

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号  
特表2020-528086  
(P2020-528086A)

(43) 公表日 令和2年9月17日 (2020.9.17)

(51) Int.Cl.  
C08G 73/10 (2006.01)

F I  
C O 8 G 73/10

テーマコード (参考)  
4 J O 4 3

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 70 頁)	
(21) 出願番号 (86) (22) 出願日 (85) 翻訳文提出日 (86) 国際出願番号 (87) 国際公開番号 (87) 国際公開日 (31) 優先権主張番号 (32) 優先日 (33) 優先権主張国・地域又は機関	特願2019-562285 (P2019-562285) 平成30年5月7日 (2018.5.7) 令和2年1月10日 (2020.1.10) PCT/US2018/031305 W02018/208639 平成30年11月15日 (2018.11.15) 62/504, 096 平成29年5月10日 (2017.5.10) 米国 (US)
(71) 出願人 (74) 代理人 (72) 発明者	519372065 デュポン エレクトロニクス インコーポ レイテッド アメリカ合衆国 19805 デラウェア 州 ウィルミントン センター ロード 974 ビーオー ボックス 2915 チェスナット ラン プラザ 110001243 特許業務法人 谷・阿部特許事務所 ブライアン シー. アマン アメリカ合衆国 19311 ペンシルベ ニア州 アボンデール シャインコック ヒル 176
最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 電子デバイスにおけるフレキシブル基板のためのローカラーポリマー

(57) 【要約】

高沸点の非プロトン性溶媒中にポリアミド酸を含む溶液であって、ポリアミド酸が、ポリイミド薄膜を溶液から作製することができ、薄膜がエレクトロニクス用途において使用するために適切な特性を示すように、3種以上のテトラカルボン酸成分および1種以上のジアミン成分を含む溶液。薄膜を調製するための方法が開示される。

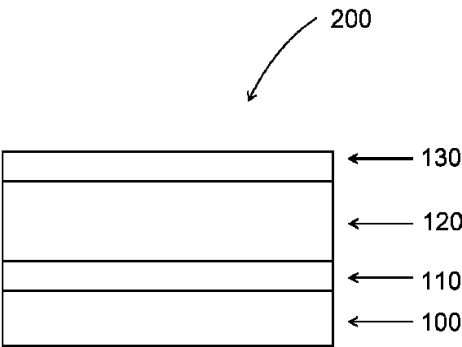


FIG. 2

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

高沸点の非プロトン性溶媒中にポリアミド酸を含む溶液であって、前記ポリアミド酸は、3 種以上のテトラカルボン酸成分および 1 種以上のジアミン成分を含む溶液。

## 【請求項 2】

前記 3 種以上のテトラカルボン酸成分は、4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物 (6FDA)、4, 4' - オキシジフタル酸二無水物 (ODPA)、ピロメリト酸二無水物 (PMDA)、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA)、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (BTDA)、3, 3', 4, 4' - ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物 (DSDA)、4 - (2, 5 - ジオキソ - テトラヒドロフラン - 3 - イル) - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン - 1, 2 - ジカルボン酸無水物 (DTDA)、4, 4' - ビスフェノール A 二無水物 (BPADA) 等およびそれらの組み合わせから成る群から選択される二無水物に由来する、請求項 1 に記載の溶液。

10

## 【請求項 3】

前記 1 種以上のジアミン成分は、p - フェニレンジアミン (PPD)、2, 2' - ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン (TFMB)、m - フェニレンジアミン (MPD)、4, 4' - オキシジアニリン (4, 4' - ODA)、3, 4' - オキシジアニリン (3, 4' - ODA)、2, 2' - ビス(3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン (BAHFP)、1, 3 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ベンゼン (m - BAPB)、4, 4' - ビス(4 - アミノフェノキシ)ビフェニル (p - BAPB)、2, 2' - ビス(3 - アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン (BAPF)、ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホン (m - BAPS)、2, 2' - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホン (p - BAPS)、m - キシリレンジアミン (m - XDA)、2, 2' - ビス(3 - アミノ - 4 - メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン (BAMF) 等およびそれらの組み合わせから成る群から選択されるジアミンに由来する、請求項 1 に記載の溶液。

20

## 【請求項 4】

前記高沸点の非プロトン性溶媒は、N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP)、ジメチルアセトアミド (DMAc)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、ジメチルホルムアミド (DMF)、ブチロラクトン、ジブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等およびそれらの組み合わせから成る群から選択される、請求項 1 に記載の溶液。

30

## 【請求項 5】

前記ポリアミド酸は、高沸点の非プロトン性溶媒である N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) 中の、ピロメリト酸二無水物 (PMDA)、3, 3', 4, 4' - ビフェニル - テトラカルボン酸二無水物 (BPDA)、4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物 (6FDA) および 2, 2' - ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン (TFMB) から本質的に成る、請求項 4 に記載の溶液。

40

## 【請求項 6】

前記ピロメリト酸二無水物 (PMDA) は、総芳香族酸二無水物組成物の 10 モル % 以下の量で存在し；および前記 3, 3', 4, 4' - ビフェニル - テトラカルボン酸二無水物 (BPDA) は、総芳香族酸二無水物組成物の 70 モル % 以下の量で存在し；および前記 4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物 (6FDA) は、総芳香族酸二無水物組成物の 80 モル % 以下の量で存在する、請求項 5 に記載の溶液。

## 【請求項 7】

前記ピロメリト酸二無水物 (PMDA) は、総芳香族酸二無水物組成物の 0.1 モル % ~ 5 モル % の量で存在する、請求項 6 に記載の溶液。

## 【請求項 8】

50

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の溶液から調製されるポリイミド薄膜であって：

$b^*$  は、3 . 8 未満であり；

4 0 0 nm での透過率は、6 0 % 以上であり；

4 3 0 nm での透過率は、8 5 % 以上であり；

4 5 0 nm での透過率は、8 5 % 以上である、

ポリイミド薄膜。

【請求項 9】

$b^*$  は、2 . 0 未満である、請求項 8 に記載のポリイミド薄膜。

【請求項 10】

ポリイミド薄膜を調製するための方法であって、順に下記の：

基質上に請求項 1 に記載の溶液をコーティングする工程；

前記コーティングされた基質をソフトベーキングする工程；

前記ソフトベーキングされたコーティング基質を複数の事前選択された時間間隔にわたって複数の事前選択された温度で処理する工程

を含み、それにより、前記ポリイミド薄膜は：

3 . 8 未満である  $b^*$ ；

6 0 % 以上である 4 0 0 nm での透過率；

8 5 % 以上である 4 3 0 nm での透過率；

8 5 % 以上である 4 5 0 nm での透過率

を示す方法。

【請求項 11】

前記ポリイミド薄膜は、2 . 0 未満である  $b^*$  を示す、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

電子デバイスにおけるガラスのフレキシブルな代替品であって、請求項 8 または請求項 9 に記載のポリイミド薄膜を含む、ガラスのフレキシブルな代替品。

【請求項 13】

請求項 12 に記載のガラスのフレキシブルな代替品を含む電子デバイス。

【請求項 14】

ガラスの前記フレキシブルな代替品は、デバイス基板、タッチパネル、カバーフィルムおよびカラーフィルターから成る群から選択されるデバイス部品において使用されている、請求項 13 に記載の電子デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

先行出願の利益の主張

本出願は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる 2017 年 5 月 10 日出願の米国仮特許出願第 62 / 504 , 096 号明細書の利益を主張するものである。

【0002】

本開示は、新規なポリマー化合物に関する。本開示はさらに、そのようなポリマー化合物およびこれらの材料を含む少なくとも 1 つの層を有する電子デバイスを調製する方法に関する。

【背景技術】

【0003】

エレクトロニクス用途において使用するための材料は、それらの構造的、光学的、熱的、電子的およびその他の特性に関して厳密な要件を有することが多い。商業的エレクトロニクス用途の数が増え続けるにつれて、要件特性の幅および特異性は、新規および/または改善された特性を備える材料の革新を強く求めている。ポリイミドは、多種多様なエレクトロニクス用途において広範に使用されてきた 1 クラスのポリマー化合物を指す。

【0004】

ポリイミド薄膜は、それらが好適な特性を有することを前提に、電子ディスプレイ装置

10

20

30

40

50

におけるガラスの代替品として使用され得る。これらの材料は、それらの電力消費量が穏当である、軽量である、および層の平面性が効果的な実用性にとって極めて重要な特性である液晶ディスプレイ（「LCD」）の構成要素として機能することができる。そのようなパラメーターを極めて重要にさせる電子ディスプレイ装置におけるその他の使用には、デバイスの基板、カラーフィルター、カバーフィルム、タッチパネルおよびその他が含まれる。

#### 【0005】

多数のこれらの構成要素は、有機発光ダイオード（「OLED」）を有する有機電子デバイスの構築および作動において重要である。OLEDは、それらの高い電力変換効率および広範囲のエンドユーザーへの適用可能性のために、多数のディスプレイ用途にとって前途有望である。それらは携帯電話、タブレット型端末、ハンドヘルド型/ラップトップ型コンピューターおよびその他の市販製品において益々多く使用されている。これらの用途は、低い電力消費量に加えて、大量の情報量、フルカラーおよび高速のビデオ速度反応時間を備えるディスプレイを求めている。

10

#### 【0006】

OLEDディスプレイでは、1つ以上の有機電気活性層が2つの電気コンタクト層間に挟まれている。これらの層は、一般に剛性もしくは柔軟性であり得る基板材料上に形成される。OLEDデバイスでは、少なくとも1つの有機電気活性層は、電気コンタクト層の全域に電圧が印加されると光透過性電気コンタクト層を通して発光する。

20

#### 【0007】

これらのデバイスは、光活性（たとえば、発光）層とコンタクト層（正孔注入コンタクト層）との間に配置される、1つ以上の電荷輸送層を含むことが多い。デバイスは、2つ以上のコンタクト層を含有することができる。正孔輸送層は、光活性層と正孔注入コンタクト層との間に配置することができる。正孔注入コンタクト層はまた、アノードと呼ばれてもよい。電子輸送層は、光活性層と電子注入コンタクト層との間に配置することができる。電子注入コンタクト層はまた、カソードと呼ばれてもよい。

#### 【0008】

OLEDのようなエレクトロニクス用途は発展し続けているので、ロ-カラー特性を有する材料の重要性は増加しつつある。しかし多数の一般的ポリイミドは、本明細書に開示したデバイス用途の一部におけるそれらの使用を妨害する琥珀色を示す。OLED用途に加えて、カラーフィルターやタッチスクリーンパネル等のそのような電子部品では、光透過性が重視される。

30

#### 【0009】

多数の材料開発戦略は、電子デバイスにおいて使用するためのポリイミド薄膜のカラー特性の低減に向けて実施されてきた。柔軟性の架橋単位および/またはメタ連鎖を含有するモノマーを用いてポリマー鎖の立体構造を破壊する合成戦略は有望であると思われるが、そのような合成の結果として生じるポリイミドは、多くの最終使用用途において所望であるよりも高い熱膨張係数（CTE）、低いガラス転移温度（ $T_g$ ）および/または低い弾性率を示すことが多い。同一の特性の欠点は、大量の側基を備えるモノマーの導入によってポリマー鎖の立体構造を崩壊させることを目的とする合成戦略に続いて起こることが多い。

40

#### 【0010】

多数のその他の戦略は、ロ-カラーを示すポリイミド薄膜の調製において同様に成功していない。脂肪族もしくは部分的に脂肪族のモノマーの使用は、過剰な色をもたらし得る長距離結合を破壊することには効果的であるが、多数の電子デバイスの最終使用のための低減した機械的および熱的性能を備えるポリイミドをもたらすことが見出されている。低電子親和力を備える二無水物および/または弱い電子供与体であるジアミンの使用もまた試みられてきた。しかしながら、そのような構造的修飾は、工業的用途において使用するための許容されない程緩徐な重合速度を生じさせ得る。

#### 【0011】

50

最後に、極めて高純度のモノマー、特にポリイミドのジアミン成分の使用が、これらの薄膜のカラー特性を低減させるための機序として試みられてきた。しかしロ - カラー材料へのこのアプローチに関連する工業的加工には、一般に商業的エレクトロニクス用途において桁違いの費用がかかる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

そこで電子デバイスに使用するために好適であるロ - カラー材料が引き続き必要とされている。

【課題を解決するための手段】

10

【0013】

高沸点の非プロトン性溶媒中にポリアミド酸を含有する溶液から生成されるポリイミド薄膜であって、ポリアミド酸が3種以上のテトラカルボン酸成分および1種以上のジアミン成分を含むポリイミド薄膜が提供される。

【0014】

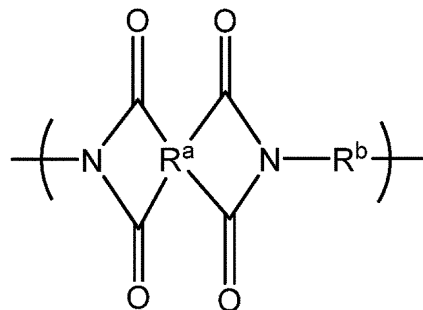
さらに、式I：

【0015】

【化1】

式I

20



30

【0016】

(式中、

$R^a$ は、3種以上の酸二無水物に由来する四価有機基であり、および $R^b$ は、1種以上のジアミンに由来する二価有機基であり；

その結果：

面内熱膨張係数 (CTE) は、50 ~ 300 の間の温度で 20 ppm / 未満であり；

ガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、375 で硬化したポリイミド薄膜については 350 超であり；

40

1%のTGA重量損失温度は、400 超であり；

引張弾性率は、5 GPa 超であり；

破断伸びは、5% 超であり；

黄色度指数は、4.5 未満であり；

550 nmでの透過率は、88% 以上であり；および

308 nmでの透過率は、0%である)の繰り返し単位を含むポリイミド薄膜が提供される。

【0017】

さらに、ポリイミド薄膜を調製するための方法であって、順に下記の：

高沸点の非プロトン性溶媒中に3種以上のテトラカルボン酸成分および1種以上のジア

50

ミン成分を含むポリアミド酸溶液を基質上にコーティングする工程；  
 コーティングされた基質をソフトベーキングする工程；  
 ソフトベーキングされたコーティング基質を複数の事前選択された時間間隔にわたって  
 複数の事前選択された温度で処理する工程を含み、

それによりポリイミド薄膜は：

50 ～ 300 で 20 ppm / 未満である面内熱膨張係数 (CTE) ；  
 375 で硬化したポリイミド薄膜については 350 超であるガラス転移温度 ( $T_g$ )

) ；

400 超である 1 % の TGA 重量損失温度 ；

5 GPa 超である引張弾性率 ；

10

5 % 超である破断伸び ；

4 . 5 未満である黄色度指数 ；

88 % 以上である 550 nm での透過率 ； および

0 % である 308 nm での透過率を示す方法が提供される。

【0018】

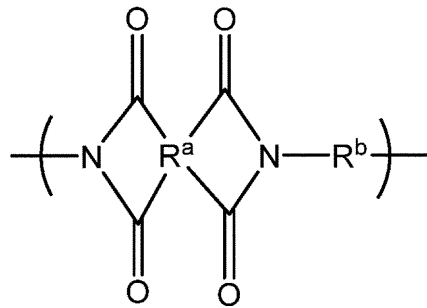
さらに式 I

【0019】

【化2】

式 I

20



【0020】

30

(式中、

$R^a$  は、3 種以上の酸二無水物に由来する四価有機基であり、および  $R^b$  は、1 種以上のジアミンに由来する二価有機基であり ；

その結果 ；

面内熱膨張係数 (CTE) は、50 ～ 250 の間の温度で 20 ppm / ～ 60 ppm / の間であり ；

ガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、300 で硬化したポリイミド薄膜については 300 超であり ；

1 % の TGA 重量損失温度は、400 超であり ；

引張弾性率は、4 GPa 超であり ；

40

破断伸びは、5 % 超であり ；

黄色度指数は、5 . 0 未満であり ；

ヘイズは、0 . 5 % 未満であり ；

光遅延は、200 nm 未満であり ；

複屈折は、633 nm で 0 . 02 以下であり ；

$b^*$  は、3 . 8 未満であり ；

308 nm での透過率は、0 % であり ；

355 nm での透過率は、5 % 未満であり ；

400 nm での透過率は、45 % 以上であり ；

430 nm での透過率は、85 % 以上であり ；

50

550nmでの透過率は、90%以上である)の繰り返し単位を含むポリイミド薄膜が提供される。

【0021】

さらに、ポリイミド薄膜を調製するための方法であって、下記の：

高沸点の非プロトン性溶媒中に3種以上のテトラカルボン酸成分および1種以上のジアミン成分並びに1種以上の転換触媒を含むポリアミド酸溶液を基質上にコーティングする工程；

コーティングされた基質をソフトベーキングする工程；

ソフトベーキングされたコーティング基質を複数の事前選択された時間間隔にわたって複数の事前選択された温度で処理する工程を順に含み；

その結果、事前選択された温度の最大値が、1種以上の転換触媒を含有していないポリアミド酸溶液について事前選択されるであろう温度の最大値より低い)方法が提供される。

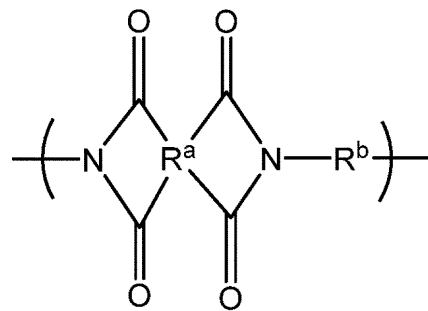
【0022】

さらに、電子デバイスにおけるガラスのフレキシブルな代替品であって、式I：

【0023】

【化3】

式I



【0024】

(式中、 $R^a$ は、3種以上の酸二無水物に由来する四価有機基であり、 $R^b$ は、本明細書に開示した1種以上のジアミンに由来する二価有機基である)の繰り返し単位を有するポリイミド薄膜である、ガラスのフレキシブルな代替品が提供される。

【0025】

さらに、たとえばOLED等の有機電子デバイスであって、本明細書に開示したガラスのフレキシブルな代替品を含有する、有機電子デバイスが提供される。

【0026】

上記の一般的な説明および以下の詳細な説明は、例示的かつ説明的なものに過ぎず、添付の特許請求の範囲において規定されるように、本発明を限定するものではない。

【0027】

本明細書に示される概念の理解を助けるために添付の図面において実施形態について説明する。

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】ガラスのフレキシブルな代替品として機能し得る、ポリイミド薄膜の1つの実施例の例示を含む図である。

【図2】ガラスのフレキシブルな代替品を含む、電子デバイスの1つの実施例の例示を含む図である。

【0029】

図面中の対象物は、簡潔にかつ明確にするために例示されたものであり、必ずしも縮図

として描かれたものではないことは、当業者には明らかである。たとえば、図中の対象物の一部の寸法は、実施形態の理解を深める一助となるように、他の対象物に対して誇張されている場合もある。

【発明を実施するための形態】

【0030】

高沸点の非プロトン性溶媒中にポリアミド酸を含有する溶液であって、下記で詳述するように、ポリアミド酸が3種以上のテトラカルボン酸成分および1種以上のジアミン成分を含む溶液が提供される。

【0031】

さらに、それらの繰り返し単位が式Iの構造を有する、1種以上のポリイミド薄膜が提供される。

10

【0032】

さらに、ポリイミド薄膜を調製するための1つ以上の方法であって、ポリイミド薄膜が式Iの繰り返し単位を有する方法が提供される。

【0033】

さらに、電子デバイスにおけるガラスのフレキシブルな代替品であって、式Iの繰り返し単位を有するポリイミド薄膜である、ガラスのフレキシブルな代替品が提供される。

【0034】

さらに、式Iの繰り返し単位を有するポリイミド薄膜を含む少なくとも1つの層を有する電子デバイスが提供される。

20

【0035】

多くの態様および実施形態について上述してきたが、例示的なものに過ぎず、限定的なものではない。本明細書を読んだ後、当業者は、他の態様および実施形態が、本発明の範囲から逸脱せずに可能であることを理解する。

【0036】

任意の1つ以上の実施形態の他の特徴および利点は、以下の詳細な説明から、および特許請求項から明白であろう。本明細書に詳述した説明は、最初に、用語の定義および説明、その後式Iの繰り返し単位構造を有するポリイミド薄膜、ポリイミド薄膜を調製するための方法、1種以上の転換触媒を使用するポリイミド薄膜を調製するための方法、電子デバイスにおけるガラスのフレキシブルな代替品、電子デバイスおよび最後に実施例を取り扱う。

30

【0037】

#### 1. 用語の定義および説明

後述の実施形態の詳細を扱う前に、幾つかの用語について定義または説明する。

【0038】

「用語の定義および説明」において使用するように、 $R$ 、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R'$ 、 $R''$  および任意の他の変量は総称であり、式中で定義される変量と同じであっても異なってもよい。

【0039】

用語「整列層」は、LCD製造工程中に1つの優先方向においてLCDガラス上で摩擦される結果として分子を各プレートに最も近くに整列させる液晶デバイス(LCD)内の有機ポリマーの層を意味することが意図されている。

40

【0040】

本明細書で使用する用語「アルキル」には、分岐状および直鎖状の飽和脂肪族炭化水素基が含まれる。特に明記しない限り、この用語はまた、環状基を含むことが意図されている。アルキル基の例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、イソブチル、secブチル、tertブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、シクロペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、イソヘキシル等が挙げられる。用語「アルキル」は、置換および非置換両方の炭化水素基をさらに包む。一部の実施形態では、アルキル基は、一置換、二置換および三置換されていてもよい。置換アルキル基の一例はトリフルオロメチ

50



ルである。他の置換アルキル基は、本明細書に記載した1つ以上の置換基から形成される。所定の実施形態では、アルキル基は、1～20個の炭素原子を有する。他の実施形態では、この基は、1～6個の炭素原子を有する。この用語は、ヘテロアルキル基を含むことが意図されている。ヘテロアルキル基は、1～20個の炭素原子を有することができる。

