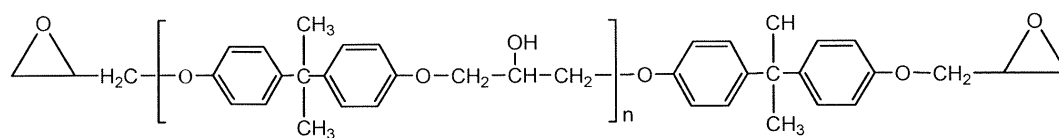
10

## 【化 5 7】

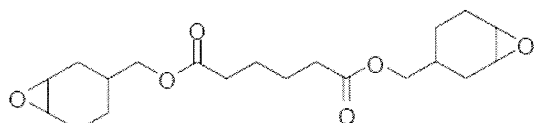


20

## 【化 5 8】

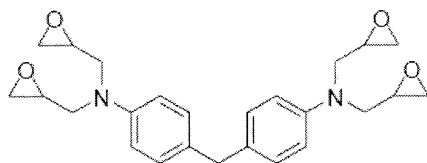
( 式中、 $n = 0 \sim 5$  )

## 【化 5 9】



30

## 【化 6 0】

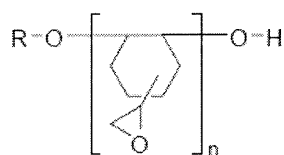


## 【化 6 1】



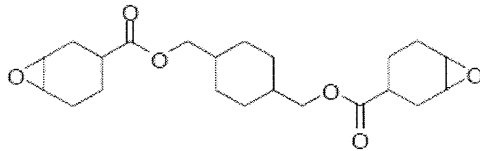
40

## 【化 6 2】

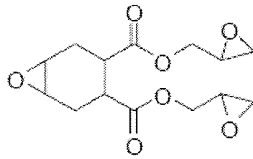
( 式中、 $n > 1$ 、R はアルキル基またはアリール基 )

50

## 【化 6 3】

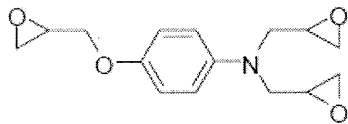


## 【化 6 4】

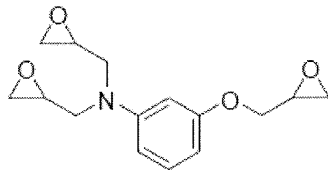


10

## 【化 6 5】

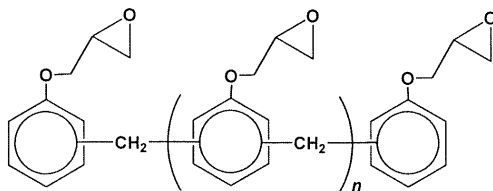


## 【化 6 6】



20

## 【化 6 7】



30

( 式中、 $n = 0 \sim 5$  )。

## 【 0 0 3 3 】

基板は単層膜として、ポリイミド共重合体層と薄いガラス層とを有する多層型積層体として、およびガラス補強型複合膜として作製することができる。単層膜はポリイミド共重合体の多官能性エポキシド含有溶液から、当業者に公知の溶液キャスト法により作製することができる。バッチ法、連続法（ロールツーロール法など）のいずれも利用可能である。使用する設備で最適な膜を製造できるよう、固体濃度および重合体の分子量を調節することにより溶液の粘度を制御する。溶液粘度 10 ～ 1000 ポアズが好ましいが、成形設備の種類によっては必ずしもこの範囲の溶液粘度が求められるわけではない。多層型積層体は溶液キャスト法を用いてガラス薄膜上にポリイミド共重合体 / 多官能性エポキシド組成物の層を形成することにより 1 工程で作製することができる。添加剤を用いてガラスに対するポリイミド共重合体の接着性を高めてもよい。積層体は複数の工程を含む方法で作製することも可能であり、この方法ではまず溶液キャスト法を用いてポリイミド共重合体層をポリエステルフィルムなどの担持テープ上に形成する。次いで、得られた重層体をガラス膜に、ポリイミド共重合体層がガラスに接着するように重ねる。担持テープは平面ディスプレイの組み立て前または組み立て中に取り除く。ガラス補強型複合膜の作製では、ガラスをマット状に織ったものにポリイミド共重合体と多官能性エポキシドとを含有する溶液を塗布する。ここに述べたいずれの方法においても膜の形成は高温での溶媒除去により行われると理解すべきである。ほとんどの場合、膜は約 200 未満の温度で形成する。次いで、形成した膜を約 200 ～ 約 250 で約 30 分未満にわたって加熱する。加

40

50

熱帯を通過する無端ベルト上で溶液を成形する連続法によってこの方法を行う場合、加熱工程が他の工程と区別しうるとは限らない。

【0034】

基板はポリイミド共重合体の前駆物質、すなわちポリアミド酸の溶液から溶液キャスト法によって作製することも可能である。この場合、ポリアミド酸からポリイミド共重合体への変換はキャスト法の最中かまたはその終了後に化学的手法、熱的手法またはその両方の組み合わせによって行う。ポリアミド酸を化学的イミド化用混合物に混合し、その直後に無端ベルト（加熱帯を通過）上で成形を行うという連続的なロールツーロール法を、単層基板、ポリイミド共重合体膜／ガラス積層体およびガラス補強型ポリイミド共重合体複合膜の作製に利用することができる。多官能性エポキシドの添加はイミド化混合物の添加の前であっても後であってもよい。あるいはこの方法はイミド化混合物を添加せずに行うことも可能であり、その場合、ベルトが加熱帯を通過する際に熱によるイミド化が生じるのみとなる。

