(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2023-67841
(P2023-67841A)

(43)公開日　令和5年5月16日(2023.5.16)

(51)国際特許分類		FI		テーマコード（参考）
C08J 5/18 (2006.01)		C08J 5/18	CFG	4F071
C08L 79/08 (2006.01)		C08L 79/08	Z	4J002
C08K 3/013(2018.01)		C08K 3/013		

審査請求　未請求　請求項の数　16　ＯＬ　外国語出願　（全25頁）

(21)出願番号　特願2022-172934(P2022-172934)
(22)出願日　令和4年10月28日(2022.10.28)
(31)優先権主張番号　63/273,529
(32)優先日　令和3年10月29日(2021.10.29)
(33)優先権主張国・地域又は機関　米国(US)

(71)出願人　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
(74)代理人　110001243
弁理士法人谷・阿部特許事務所
(72)発明者　ライラ　マクラーフリン
アメリカ合衆国　４３１５４　オハイオ州　ストウツビル　１６　ロード　サウスウェスト　０１６４
(72)発明者　ダニエル　アイヘル
アメリカ合衆国　４３１２３　オハイオ州　グローブ　シティ　サイオート　メドーズ
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　ポリイミドフィルム

(57)【要約】　　（修正有）
【課題】化学変換プロセスを用いてフィルムを完全にイミド化して製造される及び低下した空隙濃度を有する充填材入りポリイミドフィルムを提供する。
【解決手段】ポリイミドの全二無水物含有量を基準として、少なくとも１０モル%の２つ以上のフェニル基を有する芳香族二無水物、及び前記ポリイミドの全ジアミン含有量を基準として、少なくとも１０モル%の２つ以上のフェニル基を有する芳香族ジアミンから誘導される実質的に化学的に変換されたポリイミドと、ポリイミドフィルムの全体積を基準として、少なくとも１０体積%の無機充填材とを含むポリイミドフィルムであって、前記芳香族二無水物および前記芳香族ジアミンにおける２つ以上のフェニル基が互いに炭素原子を共有せず、全無機充填材を基準として、５０体積%未満の前記無機充填材が、３つ全ての寸法において１００ｎｍ未満の直径を有し、フィルムの空隙率が０．７５以下である。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ポリイミドの全二無水物含有量を基準として、少なくとも１０モルパーセントの２つ以上のフェニル基を有する芳香族二無水物、及び前記ポリイミドの全ジアミン含有量を基準として、少なくとも１０モルパーセントの２つ以上のフェニル基を有する芳香族ジアミンから誘導される実質的に化学的に変換されたポリイミドと；
ポリイミドフィルムの全体積を基準として、少なくとも１０体積パーセントの無機充填材と
を含むポリイミドフィルムであって、
前記芳香族二無水物における前記２つ以上のフェニル基が、互いに炭素原子を共有せず；
前記芳香族ジアミンにおける前記２つ以上のフェニル基が、互いに炭素原子を共有せず；
全無機充填材を基準として、５０体積パーセント未満の前記無機充填材が、３つ全ての寸法おいて１００ｎｍ未満の直径を有し；
前記ポリイミドフィルムの空隙率が０．７５以下である
ポリイミドフィルム。
【請求項２】
脂肪族酸無水物、芳香族酸無水物、脂肪族第三級アミン、芳香族第三級アミン及び複素環式第三級アミンからなる群から選択されるイミド化触媒を更に含む、請求項１に記載のポリイミドフィルム。
【請求項３】
２つ以上のフェニル基を有する前記芳香族二無水物は、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、２，３，３’，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）スルホキシド二無水物、４，４’－オキシジフタル酸無水物、ビスフェノールＡ二無水物、ペリレン－３，４，９，１０－テトラカルボン酸二無水物、１，３－ビス－（４，４’－オキシジフタル酸無水物）ベンゼン、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、９，９－ビス（トリフルオロメチル）－２，３，６，７－キサンテンテトラカルボン酸二無水物及びそれらの混合物からなる群から選択される、請求項１に記載のポリイミドフィルム。
【請求項４】
２つ以上のフェニル基を有する前記芳香族ジアミンは、２，２’－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン、２，２’－ビス－（４－アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、９，９’－ビス（４－アミノフェニル）フルオレン、２，２－ビス［４（４－アミノフェノキシ）フェニル］フタレイン－３’，５’－ビス（トリフルオロメチル）アニリド、４，４’－ジアミノビフェニル、４，４’－ジアミノベンズアニリド、４，４’－ジアミノベンゾフェノン、ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］スルホン、４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニル、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、３，４’－ジアミノジフェニルエーテル、４，４’－ジアミノベンゾフェノン、４，４’－イソプロピリデンジアニリン、２，２－ビス（４－アミノフェニル）プロパン、１，２－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，４－ビス－（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、２，２－ビス（４－［４－アミノフェノキシ］フェニル）プロパン及びそれらの混合物からなる群から選択される、請求項１に記載のポリイミドフィルム。
【請求項５】
前記無機充填材は、金属酸化物、無機窒化物、又は金属炭化物を含む、請求項１に記載のポリイミドフィルム。
【請求項６】
１０００～９０００ボルト毎ミル（Ｖ／ｍｉｌ）の範囲の絶縁耐力を有する、請求項１に記載のポリイミドフィルム。