#### 【0041】

用語「非プロトン性」は、酸性水素原子が欠如する1クラスの溶媒を意味し、このため水素供与体として作用することができない。一般的な非プロトン性溶媒には、アルカン、四塩化炭素(CCl<sub>4</sub>)、ベンゼン、ジメチルホルムアミド(DMF)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ジメチルアセトアミド(DMAC)および多数のその他が含まれる。

10

#### 【0042】

用語「芳香族化合物」は、 $4n+2$ の非局在化電子を有する少なくとも1つの不飽和環状基を含む有機化合物を意味することが意図されている。この用語は、炭素および水素原子のみを有する芳香族化合物、並びに環状基内の炭素原子の1つ以上が窒素、酸素、硫黄等の又別の原子によって置換されているヘテロ芳香族化合物の両方を包含することが意図されている。

#### 【0043】

用語「アリール」もしくは「アリール基」は、芳香族化合物に由来する部分を意味する。化合物「に由来する」基は、1個以上の水素(「H」)もしくは重水素(「D」)の除去によって形成されるラジカルを示す。アリール基は、単環(単環式)であってもよいし、または一緒に縮合もしくは共有結合によって結合した複数環(二環式以上)を有していてもよい。「炭化水素アリール」は、芳香環中に炭素原子だけを有する。「ヘテロアリール」は、少なくとも1つの芳香環中に1つ以上のヘテロ原子を有する。一部の実施形態では、炭化水素アリール基は、6～60個の環炭素原子を有し；一部の実施形態では、6～30個の環炭素原子を有する。一部の実施形態では、ヘテロアリール基は、4～50個の環炭素原子を有し；一部の実施形態では、4～30個の環炭素原子を有する。

20

#### 【0044】

用語「アルコキシ」は、基-OR(式中、Rはアルキルである)を意味することが意図されている。

#### 【0045】

用語「アリールオキシ」は、基-OR(式中、Rはアリールである)を意味することが意図されている。

30

#### 【0046】

特に明記しない限り、全ての基は、置換もしくは非置換であり得る。アルキルもしくはアリール等であるが、それらに限定されない任意選択的に置換された基は、同一であっても異なってもよい1つ以上の置換基で置換されていてよい。好適な置換基には、D、アルキル、アリール、ニトロ、シアノ、-N(R')(R'')、ハロ、ヒドロキシ、カルボキシ、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル、ヘテロアリール、アルコキシ、アリールオキシ、ヘテロアリールオキシ、アルコキシカルボニル、ペルフルオロアルキル、ペルフルオロアルコキシ、アリールアルキル、シリル、シロキシ、シロキサン、チオアルコキシ、-S(O)<sub>2</sub>、-C(=O)-N(R')(R'')、(R')(R'')N-アルキル、(R')(R'')N-アルコキシアルキル、(R')(R'')N-アルキルアリールオキシアルキル、-S(O)<sub>s</sub>-アリール(式中、s=0～2)または-S(O)<sub>s</sub>-ヘテロアリール(式中、s=0～2)が含まれる。各R'およびR''は、独立して、任意選択的に置換されているアルキル、シクロアルキルまたはアリール基である。特定の実施形態では、R'およびR''は、それらが結合している窒素原子と一緒に、環系を形成することができる。置換基はさらに、架橋基であってもよい。利用可能な水素を備える先行基のいずれも重水素化されていてよい。

40

#### 【0047】

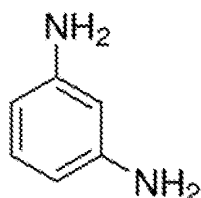
用語「アミン」は、塩基性窒素原子を孤立電子対と共に含有する化合物を意味すること

50

が意図されている。用語「アミノ」は、官能基 -  $\text{NH}_2$ 、-  $\text{NHR}$  または -  $\text{NR}_2$  (式中、 $\text{R}$  は、各出現時に同一であるかまたは異なり、アルキル基またはアリール基であってよい) を指す。用語「ジアミン」は、2 個の塩基性窒素原子を関連孤立電子対と共に含有する化合物を意味することが意図されている。用語「芳香族ジアミン」は、2 つのアミノ基を有する芳香族化合物を意味することが意図されている。用語「屈曲ジアミン」は、2 個の塩基性窒素原子および関連孤立電子対が、対応する化合物もしくは官能基、たとえば *m*-フェレンジアミン：

【0048】

【化4】



10

【0049】

の対称中心の周囲に非対称性で配置されているジアミンを意味することが意図されている。

【0050】

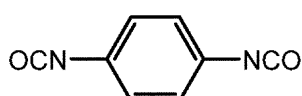
用語「芳香族ジアミン残基」は、芳香族ジアミン内の 2 つのアミノ基に結合した部分を意味することが意図されている。用語「芳香族ジイソシアネート残基」は、芳香族ジイソシアネート化合物内の 2 つのイソシアネート基に結合した部分を意味することが意図されている。下記ではこれについて詳細に例示する。

20

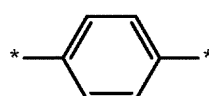
【0051】

【化5】

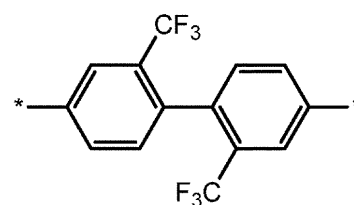
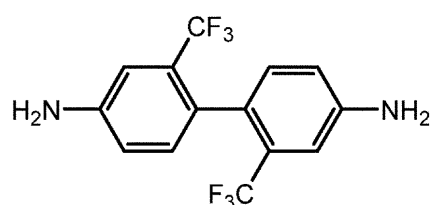
ジアミン/ジイソシアネート



残基



30



40

【0052】

用語「 $b^*$ 」は、黄色 / 青色反対色を表す  $\text{CIE L a b}$  色空間における  $b^*$  軸を意味することが意図されている。黄色は、正の  $b^*$  値によって表され、青色は負の  $b^*$  値によって表される。測定された  $b^*$  値は、特に溶媒の選択が高温処理条件に曝露された材料で測定される色に影響を及ぼし得るので、溶媒によって影響を受ける可能性がある。これは、溶媒の固有の特性および / または様々な溶媒中に含有された低レベルの不純物に関連する特性の結果として発生し得る。特定の溶媒は、特定の用途のために所望の  $b^*$  値を達成するために事前選択されることが多い。

【0053】

用語「複屈折」は、ポリマー薄膜もしくはコーティング内の異なる方向における屈折指

50

数の差を意味することが意図されている。この用語は、通常は、 $x$  軸もしくは  $y$  軸（面内）および  $z$  軸（面外）屈折指数間の差に関する。

【0054】

用語「電荷輸送」は、層、材料、部材または構造に言及している場合、そのような層、材料、部材または構造が、比較的効率良くかつ小さい電荷損失で、このような層、材料、部材または構造の厚さを通したそのような電荷の移動を促進することを意味することが意図されている。正孔輸送材料は正電荷を促進し、電子輸送材料は負電荷を促進する。発光材料もまた幾つかの電荷輸送特性を有する可能性があるが、「電荷輸送層、材料、部材または構造」という用語は、その一次機能が発光である層、材料、部材または構造を含むことは意図されていない。

10

【0055】

用語「化合物」は、化学結合を破壊せずに物理的手段によって原子をそれらの対応する分子から分離することができない、原子をさらに含む分子から構成される非荷電物質を意味することが意図されている。この用語は、オリゴマーおよびポリマーを含むことが意図されている。

【0056】

用語「線形熱膨張係数（CTEもしくは）」は、温度の関数としての材料が膨張または収縮する量を規定するパラメーターを意味することが意図されている。線形熱膨張係数は、 $1$ （摂氏温度）当たりの長さの変化として表示され、一般には  $\mu\text{m}/\text{m}/$  または  $\text{ppm}/$  の単位で表示される。

20

$$= (L / L_0) / T$$

本明細書に開示した測定 CTE 値は、第 2 加熱スキャン中に公知の方法によって測定される。材料の相対膨張 / 収縮特性についての理解は、電子デバイスの作製および / または信頼性における重要な検討すべき事項である可能性がある。

【0057】

用語「ドーパント」は、ホスト材料を含む層内で、そのような材料が存在しない層の電子的特性、または放射線の放出、受容、もしくはフィルタリングの波長に比較して、その層の電子的特性、または放射線の放出、受容もしくはフィルタリングの波長を変化させる材料を意味することが意図されている。

【0058】

それが層または材料に関する場合の用語「電気活性」は、デバイスの動作を電子的に促進する層または材料を示すことを意図する。電気活性材料の例としては、電荷（電荷は、電子か正孔かのいずれでもあり得る）を導く、注入する、輸送する、もしくはブロックする材料、または放射線を発する材料もしくは放射線を受ける時に電子 - 正孔対の濃度の変化を示す材料が挙げられるが、それらに限定されない。不活性材料の例としては、平坦化材料、絶縁材料および環境バリア材料が挙げられるが、それらに限定されない。

30

【0059】

用語「引張伸び」もしくは「引張歪み」は、それが印加された引張応力下で破断する前に材料内で発生する長さの増加率（％）を意味することが意図されている。それは、たとえば、ASTM 法 D 882 によって測定できる。

40

【0060】

接頭辞「フルオロ」は、基中の 1 個以上の水素原子がフッ素で置換されていることを示すことが意図されている。

【0061】

用語「ガラス転移温度（もしくは  $T_g$ ）」は、材料が硬質状態、ガラス状態または脆性状態から柔軟性もしくは弾性である状態へ突然変化する場合の非晶質ポリマーまたは半結晶ポリマーの非晶質領域内で不可逆性変化が発生する温度を意味することが意図されている。微視的には、ガラス転移は、正常なコイル状の動きのないポリマー鎖が自由に回転するようになり、相互に通過できる場合に発生する。 $T_g$  は、示差走査熱量測定法（DSC）、熱機械分析法（TMA）もしくは動的機械分析法（DMA）またはその他の方法を使

50

用して測定され得る。

【 0 0 6 2 】

接頭辞「ヘテロ」は、1個以上の炭素原子が異なる原子で置換されていることを示す。一部の実施形態では、ヘテロ原子は、O、N、Sまたはそれらの組み合わせである。

【 0 0 6 3 】

用語「ホスト材料」は、それにドーパントが添加される材料を意味することが意図されている。ホスト材料は、電子的特性、または放射線を発する、受容する、もしくはフィルタリングする能力を有してもよい、または有していなくてもよい。一部の実施形態では、ホスト材料は、より高い濃度で存在する。

【 0 0 6 4 】

用語「等温重量損失」は、その等温安定性に直接的に関連する材料の特性を意味することが意図されている。等温重量損失は、一般に示唆熱重量分析(TGA)によって関心対象の定温で測定される。高い熱安定性を有する材料は、一般に所望の期間に渡って必要とされる使用温度もしくは加工温度で極めて低いパーセンテージの等温重量損失を示すので、従って、有意な強度の消失、脱ガスおよび/または構造の変化を伴わずにこれらの温度での用途に使用され得る。

【 0 0 6 5 】

用語「液体組成物」は、材料が溶解して溶液を形成している液体媒体、材料が分散されて分散体を形成する液体媒体、または材料が懸濁されて懸濁液もしくはエマルションを形成する液体媒体を意味することが意図されている。

【 0 0 6 6 】

用語「基質」は、その上に1つ以上の層が、たとえば、電子デバイスを形成する際に配置される基礎を意味することが意図されている。非限定的な例としては、ガラス、シリコンその他が挙げられる。

【 0 0 6 7 】

用語「1%のTGA重量損失」は、分解(吸収水を排除すること)に起因して元のポリマー重量の1%が失われる温度を意味することが意図されている。

【 0 0 6 8 】

用語「光遅延」は、平均面内屈折指数と面外屈折指数との間の差を意味することが意図されており、この差には次に薄膜もしくはコーティングの厚さが掛けられる。

【 0 0 6 9 】

用語「有機電子デバイス」または時々「電子デバイス」は、本明細書では1つ以上の有機半導体層もしくは材料を含むデバイスを意味することが意図されている。

【 0 0 7 0 】

用語「粒子含量」は、溶液中に存在する不溶性粒子の数もしくは計数を意味することが意図されている。粒子含量の測定は、溶液自体上またはそれらの薄膜から調製された製品原材料(部品、薄膜等)上で実施できる。この特性は、様々な光学方法を使用して評価することができる。

【 0 0 7 1 】

用語「光活性」は、(発光ダイオードもしくは化学セルのような)印加電圧によって活性化された時に発光するか、(ダウンコンバート燐光体デバイスのような)光子の吸収後に発光するか、または(光検出器もしくは光起電力セルのような)輻射エネルギーに応答し、印加バイアス電圧を使用して、または使用せずに信号を生成する材料もしくは層を指す。

【 0 0 7 2 】

用語「ポリアミド酸溶液」は、イミド基を形成するための分子内環化の能力を有するアミド酸単位を含有するポリマーの溶液を指す。

【 0 0 7 3 】

用語「ポリイミド」は、二官能性カルボン酸無水物および第1級ジアミンに由来する縮合ポリマーを指す。それらは、ポリマー骨格の主鎖に沿った直鎖状もしくは複素環式単位

10

20

30

40

50

としてイミド構造 - CO - NR - CO - を含有する。

【0074】

用語「四価」は、共有化学結合のために利用できる4個の電子を有するので、このため他の原子との4つの共有結合を形成できる原子を意味することが意図されている。

【0075】

用語「満足できる」は、材料の特性もしくは特徴に関する場合、特性もしくは特徴が使用中の材料に対する全ての要件/要求を満たすことを意味することが意図されている。たとえば、窒素中の3時間に渡る400 °Cでの1%未満の等温重量損失は、本明細書に開示したポリイミド薄膜の状況において「満足できる」特性の非限定的例であると見なすことができる。

10

【0076】

用語「ソフトベーキング」は、スピンコーティングされた材料が溶媒を駆逐し、薄膜を固化させる、エレクトロニクス製造において一般に使用されるプロセスを意味することが意図されている。ソフトベーキングは、コーティングされた層もしくは薄膜をその後の熱処理のための準備工程として、一般に90 °C ~ 110 °Cの間の温度でホットプレート上または排気装置付きオープン内で実施される。

【0077】

用語「基板」は、剛性もしくは柔軟性のいずれかであってよく、ガラス、ポリマー、金属もしくはセラミック材料またはそれらの組み合わせを含むことができるが、それらに限定されない1種以上の材料の1つ以上の層を含み得る基礎材料に関する。基板は、電子部品、電子回路または導電部材を含んでいても、または含んでいなくてもよい。

20

【0078】

用語「シロキサン」は、基  $R_3SiOR_2Si-$  (式中、Rは、各出現時に同一であるかまたは異なり、H、D、C1~20アルキル、重水素化アルキル、フルオロアルキル、アリール、または重水素化アリールである) を指す。一部の実施形態では、Rアルキル基中の1つ以上の炭素は、Siで置換される。重水素化シロキサン基は、1つ以上のR基が重水素化されている基である。

【0079】

用語「シロキシ」は、基  $R_3SiO-$  (式中、Rは、各出現時に同一であるかまたは異なり、H、D、C1~20アルキル、重水素化アルキル、フルオロアルキル、アリールまたは重水素化アリールである) を指す。重水素化シロキシ基は、1つ以上のR基が重水素化されている基である。

30

【0080】

用語「シリル」は、基  $R_3Si-$  (式中、Rは、各出現時に同一であるかまたは異なり、H、D、C1~20アルキル、重水素化アルキル、フルオロアルキル、アリールまたは重水素化アリールである) を指す。一部の実施形態では、Rアルキル基中の1個以上の炭素は、Siで置換される。重水素化シリル基は、1つ以上のR基が重水素化されている基である。

【0081】

用語「コーティング」は、表面全体に塗布された任意の物質の層を意味することが意図されている。コーティングは、さらに表面に物質を塗布するプロセスを意味することでもある。用語「スピンコーティング」は、平坦な基板上に均一な薄い膜を配置するために使用される特定のプロセスを意味することが意図されている。一般に、「スピンコーティング」では、少量のコーティング材料が低速で回転する、または全く回転していない基板の中心に塗布される。基板は、次に遠心力によってコーティング材料を一様に広げるために特定の速度で回転させられる。

40

【0082】

用語「レーザー粒子計数器試験」は、ポリアミド酸およびその他のポリマー溶液の粒子含量を評価し、それによって試験溶液の代表的試料が5"シリコンウエハー上にスピンコーティングされ、ソフトベーキング/乾燥させるために使用される方法を意味する。この

50

ように調製された薄膜は、任意の数の標準的測定技術によって粒子含量について評価される。そのような技術には、当分野において公知であるレーザー粒子検出およびその他が含まれる。

【0083】

用語「引張弾性率」は、薄膜のような材料中の応力（単位面積当たりの力）と歪み（比例変形）との間の初期の関係を規定する固体材料の剛性の尺度を意味することが意図されている。一般に使用される単位は、ギガパスカル（GPa）である。

【0084】

用語「透過率」もしくは「透過率（％）」は、反対側で検出可能であるように、薄膜上に衝突する、薄膜を通して通過する所定の波長の光線のパーセンテージを意味する。可視領域（380 nm～800 nm）内の光透過率測定値は、本明細書に開示したポリイミド薄膜の使用中の特性を理解するために最も重要である薄膜の色を特徴付けるために特に有用である。

10

【0085】

用語「黄色度指数（YI）」は、標準に比較した黄色度の大きさを意味する。YIのプラスの値は、黄色の存在および大きさを指示する。マイナスのYIを備える材料は、青色がかって見える。特に高温での重合プロセスおよび/または硬化プロセスについては、YIが溶媒依存性であり得ることに留意しなければならない。溶媒としてのDMACを使用して導入された色の大きさは、たとえば、溶媒としてのNMPを使用して導入される色の大きさとは異なる場合がある。これは、溶媒の固有の特性および/または様々な溶媒中に含有された低レベルの不純物に関連する特性の結果として発生し得る。特定の溶媒は、特定の用途のために所望のYI値を達成するために事前選択されることが多い。

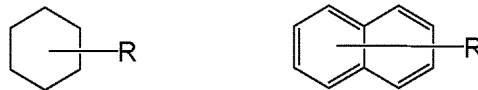
20

【0086】

以下：

【0087】

【化6】



30

【0088】

に示すように、置換基の結合が1つ以上の環を貫通する構造では、置換基Rが1つ以上の環上の任意の利用可能な位置で結合していてもよいことが意味される。

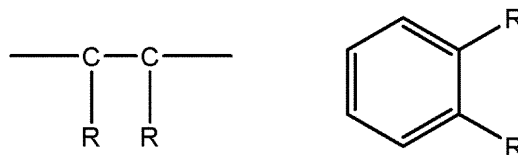
【0089】

語句「に隣接した（adjacent to）」は、デバイス中の層を指すために使用される場合、1つの層が別の層のすぐ隣りにあることを必ずしも意味しない。他方、語句「隣接したR基（adjacent R groups）」は、化学式中で隣り同士であるR基（即ち、結合によって連結した原子上にあるR基）を指すために使用される。典型的な隣接したR基は以下に示す：

40

【0090】

【化7】



【0091】

本明細書では、特に明示的に述べられるか、または使用に関連して反対のことが示され

50

ない限り、本明細書の主題の実施形態が、ある特定の特徴または要素を含む、包含する、含有する、有する、それらから成る、またはそれらによってもしくはそれらから構成されると述べられる、または記載される場合、明示的に述べられたまたは記載されたものに加えて1つ以上の特徴または要素が実施形態で存在してもよい。本明細書の開示された主題の代わりの実施形態は、所定の特徴もしくは要素から本質的に成ると記載されるが、その実施形態では、操作の原理または実施形態の際立った特性を実質的に変更する特徴および要素はその中に存在しない。本明細書の記載された主題の更なる代わりの実施形態は、所定の特徴または要素から成ると記載されるが、その実施形態では、またはその実態のない変形形態では、具体的に述べられた、または記載された特徴または要素のみが存在する。

【0092】

さらに、明確にそれとは反対のことが述べられない限り、「または(or)」は、包括的な「または」を意味し、排他的な「または」を意味しない。たとえば、条件A「または」Bは、以下のいずれか1つによって満たされる：Aが真であり（または存在し）かつBが偽である（または存在しない）、Aが偽であり（または存在せず）かつBが真である（または存在する）、並びにAおよびBの両方ともが真である（または存在する）。

【0093】

又、「1つの」の使用は、ここに記載された要素および成分を記載するために使用される。これは便宜上および本発明の範囲の一般的な意味を与えるためになされているに過ぎない。この記述は、1つまたは少なくとも1つを含むと解釈されなければならない、かつそれが別の意味を有することが明らかでない限り、単数は複数も含む。

【0094】

元素の周期表の縦列に相当する族番号は、CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81<sup>st</sup> Edition (2000~2001)に見られるように、「新表記法」規約を使用する。

【0095】

他に定義されない限り、本明細書で使用する全ての技術用語および科学用語は、本発明が属する技術分野の当業者によって一般に理解されるものと同一の意味を有する。本明細書に記載するものと同様または同等な方法および材料を本発明の実施形態の実施または試験において使用することができるが、適切な方法および材料については、以下に記載する。本明細書に記載した全ての刊行物、特許出願、特許および他の文献は、特定の節が引用されるのでなければ、それらの全体を参照により本明細書に援用するものとする。不一致がある場合、定義を含む本明細書が優先される。さらに、材料、方法および実施例は例示に過ぎず、限定的であることは意図されない。

【0096】

ここに記載されていない範囲については、特定の材料、処理動作および回路に関する多くの詳細は従来通りであり、有機発光ダイオードディスプレイ、光検出器、光起電力および半導体部材技術のテキスト並びにその他の情報源に見出すことができる。

【0097】

2. 式I内に繰り返し単位構造を有するポリイミド薄膜

高沸点の非プロトン性溶媒中にポリアミド酸を含む溶液から生成されるポリイミド薄膜であって、ポリアミド酸が3種以上のテトラカルボン酸成分および1種以上のジアミン成分を含むポリイミド薄膜が提供される。