10

【0035】

フレキシブルディスプレイの組み立てを簡略化する目的で他の機能層または非機能層を基板上で形成したり基板に重ねたりしてもよい。たとえば、ガスバリア層を接着することが可能である。

【実施例】

【0036】

膜の耐溶剤性。膜を室温で特定の溶媒に30分間浸漬することにより膜の耐溶剤性を決定した。浸漬後に表面の皺や膨潤、その他目に見える損傷が実質的になければその膜は不溶性であり耐溶剤性を有すると判定した。

20

【0037】

膜の熱的特性。TA Instruments社Q400 Thermal Mechanical Analyzerを用いて膜の熱的特性を決定した。報告したCTEは30～300での平均CTEである。

【0038】

膜の複屈折。乾燥状態の重合体を、固形分が10～15%となるように有機溶媒に溶解させた。濾過後、ガラス基板上でドクターブレードを用いて溶液を成形した。得られた膜を減圧下にて100で乾燥させた。基板ガラスを水に浸漬することによりガラスから重合体膜を剥離させた。厚さ約10μm～25μm超の膜をこの方法で作製した。厚さ10μmの自立膜を用いてMetricon社Prism Coupler 2010/Mで複屈折を決定した。複屈折は $n_z - n_{x,y}$ として報告している。

30

【0039】

膜の透明度。紫外可視分光光度計（株式会社島津製作所UV 2450）を用いて400～750nmの範囲で厚さ10μmの膜の透過率を決定することにより透明度を測定した。透過率の決定は膜を減圧下にて所定の温度で所定の時間にわたって加熱する前および後に行った。透過率は400nmでの最小透過率として報告している。

【0040】

実施例1。本実施例はカルボキシル側基を有するポリイミド共重合体を生成する手順を示す。

40

【0041】

メカニカルスターラー、窒素導入口および排出口を備えた250mlの三口丸底フラスコをバブラーに接続したものに1, 2, 4, 5, -シクロヘキサンジカルボン酸二無水物（H-PMDA）（4.5286g、20.2mmol）、9, 9'-ビス（4-アミノフェニル）フルオレン（FDA）（5.5750g、16.0mmol）、3, 5-ジアミノ安息香酸（DAB）（0.6086g、4.0mmol）およびm-クレゾール（50ml）を添加した。（モル比H-PMDA/FDA/DAB=1.01/0.80/0.20）。得られた混合物を、固形分が溶解するまで120で短時間加熱した。混合物を室温で5時間攪拌し、その後210で終夜加熱した。得られた重合体溶液を冷却後た

50



だちにメタノールに流し入れ、生じた重合体沈殿物を濾過により回収し、メタノールで数回抽出した後、減圧下にて200℃で24時間乾燥させた。

【0042】

実施例2。本実施例は多官能性エポキシドを含有するポリイミド共重合体膜を作製する手順を示す。

【0043】

実施例1に記載の手順に従って重合体を生成した。乾燥させた重合体をDMAC中にてTGと混合（重量比95/5）することにより固形分10%の溶液を得た。室温にて、ガラス板上でドクターブレードを用いてこの溶液を成形した。得られた膜を減圧下にて100℃で12時間乾燥させた。膜を減圧下にて所定の温度で所定の時間にわたって加熱することにより膜に耐溶剤性を付与した（表1）。

10

【0044】

成分としてH-PMDA、BODA、FDA、FFDA、MeFDA、DABおよびDADPを様々なモル比で含有する複数の混合物から実施例1に記載の手順に従って共重合体を生成した（表1～5）。成分および使用量は、得られるポリイミド共重合体のTgが400℃超となるよう選択した。得られた共重合体をDMAC中にて様々な量のTG（wt%）と混合した。得られた溶液を膜に成形し、その膜を減圧下にて所定の温度で所定の時間にわたって加熱した。加熱後、各膜の試料を室温でNMPに30分間浸漬した。溶剤による膜への影響を表1に示す。

【表 1】

250℃で加熱した各種ポリイミド共重合体膜のNMP耐性

重合体膜（成分のモル比）	硬化時間(分)	5 w t %のTGを ポリイミド共重合 体膜に分散させた 結果	10 w t %のTGをポリイミド 共重合体膜に分 散させた結果
H-PMDA/FDA/DAB (1.01/0.95/0.05)	30	可溶	可溶
H-PMDA/FDA/DAB (1.01/0.90/0.10)	30	膨潤	膨潤
H-PMDA/FDA/DAB (1.01/0.85/0.15)	30	膨潤	膨潤
H-PMDA/FDA/DAB (1.01/0.80/0.20)	10	不溶	不溶
H-PMDA/FFDA/DADP (1.01/0.90/0.10)	10	不溶	不溶
BODA/FDA/DAB (1.01/0.80/0.20)	10	不溶	不溶
BODA/FFDA/DAB (1.01/0.80/0.20)	10	不溶	不溶
BODA/MeFDA/DAB (1.01/0.80/0.20)	10	不溶	不溶
BODA/FFDA/DADP (1.01/0.90/0.10)	10	不溶	不溶