【0098】

テトラカルボン酸成分は、対応する二無水物モノマーから生成されるが、ここで二無水物モノマーは、4,4'-（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸無水物（6FDA）、4,4'-オキシジフタル酸二無水物（ODPA）、ピロメリト酸二無水物（PMDA）、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（BPDA）、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（BTDA）、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物（DSDA）、4-（2,5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル）-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-

10

20

30

40

50

1, 2 - ジカルボン酸無水物 (DTDA)、4, 4' - ビスフェノール A 二無水物 (BPADA)、エチレンジアミン四酢酸二無水物 (EDTE)、1, 2, 4, 5 - シクロヘキサントトラカルボン酸二無水物 (CHDA) 等およびそれらの組み合わせから成る群から選択される。

【0099】

ジアミン成分は、p - フェニレンジアミン (PPD)、2, 2' - ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン (TFMB)、m - フェニレンジアミン (MPD)、4, 4' - オキシジアニリン (4, 4' - ODA)、3, 4' - オキシジアニリン (3, 4' - ODA)、2, 2 - ビス(3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン (BAHFP)、1, 3 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ベンゼン (m - BAPB)、4, 4' - ビス(4 - アミノフェノキシ)ビフェニル (p - BAPB)、2, 2 - ビス(3 - アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン (BAPF)、ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホン (m - BAPS)、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホン (p - BAPS)、m - キシリレンジアミン (m - XDA)、2, 2 - ビス(3 - アミノ - 4 - メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン (BAMF)、1, 3 - ビス(アミノエチル)シクロヘキサン (m - CHDA)、1, 4 - ビス(アミノメチル)シクロヘキサン (p - CHDA)、1, 3 - シクロヘキサンジアミン、トランス 1, 4 - ジアミノシクロヘキサン等およびそれらの組み合わせから成る群から選択される対応するジアミンモノマーから結果として生じる。

10

20

【0100】

高沸点の極性非プロトン性溶媒は、N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP)、ジメチルアセトアミド (DMAc)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、ジメチルホルムアミド (DMF)、ブチロラクトン、ジブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等およびそれらの組み合わせから成る群から選択される。

【0101】

一部の実施形態では、ポリアミド酸は、3 種のテトラカルボン酸成分を含有する。

【0102】

一部の実施形態では、ポリアミド酸は、4 種のテトラカルボン酸成分を含有する。

【0103】

一部の実施形態では、ポリアミド酸は、5 種のテトラカルボン酸成分を含有する。

30

【0104】

一部の実施形態では、ポリアミド酸は、6 種以上のテトラカルボン酸成分を含有する。

【0105】

一部の実施形態では、ポリアミド酸のテトラカルボン酸成分の 1 種は、ピロメリト酸二無水物 (PMDA) である。

【0106】

一部の実施形態では、ポリアミド酸のテトラカルボン酸成分の 1 種は、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) である。

【0107】

一部の実施形態では、ポリアミド酸のテトラカルボン酸成分の 1 種は、4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物 (6FDA) である。

40

【0108】

一部の実施形態では、ポリアミド酸は、本明細書に開示した他のテトラカルボン酸成分を少量含有する。

【0109】

一部の実施形態では、ポリアミド酸の他のテトラカルボン酸成分の 1 種は、4, 4' - オキシジフタル酸二無水物 (ODPA) である。

【0110】

一部の実施形態では、ポリアミド酸の他のテトラカルボン酸成分の 1 種は、3, 3',

50



4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (BTDA) である。

【0111】

一部の実施形態では、ポリアミド酸の他のテトラカルボン酸成分の1種は、3, 3', 4, 4' - ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物 (DSDA) である。

【0112】

一部の実施形態では、ポリアミド酸の他のテトラカルボン酸成分の1種は、4 - (2, 5 - ジオキソテトラヒドロフラン - 3 - イル) - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン - 1, 2 - ジカルボン酸無水物 (DTD A) である。

【0113】

一部の実施形態では、ポリアミド酸の他のテトラカルボン酸成分の1種は、4, 4 - ビスフェノール A ビスフタル酸二無水物 (BPADA) である。 10

【0114】

一部の実施形態では、ポリアミド酸の他のテトラカルボン酸成分の1種は、エチレンジアミン四酢酸二無水物 (EDTE) である。

【0115】

一部の実施形態では、ポリアミド酸の他のテトラカルボン酸成分の1種は、1, 2, 4, 5 - シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物 (CHDA) である。

【0116】

一部の実施形態では、ポリアミド酸の他のテトラカルボン酸成分の1種は、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 (CBDA) である。 20

【0117】

一部の実施形態では、ポリアミド酸は3種のテトラカルボン酸成分を含有するが、ここで各テトラカルボン酸成分は、0.1% ~ 99.9% の間のモル%で存在する。

【0118】

一部の実施形態では、ポリアミド酸は4種のテトラカルボン酸成分を含有するが、ここで各テトラカルボン酸成分は、0.1% ~ 99.9% の間のモル%で存在する。

【0119】

一部の実施形態では、ポリアミド酸は5種のテトラカルボン酸成分を含有するが、ここで各テトラカルボン酸成分は、0.1% ~ 99.9% の間のモル%で存在する。

【0120】

一部の実施形態では、ポリアミド酸は6種以上のテトラカルボン酸成分を含有するが、ここで各テトラカルボン酸成分は、0.1% ~ 99.9% の間のモル%で存在する。 30

【0121】

一部の実施形態では、ポリアミド酸のテトラカルボン酸成分は、ピロメリト酸二無水物 (PMDA)、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) および 4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸無水物 (6FDA) の組み合わせであり、ここで PMDA のモル%は 40% ~ 90% の間であり、BPDA のモル比は、5% ~ 40% の間であり、6FDA のモル比は 5% ~ 30% の間である。

【0122】

一部の実施形態では、ポリアミド酸のテトラカルボン酸成分は、ピロメリト酸二無水物 (PMDA)、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) および 4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸無水物 (6FDA) の組み合わせであり、ここで PMDA のモル%は 50% ~ 80% の間であり、BPDA のモル比は、10% ~ 30% の間であり、6FDA のモル比は 10% ~ 25% の間である。 40

【0123】

一部の実施形態では、ポリアミド酸のテトラカルボン酸成分は、ピロメリト酸二無水物 (PMDA)、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) および 4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸無水物 (6FDA) の組み合わせであり、ここで PMDA のモル%は 55% ~ 75% の間であり、BPDA のモル比は、15% ~ 25% の間であり、6FDA のモル比は 15% ~ 22% の間である。 50

## 【 0 1 2 4 】

一部の実施形態では、ポリアミド酸のテトラカルボン酸成分は、ピロメリト酸二無水物（PMDA）、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（BPDA）および4, 4' - （ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸無水物（6FDA）の組み合わせであり、ここでPMDAのモル%は60%であり、BPDAのモル比は20%であり、6FDAのモル比は20%である。

## 【 0 1 2 5 】

一部の実施形態では、ポリアミド酸は、1種のモノマージアミン成分を含有する。

## 【 0 1 2 6 】

一部の実施形態では、ポリアミド酸は、2種のモノマージアミン成分を含有する。

10

## 【 0 1 2 7 】

一部の実施形態では、ポリアミド酸は、3種以上のモノマージアミン成分を含有する。

## 【 0 1 2 8 】

一部の実施形態では、ポリアミド酸のモノマージアミン成分は、2, 2' - ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン（TFMB）である。

## 【 0 1 2 9 】

一部の実施形態では、ポリアミド酸は、他のモノマージアミン成分を少量含有する。

## 【 0 1 3 0 】

一部の実施形態では、ポリアミド酸の他のモノマージアミン成分は、p - フェニレンジアミン（PPD）である。

20

## 【 0 1 3 1 】

一部の実施形態では、ポリアミド酸の他のモノマージアミン成分は、m - フェニレンジアミン（MPD）である。

## 【 0 1 3 2 】

一部の実施形態では、ポリアミド酸の他のモノマージアミン成分は、4, 4' - オキシジアニン（4, 4' - ODA）である。

## 【 0 1 3 3 】

一部の実施形態では、ポリアミド酸の他のモノマージアミン成分は、3, 4' - オキシジアニン（3, 4' - ODA）である。

## 【 0 1 3 4 】

一部の実施形態では、ポリアミド酸の他のモノマージアミン成分は、2, 2' - ビス（3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン（BAHFP）である。

30

## 【 0 1 3 5 】

一部の実施形態では、ポリアミド酸の他のモノマージアミン成分は、4, 4' - ビス（4 - アミノフェノキシ）ビフェニル（p - BAPB）である。

## 【 0 1 3 6 】

一部の実施形態では、ポリアミド酸の他のモノマージアミン成分は、2, 2' - ビス（3 - アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン（BAPF）である。

## 【 0 1 3 7 】

一部の実施形態では、ポリアミド酸の他のモノマージアミン成分は、ビス[4 - （3 - アミノフェノキシ）フェニル]スルホン（m - BAPS）である。

40

## 【 0 1 3 8 】

一部の実施形態では、ポリアミド酸の他のモノマージアミン成分は、m - キシレンジアミン（m - XDA）である。

## 【 0 1 3 9 】

一部の実施形態では、ポリアミド酸の他のモノマージアミン成分は、2, 2' - ビス（3 - アミノ - 4 - メチルフェニル）ヘキサフルオロプロパン（BAMF）である。

## 【 0 1 4 0 】

一部の実施形態では、ポリアミド酸の他のモノマージアミン成分は、1, 3 - ビス（アミノエチル）シクロヘキサン（m - CHDA）である。

50

## 【 0 1 4 1 】

一部の実施形態では、ポリアミド酸の他のモノマージアミン成分は、1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン(p-CHDA)である。

## 【 0 1 4 2 】

一部の実施形態では、ポリアミド酸の他のモノマージアミン成分は、1,3-シクロヘキサジアミンである。

## 【 0 1 4 3 】

一部の実施形態では、ポリアミド酸の他のモノマージアミン成分は、トランス1,4-ジアミノシクロヘキサンである。

## 【 0 1 4 4 】

一部の実施形態では、ポリアミド酸の2種以上のモノマージアミン成分を用いると、2種以上のモノマージアミン成分のモル%は、それぞれ0.1%~99.9%の間である。

## 【 0 1 4 5 】

一部の実施形態では、ポリアミド酸のテトラカルボン酸成分対ジアミン成分のモル比は、50/50である。

## 【 0 1 4 6 】

一部の実施形態では、溶液中で使用する溶媒は、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)である。

## 【 0 1 4 7 】

一部の実施形態では、溶液中で使用する溶媒は、ジメチルアセトアミド(DMAc)である。

## 【 0 1 4 8 】

一部の実施形態では、溶液中で使用する溶媒は、ジメチルホルムアミド(DMF)である。

## 【 0 1 4 9 】

一部の実施形態では、溶液中で使用する溶媒は、ブチロラクトンである。

## 【 0 1 5 0 】

一部の実施形態では、溶液中で使用する溶媒は、ジブチルカルビトールである。

## 【 0 1 5 1 】

一部の実施形態では、溶液中で使用する溶媒は、ブチルカルビトールアセテートである。

## 【 0 1 5 2 】

一部の実施形態では、溶液中で使用する溶媒は、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートである。

## 【 0 1 5 3 】

一部の実施形態では、溶液中で使用する溶媒は、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートである。

## 【 0 1 5 4 】

一部の実施形態では、上記に同定した高沸点の非プロトン性溶媒の2種以上が溶液中で使用される。

## 【 0 1 5 5 】

一部の実施形態では、溶液中では追加の共溶媒が使用される。

## 【 0 1 5 6 】

一部の実施形態では、溶液は、99重量%超の高沸点の極性非プロトン性溶媒中の1重量%未満のポリマーである。

## 【 0 1 5 7 】

一部の実施形態では、溶液は、95~99重量%の高沸点の極性非プロトン性溶媒中の1~5重量%のポリマーである。

## 【 0 1 5 8 】

一部の実施形態では、溶液は、90~95重量%の高沸点の極性非プロトン性溶媒中の

10

20

30

40

50

5 ~ 10 重量 % のポリマーである。

【0159】

一部の実施形態では、溶液は、85 ~ 90 重量 % の高沸点の極性非プロトン性溶媒中の10 ~ 15 重量 % のポリマーである。

【0160】

一部の実施形態では、溶液は、80 ~ 85 重量 % の高沸点の極性非プロトン性溶媒中の15 ~ 20 重量 % のポリマーである。

【0161】

一部の実施形態では、溶液は、75 ~ 80 重量 % の高沸点の極性非プロトン性溶媒中の20 ~ 25 重量 % のポリマーである。

【0162】

一部の実施形態では、溶液は、70 ~ 75 重量 % の高沸点の極性非プロトン性溶媒中の25 ~ 30 重量 % のポリマーである。

【0163】

一部の実施形態では、溶液は、65 ~ 70 重量 % の高沸点の極性非プロトン性溶媒中の30 ~ 35 重量 % のポリマーである。

【0164】

一部の実施形態では、溶液は、60 ~ 65 重量 % の高沸点の極性非プロトン性溶媒中の35 ~ 40 重量 % のポリマーである。

【0165】

一部の実施形態では、溶液は、55 ~ 60 重量 % の高沸点の極性非プロトン性溶媒中の40 ~ 45 重量 % のポリマーである。

【0166】

一部の実施形態では、溶液は、50 ~ 55 重量 % の高沸点の極性非プロトン性溶媒中の45 ~ 50 重量 % のポリマーである。

【0167】

一部の実施形態では、溶液は、50 重量 % の高沸点の極性非プロトン性溶媒中の50 重量 % のポリマーである。

【0168】

一部の実施形態では、ポリアミド酸は、ポリスチレン標準物質を用いたゲル透過クロマトグラフィーに基づいて100,000超の重量平均分子量 ( $M_w$ ) を有する。

【0169】

一部の実施形態では、ポリアミド酸は、ポリスチレン標準物質を用いたゲル透過クロマトグラフィーに基づいて150,000超の重量平均分子量 ( $M_w$ ) を有する。

【0170】

一部の実施形態では、ポリアミド酸は、ポリスチレン標準物質を用いたゲル透過クロマトグラフィーに基づいて200,000超の分子量 ( $M_w$ ) を有する。

【0171】

一部の実施形態では、ポリアミド酸は、ポリスチレン標準物質を用いたゲル透過クロマトグラフィーに基づいて250,000超の重量平均分子量 ( $M_w$ ) を有する。

【0172】

一部の実施形態では、ポリアミド酸は、ポリスチレン標準物質を用いたゲル透過クロマトグラフィーに基づいて150,000 ~ 225,000の間の重量平均分子量 ( $M_w$ ) を有する。

【0173】

一部の実施形態では、ポリアミド酸は、ポリスチレン標準物質を用いたゲル透過クロマトグラフィーに基づいて160,000 ~ 220,000の間の重量平均分子量 ( $M_w$ ) を有する。

【0174】

一部の実施形態では、ポリアミド酸は、ポリスチレン標準物質を用いたゲル透過クロマ

10

20

30

40

50

トグラフィーに基づいて 170,000 ~ 200,000 の間の重量平均分子量 ( $M_w$ ) を有する。

【0175】

一部の実施形態では、ポリアミド酸は、ポリスチレン標準物質を用いたゲル透過クロマトグラフィーに基づいて 180,000 の重量平均分子量 ( $M_w$ ) を有する。

【0176】

一部の実施形態では、ポリアミド酸は、ポリスチレン標準物質を用いたゲル透過クロマトグラフィーに基づいて 190,000 の重量平均分子量 ( $M_w$ ) を有する。

【0177】

一部の実施形態では、ポリアミド酸は、ポリスチレン標準物質を用いたゲル透過クロマトグラフィーに基づいて 200,000 の重量平均分子量 ( $M_w$ ) を有する。

【0178】

溶液は、成分（即ち、モノマーおよび溶媒）が相互に導入される方法に関して様々な利用可能な方法を使用して調製され得る。ポリアミド酸溶液を製造する多数の変形には、次のものが含まれる：

（a）ジアミン成分および二無水物成分が事前に一緒に混合され、その後に混合物が撹拌されている間に溶媒へ少しずつ添加される方法。

（b）溶媒がジアミン成分および二無水物成分の撹拌混合物に添加される方法。（上記の（a）とは反対に）

（c）ジアミンが溶媒中に排他的に溶解され、その後に反応速度を制御することを可能にするような比率で二無水物がそれに添加される方法。

（d）二無水物成分が溶媒中に排他的に溶解され、その後に反応速度を制御することを可能にするような比率でアミン成分がそれに添加される方法。

（e）ジアミン成分および二無水物成分が溶媒中に別個に溶解させられ、その後にこれらの溶液が反応器内で混合される方法。

（f）過剰なアミン成分を含むポリアミド酸および過剰な二無水物成分を含む又別のポリアミド酸が事前に形成され、その後に特にノンランダムコポリマーもしくはブロックコポリマーを作製できるような方法で、反応装置内で相互に反応させられる方法。

（g）アミン成分および二無水物成分の特定部分が最初に反応させられ、その後に残留ジアミン成分が反応させられる、またはその逆の方法。

（h）成分が部分的もしくは全体として、任意の順序で溶媒の一部または全部のいずれかに添加され、さらに任意の成分の一部もしくは全部が溶媒の一部もしくは全部の溶液として添加され得る方法。

（i）二無水物成分の 1 種をジアミン成分の 1 種と最初に反応させて第 1 ポリアミド酸を生じさせる方法。その後に、他方の二無水物成分を他方のアミン成分と反応させて第 2 ポリアミド酸が生じる。その後に、薄膜形成の前に多数の方法のいずれか 1 つでアミド酸を結合する。

【0179】

一般的に言って、高沸点の非プロトン性溶媒中のポリアミド酸を含む溶液は、上記に開示したポリアミド酸溶液調製方法の任意の 1 種に由来する可能性がある。さらに、一部の実施形態では、本明細書に開示したポリイミド薄膜および関連材料は、たとえばポリ（アミド酸エステル）、ポリイソイミドおよびポリアミド酸塩等の他の好適なポリイミド前駆体から作製できる。さらに、ポリアミドが好適なコーティング溶媒中で可溶性である場合、ポリイミドは、好適なコーティング溶媒中で溶解されて既にイミド化されたポリマーとして提供され得る。

【0180】

本明細書に開示した溶液は、任意選択的に多数の添加物のいずれか 1 種をさらに含有し得る。そのような添加物は：酸化防止剤、熱安定剤、接着促進剤、結合剤（たとえば、シラン類）、無機充填材またはそれらが所望のポリイミド特性に大きな影響を及ぼさない限り様々な強化剤であってよい。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 8 1 】

添加物は、ポリイミド薄膜を形成する際に使用することができ、詳細には薄膜に重要な物理的屬性を提供するために選択することができる。一般的に探求される有益な特性としては、高および/または低弾性率、良好な機械的伸び、低い面内熱膨張係数（C T E）、低湿度膨張係数（C H E）、高熱安定性および特定のガラス転移温度（T g）が挙げられるが、それらに限定されない。

## 【 0 1 8 2 】

本明細書に開示した溶液は、その後、粒子含量を低減させられるように1回以上濾過され得る。そのような濾過溶液から生成されたポリイミド薄膜は、減少した数の欠陥を示し、これにより本明細書に開示したエレクトロニクス用途における優れた性能をもたらし得る。濾過効率の評価は、ポリアミド酸溶液の代表的試料が5"のシリコンウエハー上にキャストされるレーザー粒子計数器試験によって行うことができる。ソフトベーキング/乾燥後に、薄膜は、商業的に利用できて当分野において公知である機器上での任意の数のレーザー粒子計数技術によって粒子含量について評価される。

10

## 【 0 1 8 3 】

一部の実施形態では、レーザー粒子計数器試験によって測定される粒子40個未満の粒子含量を産生するために、溶液が調製および濾過される。

## 【 0 1 8 4 】

一部の実施形態では、レーザー粒子計数器試験によって測定される粒子30個未満の粒子含量を産生するために、溶液が調製および濾過される。

20

## 【 0 1 8 5 】

一部の実施形態では、レーザー粒子計数器試験によって測定される粒子20個未満の粒子含量を産生するために、溶液が調製および濾過される。

## 【 0 1 8 6 】

一部の実施形態では、レーザー粒子計数器試験によって測定される粒子10個未満の粒子含量を産生するために、溶液が調製および濾過される。

## 【 0 1 8 7 】

一部の実施形態では、レーザー粒子計数器試験によって測定される2個の粒子～8個の粒子の粒子含量を産生するために、溶液が調製および濾過される。

## 【 0 1 8 8 】

一部の実施形態では、レーザー粒子計数器試験によって測定される4個の粒子～6個の粒子の粒子含量を産生するために、溶液が調製および濾過される。

30

## 【 0 1 8 9 】

それらが相互に排他的でない限り、高沸点の非プロトン性溶媒中のポリアミド酸を含む溶液についての上記の実施形態のいずれかは、1つ以上の他の実施形態と組み合わせることができる。たとえば、ポリアミド酸溶液の1種のテトラカルボン酸成分が3, 3', 4, 4'-ビフェニル-テトラカルボン酸二無水物（B P D A）である実施形態は、溶液中の溶媒がN-メチル-2-ピロリドン（N M P）である実施形態と組み合わせることができる。同じことが、上記で考察した他の相互排他的ではない実施形態についても言える。当業者は、どの実施形態が相互排他的であるかを理解するであろうし、その結果、本出願によって考えられる実施形態の組み合わせを容易に決定できるであろう。

40

## 【 0 1 9 0 】

高沸点の非プロトン性溶媒中のポリアミド酸を含む溶液の代表的な調製は、実施例に示した。ポリアミド酸組成物の一部の非限定的実施例には、表1に記載した例が含まれる。

## 【 0 1 9 1 】

【表 1】

表1.

	PMDA	BPDA	6FDA	TFMB
PAA-1	50	25	25	100
PAA-2	70	20	10	100
PAA-3	80	5	15	100
PAA-4	60	20	20	100
PAA-5	40	30	30	100
PAA-6	90	5	5	100
PAA-7	65	15	20	100
PAA-8	75	10	15	100

10

20

## 【0192】

各場合において使用した溶媒は、本明細書に開示した1種以上の溶媒である。全ての溶液組成物は、さらに当分野において一般に使用される表記法によって指定することもできる。ポリアミド酸溶液PAA-1は、たとえば：

PMDA / BPDA / 6FDA / / TFMB 50 / 25 / 25 / / 100

であると表すことができる。

## 【0193】

一部の実施形態では、表1に開示した溶液は、PMDA、BPDA、6FDA、TFMBおよび高沸点の非プロトン性溶媒を含む。

## 【0194】

一部の実施形態では、表1に開示した溶液は、PMDA、BPDA、6FDA、TFMBおよび高沸点の非プロトン性溶媒から成る。

## 【0195】

一部の実施形態では、表1に開示した溶液は、PMDA、BPDA、6FDA、TFMBおよび高沸点の非プロトン性溶媒から本質的に成る。

## 【0196】

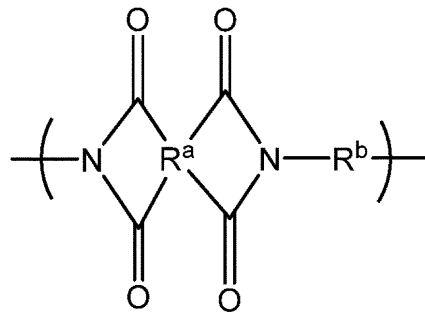
本明細書に開示した溶液は、ポリイミド薄膜を生成するために使用され得るが、ここでポリイミド薄膜は、式I：

## 【0197】

30

【化 8】

式 I



10

【0198】

(式中、 $R^a$ は、3種以上の酸二無水物に由来する四価有機基であり、および $R^b$ は：

面内熱膨張係数 (CTE) は、50 ~ 300 の間の温度で 20 ppm / 未満であり；

ガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、375 で硬化したポリイミド薄膜については 350 超であり；

20

1%のTGA重量損失温度は、400 超であり；

引張弾性率は、5 GPa 超であり；

破断伸びは、5%超であり；

黄色度指数は、4.5 未満であり；

550 nmでの透過率は、88%以上であり；および

308 nmでの透過率は、0%である、ような1種以上のジアミンに由来する二価有機基である)の繰り返し単位を有する。

【0199】

ポリイミド薄膜の $R^a$ 四価有機基は、対応するポリアミド酸溶液について本明細書に開示した1種以上の酸二無水物に由来する。

30

【0200】

ポリイミド薄膜の $R^b$ 二価有機基は、対応するポリアミド酸溶液について本明細書に開示した1種以上のジアミンに由来する。

【0201】

一部の実施形態では、ポリイミド薄膜は、50 ~ 300 の間で 30 ppm / 未満である面内熱膨張係数 (CTE) を有する。

【0202】

一部の実施形態では、ポリイミド薄膜は、50 ~ 300 の間で 20 ppm / 未満である面内熱膨張係数 (CTE) を有する。

【0203】

一部の実施形態では、ポリイミド薄膜は、50 ~ 300 の間で 10 ppm / 未満である面内熱膨張係数 (CTE) を有する。

40

【0204】

一部の実施形態では、ポリイミド薄膜は、50 ~ 300 の間で 5 ppm / ~ 300 ppm / の間である面内熱膨張係数 (CTE) を有する。

【0205】

一部の実施形態では、ポリイミド薄膜は、50 ~ 300 の間で 10 ppm / ~ 20 ppm / の間である面内熱膨張係数 (CTE) を有する。

【0206】

一部の実施形態では、ポリイミド薄膜は、50 ~ 300 の間で 10 ppm / ~ 1

50



5 p p m / の間である面内熱膨張係数 ( C T E ) を有する。

【 0 2 0 7 】

一部の実施形態では、ポリイミド薄膜は、375 で硬化したポリイミド薄膜について250 超のガラス転移温度 ( T<sub>g</sub> ) を有する。

【 0 2 0 8 】

一部の実施形態では、ポリイミド薄膜は、375 で硬化したポリイミド薄膜について300 超のガラス転移温度 ( T<sub>g</sub> ) を有する。

【 0 2 0 9 】

一部の実施形態では、ポリイミド薄膜は、375 で硬化したポリイミド薄膜について350 超のガラス遷移温度 ( T<sub>g</sub> ) を有する。

【 0 2 1 0 】

一部の実施形態では、ポリイミド薄膜は、375 で硬化したポリイミド薄膜について350 ~ 450 の間のガラス遷移温度 ( T<sub>g</sub> ) を有する。

【 0 2 1 1 】

一部の実施形態では、ポリイミド薄膜は、300 超の1%のTGA重量損失温度を有する。

【 0 2 1 2 】

一部の実施形態では、ポリイミド薄膜は、350 超の1%のTGA重量損失温度を有する。

【 0 2 1 3 】

一部の実施形態では、ポリイミド薄膜は、400 超の1%のTGA重量損失温度を有する。

【 0 2 1 4 】

一部の実施形態では、ポリイミド薄膜は、450 超の1%のTGA重量損失温度を有する。

【 0 2 1 5 】

一部の実施形態では、ポリイミド薄膜は、1 G P a 超の引張弾性率を有する。

【 0 2 1 6 】

一部の実施形態では、ポリイミド薄膜は、3 G P a 以上の引張弾性率を有する。

【 0 2 1 7 】

一部の実施形態では、ポリイミド薄膜は、3 G P a ~ 5 G P a の間の引張弾性率を有する。

【 0 2 1 8 】

一部の実施形態では、ポリイミド薄膜は、5 G P a 超の引張弾性率を有する。

【 0 2 1 9 】

一部の実施形態では、ポリイミド薄膜は、3 P G a ~ 10 G P a の間の引張弾性率を有する。

【 0 2 2 0 】

一部の実施形態では、ポリイミド薄膜は、10 G P a 超の引張弾性率を有する。

【 0 2 2 1 】

一部の実施形態では、ポリイミド薄膜は、1%超の破断伸びを有する。

【 0 2 2 2 】

一部の実施形態では、ポリイミド薄膜は、5%超の破断伸びを有する。

【 0 2 2 3 】

一部の実施形態では、ポリイミド薄膜は、10%超の破断伸びを有する。

【 0 2 2 4 】

一部の実施形態では、ポリイミド薄膜は、10% ~ 15%の間の破断伸びを有する。

【 0 2 2 5 】

一部の実施形態では、ポリイミド薄膜は、15% ~ 20%の間の破断伸びを有する。

【 0 2 2 6 】

10

20

30

40

50

一部の実施形態では、ポリイミド薄膜は、20%超の破断伸びを有する。

【0227】

一部の実施形態では、ポリイミド薄膜は、本明細書に開示した溶媒から選択された溶媒からキャストされた場合に5未満である黄色度指数を有する。

【0228】

一部の実施形態では、ポリイミド薄膜は、本明細書に開示した溶媒から選択された溶媒からキャストされた場合に4.5未満である黄色度指数を有する。

【0229】

一部の実施形態では、ポリイミド薄膜は、本明細書に開示した溶媒から選択された溶媒からキャストされた場合に4未満である黄色度指数を有する。

10

【0230】

一部の実施形態では、ポリイミド薄膜は、本明細書に開示した溶媒から選択された溶媒からキャストされた場合に3未満である黄色度指数を有する。

【0231】

一部の実施形態では、ポリイミド薄膜は、本明細書に開示した溶媒から選択された溶媒からキャストされた場合に2未満である黄色度指数を有する。

【0232】

一部の実施形態では、ポリイミド薄膜は、本明細書に開示した溶媒から選択された溶媒からキャストされた場合に1未満である黄色度指数を有する。

【0233】

一部の実施形態では、ポリイミド薄膜は、75%以上である550nmでの透過率を有する。

20

【0234】

一部の実施形態では、ポリイミド薄膜は、80%以上である550nmでの透過率を有する。

【0235】

一部の実施形態では、ポリイミド薄膜は、85%以上である550nmでの透過率を有する。

【0236】

一部の実施形態では、ポリイミド薄膜は、88%以上である550nmでの透過率を有する。

30

【0237】

一部の実施形態では、ポリイミド薄膜は、90%以上である550nmでの透過率を有する。

【0238】

一部の実施形態では、ポリイミド薄膜は、10%未満である308nmでの透過率を有する。

【0239】

一部の実施形態では、ポリイミド薄膜は、5%未満である308nmでの透過率を有する。

40

【0240】

一部の実施形態では、ポリイミド薄膜は、2%未満である308nmでの透過率を有する。

【0241】

一部の実施形態では、ポリイミド薄膜は、0%に等しい308nmでの透過率を有する。

【0242】

本明細書に開示したポリイミド薄膜は、一般に、極めて多種多様なエレクトロニクス最終使用用途に対して適切である厚さを有する。これらの用途には、本明細書に開示した用途が含まれるがそれらに限定されない。

50

## 【 0 2 4 3 】

一部の実施形態では、乾燥ポリイミド薄膜の厚さは、5ミクロン～25ミクロンの間である。

## 【 0 2 4 4 】

一部の実施形態では、乾燥ポリイミド薄膜の厚さは、20ミクロン未満である。

## 【 0 2 4 5 】

一部の実施形態では、乾燥ポリイミド薄膜の厚さは、10ミクロン～20ミクロンの間である。

## 【 0 2 4 6 】

一部の実施形態では、乾燥ポリイミド薄膜の厚さは、10ミクロン～15ミクロンの間である。

## 【 0 2 4 7 】

一部の実施形態では、乾燥ポリイミド薄膜の厚さは、10ミクロン未満である。

## 【 0 2 4 8 】

一部の実施形態では、乾燥ポリイミド薄膜の厚さは、5ミクロン～10ミクロンの間である。

## 【 0 2 4 9 】

一部の実施形態では、乾燥ポリイミド薄膜の厚さは、5ミクロン未満である。

## 【 0 2 5 0 】

ポリイミド薄膜についての上述の実施形態の何れも、相互に排他的ではない限り、1つ以上の他の実施形態と組み合わせることができる。たとえば、ポリイミド薄膜のテトラカルボン酸成分がピロメリト酸二無水物（PMDA）である実施形態は、薄膜のガラス転移温度（ $T_g$ ）が350℃超である実施形態と組み合わせることができる。同じことが、上記で考察した他の相互に排他的ではない実施形態についても言える。当業者は、どの実施形態が相互に排他的であるかを理解するであろうし、その結果、本出願によって考えられる実施形態の組み合わせを容易に決定できるであろう。

## 【 0 2 5 1 】

実施例では、ポリイミド薄膜の典型的な調製物を提示する。ポリイミド薄膜組成物の一部の非限定的実施例には、表2に記載した例が含まれる。

## 【 0 2 5 2 】

## 【表2】

表2.

	PMDA	BPDA	6FDA	TFMB
PF-1	50	25	25	100
PF-2	70	20	10	100
PF-3	80	5	15	100
PF-4	60	20	20	100
PF-5	40	30	30	100
PF-6	90	5	5	100
PF-7	65	15	20	100
PF-8	75	10	15	100

10

20

30

40

50

## 【 0 2 5 3 】

薄膜組成物は、さらに当分野において一般に使用される表記法によって指定することもできる。ポリイミド薄膜 P F - 1 は、たとえば：

P M D A / B P D A / 6 F D A / / T F M B 5 0 / 2 5 / 2 5 / / 1 0 0

であると表すことができる。

## 【 0 2 5 4 】

一部の実施形態では、表 2 に開示したポリイミド薄膜は、P M D A、B P D A、6 F D A および T F M B を含む。

## 【 0 2 5 5 】

一部の実施形態では、表 2 に開示したポリイミド薄膜は、P M D A、B P D A、6 F D A および T F M B から成る。

10

## 【 0 2 5 6 】

一部の実施形態では、表 2 に開示したポリイミド薄膜は、P M D A、B P D A、6 F D A および T F M B から本質的に成る。

## 【 0 2 5 7 】

本明細書に開示した 3 種以上のテトラカルボン酸成分および 1 種以上のジアミン成分は、表 2 に開示した組成物に関連する特性とは異なる光学特性、熱特性、電気特性およびその他の特性を有するポリイミド薄膜を生成するために使用できる溶液を調製するために、本明細書に開示した高沸点の非プロトン性溶媒中において他の比率で組み合わせることができる。

20

## 【 0 2 5 8 】

これらの他の組成物の一部の実施形態では、テトラカルボン酸成分は、ピロメリト酸二無水物 ( P M D A )、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 ( B P D A ) および 4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物 ( 6 F D A ) の組み合わせであり、ここで P M D A のモル % は 0 . 1 % ~ 4 0 % の間であり、B P D A のモル % は、5 % ~ 4 0 % の間であり、6 F D A のモル % は 4 0 % ~ 9 0 % の間である。

## 【 0 2 5 9 】

これらの他の組成物の一部の実施形態では、テトラカルボン酸成分は、ピロメリト酸二無水物 ( P M D A )、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 ( B P D A ) および 4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物 ( 6 F D A ) の組み合わせであり、ここで P M D A のモル % は 0 . 1 % ~ 3 0 % の間であり、B P D A のモル % は、1 0 % ~ 3 0 % の間であり、6 F D A のモル % は 5 0 % ~ 8 0 % の間である。

30

## 【 0 2 6 0 】

これらの他の組成物の一部の実施形態では、テトラカルボン酸成分は、ピロメリト酸二無水物 ( P M D A )、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 ( B P D A ) および 4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物 ( 6 F D A ) の組み合わせであり、ここで P M D A のモル % は 0 . 1 % ~ 2 0 % の間であり、B P D A のモル % は、1 5 % ~ 2 5 % の間であり、6 F D A のモル % は 6 0 % ~ 8 0 % の間である。

40

## 【 0 2 6 1 】

これらの他の組成物の一部の実施形態では、テトラカルボン酸成分は、ピロメリト酸二無水物 ( P M D A )、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 ( B P D A ) および 4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物 ( 6 F D A ) の組み合わせであり、ここで P M D A のモル % は 0 . 1 % であり、B P D A のモル % は 2 0 % であり、6 F D A のモル % は 7 9 . 9 % である。

## 【 0 2 6 2 】

これらの他の組成物の一部の実施形態では、モノマージアミン成分は、2, 2' - ビス (トリフルオロメチル)ベンジジン ( T F M B ) である。

50

## 【0263】

これらの他の組成物の一部の実施形態では、溶液は、本明細書で上記に開示した他のモノマージアミン成分を少量含有する。

## 【0264】

これらの他の組成物の一部の実施形態では、溶液のテトラカルボン酸成分対ジアミン成分のモル比は、50 / 50である。

## 【0265】

これらの他の組成物の一部の実施形態では、溶液中で使用される高沸点の極性非プロトン性溶媒は、本明細書の上記に開示したそれらの1種以上である。

## 【0266】

これらの他の組成物の一部の実施形態では、ポリアミド酸と高沸点の極性非プロトン性溶媒の相対量は、本明細書に開示した相対量と同一である。

## 【0267】

これらの他の組成物の一部の実施形態では、溶液は、本明細書の上記に開示した範囲と同一範囲内でポリスチレン標準物質を用いたゲル透過クロマトグラフィーに基づく重量平均分子量 ( $M_w$ ) を有する。

## 【0268】

これらの他の組成物の溶液は、成分（即ち、モノマーおよび溶媒）が本明細書の上記に開示したように相互に導入される方法に関して様々な利用可能な方法を使用して調製され得る。

## 【0269】

これらの他の組成物の溶液は、任意選択的に、本明細書の上記に開示した多数の添加物のいずれか1種をさらに含有し得る。

## 【0270】

これらの他の組成物の溶液は、本明細書の上記に開示したレーザー粒子計数器試験によって測定される粒子含量を産生するために濾過することができる。

## 【0271】

これらの他の組成物の溶液についての上述の実施形態の何れも、それらが相互に排他的ではない限り、1つ以上の他の実施形態と組み合わせることができる。当業者は、どの実施形態が相互に排他的であるかを理解するであろうし、その結果、本出願によって考えられる実施形態の組み合わせを容易に決定できるであろう。

## 【0272】

実施例では、これらの他の組成物の溶液の典型的な調製物を提示する。ポリアミド酸組成物の一部の非限定的実施例には、表3に記載した例が含まれる。

## 【0273】

10

20

30

【表 3】

表3.

	PMDA	BPDA	6FDA	TFMB
PAA-11	5	5	90	100
PAA-12	10	10	80	100
PAA-13	15	15	70	100
PAA-14	0.1	20	79.9	100
PAA-15	20	25	55	100
PAA-16	25	30	45	100
PAA-17	30	30	40	100
PAA-18	20	20	60	100

10

20

## 【0274】

各場合において使用した溶媒は、本明細書に開示した1種以上の溶媒である。全ての溶液組成物は、さらに当分野において一般に使用される表記法によって指定することもできる。ポリアミド酸溶液PAA-11は、たとえば：

PMDA / BPDA / 6FDA / / TFMB 5 / 5 / 90 / / 100

であると表すことができる。

## 【0275】

その他の全部の溶液組成物は、さらに：

PMDA / BPDA / 6FDA / / TFMB 1 / 20 / 79 / / 100

PMDA / BPDA / 6FDA / / TFMB 2 / 50 / 48 / 100

PMDA / BPDA / 6FDA / / TFMB 1 / 50 / 49 / 100

30

を含み得る。

## 【0276】

一部の実施形態では、表3および上記に開示したこれらの他の組成物の溶液は、PMDA、BPDA、6FDA、TFMBおよび高沸点の非プロトン性溶媒を含む。

## 【0277】

一部の実施形態では、表3および上記に開示したこれらの他の組成物の溶液は、PMDA、BPDA、6FDA、TFMBおよび高沸点の非プロトン性溶媒から成る。

## 【0278】

一部の実施形態では、表3および上記に開示したこれらの他の組成物の溶液は、PMDA、BPDA、6FDA、TFMBおよび高沸点の非プロトン性溶媒から本質的に成る。

40

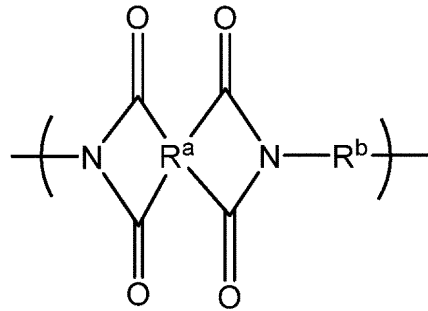
## 【0279】

本明細書に開示したこれらの他の組成物の溶液は、ポリイミド薄膜を生成するために使用され得るが、ここでポリイミド薄膜は、式I：

## 【0280】

【化 9】

式 I



10

【0281】

(式中、

$R^a$ は、3種以上の酸二無水物に由来する四価有機基であり、および $R^b$ は、1種以上のジアミンに由来する二価有機基であり；

その結果：

面内熱膨張係数（CTE）は、50 ～ 250 の間の温度で20 ppm / ～ 60 ppm / の間であり；

20

ガラス転移温度（ $T_g$ ）は、260 で硬化したポリイミド薄膜については300 超であり；

1%のTGA重量損失温度は、400 超であり；

引張弾性率は、4 GPa超であり；

破断伸びは、5%超であり；

黄色度指数は、5.0未満であり；

ヘイズは、0.5%未満であり；

光遅延は、200 nm未満であり；

複屈折は、633 nmで0.02以下であり；

$b^*$ は、3.8未満であり；

30

308 nmでの透過率は、0%であり；

355 nmでの透過率は、5%未満であり；

400 nmでの透過率は、45%以上であり；

430 nmでの透過率は、85%以上であり；

550 nmでの透過率は、90%以上である）の繰り返し単位を有する。

【0282】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、50 ～ 250 の間の温度で0 ppm / ～ 80 ppm / の間である面内熱膨張係数（CTE）を有する。

【0283】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、50 ～ 250 の間の温度で10 ppm / ～ 70 ppm / の間である面内熱膨張係数（CTE）を有する。

40

【0284】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、50 ～ 250 の間の温度で20 ppm / ～ 60 ppm / の間である面内熱膨張係数（CTE）を有する。

【0285】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、50 ～ 250 の間の温度で30 ppm / ～ 50 ppm / の間である面内熱膨張係数（CTE）を有する。

50

## 【 0 2 8 6 】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、50 ~ 250 の間の温度で約 45 ppm / ~ 50 ppm / の間である面内熱膨張係数 ( C T E ) を有する。

## 【 0 2 8 7 】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、260 で硬化したポリイミド薄膜について200 超のガラス転移温度 ( T<sub>g</sub> ) を有する。

## 【 0 2 8 8 】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、260 で硬化したポリイミド薄膜について250 超のガラス転位温度 ( T<sub>g</sub> ) を有する。

10

## 【 0 2 8 9 】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、260 で硬化したポリイミド薄膜について300 超のガラス転移温度 ( T<sub>g</sub> ) を有する。

## 【 0 2 9 0 】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、260 で硬化したポリイミド薄膜について325 超のガラス転移温度 ( T<sub>g</sub> ) を有する。

## 【 0 2 9 1 】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、260 で硬化したポリイミド薄膜について約335 超のガラス転位温度 ( T<sub>g</sub> ) を有する。

## 【 0 2 9 2 】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、300 超の1%のTGA重量損失温度を有する。

20

## 【 0 2 9 3 】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、350 超の1%のTGA重量損失温度を有する。

## 【 0 2 9 4 】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、400 超の1%のTGA重量損失温度を有する。

## 【 0 2 9 5 】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、425 超の1%のTGA重量損失温度を有する。

30

## 【 0 2 9 6 】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、約430 超の1%のTGA重量損失温度を有する。

## 【 0 2 9 7 】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、1 G P a 超の引張弾性率を有する。

## 【 0 2 9 8 】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、2 G P a 超の引張弾性率を有する。

40

## 【 0 2 9 9 】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、3 G P a 超の引張弾性率を有する。

## 【 0 3 0 0 】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、4 G P a 超の引張弾性率を有する。

## 【 0 3 0 1 】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、4 G P a ~ 5 G P a の間の引張弾性率を有する。

## 【 0 3 0 2 】

50



一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、1%超の破断伸びを有する。

【0303】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、5%超の破断伸びを有する。

【0304】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、10%超の破断伸びを有する。

【0305】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、10%～15%の間の破断伸びを有する。

10

【0306】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、15%～20%の間の破断伸びを有する。

【0307】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、20%超の破断伸びを有する。

【0308】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、本明細書に開示した溶媒から選択された溶媒からキャストされた場合に7未満である黄色度指数を有する。