10

20

30

40

【表 2】

熱処理前および熱処理後の各種ポリイミド共重合体膜の光学的特性

重合体膜（成分のモル比）	TG 添加量	初期		250℃で10分間加熱後	
		$\Delta n$	400nmでのT%	$\Delta n$	400nmでのT%
H-PMDA/FDA/DAB 1.01/0.80/0.20	5%	0.0008	88	-0.0004	85
	10%	-0.0002	87	0.0002	85
H-PMDA/FFDA/DADP 1.01/0.90/0.10	5%	-0.0002	83	0.0000	80
BODA/FDA/DAB 1.01/0.80/0.20	5%	-0.0002	86	0.0001	84
BODA/FFDA/DAB 1.01/0.80/0.20	5%	0.0003	88	-0.0001	85

【表 3】

250℃で10分間加熱したポリイミド共重合体の熱的特性

重合体膜（成分のモル比）	TG 添加量	T <sub>g</sub> 、℃	CTE、ppm/℃
H-PMDA/FDA/DAB 1.00/0.80/0.20	0%	425	50
	10%	440	49

【表 4】

高温で加熱したポリイミド共重合体膜の光学的特性

重合体膜（成分のモル比）	TG 添加量	透過率、%	
		250℃で10分間加熱後	300℃で10分間加熱後
H-PMDA/FDA/DAB 1.01/0.80/0.20	5%	85	84
	10%	85	83

10

【表 5】

未硬化ポリイミド共重合体の T<sub>g</sub> および CTE

重合体膜（成分のモル比）	T <sub>g</sub> 、℃	CTE、ppm/℃
H-PMDA/FDA/DADP 1.01/0.90/0.10	441	48
H-PMDA/FFDA/DADP 1.01/0.90/0.10	423	61
BODA/FDA/DADP 1.01/0.90/0.10	445	52
BODA/FFDA/DADP 1.01/0.90/0.10	449	55
BODA/MeFDA/DADP 1.01/0.90/0.10	439	58

20

30

40

比較例

【0045】

比較例 1。実施例 1 で生成したポリイミド共重合体を、多官能性エポキシドを含有しない 10 wt % DMAc 溶液から膜に成形した。得られた膜を減圧下にて 250 で 30 分間加熱した。膜を室温で NMP に浸漬すると、膜は溶解した。

50

## 【 0 0 4 6 】

以上、実施形態を説明した。上記の方法および装置には本発明の趣旨を逸脱しない範囲で変更や修正を加えることが可能であることは当業者には明白であろう。添付した特許請求の範囲およびその均等物の範囲内にある限り、こうした修正や改変はすべて含まれるものとしている。上の説明には具体的な情報が多く含まれているが、これは本発明の範囲を限定しようという意図ではなく、あくまで本発明の実施形態の一部を例示しているにすぎない。他にも様々な実施形態および派生形態が本発明の範囲内で考察される。

## 【 0 0 4 7 】

また、本発明の広い範囲を定める数値範囲および変数は近似値としているが、個々の実施例に示した数値は可能な限り正確に報告している。ただし、いかなる数値もそれぞれの評価の際に実測値に生じた標準偏差に起因するある程度の誤差を避けがたく含んでいる。

10

## 【 0 0 4 8 】

本発明を以上の通り説明したが、本発明の特許請求の範囲は次の通りである。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
**H 0 5 B 33/02 (2006.01)** H 0 5 B 33/14 A  
H 0 5 B 33/02

- (72)発明者 サン, リミン  
アメリカ合衆国, オハイオ州 4 4 3 2 1, コブリー, 2 2 7 ツリートップ スプール
- (72)発明者 チャン, ドン  
アメリカ合衆国, オハイオ州 4 4 6 8 5, ユニオンタウン, 1 3 8 0 ウォルナット リッジ  
ドライブ
- (72)発明者 ジン, ジャオカイ  
アメリカ合衆国, オハイオ州 4 4 6 8 5, ユニオンタウン, 3 8 4 6 ケンウェイ ブールバード
- (72)発明者 ハリス, フランク ダブリュー.  
アメリカ合衆国, フロリダ州 3 3 4 8 7, ボカ ラトン, 8 7 2 コンベントリー ストリート

審査官 渡辺 陽子

- (56)参考文献 特開2010-266868(JP, A)  
米国特許第06627377(US, B1)  
国際公開第2010/113945(WO, A1)  
特開2009-108307(JP, A)  
特開平05-230211(JP, A)  
特開2002-351073(JP, A)  
特開平05-171009(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 0 8 G 5 9, 7 3、C 0 8 J 5、C 0 8 L