20

【0309】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、本明細書に開示した溶媒から選択された溶媒からキャストされた場合に5未満である黄色度指数を有する。

【0310】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、本明細書に開示した溶媒から選択された溶媒からキャストされた場合に4未満である黄色度指数を有する。

【0311】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、本明細書に開示した溶媒から選択された溶媒からキャストされた場合に3.7未満である黄色度指数を有する。

【0312】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、NMPからキャストされた場合に1.8～6.2の間の黄色度指数を有する。

30

【0313】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、本明細書に開示した溶媒から選択された溶媒からキャストされた場合に2.7未満である黄色度指数を有する。

【0314】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、DMACからキャストされた場合に、0.6～5.3の間の黄色度指数を有する。

【0315】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、本明細書に開示した溶媒から選択された溶媒中で1.7未満である黄色度指数を有する。

40

【0316】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、2%未満であるヘイズを有する。

【0317】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、1%未満であるヘイズを有する。

【0318】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、0.5%未満であるヘイズを有する。

50

## 【0319】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、0.25%未満であるヘイズを有する。

## 【0320】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、0.1%未満であるヘイズを有する。

## 【0321】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、1,000nm未満である光遅延を有する。

## 【0322】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、900nm未満である光遅延を有する。

## 【0323】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、800nm未満である光遅延を有する。

## 【0324】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、700nm未満である光遅延を有する。

## 【0325】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、600nm未満である光遅延を有する。

## 【0326】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、500nm未満である光遅延を有する。

## 【0327】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、400nm未満である光遅延を有する。

## 【0328】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、300nm未満である光遅延を有する。

## 【0329】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、200nm未満である光遅延を有する。

## 【0330】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、100nm未満である光遅延を有する。

## 【0331】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、50nm未満である光遅延を有する。

## 【0332】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、40nm未満である光遅延を有する。

## 【0333】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、30nm未満である光遅延を有する。

## 【0334】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、20nm未満である光遅延を有する。

## 【0335】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、10nm未満である光

10

20

30

40

50

遅延を有する。

【0336】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、633nmで0.05%未満である複屈折を有する。

【0337】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、633nmで0.04%未満である複屈折を有する。

【0338】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、633nmで0.03%未満である複屈折を有する。

【0339】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、633nmで0.02%未満である複屈折を有する。

【0340】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、633nmで0.01以下である複屈折を有する。

【0341】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、本明細書に開示した溶媒から選択された溶媒からキャストされた場合に10未満である $b^*$ を有する。

【0342】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、本明細書に開示した溶媒から選択された溶媒からキャストされた場合に5未満である $b^*$ を有する。

【0343】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、本明細書に開示した溶媒から選択された溶媒からキャストされた場合に4未満である $b^*$ を有する。

【0344】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、本明細書に開示した溶媒から選択された溶媒からキャストされた場合に3.5未満である $b^*$ を有する。

【0345】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、本明細書に開示した溶媒から選択された溶媒からキャストされた場合に3未満である $b^*$ を有する。

【0346】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、本明細書に開示した溶媒から選択された溶媒からキャストされた場合に2未満である $b^*$ を有する。

【0347】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、本明細書に開示した溶媒から選択された溶媒からキャストされた場合に2~1の間である $b^*$ を有する。

【0348】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、本明細書に開示した溶媒から選択された溶媒からキャストされた場合に1未満である $b^*$ を有する。

【0349】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、本明細書に開示した溶媒から選択された溶媒からキャストされた場合に1~0の間である $b^*$ を有する。

【0350】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、308nmで10%未満である透過率を有する。

【0351】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、308nmで5%未満である透過率を有する。

【0352】

10

20

30

40

50

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、308nmで2%未満である透過率を有する。

【0353】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、308nmで0%である透過率を有する。

【0354】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、355nmで20%未満である透過率を有する。

【0355】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、355nmで10%未満である透過率を有する。

【0356】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、355nmで8%未満である透過率を有する。

【0357】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、355nmで5%未満である透過率を有する。

【0358】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、355nmで2%未満である透過率を有する。

【0359】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、400nmで30%以上である透過率を有する。

【0360】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、400nmで35%以上である透過率を有する。

【0361】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、400nmで40%以上である透過率を有する。

【0362】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、400nmで45%以上である透過率を有する。

【0363】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、400nmで50%以上である透過率を有する。

【0364】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、400nmで60%以上である透過率を有する。

【0365】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、430nmで70%以上である透過率を有する。

【0366】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、430nmで75%以上である透過率を有する。

【0367】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、430nmで80%以上である透過率を有する。

【0368】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、430nmで85%以上である透過率を有する。

10

20

30

40

50

## 【0369】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、430nmで88%以上である透過率を有する。

## 【0370】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、430nmで90%以上である透過率を有する。

## 【0371】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、450nmで75%以上である透過率を有する。

## 【0372】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、450nmで80%以上である透過率を有する。

## 【0373】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、450nmで85%以上である透過率を有する。

## 【0374】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、450nmで90%以上である透過率を有する。

## 【0375】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、550nmで70%以上である透過率を有する。

## 【0376】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、550nmで75%以上である透過率を有する。

## 【0377】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、550nmで80%以上である透過率を有する。

## 【0378】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、550nmで85%以上である透過率を有する。

## 【0379】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、550nmで88%以上である透過率を有する。

## 【0380】

一部の実施形態では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜は、550nmで90%以上である透過率を有する。

## 【0381】

本明細書に開示したこれらの他の組成物のポリイミド薄膜は、一般に、極めて多種多様なエレクトロニクス最終使用用途に対して適切である厚さを有する。これらの用途には、本明細書に開示した用途が含まれるがそれらに限定されない。

## 【0382】

一部の実施形態では、これらの他の組成物の乾燥ポリイミド薄膜は、5ミクロン～25ミクロンの間の厚さを有する。

## 【0383】

一部の実施形態では、これらの他の組成物の乾燥ポリイミド薄膜は、20ミクロン未満である厚さを有する。

## 【0384】

一部の実施形態では、これらの他の組成物の乾燥ポリイミド薄膜は、10ミクロン～20ミクロンの間の厚さを有する。

## 【0385】

10

20

30

40

50

一部の実施形態では、これらの他の組成物の乾燥ポリイミド薄膜は、10ミクロン～15ミクロンの間の厚さを有する。

【0386】

一部の実施形態では、これらの他の組成物の乾燥ポリイミド薄膜は、10ミクロン未満である厚さを有する。

【0387】

一部の実施形態では、これらの他の組成物の乾燥ポリイミド薄膜は、5ミクロン～10ミクロンの間の厚さを有する。

【0388】

一部の実施形態では、これらの他の組成物の乾燥ポリイミド薄膜は、5ミクロン未満である厚さを有する。

【0389】

ポリイミド薄膜についての上述の実施形態の何れも、相互に排他的ではない限り、1つ以上の他の実施形態と組み合わせることができる。当業者は、どの実施形態が相互に排他的であるかを理解するであろうし、その結果、本出願によって考えられる実施形態の組み合わせを容易に決定できるであろう。

【0390】

実施例では、これらの他の組成物のポリイミド薄膜の典型的な調製物を提示する。ポリイミド薄膜組成物の一部の非限定的実施例には、表4に記載した例が含まれる。

【0391】

【表4】

表4.

	PMDA	BPDA	6FDA	TFMB
PF-11	5	5	90	100
PF-12	10	10	80	100
PF-13	15	15	70	100
PF-14	0.1	20	79.9	100
PF-15	20	25	55	100
PF-16	25	30	45	100
PF-17	30	30	40	100
PF-18	20	20	60	100

【0392】

全てのポリイミド薄膜組成物は、さらに当分野において一般に使用される表記法によって指定することもできる。ポリイミド薄膜PF-11は、たとえば：

PMDA / BPDA / 6FDA / / TFMB 5 / 5 / 90 / / 100

であると表すことができる。

【0393】

その他の全部のポリイミド薄膜組成物は、さらに：

PMDA / BPDA / 6FDA / / TFMB 1 / 20 / 79 / / 100

PMDA / BPDA / 6FDA / / TFMB 2 / 50 / 48 / 100

PMDA / BPDA / 6FDA / / TFMB 1 / 50 / 49 / 100

を含み得る。

【0394】

一部の実施形態では、表4および上記に開示したこれらの他の組成物のポリイミド薄膜は、PMDA、BPDA、6FDAおよびTFMBを含む。

【0395】

一部の実施形態では、表4および上記に開示したこれらの他の組成物のポリイミド薄膜は、PMDA、BPDA、6FDAおよびTFMBから成る。

【0396】

一部の実施形態では、表4および上記に開示したこれらの他の組成物のポリイミド薄膜は、PMDA、BPDA、6FDAおよびTFMBから本質的に成る。

【0397】

多種多様なエレクトロニクス用途について本明細書に開示したポリイミド薄膜の有用性は、そのような薄膜の特性が多数の組成的パラメーターおよび合成パラメーターによって最適化され得るという事実の直接的結果である。たとえば、低い面内CTEは、低い面内CTEをもたらす薄膜の面内において高く位置する高度に棒状のポリイミドポリマー鎖を形成するために、たとえばPMDA、BPDA、TFMBおよびPPD等の高度に棒状のモノマーを使用することによって達成され得る。他方、6FDAおよびTFMBのようなフッ素化モノマーは、フッ素化基の電子的効果および立体効果に起因するより高い透明度のポリイミドを生じさせる傾向がある。しかしながら、1種の材料において所定のエレクトロニクス用途のための多数の所望の特性を得ることは困難な場合が多い。PMDA / / TFMBポリイミドは、極めて低い面内CTE (10 ppm / 未満) および優れた耐薬品性を示すが、それでもまだ所望より高い黄色度指数およびb\*並びに高い複屈折および光遅延を示す可能性がある。6FDA / / TFMBポリイミドは、高い透明性、低い複屈折および低い光遅延を有するが、はるかに高い面内CTE CTE (40 ppm / 超) を有し、所定の溶媒に対して感受性である可能性がある。

【0398】

驚くべきことかつ予想外のことに、本明細書に開示した材料は、これらのモノマーおよび適切なイミド化条件の所定の組み合わせを使用すると、エレクトロニクス用途において使用するための特性の最適な平衡を伴うポリイミド薄膜を生成できることを証明している。たとえば、PMDA / / TFMB含量が高いPMDA / BPDA / 6FDA / / TFMBに基づくポリイミドは、PMDA / / TFMB単独よりも優れた透過率、低い複屈折および低光遅延を提供しながら、より低い面内CTEを生じさせることができる。同様に、6FDA / / TFMB含量がより高いPMDA / BPDA / 6FDA / / TFMBに基づくポリイミドは、6FDA / / TFMB単独よりもCTEが低く、おそらくより耐溶媒性である、より高い透過率、低い複屈折材料を生じさせることができる。たとえば、適正な比の6FDA対BPDAは、エレクトロニクス用途にとってより優れた特性の平衡を生じさせることができる。一部のポリイミド組成物中で6FDAがBPDAと置換されると、本明細書に開示した用途において探求された透明度を犠牲にすることなくより低い面内CTEを示す薄膜を生成することができる。同様に、所定の組成物中で一部のPMDAがBPDAと置換されると、これらの用途のために必要とされる面内CTEにおける有意な犠牲を伴わずに薄膜透明度を改善することができる。特定の用途のために所望である特定の特性は、最も好適な組成物および最適な特性平衡を生じさせる調製方法を決定するであろう。

【0399】

3. ポリイミド薄膜を調製するための熱変換法

ポリイミド薄膜を調製するための方法であって、順に下記の：高沸点の非プロトン性溶媒中に3種以上のテトラカルボン酸成分および1種以上のジアミン成分を含むポリアミド酸溶液を基質上にコーティングする工程；コーティングされた基質をソフトベーキングする工程；ソフトベーキングされたコーティング基質を複数の事前選択された時間間隔にわ

10

20

30

40

50

たって複数の事前選択された温度で処理し、それにより、ポリイミド薄膜が、本明細書に開示したポリイミド薄膜のようなエレクトロニクス用途において使用するために満足できる特性を示す工程を含む方法が提供される。

#### 【0400】

一般に、ポリイミド薄膜は、化学変換または熱変換プロセスによって対応するポリアミド酸溶液から調製することができる。本明細書に開示したポリイミド薄膜は、特に電子デバイスにおけるガラスのフレキシブルな代替品として使用された場合は、熱変換または修飾熱変換プロセスによって調製される。

#### 【0401】

化学変換プロセスは、参照により全体として組み込まれる米国特許第5,166,308号明細書および同第5,298,331号明細書に記載されている。そのようなプロセスでは、変換用化学薬品がポリアミド酸溶液に添加される。本発明において有用であることが見出された変換用化学薬品には、(i) 1種以上の脱水剤、たとえば脂肪酸無水物(酢酸無水物等)および酸無水物;並びに(ii) 1種以上の触媒、たとえば脂肪族第3級アミン(トリエチルアミン等)、第3級アミン(ジメチルアニリン等)および複素環式第3級アミン(ピリジン、ピコリン、イソキノリン等)が含まれるがそれらに限定されない。材料を脱水する無水物は、典型的には、ポリアミド酸溶液中に存在するアミド酸基の量の僅かにモル過剰で使用される。使用する酢酸無水物の量は、典型的には、ポリアミド酸の1当量当たり約2.0~3.0モルである。一般には、同等量の第3級アミン触媒が使用される。

10

20

#### 【0402】

熱変換プロセスは、ポリアミド酸キャスト溶液をポリイミドに変換させるために変換用化学薬品(即ち、触媒)を使用しても使用しなくてもよい。変換用化学薬品が使用される場合、プロセスは、修飾熱変換プロセスであると考察することができる。両方のタイプの熱変換プロセスにおいて、溶媒の薄膜を乾燥させるためおよびイミド化反応を実施するどちらのためにも、薄膜を加熱するためには熱エネルギーだけが使用される。変換用触媒を用いる、または用いない熱変換プロセスは、一般に本明細書に開示したポリイミド薄膜を調製するために使用される。

#### 【0403】

特定の方法パラメータは、関心対象の特性を産生するのが薄膜組成だけではないことを考察して事前に選択される。むしろ、硬化温度および温度ランププロファイルもまた、本明細書に開示した意図される使用のために最も所望の特性の達成において重要な役割を果たす。

30

ポリアミド酸は、任意のその後の加工工程(たとえば、機能的ディスプレイを生成するために必要とされる無機層もしくは他の層の溶着)の温度、またはそれより高い温度だが、ポリイミドの有意な熱分解/変色が発生する温度より低い温度でイミド化されなければならない。さらに、イミド化のために特に高い加工温度が使用された場合は、不活性雰囲気一般在に好ましいことも言及しておかなければならない。

#### 【0404】

本明細書に開示したポリアミド酸/ポリイミドのためには、典型的には、350を超えその後の加工温度が必要とされる場合は、350~375の温度が使用される。適正な硬化温度を選択することは、熱特性と機械特性の最善の平衡を達成する十分に硬化したポリイミドを可能にする。この極めて高い温度のために、不活性雰囲気が必要とされる。典型的には、オープン内の100ppm未満の酸素レベルが使用されなければならない。極めて低い酸素レベルは、ポリマーの有意な分解/変色を伴わずに最高硬化温度を可能にする。イミド化プロセスを促進する触媒は、約200~300の間の硬化温度でより高レベルのイミド化を達成することに有効である。このアプローチは、フレキシブルデバイスがポリイミドの $T_g$ より低い上方硬化温度を用いて調製される場合に、任意選択的に使用され得る。

40

#### 【0405】

50



各潜在的硬化工程における時間の量は、さらに重要なプロセス検討事項である。一般に、最高温度での硬化のために使用される時間は、最小に維持されなければならない。350の硬化のためには、たとえば、硬化時間は不活性雰囲気下で1時間位まででなければならない；しかし400では、この時間は熱分解を回避するために短縮されなければならない。一般に、温度がより高ければ、時間はより短くなる。当業者であれば、特定の最終使用のためにポリイミドの特性を最適化するために温度および時間の平衡を認識できるであろう。

【0406】

一部の実施形態では、ポリアミド酸溶液は、熱変換プロセスによってポリイミド薄膜に変換させられる。

【0407】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、ポリアミド酸溶液は、結果として生じた薄膜のソフトベーキング厚さが50  $\mu\text{m}$ 未満であるように基質上にコーティングされる。

【0408】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、ポリアミド酸溶液は、結果として生じた薄膜のソフトベーキング厚さが40  $\mu\text{m}$ 未満であるように基質上にコーティングされる。

【0409】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、ポリアミド酸溶液は、結果として生じた薄膜のソフトベーキング厚さが30  $\mu\text{m}$ 未満であるように基質上にコーティングされる。

【0410】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、ポリアミド酸溶液は、結果として生じた薄膜のソフトベーキング厚さが20  $\mu\text{m}$ 未満であるように基質上にコーティングされる。

【0411】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、ポリアミド酸溶液は、結果として生じた薄膜のソフトベーキング厚さが10  $\mu\text{m}$  ~ 20  $\mu\text{m}$ の間であるように基質上にコーティングされる。

【0412】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、ポリアミド酸溶液は、結果として生じた薄膜のソフトベーキング厚さが15  $\mu\text{m}$  ~ 20  $\mu\text{m}$ であるように基質上にコーティングされる。

【0413】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、ポリアミド酸溶液は、結果として生じた薄膜のソフトベーキング厚さが18  $\mu\text{m}$ 未満であるように基質上にコーティングされる。

【0414】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、ポリアミド酸溶液は、結果として生じた薄膜のソフトベーキング厚さが10  $\mu\text{m}$ 未満であるように基質上にコーティングされる。

【0415】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、コーティングされた基質は適切な様式でホットプレート上でソフトベーキングされるが、ここで窒素ガスがホットプレートのすぐ上にコーティングされた基質を保持するために使用される。

【0416】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、コーティングされた基質は、フルコンタクトモードでホットプレート上にソフトベーキングされるが、ここでコーティングされた基質は、ホットプレート表面と直接接触している。

【0417】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、コーティングされた基質は、近接モードおよびフルコンタクトモードの組み合わせを用いてホットプレート上でソフトベーキングされる。

【0418】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、コーティングされた基質は、80に設定されたホットプレートを使用してソフトベーキングされる。

10

20

30

40

50

## 【 0 4 1 9 】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、コーティングされた基質は、 9 0 に設定されたホットプレートを使用してソフトベーキングされる。

## 【 0 4 2 0 】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、コーティングされた基質は、 1 0 0 に設定されたホットプレートを使用してソフトベーキングされる。

## 【 0 4 2 1 】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、コーティングされた基質は、 1 1 0 に設定されたホットプレートを使用してソフトベーキングされる。

## 【 0 4 2 2 】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、コーティングされた基質は、 1 2 0 に設定されたホットプレートを使用してソフトベーキングされる。

## 【 0 4 2 3 】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、コーティングされた基質は、 1 3 0 に設定されたホットプレートを使用してソフトベーキングされる。

## 【 0 4 2 4 】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、コーティングされた基質は、 1 4 0 に設定されたホットプレートを使用してソフトベーキングされる。

## 【 0 4 2 5 】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、コーティングされた基質は、 1 0 分間超の合計時間にわたってソフトベーキングされる。

## 【 0 4 2 6 】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、コーティングされた基質は、 1 0 分間未満の合計時間にわたってソフトベーキングされる。

## 【 0 4 2 7 】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、コーティングされた基質は、 8 分間未満の合計時間にわたってソフトベーキングされる。

## 【 0 4 2 8 】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、コーティングされた基質は、 6 分間未満の合計時間にわたってソフトベーキングされる。

## 【 0 4 2 9 】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、コーティングされた基質は、 4 分間の合計時間にわたってソフトベーキングされる。

## 【 0 4 3 0 】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、コーティングされた基質は、 4 分間未満の合計時間にわたってソフトベーキングされる。

## 【 0 4 3 1 】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、コーティングされた基質は、 2 分間未満の合計時間にわたってソフトベーキングされる。

## 【 0 4 3 2 】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、ソフトベーキングされたコーティング基質は、引き続いて2つの事前選択された時間間隔にわたって2つの事前選択された温度で硬化させられるが、それらの後者は同一であっても異なってもよい。

## 【 0 4 3 3 】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、ソフトベーキングされたコーティング基質は、引き続いて3つの事前選択された時間間隔にわたって3つの事前選択された温度で硬化させられるが、それらの後者のそれぞれは同一であっても異なってもよい。

## 【 0 4 3 4 】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、ソフトベーキングされたコーティング基質は、引き続いて4つの事前選択された時間間隔にわたって4つの事前選択された温度で硬化さ

10

20

30

40

50

せられるが、それらの後者のそれぞれは同一であっても異なってもよい。

【0435】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、ソフトベーキングされたコーティング基質は、引き続き5つの事前選択された時間間隔にわたって5つの事前選択された温度で硬化させられるが、それらの後者のそれぞれは同一であっても異なってもよい。

【0436】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、ソフトベーキングされたコーティング基質は、引き続き6つの事前選択された時間間隔にわたって6つの事前選択された温度で硬化させられるが、それらの後者のそれぞれは同一であっても異なってもよい。

【0437】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、ソフトベーキングされたコーティング基質は、引き続き7つの事前選択された時間間隔にわたって7つの事前選択された温度で硬化させられるが、それらの後者のそれぞれは同一であっても異なってもよい。

【0438】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、ソフトベーキングされたコーティング基質は、引き続き8つの事前選択された時間間隔にわたって8つの事前選択された温度で硬化させられるが、それらの後者のそれぞれは同一であっても異なってもよい。

【0439】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、ソフトベーキングされたコーティング基質は、引き続き9つの事前選択された時間間隔にわたって9つの事前選択された温度で硬化させられるが、それらの後者のそれぞれは同一であっても異なってもよい。

【0440】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、ソフトベーキングされたコーティング基質は、引き続き10の事前選択された時間間隔にわたって10の事前選択された温度で硬化させられるが、それらの後者のそれぞれは同一であっても異なってもよい。

【0441】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された温度は、80 超である。

【0442】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された温度は、100 に等しい。

【0443】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された温度は、100 超である。

【0444】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された温度は、150 に等しい。

【0445】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された温度は、150 超である。

【0446】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された温度は、200 に等しい。

【0447】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された温度は、200 超である。

【0448】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された温度は、250 に等しい。

【0449】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された温度は、250 超である。

【0450】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された温度は、300 に等しい。

【0451】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された温度は、300 超である。

【0452】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された温度は、350 に等しい。

【0453】

10

20

30

40

50

熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された温度は、350 超である。

【0454】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された温度は、400 に等しい。

【0455】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された温度は、400 超である。

【0456】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された温度は、450 に等しい。

【0457】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された温度は、450 超である。

【0458】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された時間間隔の1つ以上は、2分間である。

【0459】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された時間間隔の1つ以上は、5分間である。

【0460】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された時間間隔の1つ以上は、10分間である。

【0461】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された時間間隔の1つ以上は、15分間である。

【0462】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された時間間隔の1つ以上は、20分間である。

【0463】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された時間間隔の1つ以上は、25分間である。

【0464】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された時間間隔の1つ以上は、30分間である。

【0465】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された時間間隔の1つ以上は、35分間である。

【0466】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された時間間隔の1つ以上は、40分間である。

【0467】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された時間間隔の1つ以上は、45分間である。

【0468】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された時間間隔の1つ以上は、50分間である。

【0469】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された時間間隔の1つ以上は、55分間である。

【0470】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された時間間隔の1つ以上は、60分間である。

【0471】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された時間間隔の1つ以上は、60分

10

20

30

40

50

間超である。

【0472】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された時間間隔の1つ以上は、2分間～60分間である。

【0473】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された時間間隔の1つ以上は、2分間～90分間である。

【0474】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された時間間隔の1つ以上は、2分間～120分間である。

10

【0475】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、ポリイミド薄膜を調製するための方法は、順に下記の：高沸点の非プロトン性溶媒中に3種以上のテトラカルボン酸成分および1種以上のジアミン成分を含むポリアミド酸溶液を基質上にコーティングする工程；コーティングされた基質をソフトベーキングする工程；ソフトベーキングされたコーティング基質を複数の事前選択された時間間隔にわたって複数の事前選択された温度で処理し、それにより、ポリイミド薄膜が、本明細書に開示したポリイミド薄膜のようなエレクトロニクス用途において使用するために満足できる特性を示す工程を含む。

【0476】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、ポリイミド薄膜を調製するための方法は、順に下記の：高沸点の非プロトン性溶媒中に3種以上のテトラカルボン酸成分および1種以上のジアミン成分を含むポリアミド酸溶液を基質上にコーティングする工程；コーティングされた基質をソフトベーキングする工程；ソフトベーキングされたコーティング基質を複数の事前選択された時間間隔にわたって複数の事前選択された温度で処理し、それにより、ポリイミド薄膜が、本明細書に開示したポリイミド薄膜のようなエレクトロニクス用途において使用するために満足できる特性を示す工程から成る。

20

【0477】

熱変換プロセスの一部の実施形態では、ポリイミド薄膜を調製するための方法は、順に下記の：高沸点の非プロトン性溶媒中に3種以上のテトラカルボン酸成分および1種以上のジアミン成分を含むポリアミド酸溶液を基質上にコーティングする工程；コーティングされた基質をソフトベーキングする工程；ソフトベーキングされたコーティング基質を複数の事前選択された時間間隔にわたって複数の事前選択された温度で処理し、それにより、ポリイミド薄膜が、本明細書に開示したポリイミド薄膜のようなエレクトロニクス用途において使用するために満足できる特性を示す工程から本質的に成る。

30

【0478】

典型的には、本明細書に開示したポリアミド酸溶液／ポリイミドは、ディスプレイ製造プロセスの残りを通して加工を容易にするために支持ガラス基板上にコーティング／硬化される。ディスプレイ製造業者によって決定されるプロセス内のある時点で、ポリイミドコーティングは、機械的もしくはレーザーリフトオフプロセスによって支持ガラス基板から取り除かれる。これらのプロセスは、ガラスから溶着されたディスプレイ層を伴う薄膜としてポリイミドを分離し、フレキシブルフォーマットを可能にする。頻回に、蒸着層を伴うこのポリイミド薄膜は、ディスプレイのその後の製作のための支持体を提供するために、次により厚さのある、しかし依然としてフレキシブルなプラスチック薄膜へ接着させられる。

40

【0479】

4．ポリイミド薄膜を調製するための修飾熱変換法

一部の実施形態では、本明細書に開示した溶液は、修飾熱変換プロセスによってポリイミド薄膜に変換させられる。

【0480】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、本明細書に開示した溶液は、転換触媒をさ

50

らに含有する。

【0481】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、本明細書に開示した溶液は、第3級アミンから成る群から選択された転換触媒をさらに含有する。

【0482】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、本明細書に開示した溶液は、トリブチルアミン、ジメチルエタノールアミン、イソキノリン、1,2-ジメチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-イミダゾール、3,5-ジメチルピリジン、3,4-ジメチルピリジン、2,5-ジメチルピリジン、5-メチルベンズイミダゾール等から成る群から選択される転換触媒をさらに含有する。

10

【0483】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、転換触媒は、本明細書に開示した溶液の5重量%以下で存在する。

【0484】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、転換触媒は、本明細書に開示した溶液の3重量%以下で存在する。

【0485】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、転換触媒は、本明細書に開示した溶液の1重量%以下で存在する。

【0486】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、転換触媒は、本明細書に開示した溶液の1重量%で存在する。

20

【0487】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、本明細書に開示した溶液は、転換触媒としてトリブチルアミンをさらに含有する。

【0488】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、本明細書に開示した溶液は、転換触媒としてジメチルエタノールアミンをさらに含有する。

【0489】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、本明細書に開示した溶液は、転換触媒としてイソキノリンをさらに含有する。

30

【0490】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、本明細書に開示した溶液は、転換触媒として1,2-ジメチルイミダゾールをさらに含有する。

【0491】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、本明細書に開示した溶液は、転換触媒として3,5-ジメチルピリジンをさらに含有する。

【0492】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、本明細書に開示した溶液は、転換触媒として5-メチルベンズイミダゾールをさらに含有する。

40

【0493】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、本明細書に開示した溶液は、転換触媒としてN-メチルイミダゾールをさらに含有する。

【0494】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、本明細書に開示した溶液は、転換触媒として2-メチルイミダゾールをさらに含有する。

【0495】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、本明細書に開示した溶液は、転換触媒として2-エチル-4-イミダゾールをさらに含有する。

【0496】

50

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、本明細書に開示した溶液は、転換触媒として3, 4 - ジメチルピリジンをさらに含有する。

【0497】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、本明細書に開示した溶液は、転換触媒として2, 5 - ジメチルピリジンをさらに含有する。

【0498】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、本明細書に開示した溶液は、結果として生じた薄膜のソフトベーキング厚さが50 μm未満であるように基質上にコーティングされる。

【0499】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、本明細書に開示した溶液は、結果として生じた薄膜のソフトベーキング厚さが40 μm未満であるように基質上にコーティングされる。

【0500】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、本明細書に開示した溶液は、結果として生じた薄膜のソフトベーキング厚さが30 μm未満であるように基質上にコーティングされる。

【0501】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、本明細書に開示した溶液は、結果として生じた薄膜のソフトベーキング厚さが20 μm未満であるように基質上にコーティングされる。

【0502】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、本明細書に開示した溶液は、結果として生じた薄膜のソフトベーキング厚さが10 μm ~ 20 μmの間であるように基質上にコーティングされる。

【0503】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、本明細書に開示した溶液は、結果として生じた薄膜のソフトベーキング厚さが15 μm ~ 20 μmの間であるように基質上にコーティングされる。

【0504】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、本明細書に開示した溶液は、結果として生じた薄膜のソフトベーキング厚さが18 μmであるように基質上にコーティングされる。

【0505】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、本明細書に開示した溶液は、結果として生じた薄膜のソフトベーキング厚さが10 μm未満であるように基質上にコーティングされる。

【0506】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、コーティングされた基質は、適切な様式でホットプレート上でソフトベーキングされるが、ここで窒素ガスがホットプレートのすぐ上にコーティングされた基質を保持するために使用される。

【0507】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、コーティングされた基質は、フルコンタクトモードでホットプレート上でソフトベーキングされるが、ここでコーティングされた基質は、ホットプレート表面と直接接触している。

【0508】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、コーティングされた基質は、近接モードおよびフルコンタクトモードの組み合わせを用いてホットプレート上でソフトベーキングされる。

【0509】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、コーティングされた基質は、80 に設定

10

20

30

40

50

されたホットプレートを使用してソフトベーキングされる。

【0510】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、コーティングされた基質は、90 に設定されたホットプレートを使用してソフトベーキングされる。

【0511】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、コーティングされた基質は、100 に設定されたホットプレートを使用してソフトベーキングされる。

【0512】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、コーティングされた基質は、110 に設定されたホットプレートを使用してソフトベーキングされる。

10

【0513】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、コーティングされた基質は、120 に設定されたホットプレートを使用してソフトベーキングされる。

【0514】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、コーティングされた基質は、130 に設定されたホットプレートを使用してソフトベーキングされる。

【0515】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、コーティングされた基質は、140 に設定されたホットプレートを使用してソフトベーキングされる。

【0516】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、コーティングされた基質は、10分間超の合計時間にわたってソフトベーキングされる。

20

【0517】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、コーティングされた基質は、10分間未満の合計時間にわたってソフトベーキングされる。

【0518】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、コーティングされた基質は、8分間未満の合計時間にわたってソフトベーキングされる。

【0519】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、コーティングされた基質は、6分間未満の合計時間にわたってソフトベーキングされる。

30

【0520】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、コーティングされた基質は、4分間の合計時間にわたってソフトベーキングされる。

【0521】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、コーティングされた基質は、4分間未満の合計時間にわたってソフトベーキングされる。

【0522】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、コーティングされた基質は、2分間未満の合計時間にわたってソフトベーキングされる。

40

【0523】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、ソフトベーキングされたコーティング基質は、引き続いて2つの事前選択された時間間隔にわたって2つの事前選択された温度で硬化させられるが、その後者は同一であっても異なってもよい。

【0524】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、ソフトベーキングされたコーティング基質は、引き続いて3つの事前選択された時間間隔にわたって3つの事前選択された温度で硬化させられるが、その後者のそれぞれは同一であっても異なってもよい。

【0525】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、ソフトベーキングされたコーティング基質

50



は、引き続いて4つの事前選択された時間間隔にわたって4つの事前選択された温度で硬化させられるが、その後者のそれぞれは同一であっても異なっているもよい。

【0526】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、ソフトベーキングされたコーティング基質は、引き続いて5つの事前選択された時間間隔にわたって5つの事前選択された温度で硬化させられるが、その後者のそれぞれは同一であっても異なっているもよい。

【0527】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、ソフトベーキングされたコーティング基質は、引き続いて6つの事前選択された時間間隔にわたって6つの事前選択された温度で硬化させられるが、その後者のそれぞれは同一であっても異なっているもよい。

10

【0528】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、ソフトベーキングされたコーティング基質は、引き続いて7つの事前選択された時間間隔にわたって7つの事前選択された温度で硬化させられるが、その後者のそれぞれは同一であっても異なっているもよい。

【0529】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、ソフトベーキングされたコーティング基質は、引き続いて8つの事前選択された時間間隔にわたって8つの事前選択された温度で硬化させられるが、その後者のそれぞれは同一であっても異なっているもよい。

【0530】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、ソフトベーキングされたコーティング基質は、引き続いて9つの事前選択された時間間隔にわたって9つの事前選択された温度で硬化させられるが、その後者のそれぞれは同一であっても異なっているもよい。

20

【0531】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、ソフトベーキングされたコーティング基質は、引き続いて10の事前選択された時間間隔にわたって10の事前選択された温度で硬化させられるが、その後者のそれぞれは同一であっても異なっているもよい。

【0532】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された温度は、80 超である。

【0533】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された温度は、100 に等しい。

30

【0534】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された温度は、100 超である。

【0535】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された温度は、150 に等しい。

【0536】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された温度は、150 超である。

40

【0537】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された温度は、200 に等しい。

【0538】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された温度は、200 超である。

【0539】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された温度は、220 に等しい。

【0540】

50

- 修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された温度は、220 超である。
- 【0541】  
修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された温度は、230 に等しい。
- 【0542】  
修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された温度は、230 超である。
- 【0543】  
修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された温度は、240 に等しい 10
- 【0544】  
修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された温度は、240 超である。
- 【0545】  
修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された温度は、250 に等しい。
- 【0546】  
修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された温度は、250 超である 20
- 【0547】  
修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された温度は、260 に等しい。
- 【0548】  
修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された温度は、260 超である。
- 【0549】  
修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された温度は、270 に等しい。
- 【0550】  
修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された温度は、270 超である 30
- 【0551】  
修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された温度は、280 に等しい。
- 【0552】  
修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された温度は、280 超である。
- 【0553】  
修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された温度は、290 に等しい 40
- 【0554】  
修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された温度は、290 超である。
- 【0555】  
修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された温度は、300 に等しい。
- 【0556】  
修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された温度は、300 未満である。

## 【 0 5 5 7 】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された温度は、290 未満である。

## 【 0 5 5 8 】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された温度は、280 未満である。

## 【 0 5 5 9 】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された温度は、270 未満である。

## 【 0 5 6 0 】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された温度は、260 未満である。

## 【 0 5 6 1 】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された温度は、250 未満である。

## 【 0 5 6 2 】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された時間間隔の1つ以上は、2分間である。

## 【 0 5 6 3 】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された時間間隔の1つ以上は、5分間である。

## 【 0 5 6 4 】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された時間間隔の1つ以上は、10分間である。

## 【 0 5 6 5 】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された時間間隔の1つ以上は、15分間である。

## 【 0 5 6 6 】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された時間間隔の1つ以上は、20分間である。

## 【 0 5 6 7 】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された時間間隔の1つ以上は、25分間である。

## 【 0 5 6 8 】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された時間間隔の1つ以上は、30分間である。

## 【 0 5 6 9 】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された時間間隔の1つ以上は、35分間である。

## 【 0 5 7 0 】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された時間間隔の1つ以上は、40分間である。

## 【 0 5 7 1 】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された時間間隔の1つ以上は、45分間である。

## 【 0 5 7 2 】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された時間間隔の1つ以上は、50分間である。

## 【 0 5 7 3 】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された時間間隔の1つ以上は、5

10

20

30

40

50

5 分間である。

【0574】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された時間間隔の1つ以上は、60分間である。

【0575】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された時間間隔の1つ以上は、60分間超である。

【0576】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された時間間隔の1つ以上は、2分間～60分間の間である。

【0577】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された時間間隔の1つ以上は、2分間～90分間の間である。

【0578】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、事前選択された時間間隔の1つ以上は、2分間～120分間の間である。

【0579】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、ポリイミド薄膜を調製するための方法は、順に下記の：高沸点の非プロトン性溶媒中に3種以上のテトラカルボン酸成分および1種以上のジアミン成分並びに変換用化学薬品を含む溶液を基質上にコーティングする工程；コーティングされた基質をソフトベーキングする工程；ソフトベーキングされたコーティング基質を複数の事前選択された時間間隔にわたって複数の事前選択された温度で処理し、それにより、ポリイミド薄膜が、本明細書に開示したポリイミド薄膜のようなエレクトロニクス用途において使用するために満足できる特性を示す工程を含む。

【0580】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、ポリイミド薄膜を調製するための方法は、順に下記の：高沸点の非プロトン性溶媒中に3種以上のテトラカルボン酸成分および1種以上のジアミン成分並びに変換用化学薬品を含む溶液を基質上にコーティングする工程；コーティングされた基質をソフトベーキングする工程；ソフトベーキングされたコーティング基質を複数の事前選択された時間間隔にわたって複数の事前選択された温度で処理し、それにより、ポリイミド薄膜が、本明細書に開示したポリイミド薄膜のようなエレクトロニクス用途において使用するために満足できる特性を示す工程から成る。

【0581】

修飾熱変換プロセスの一部の実施形態では、ポリイミド薄膜を調製するための方法は、順に下記の：高沸点の非プロトン性溶媒中に3種以上のテトラカルボン酸成分および1種以上のジアミン成分並びに変換用化学薬品を含む溶液を基質上にコーティングする工程；コーティングされた基質をソフトベーキングする工程；ソフトベーキングされたコーティング基質を複数の事前選択された時間間隔にわたって複数の事前選択された温度で処理し、それにより、ポリイミド薄膜が、本明細書に開示したポリイミド薄膜のようなエレクトロニクス用途において使用するために満足できる特性を示す工程から本質的に成る。

【0582】

5. 電子デバイス内のガラスのフレキシブルな代替品

本明細書に開示したポリイミド薄膜は、たとえばOLEDおよびLCDディスプレイ等の電子ディスプレイ装置内の多数の層内で使用するために好適な可能性がある。そのような層の非限定的な例としては、デバイス基板、タッチパネル、カラーフィルターおよびカバーフィルムが挙げられる。各用途のための特定の材料の特性要件は固有であり、本明細書に開示したポリイミド薄膜のための適切な組成および加工処理条件によって対応することができる。

【0583】

一部の実施形態では、電子デバイスにおけるガラスのフレキシブルな代替品は、式I：

10

20

30

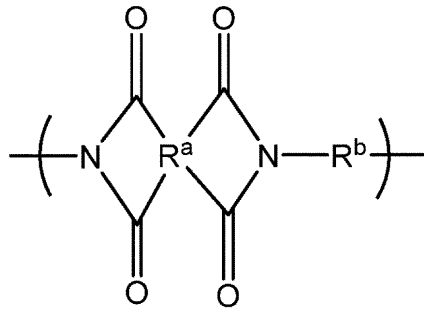
40

50

【 0 5 8 4 】

【 化 1 0 】

式 I



10

【 0 5 8 5 】

( 式中、

 $R^a$ は、3 種以上の酸二無水物に由来する四価有機基であり； $R^b$ は、1 種以上のジアミンに由来する二価有機基であり；

その結果：

面内熱膨張係数 ( C T E ) は、5 0 ~ 3 0 0 の間の温度で 2 0 p p m / 未満であり； 20

ガラス転移温度 (  $T_g$  ) は、3 7 5 で硬化したポリイミド薄膜については 3 5 0 超であり；

1 % の T G A 重量損失温度は、4 0 0 超であり；

引張弾性率は、5 G P a 超であり；

破断伸びは、5 % 超であり；

黄色度指数は、4 . 5 未満であり；

5 5 0 n m での透過率は、8 8 % 以上であり；および

3 0 8 n m での透過率は、0 % である ) の繰り返し単位を有するポリイミド薄膜である

30

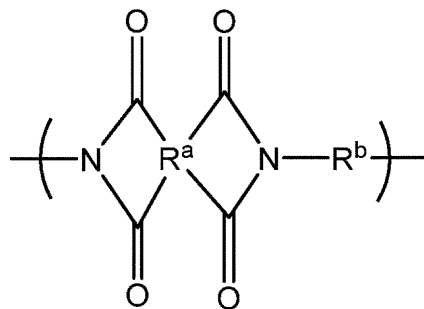
【 0 5 8 6 】

一部の実施形態では、電子デバイスにおけるガラスのフレキシブルな代替品は、式 I：

【 0 5 8 7 】

【 化 1 1 】

式 I



40

【 0 5 8 8 】

( 式中、

 $R^a$ は、3 種以上の酸二無水物に由来する四価有機基であり； $R^b$ は、1 種以上のジアミンに由来する二価有機基であり；

50

その結果：

面内熱膨張係数（CTE）は、50 ～ 250 の間の温度で20 ppm / ～ 60 ppm / の間であり；

ガラス転移温度（ $T_g$ ）は、260 で硬化したポリイミド薄膜については300 超であり；

1 %のTGA重量損失温度は、400 超であり；

引張弾性率は、4 GPa超であり；

破断伸びは、5 %超であり；

黄色度指数は、5 . 0未満であり；

ヘイズは、0 . 5 %未満であり；

光遅延は、200 nm未満であり；

複屈折は、633 nmで0 . 02以下であり；

$b^*$ は、3 . 8未満であり；

308 nmでの透過率は、0 %であり；

355 nmでの透過率は、5 %未満であり；

400 nmでの透過率は、45 %以上であり；

430 nmでの透過率は、85 %以上であり；

550 nmでの透過率は、90 %以上である）の繰り返し単位を有するポリイミド薄膜である。

【0589】

一部の実施形態では、電子デバイスにおけるガラスのフレキシブルな代替品は、式Iの繰り返し単位および本明細書に開示した組成を有するポリイミド薄膜である。

【0590】

## 6 . 電子デバイス

本明細書に記載した少なくとも1つの化合物を含む1つ以上の層を有することから恩恵を受け得る有機電子デバイスには、（1）電気エネルギーを放射線へ変換するデバイス（たとえば、発光ダイオード、発光ダイオードディスプレイ、照明デバイス、照明器具またはダイオードレーザー）、（2）エレクトロニクスプロセスによって信号を検出するデバイス（たとえば、光検出器、光導電セル、フォトレジスター、フォトスイッチ、フォトトランジスター、光電管、赤外検出器、バイオセンサー）、（3）放射線を電気エネルギーへ変換するデバイス（たとえば、光起電力デバイスまたは太陽電池）、（4）1つの波長の光をより長い波長の光に変換するデバイス（たとえば、ダウンコンバート燐光体デバイス）；および（5）1つ以上の有機半導体層を含む1つ以上の電子部品を含むデバイス（たとえば、トランジスターまたはダイオード）が含まれるが、それらに限定されない。本発明による組成物の他の使用には、メモリ記憶デバイス用のコーティング材料、帯電防止フィルム、バイオセンサー、電気化学デバイス、固体電解質コンデンサー、再充電可能バッテリー等のエネルギー貯蔵装置および電磁遮蔽用途が含まれる。

【0591】

本明細書に記載したガラスのフレキシブルな代替品として作用できるポリイミド薄膜の1つの例を図1に示した。フレキシブル薄膜100は、本開示の実施形態に記載した特性を有し得る。一部の実施形態では、ガラスのフレキシブルな代替品として作用し得るポリイミド薄膜は、電子デバイスに含まれている。図2は、電子デバイス200が有機電子デバイスである場合を図示している。デバイス200は、基板100、アノード層100および第2電気コンタクト層、カソード層130およびそれらの間の光活性層120を有する。任意選択的に、追加の層が存在していてもよい。アノード層に隣接するのは、緩衝層と言われることもある正孔注入層（図示していない）であってよい。正孔注入層に隣接するのは、正孔輸送材料を含む正孔輸送層（図示していない）であってよい。カソードに隣接するのは、電子輸送材料を含む電子輸送層（図示していない）であってよい。選択肢として、デバイスは、アノード110の隣に1つ以上の追加の正孔注入層もしくは正孔輸送層（図示していない）および/またはカソード130の隣に1つ以上の追加の電子注入層

もしくは電子輸送層（図示していない）を使用してもよい。110～130の間の層は、個別におよびまとめて有機活性層と言われる。存在していてもしていなくてもよい追加の層には、カラーフィルター、タッチパネルおよび／またはカバーシートが含まれる。これらの層の1つ以上は、基板100に追加して、本明細書に開示したポリイミド薄膜から製造することもできる。

#### 【0592】

本明細書では、図2を参照しながら異なる層についてさらに考察する。しかしながら、この考察は他の構成にも同様に当てはまる。

#### 【0593】

一部の実施形態では、異なる層は、下記の範囲の厚さを有する：基板100、5～100ミクロン、アノード110、500～5,000、一部の実施形態では、1,000～2,000；正孔注入層（図示していない）、50～2,000、一部の実施形態では、200～1,000；正孔輸送層（図示していない）、50～3,000、一部の実施形態では、200～2,000；光活性層120、10～2,000、一部の実施形態では、100～1,000；電子輸送層（図示していない）、50～2,000、一部の実施形態では、100～1,000；カソード130、200～10,000、一部の実施形態では、300～5,000。層厚さの所望の比は、使用される材料の正確な性質に左右される。

10

#### 【0594】

一部の実施形態では、有機電子デバイス（OLED）は、本明細書に開示したガラスのフレキシブルな代替品を含有する。

20

#### 【0595】

一部の実施形態では、有機電子デバイスは、基板、アノード、カソードおよびそれらの間の光活性層を含み、さらに1つ以上の追加の有機活性層を含む。一部の実施形態では、追加の有機活性層は正孔輸送層である。一部の実施形態では、追加の有機活性層は、電子輸送層である。一部の実施形態では、追加の有機活性層は、正孔輸送層および電子輸送層の両方である。

#### 【0596】

アノード110は、正電荷キャリアを注入するために特に効率的である電極である。アノード110は、たとえば、金属、混合金属、合金、金属酸化物もしくは混合金属酸化物を含有する材料から製造できるか、または導電性ポリマー並びにそれらの混合物であり得る。好適な金属には、第11族金属、第4族、第5族および第6族の金属並びに第8～第10族の遷移金属が含まれる。アノードが光透過性である場合、たとえばインジウム錫酸化物等の第12族、第13族および第14族金属の混合金属酸化物が一般的に使用される。アノードはまた、“Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymer”, Nature vol. 357, pp 477-479 (11 June 1992)に記載されるように、ポリアニリン等の有機材料を含み得る。アノードおよびカソードの少なくとも1つは、生成された光を観察することができるようになくとも部分的に透明でなければならない。

30

40

#### 【0597】

任意選択的正孔注入層は、正孔注入材料を含有し得る。用語「正孔注入層」または「正孔注入材料」は、電気的導体または半導体材料を意味することが意図され、限定はされないが、有機電子デバイスにおいて、下位層の平坦化、電荷輸送および／または電荷注入特性、酸素もしくは金属イオン等の不純物の捕捉および有機電子デバイスの性能を促進するかまたは改善するための他の態様を含めた1つ以上の機能を有していてもよい。正孔注入材料はポリマー、オリゴマーもしくは小分子であってもよく、溶液、分散体、懸濁液、エマルジョン、コロイド状混合物または他の組成物の形態にあってもよい。

#### 【0598】

正孔注入層は、しばしばプロトン酸がドーブされる、ポリアニリン（PANI）もしくは

50

はポリエチレンジオキシチオフエン (PEDOT) 等のポリマー材料で形成され得る。プロトン酸は、たとえば、ポリ(スチレンスルホン酸)、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸)等であり得る。正孔注入層120は、銅フタロアシアニンおよびテトラチアフルバレン-テトラシアノキノジメタン系(TTF-TCNQ)等の電荷移動化合物等を含むことができる。一部の実施形態では、正孔注入層120は、導電性ポリマーおよびコロイド形成ポリマー酸の分散系から製造される。そのような材料は、たとえば、米国特許出願公開第2004-0102577号明細書、同第2004-0127637号明細書および同第2005-0205860号明細書に記載されている。

【0599】

その他の層は、正孔輸送材料を含有し得る。正孔輸送層のための正孔輸送材料の例は、たとえば、Y. Wang 著の Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Vol. 18, p. 837-860, 1996に要約されている。正孔輸送小分子および正孔輸送ポリマーの両方を使用することができる。一般に使用される正孔輸送分子には、限定されないが、4,4',4"-トリス(N,N-ジフェニル-アミノ)-トリフェニルアミン(TDATA); 4,4',4"-トリス(N-3-メチルフェニル-N-フェニル-アミノ)-トリフェニルアミン(MTDATA); N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン(TPD); 4,4'-ビス(カルバゾール-9-イル)ビフェニル(CBP); 1,3-ビス(カルバゾール-9-イル)ベンゼン(mCP); 1,1'ビス[(ジ-4-トリルアミノ)フェニル]シクロヘキサン(TAPC); N,N'-ビス(4-メチルフェニル)-N,N'-ビス(4-エチルフェニル)-[1,1'-(3,3'-ジメチル)ビフェニル]-4,4'-ジアミン(ETPD); テトラキス(3-メチルフェニル)-N,N,N',N'-2,5-フェニレンジアミン(PDA); -フェニル-4-N,N-ジフェニルアミノスチレン(TPS); p-(ジエチルアミノ)ベンズアルデヒドジフェニルヒドラゾン(DEH); トリフェニルアミン(TPA); ビス[4-(N,N-ジエチルアミノ)-2-メチルフェニル](4-メチルフェニル)メタン(MPMP); 1-フェニル-3-[p-(ジエチルアミノ)スチリル]-5-[p-(ジエチルアミノ)フェニル]ピラゾリン(PPRまたはDEASP); 1,2-トランス-ビス(9H-カルバゾール-9-イル)シクロブタン(DCZB); N,N,N',N'-テトラキス(4-メチルフェニル)-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミン(TTB); N,N'-ビス(ナフタレン-1-イル)-N,N'-ビス-(フェニル)ベンジジン(-NPB); およびポルフィリン化合物、たとえば銅フタロアシアニンが含まれる。一般的に使用される正孔輸送ポリマーには、限定されないが、ポリビニルカルバゾール、(フェニルメチル)ポリシラン、ポリ(ジオキシチオフエン)、ポリアニリンおよびポリピロールが含まれる。さらに、上述したもののような正孔輸送分子をポリスチレンおよびポリカーボネート等のポリマー中にドーブすることによって正孔輸送ポリマーを得ることができる。一部の場合、トリアリールアミンポリマー、特にトリアリールアミン-フルオレンコポリマーが使用される。一部の場合、ポリマーおよびコポリマーは架橋性である。架橋性正孔輸送ポリマーの例は、たとえば、米国特許出願公開第2005-0184287号明細書およびPCT出願国際公開第2005/052027号パンフレットに見出すことができる。一部の実施形態では、正孔輸送層はテトラフルオロ-テトラシアノキノジメタンおよびペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸-3,4,9,10-二無水物等のp型ドーパントがドーブされる。

【0600】

デバイスの適用に応じて、光活性層120は、(発光ダイオードまたは発光電気化学セルでのような)印加電圧によって活性化される発光層、(ダウンコンバート発光体デバイスでのような)光を吸収し、より長い波長を有する光を放射する材料の層、または(光検出器もしくは光起電力デバイスでのような)輻射エネルギーに应答し、印加バイアス電圧を使用して、または使用せずに信号を生成する材料の層であり得る。



## 【0601】

一部の実施形態では、光活性層は、光活性材料を有する発光性化合物を含む化合物を含有する。一部の実施形態では、光活性層は、ホスト材料をさらに含む。ホスト材料の例としては、クリセン、フェナントレン、トリフェニレン、フェナントロリン、ナフタレン、アントラセン、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フェニルピリジン、カルバゾール、インドロカルバゾール、フラン、ベンゾフラン、ジベンゾフラン、ベンゾジフランおよび金属キノリネート錯体が挙げられるが、それらに限定されない。一部の実施形態では、ホスト材料は、重水素化されている。

## 【0602】

一部の実施形態では、光活性層は、(a) 380 ~ 750 nm に発光極大を有するエレクトロルミネセンスの能力があるドーパント、(b) 第1ホスト化合物、および(c) 第2ホスト化合物を含む。好適な第2ホスト化合物は、上述されている。

10

## 【0603】

一部の実施形態では、光活性層は、ただ(a) 380 ~ 750 nm の間に発光極大を有するエレクトロルミネセンスの能力があるドーパント、(b) 第1ホスト化合物、および(c) 第2ホスト化合物だけを含むが、ここで、操作の原理または層の際立った特性を実質的に変化させるであろう追加の材料は存在しない。

## 【0604】

一部の実施形態では、光活性層中の重量に基づいて、第1ホストは、第2ホストよりも高い濃度で存在する。

20

## 【0605】

一部の実施形態では、光活性層中の第1ホスト対第2ホストの重量比は、10 : 1 ~ 1 : 10 の範囲内にある。一部の実施形態では、この重量比は、6 : 1 ~ 1 : 6 の範囲内にあり；一部の実施形態では、5 : 1 ~ 1 : 2 の範囲内にあり；一部の実施形態では、3 : 1 ~ 1 : 1 の範囲内にある。

## 【0606】

一部の実施形態では、ドーパント対全ホストの重量比は、1 : 99 ~ 20 : 80 の範囲内にあり；一部の実施形態では、5 : 95 ~ 15 : 85 の範囲内にある。

## 【0607】

一部の実施形態では、光活性層は、(a) 赤色発光ドーパント、(b) 第1ホスト化合物、および(c) 第2ホスト化合物を含む。

30

## 【0608】

一部の実施形態では、光活性層は、(a) 緑色発光ドーパント、(b) 第1ホスト化合物、および(c) 第2ホスト化合物を含む。

## 【0609】

一部の実施形態では、光活性層は、(a) 黄色発光ドーパント、(b) 第1ホスト化合物、および(c) 第2ホスト化合物を含む。

## 【0610】

任意選択的層は、電子輸送を促進すると共に又、層界面での励起子の消滅を防ぐための閉じ込め層としても役立つように機能することができる。好ましくは、この層は電子移動度を促進し、励起子消滅を低減する。

40

## 【0611】

一部の実施形態では、そのような層は、他の電子輸送材料を含む。任意選択的電子輸送層において使用され得る電子輸送材料の例としては、トリス(8-ヒドロキシキノラト)アルミニウム(A1Q)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(p-フェニルフェノラト)アルミニウム(BA1q)、テトラキス-(8-ヒドロキシキノラト)ハフニウム(HfQ)およびテトラキス-(8-ヒドロキシキノラト)ジルコニウム(ZrQ)等の金属キノレート誘導体等の金属キレート化オキシノイド化合物；並びに、2-(4-ピフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(PBD)、3-(4-ピフェニル)-4-フェニル-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,

50

2, 4 - トリアゾール (TAZ) および 1, 3, 5 - トリ (フェニル - 2 - ベンゾイミダゾール) ベンゼン (TPBI) 等のアゾール化合物; 2, 3 - ビス (4 - フルオロフェニル) キノキサリン等のキノキサリン誘導体; 4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン (DPA) および 2, 9 - ジメチル - 4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン (DDPA) 等のフェナントロリン; トリアジン; フラーレン; 並びにそれらの混合物が挙げられる。一部の実施形態では、電子輸送材料は、金属キノレートおよびフェナントロリン誘導体から成る群から選択される。一部の実施形態では、電子輸送層は、n - ドーパントをさらに含む。n - ドーパント材料は周知である。n - ドーパントには、第 1 族および第 2 族金属; 第 1 族および第 2 族金属塩、たとえば LiF、CsF および Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 第 1 族および第 2 族金属有機化合物、たとえば Li キノレート; 並びに分子 n - ドーパント、たとえばロイコ染料、金属錯体、たとえば W<sub>2</sub>(hpp)<sub>4</sub> (式中、hpp = 1, 3, 4, 6, 7, 8 - ヘキサヒドロ - 2H - ピリミド - [1, 2 - a] - ピリミジンである) およびコバルトセン、テトラチアナフタセン、ビス (エチレンジチオ) テトラチアフルバレン、複素環ラジカルもしくはジラジカル並びに複素環式ラジカルもしくはジラジカルのダイマー、オリゴマー、ポリマー、ジスピロ化合物および多環が含まれるが、それらに限定されない。

10

#### 【0612】

任意選択的電子注入層は、電子輸送層の上に配置されてもよい。電子注入材料の例としては、Li 含有有機金属化合物、LiF、Li<sub>2</sub>O、Li キノレート、Cs 含有有機金属化合物、CsF、Cs<sub>2</sub>O および Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> が挙げられるが、それらに限定されない。この層は、下にある電子輸送層、上にあるカソード、または両方と反応してもよい。電子注入層が存在している場合、堆積された材料の量は一般的に 1 ~ 100、一部の実施形態では 1 ~ 10 の範囲内にある。

20

#### 【0613】

カソード 130 は、電子もしくは負電荷キャリアを注入するために特に効率的である電極である。カソードは、アノードよりも低い仕事関数を有する任意の金属または非金属であり得る。カソード用の材料は、第 1 族アルカリ金属 (たとえば、Li、Cs)、第 2 族 (アルカリ土類) 金属、稀土類元素およびランタニド、並びにアクチニドを含めた第 1 2 族金属から選択され得る。アルミニウム、インジウム、カルシウム、バリウム、サマリウムおよびマグネシウム等の材料、並びに組み合わせを使用することができる。

30

#### 【0614】

有機電子デバイスでは他の層を有することが知られている。たとえば、注入される正電荷の量を制御するためおよび / または層のバンドギャップ整合を提供するための、または保護層として機能するための層 (図示していない) が、アノード 110 と正孔注入層 (図示していない) との間に存在し得る。銅フタロアシアニン、オキシ窒化ケイ素、フルオロカーボン、シラン等の当技術分野に公知の層、または、たとえば Pt 等の金属の極薄層を使用することができる。または、アノード層 110、活性層 120 もしくはカソード層 130 のうちの一部または全部を表面処理して、電荷キャリア輸送効率を増加させることができる。構成層それぞれの材料の選択は、好ましくは、高いエレクトロルミネセンス効率を有するデバイスを提供するために発光体層中の正電荷および負電荷のバランスを取ることにによって決定される。

40

#### 【0615】

それぞれの機能性層は 2 つ以上の層から構成され得ることは理解されている。

#### 【0616】

デバイス層は、一般に、蒸着、液体堆積および熱転写を含む任意の堆積技術または技術の組み合わせによって形成され得る。ガラス、プラスチックおよび金属等の基板を使用することができる。たとえば熱蒸発、化学蒸着等の従来の蒸着技術を用いることができる。有機層は、スピンコーティング、浸漬コーティング、ロールツーロール技術、インクジェット印刷、連続ノズル印刷、スクリーン印刷、グラビア印刷等を含むがそれらに限定されない従来のコーティングまたは印刷技術を用いて、好適な溶媒中の溶液または分散系から

50

適用することができる。

【0617】

液体堆積方法について、特定の化合物もしくは関連したクラスの化合物用の好適な溶媒は、当業者であれば容易に決定することができる。一部の用途のためには、化合物は非水溶媒に溶解させられることが望ましい。そのような非水溶媒は、 $C_1 \sim C_{20}$  アルコール、エーテルおよび酸エステルのように比較的極性であり得るか、または  $C_1 \sim C_{12}$  アルカンもしくは、たとえばトルエン、キシレン、トリフルオロトルエン等の芳香族化合物のように比較的極性であり得る。新規化合物を含む液体組成物を本明細書に記載するような溶液もしくは分散系のいずれかとして製造するのに使用するのための他の好適な液体には、塩素化炭化水素（塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン等）、芳香族炭化水素（置換および非置換トルエンおよびキシレン等）、トリフルオロトルエン等）、極性溶媒（テトラヒドロフラン（THF）、N-メチルピロリドン等）エステル（酢酸エチル等）アルコール（イソプロパノール）、ケトン（シクロペンタノン）並びにそれらの混合物が含まれるが、それらに限定されない。エレクトロルミネセンス材料用の好適な溶媒は、たとえば、PCT出願国際公開第2007/145979号パンフレットに記載されている。

10

【0618】

一部の実施形態では、デバイスは、正孔注入層、正孔輸送層および光活性層の液体堆積によって、並びにフレキシブル基板上へのアノード、電子輸送層、電子注入層およびカソードの蒸着によって製造される。

20

【0619】

デバイスの効率は、デバイス内の他の層を最適化することによって改良され得ることは理解されている。たとえば、Ca、BaもしくはLiF等のより効率的なカソードを使用することができる。動作電圧の低下をもたらす、または量子効率を増加させる成形基板および新規な正孔輸送材料もまた適用できる。さらにまた、様々な層のエネルギーレベルを調整し、そしてエレクトロルミネセンスを促進するために、追加の層を加えることができる。

【0620】

一部の実施形態では、デバイスは順に、以下の構造：基板、アノード、正孔注入層、正孔輸送層、光活性層、電子輸送層、電子注入層、カソードを有する。

30

【0621】

本明細書に記載されるものと同様もしくは同等な方法および材料は、本発明の実施または試験において使用できるが、好適な方法および材料について以下に記載する。さらに、材料、方法および実施例は、説明のためのものに過ぎず、限定することを意図されていない。本明細書に記載した全ての刊行物、特許出願、特許および他の参考文献は、参照により全体として本明細書に組み込まれる。

【0622】

本明細書に開示した一部の実施形態には、高沸点の非プロトン性溶媒中にポリアミド酸を含有する溶液であって、ポリアミド酸が3種以上のテトラカルボン酸成分および1種以上のジアミン成分を含む溶液が含まれる。

40

【0623】

一部の実施形態では、3種以上のテトラカルボン酸成分は、4,4'-（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸無水物（6FDA）、4,4'-オキシジフタル酸二無水物（ODPA）、ピロメリト酸二無水物（PMDA）、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（BPDA）、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（BTDA）、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物（DSDA）、4-（2,5-ジオキソ-テトラヒドロフラン-3-イル）-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-1,2-ジカルボン酸無水物（DTDA）、4,4'-ビスフェノールA二無水物（BPADA）等およびそれらの組み合わせから成る群から選択される二無水物に由来する。

50

【0624】

一部の実施形態では、1種以上のジアミン成分は、p-フェニレンジアミン(PPD)、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン(TFMB)、m-フェニレンジアミン(MPD)、4,4'-オキシジアニリン(4,4'-ODA)、3,4'-オキシジアニリン(3,4'-ODA)、2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(BAHFP)、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(m-BAPB)、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル(p-BAPB)、2,2'-ビス(3-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン(BAPF)、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン(m-BAPS)、2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン(p-BAPS)、m-キシリレンジアミン(m-XDA)、2,2'-ビス(3-アミノ-4-メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン(BAMF)等およびそれらの組み合わせから成る群から選択されるジアミンに由来する。

10

**【0625】**

一部の実施形態では、高沸点の非プロトン性溶媒は、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ジメチルアセトアミド(DMAC)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ジメチルホルムアミド(DMF)、ブチロラクトン、ジブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等およびそれらの組み合わせから成る群から選択される。

20

**【0626】**

一部の実施形態では、ポリアミド酸は、高沸点の非プロトン性溶媒であるN-メチル-2-ピロリドン(NMP)中のピロメリト酸二無水物(PMDA)、3,3',4,4'-ビフェニル-テトラカルボン酸二無水物(BPDA)、4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物(6FDA)および2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン(TFMB)から本質的に成る。

**【0627】**

一部の実施形態では、ピロメリト酸二無水物(PMDA)は、総芳香族酸二無水物組成物の10モル%以下の量で存在する；およびここで3,3',4,4'-ビフェニル-テトラカルボン酸二無水物(BPDA)は、総芳香族酸二無水物組成物の70モル%以下の量で存在する；およびここで4,4'-(ヘキサフルオロ-イソプロピリデン)ジフタル酸無水物(6FDA)は、総芳香族酸二無水物組成物の80モル%以下の量で存在する。

30

**【0628】**

一部の実施形態では、ピロメリト酸二無水物(PMDA)は、総芳香族酸二無水物組成物の0.1モル%~5モル%の量で存在する。

**【0629】**

一部の実施形態では、ポリイミド薄膜は、先行する実施形態のいずれか1つの溶液であって、 $b^*$ が3.8未満であり、400nmでの透過率が60%以上であり、430nmでの透過率が85%以上であり、および450nmでの透過率が85%以上である溶液から調製される。

40

**【0630】**

一部の実施形態では、ポリイミド薄膜は、先行する実施形態のいずれか1つの溶液であって、 $b^*$ が2.0未満であり、400nmでの透過率が60%以上であり、430nmでの透過率が85%以上であり、および450nmでの透過率が85%以上である溶液から調製される。

**【0631】**

一部の実施形態では、ポリイミド薄膜を調製するための方法であって、順に以下の：請求項1の溶液を基質上にコーティングする工程、コーティングされた基質をソフトベーキングする工程、ソフトベーキングされたコーティング基質を事前に選択された複数の時間間隔にわたって複数の事前に選択された温度で処理し、その結果、ポリイミド薄膜が3.8未満の $b^*$ 、400nmでの60%以上の透過率、430nmでの85%以上の透過率

50

、450nmでの85%以上の透過率を示す工程を含む方法が存在する。

【0632】

本開示の一部の実施形態は、電子デバイス内のガラスのフレキシブルな代替品であって、本明細書に記載したポリイミド薄膜を含むガラスのフレキシブルな代替品を含む。

【0633】

本開示の一部の実施形態は、本明細書に開示したガラスのフレキシブルな代替品を含む電子デバイスを含む。

【0634】

本開示の一部の実施形態は、電子デバイスであって、ガラスのフレキシブルな代替品が、デバイス基板、タッチパネル、カバーフィルムおよびカラーフィルターから成る群から選択されるデバイス成分において使用される電子デバイスを含む。

10

【実施例】

【0635】

本明細書に記載する概念は、特許請求の範囲に記載される本発明の範囲を限定するものではない以下の実施例においてさらに説明する。

【0636】

実施例1 - NMP中のPMDA/BPDA/6FDA//TFMB(約2/50/48//100)のポリアミド酸コポリマーの調製

窒素流入口および流出口、機械的スターラーおよび熱電対を装備した6Lの反応フラスコ内に、288.216gのTFMB(0.9モル)および3,119.8gの1-メチル-2-ピロリドン(NMP)を装填した。混合物を室温の窒素雰囲気下で約30分間攪拌した。その後、132.4g(0.45モル)のBPDAをジアミンの攪拌溶液に緩徐に少しずつ添加し、その後に191.112g(0.043モル)の6FDAおよび0.393g(0.0018モル)のPMDAを少しずつ添加した。30未満の最大反応温度を維持するために、二無水物の添加率を制御した。二無水物添加の完了後、追加の346.65gのNMPを使用して容器および反応フラスコの壁から何らかの残留している二無水物粉末中で洗浄し、結果として生じる混合物を5日間にわたって攪拌した。

20

【0637】

別個に、NMP中の6FDAの5%溶液を調製し、ポリマーの分子量およびポリマー溶液の粘度を増加させるために経時的に少量(約20g)ずつ添加した。ブルックフィールドコーンプレート型粘度計を使用して、試験のための反応フラスコから少量の試料を移動させることによって溶液粘度を監視した。総計99.95gのこの仕上げ用溶液を添加した(4.9975g、0.01125モルの6FDA)。反応は、ポリマー平衡化を可能にするために室温の穏やかな攪拌で一晩進行させた。ポリマー溶液の最終粘度は、25で11,994cpsであった。

30

【0638】

実施例1A - PMDA/BPDA/6FDA//TFMB(約2/50/48//100)に対するポリイミドコーティングへのポリアミド酸溶液のスピンコーティングおよびイミド化

実施例1からのポリアミド酸溶液の一部は、Whatman PolyCap HD 0.2μm絶対フィルターに通してEFD Nordsen分注用シリンジバレル内へ加圧濾過した。このシリンジバレルをEFD Nordsen分注装置に取り付け、数mLのポリマー溶液を6"シリコンウエハー上に塗布し、スピンコーティングした。スピンの速度は、約16μmの所望のソフトベキング厚さを得るために変化させた。ソフトベキングは、コーティングされたウエハーを110に設定したホットプレート上に配置し、最初に近接モード(ホットプレートの表面からほんの少し離れた位置に保持する窒素流)で1分間、その後に3分間にわたってホットプレート表面と直接接触させることによってコーティング後に達成した。ソフトベキングした薄膜の厚さは、ウエハーからコーティングの区域を取り除くことによってTencorプロフィロメーター上で測定し、およびその後にウエハーのコーティングされた領域とコーティングされていない領域との

40

50

差を測定することによって測定した。スピンコーティング条件は、ウエハー表面全体に渡って所望の約 16  $\mu\text{m}$  の一様なコーティングを得るために必要に応じて変化させた。その後、スピンコーティング条件を決定し、数枚のウエハーをコーティングし、ソフトベキングし、その後これらのコーティングしたウエハーを Tempres 環状路内に配置した。

#### 【0639】

炉を閉じた後、窒素パージを適用し、炉の温度を 100  $^{\circ}\text{C}$  へ 2.5 / 分で上昇させ、そこで 32 分間保持し、窒素を用いた完全パージを可能にし、次に温度を 5 / 分で 200  $^{\circ}\text{C}$  へ上昇させ、そこで 30 分間保持した。その後、温度を 350  $^{\circ}\text{C}$  へ 2.5 / 分で上昇させ、60 分間保持し、およびその後に加熱を停止し、温度を周囲温度へ緩徐に戻させた（外部冷却なし）。その後、ウエハーを炉から取り出し、ウエハーの辺縁の周囲から各コーティングをナイフで引っ掻くことによって取り除き、その後水中にウエハーを数時間にわたって浸漬して水からコーティングをリフトオフした。結果として生じたポリイミド薄膜を乾燥するに任せ、その後本明細書に報告した様々な特性測定を受けさせた。たとえば、Hunter Lab 分光測光計を使用して、350 nm ~ 780 nm の範囲内の波長に渡って透過率（%T）と一緒に  $b^*$  および黄色度指数を測定した。

10

#### 【0640】

実施例 2 - NMP 中の PMDA / BPDA / 6FDA / / TFMB（約 1 / 20 / 79 / / 100）のポリアミド酸コポリマーの調製

異なる量のモノマー成分を用いて、実施例 1 で使用した方法に類似する調製法を使用して、NMP 中の PMDA / BPDA / 6FDA / / TFMB（約 1 / 20 / 79 / / 100）を生成した。

20

#### 【0641】

実施例 2A - PMDA / BPDA / 6FDA / / TFMB（約 1 / 20 / 79 / / 100）に対するポリイミドコーティングへのポリアミド酸溶液のスピンコーティングおよびイミド化

PMDA / BPDA / 6FDA / / TFMB（約 1 / 20 / 79 / / 100）を生成するために、実施例 2 のポリアミド酸コポリマー溶液上で、実施例 1A において使用した手順に類似する実験手順を実施した。様々な特性測定は、本明細書に報告したように実施した。

30

#### 【0642】

実施例 3 - NMP 中の PMDA / BPDA / 6FDA / / TFMB（約 1 / 50 / 49 / / 100）のポリアミド酸コポリマーの調製

異なる量のモノマー成分を用いて、実施例 1 および 2 で使用した方法に類似する調製法を使用して、NMP 中の PMDA / BPDA / 6FDA / / TFMB（約 1 / 50 / 49 / / 100）を生成した。

#### 【0643】

実施例 3A - PMDA / BPDA / 6FDA / / TFMB（約 1 / 50 / 49 / / 100）に対するポリイミドコーティングへのポリアミド酸溶液のスピンコーティングおよびイミド化

40

PMDA / BPDA / 6FDA / / TFMB（約 1 / 50 / 49 / / 100）を生成するために実施例 3 のポリアミド酸コポリマー溶液上で、実施例 1A および 2A において使用した手順に類似する実験手順を実施した。様々な特性測定は、本明細書に報告したように実施した。

#### 【0644】

実施例 4 - ガラス上のコーティングおよびフレキシブルディスプレイ使用のための薄膜としてのコーティングの除去。

典型的には、本明細書に開示したポリアミド酸 / ポリイミドは、ディスプレイ製造プロセスの残りを通して加工を容易にするために支持ガラス基板上でコーティング / 硬化される。ディスプレイ製造業者によって決定されるプロセス内のある時点に、ポリイミドコー

50

ティングは、機械的もしくはレーザーリフトオフプロセスによって支持ガラス基板から取り除かれる。このプロセスは、溶着されたディスプレイ層を伴う薄膜としてポリイミドをガラスから分離し、フレキシブルフォーマットを可能にする。

#### 【0645】

比較例1 - NMP中のBPDA/6FDA//TFMB(約70/30//100)のポリアミド酸コポリマーの調製

窒素流入口および流出口、機械的スターラーおよび熱電対を装備した1Lの反応フラスコ内に、29.53gのトリフルオロメチルベンジジン(TFMB)(0.092モル)および200gの1-メチル-2-ピロリドン(NMP)を装填した。TFMBを溶解させるために、混合物を室温の窒素雰囲気下で約30分間攪拌した。その後、18.99g(0.065モル)の3,3',4,4'ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)をジアミンの攪拌溶液に緩徐に少しずつ添加し、その後に11.47g(0.026モル)の6FDA(ヘキサフルオロイソプロピリデン)を少しずつ添加した。40 未満の最大反応温度を維持できるように、二無水物の添加率を制御した。二無水物添加の完了後、追加の140gのNMPを使用して容器および反応フラスコの壁から何らかの残留している二無水物粉末中で洗浄した。二無水物を溶解および反応させ、ポリアミド酸(PAA)溶液を約24時間にわたって攪拌した。

#### 【0646】

この後、制御された方法でポリマーの分子量およびポリマー溶液の粘度を上昇させるために6FDAを0.25g増分で添加した。ブルックフィールドコンプレート型粘度計を使用して、試験のための反応フラスコからの少量の試料を移動させることによって溶液粘度を監視した。総計0.75gの6FDAを添加した(0.0017モルの6FDA)。反応は、ポリマー平衡化を可能にするために室温の穏やかな攪拌下でさらに48時間進行した。ポリマー溶液の最終粘度は、25で12,685cpsであった。フラスコの内容物は、1リットルのHDPEボトル内に注入し、固くキャップを閉め、後に使用するために冷蔵庫内に保管した。

#### 【0647】

比較例1A - BPDA/6FDA//TFMB(約70/30//100)に対するポリイミドコーティングへのポリアミド酸溶液のスピンコーティングおよびイミド化

比較例1からのポリアミド酸溶液の一部は、Whatman PolyCap HD 0.45μm絶対フィルターに通してEFD Nordsen分注用シリンジバレル内に加圧濾過した。このシリンジバレルをEFD Nordsen分注装置に取り付け、数mLのポリマー溶液を塗布し、6"シリコンウエハー上にスピンコートした。スピン速度は、約18μmの所望のソフトベーキング厚さを得るために変化させた。ソフトベーキングは、コーティングされたウエハーを110に設定したホットプレート上に配置し、最初に近接モード(ホットプレートの表面からほんの少し離れた位置に保持するための窒素流)で1分間、その後に3分間にわたってホットプレート表面と直接接触させることによってコーティング後に達成した。ソフトベーキングした薄膜の厚さは、ウエハーからのコーティングの区域を取り除くことによってTencorプロフィロメーター上で測定し、およびその後にウエハーのコーティングされた領域とコーティングされていない領域との差を測定することによって測定した。スピンコーティング条件は、ウエハー表面全体に渡って所望の約15μmの様なコーティングを得るために必要に応じて変化させた。

#### 【0648】

スピンコーティング条件が決定されたら、数枚のウエハーをコーティングし、ソフトベーキングし、Tempress環状路内に配置した。炉を閉じた後、窒素バージを適用し、炉の温度を100へ2.5/分で上昇させ、窒素を用いた完全バージを可能にするようにそこで約30分間保持し、次に温度を2/分で200へ上昇させ、そこで30分間保持した。その後、温度を350へ4/分で上昇させ、60分間保持した。その後に加熱を停止し、温度を周囲温度へ緩徐に戻させた(外部冷却なし)。次に、ウエハーを炉から取り出し、ウエハーの辺縁の周囲から各コーティングをナイフで引っ掻くことに

よって取り除き、その後に水中にウエハーを少なくとも数時間に渡り浸漬して、ウエハーからコーティングをリフトオフした。結果として生じたポリイミド薄膜を乾燥するに任せ、その後本明細書に開示した様々な特性測定を受けさせた。

【0649】

比較例2 - NMP中のPMDA/BPDA/6FDA//TFMB(約80/0/20//100)のポリアミド酸コポリマーの調製

異なる量のモノマー成分を用いて、比較例1で使用した方法に類似する調製法を使用して、NMP中のPMDA/BPDA/6FDA//TFMB(約80/0/20//100)を生成した。

【0650】

比較例2A - PMDA/BPDA/6FDA//TFMB(約80/0/20//100)に対するポリイミドコーティングへのポリアミド酸溶液のスピンコーティングおよびイミド化

PMDA/BPDA/6FDA//TFMB(約80/0/20//100)を生成するために、比較例2のポリアミド酸コポリマー溶液上で、比較例1Aにおいて使用した手順に類似する実験手順を実施した。様々な特性測定は、本明細書に開示したように実施した。

【0651】

比較例3 - NMP中のPMDA/BPDA/6FDA//TFMB(約50/35/15//100)のポリアミド酸コポリマーの調製

異なる量のモノマー成分を用いて、比較例1および2で使用した方法に類似する調製法を使用して、NMP中のPMDA/BPDA/6FDA//TFMB(約50/35/15//100)を生成した。

【0652】

比較例3A - PMDA/BPDA/6FDA//TFMB(約50/35/15//100)に対するポリイミドコーティングへのポリアミド酸溶液のスピンコーティングおよびイミド化

PMDA/BPDA/6FDA//TFMB(約50/35/15//100)を生成するために、比較例3のポリアミド酸コポリマー溶液上で、比較例1Aおよび2Aにおいて使用した手順に類似する実験手順を実施した。様々な特性測定は、本明細書に開示したように実施した。

【0653】

比較例4 - NMP中のBPDA/6FDA//TFMB(約50/50//100)のポリアミド酸コポリマーの調製

【0654】

比較例5 - NMP中のBPDA/6FDA//TFMB(約80/20//100)のポリアミド酸コポリマーの調製

【0655】

比較例6 - NMP中のBPDA/6FDA//TFMB(約20/80//100)のポリアミド酸コポリマーの調製

【0656】

本明細書で調製した代表的薄膜を様々な機械的、熱的および光学的測定によって特徴付けた。これらを表5に要約する。

【0657】

10

20

30

40



【表 5】

表5.選択ポリイミド薄膜の組成物／特性

	PMDA/BPDA/6FDA/TFMB	b*	%T (@400 nm)	%T (@430 nm)	%T (@450 nm)
実施例1A	2/50/48//100	1.18	76.3	86.4	88.2
実施例2A	1/20/79/100	0.909	80.8	88.3	89.1
実施例3A	1/50/49//100	1.40	72.7	87.2	88.3
比較例1A	0/70/30//100	1.9	65.1	85.9	87.2
比較例2A	80/0/20//100	6.0	38.3	71.7	82.1
比較例3A	50/35/15//100	4.6	44.5	77.2	83.1

10

## 【0658】

これらの実施例は、本明細書に開示した組成物中でBPDAを5モル%未満のPMDAと結合したポリイミドが、極めて低いb\*および高透過率(%T)を含む光学特性を備える薄膜をもたらす得る方法を例示している。

20

## 【0659】

一般的な説明または実施例において上述した作業の全てが必要である訳ではなく、特定の作業の一部は必要ではない場合があり、1つ以上のさらなる作業が、記載されている作業に加えて行われてもよいことに留意されたい。さらにまた、作業を列挙した順序は、必ずしも作業が行われる順序ではない。

## 【0660】

上記の本明細書において、本発明は、特定の実施形態を参照して説明してきた。しかしながら、様々な改変および変更が、以下の特許請求の範囲に説明する本発明の範囲から逸脱することなく行い得ることを当業者なら理解されるであろう。従って、本明細書は、限定的な意味ではなく例示に関連し、全てのそのような修飾は本発明の範囲内に含まれることが意図されている。

30

## 【0661】

利益、他の利点および問題の解決策を特定の実施形態に関して上述してきた。しかしながら、利益、利点および問題の解決策、並びに任意の利益、利点または問題の解決策を生じ得る、或いはより強調させ得る任意の特徴は、任意のまたは全ての請求項にとって重要である、必要とされる、または不可欠な特徴であると解釈すべきではない。

## 【0662】

明確にするために、特定の特徴が、別の実施形態の文脈で本明細書において記載され、また、単一の実施形態では組み合わせ提供されてもよいことを理解すべきである。反対に、簡潔にするために、単一の実施形態の文脈で記載された様々な特徴はさらに、別にまたは任意の部分的な組み合わせで提供されてもよい。ここに指定された様々な範囲の数値の使用は、記載範囲内の最小値および最大値が両方とも「約」という語によって先行されるかのように近似値として記載されている。この方法では、記載範囲の上下の僅かな変動は、範囲内の数値と実質的に同じ結果を達成するために使用できる。また、これらの範囲の開示は、1つの値の成分の一部が異なる値の成分の一部と混ぜられる時に生じ得る小数値を含む最小平均値と最大平均値との間のあらゆる値を含む連続した範囲であることが意図されている。さらに、より広いおよびより狭い範囲が開示されるとき、1つの範囲からの最小値を別の範囲からの最大値と一致させることは本発明の予想の範囲内に含まれ、そ

40

50

の逆もまた同様である。

【 図 1 】

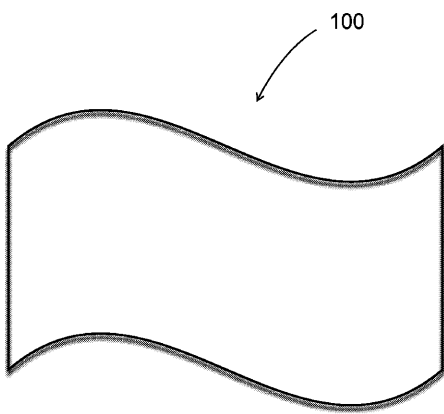


FIG. 1

【 図 2 】

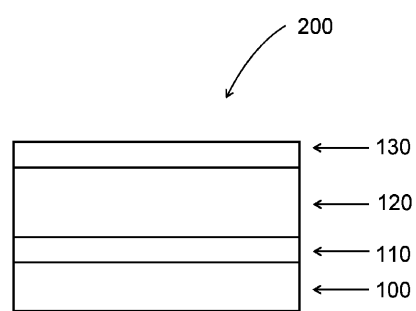


FIG. 2

## 【 国際調査報告 】

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No. <b>PCT/US2018/031305</b>
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
C08G 73/10(2006.01)i, C08L 79/08(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i, G02B 1/04(2006.01)i, G02B 1/14(2014.01)i, G02F 1/1333(2006.01)i, G02F 1/1335(2006.01)i, G06F 3/041(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G 73/10; C09D 179/08; C08L 79/08; G02F 1/1337; B32B 27/34; C08J 5/18; G02B 1/04; G02B 1/14; G02F 1/1333; G02F 1/1335; G06F 3/041		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & keywords: polyamic acid, polyimide film, 6FDA, PMDA, BPDA, TFMB, NMP, three tetracarboxylic acid		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2014-0371365 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 18 December 2014 See claims 1, 8; paragraphs [0143]-[0145], [0153]; table 2.	1-11
X	WO 2015-122032 A1 (ASAHI KASEI E-MATERIALS CORPORATION) 20 August 2015 See claims 1, 5-8, 12, 16, 21-22; example 9.	1-11
X	US 2016-0251545 A1 (LG CHEM, LTD.) 01 September 2016 See claims 1, 18; paragraphs [0200]-[0203]; table 8.	1-11
A	WO 2015-125895 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 27 August 2015 See the whole document.	1-11
A	JP 2012-068612 A (JSR CORP.) 05 April 2012 See the whole document.	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 29 August 2018 (29.08.2018)		Date of mailing of the international search report <b>30 August 2018 (30.08.2018)</b>
Name and mailing address of the ISA/KR International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer KWON, Yong Kyong Telephone No. +82-42-481-3371

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US2018/031305

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☒ Claims Nos.: 13-14  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:  
Claims 13-14 refer to claims which are not drafted in accordance with PCT Rule 6.4(a).
  
3. ☒ Claims Nos.: 12  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of any additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.

**PCT/US2018/031305**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2014-0371365 A1	18/12/2014	KR 10-2014-0145512 A US 9238751 B2	23/12/2014 19/01/2016
WO 2015-122032 A1	20/08/2015	CN 105916910 A JP 2018-031018 A JP 6254197 B2 KR 10-1869173 B1 TW 201531526 A TW I567135 B	31/08/2016 01/03/2018 27/12/2017 19/06/2018 16/08/2015 21/01/2017
US 2016-0251545 A1	01/09/2016	CN 105637016 A CN 105637016 B CN 107522860 A CN 107722270 A EP 3150655 A1 EP 3150655 A4 JP 2016-531997 A TW 201605977 A TW I551652 B WO 2015-183056 A1	01/06/2016 07/11/2017 29/12/2017 23/02/2018 05/04/2017 07/02/2018 13/10/2016 16/02/2016 01/10/2016 03/12/2015
WO 2015-125895 A1	27/08/2015	CN 106029743 A JP 5888472 B2 TW 201538572 A	12/10/2016 22/03/2016 16/10/2015
JP 2012-068612 A	05/04/2012	CN 102382661 A CN 102382661 B JP 5569441 B2 KR 10-2012-0042612 A TW 201211111 A TW I515228 B	21/03/2012 06/08/2014 13/08/2014 03/05/2012 16/03/2012 01/01/2016

## フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

(72)発明者 ジョン ドナルド サマーズ

アメリカ合衆国 27514 ノースカロライナ州 チャペル ヒル レッド バッド レーン  
108

Fターム(参考) 4J043 PA05 PA06 PB15 QB15 QB26 RA05 RA34 SA06 SA47 SA54  
SA81 SB01 SB02 TA06 TA21 TA22 TA71 TA74 TB02 TB04  
UA052 UA121 UA122 UA131 UA132 UA622 UB121 UB151 UB152 UB301  
UB302 XA16 XB02 YA06 ZA52 ZB47