【請求項７】
０．２～５ワット毎メートルーケルビン（Ｗ／ｍ－Ｋ）の範囲の熱伝導率を有する、請求項１に記載のポリイミドフィルム。
【請求項８】
０．５オーム／平方～２メガオーム／平方の範囲の表面抵抗率を有する、請求項１に記載のポリイミドフィルム。
【請求項９】
ポリイミドの全二無水物含有量を基準として、少なくとも１０モルパーセントの２つ以上のフェニル基を有する芳香族二無水物、及び前記ポリイミドの全ジアミン含有量を基準として、少なくとも１０モルパーセントの２つ以上のフェニル基を有する芳香族ジアミンから誘導される実質的に化学的に変換されたポリイミドと；
前記ポリイミドフィルムの全体積を基準として、少なくとも１０体積パーセントの有機充填材と
を含むポリイミドフィルムであって、
前記芳香族二無水物における前記２つ以上のフェニル基が、互いに炭素原子を共有せず；
前記芳香族ジアミンにおける前記２つ以上のフェニル基が、互いに炭素原子を共有せず；
全有機充填材を基準として、５０体積パーセント未満の前記有機充填材が、３つ全ての寸法において１００ｎｍ未満の直径を有し；
前記ポリイミドフィルムの空隙率が１．０以下である
ポリイミドフィルム。
【請求項１０】
脂肪族酸無水物、芳香族酸無水物、脂肪族第三級アミン、芳香族第三級アミン及び複素環式第三級アミンからなる群から選択されるイミド化触媒を更に含む、請求項９に記載のポリイミドフィルム。
【請求項１１】
２つ以上のフェニル基を有する前記芳香族二無水物は、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、２，３，３’，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）スルホキシド二無水物、４，４’－オキシジフタル酸無水物、ビスフェノールＡ二無水物、ペリレン－３，４，９，１０－テトラカルボン酸二無水物、１，３－ビス－（４，４’－オキシジフタル酸無水物）ベンゼン、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、９，９－ビス（トリフルオロメチル）－２，３，６，７－キサンテンテトラカルボン酸二無水物及びそれらの混合物からなる群から選択される、請求項９に記載のポリイミドフィルム。
【請求項１２】
２つ以上のフェニル基を有する前記芳香族ジアミンは、２，２’－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン、２，２’－ビス－（４－アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、９，９’－ビス（４－アミノフェニル）フルオレン、２，２－ビス［４（４－アミノフェノキシ）フェニル］フタレイン－３’，５’－ビス（トリフルオロメチル）アニリド、４，４’－ジアミノビフェニル、４，４’－ジアミノベンズアニリド、４，４’－ジアミノベンゾフェノン、ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］スルホン、４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニル、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、３，４’－ジアミノジフェニルエーテル、４，４’－ジアミノベンゾフェノン、４，４’－イソプロピリデンジアニリン、２，２－ビス（４－アミノフェニル）プロパン、１，２－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，４－ビス－（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、２，２－ビス（４－［４－アミノフェノキシ］フェニル）プロパン及びそれらの混合物からなる群から選択される、請求項９に記載のポリイミドフィルム。
【請求項１３】

前記有機充填材は、カーボンブラック、黒鉛、グラフェン、ナノチューブ構造物、又はカーボンナノファイバーを含む、請求項９に記載のポリイミドフィルム。

【請求項１４】

１０００～９０００ボルト毎ミル（Ｖ／ｍｉｌ）の範囲の絶縁耐力を有する、請求項９に記載のポリイミドフィルム。

【請求項１５】

０．１～１００ワット毎メートルーケルビン（Ｗ／ｍ－Ｋ）の範囲の熱伝導率を有する、請求項９に記載のポリイミドフィルム。

【請求項１６】

０．５オーム／平方～２メガオーム／平方の範囲の表面抵抗率を有する、請求項９に記載のポリイミドフィルム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本開示の分野は、ポリイミドフィルムである。

【背景技術】

【０００２】

化学的に変換されたポリイミドフィルムとしても知られる、化学イミド化プロセスを用いて製造されるポリイミドフィルムは、熱イミド化プロセスから誘導された（熱的に変換された）ものよりもかなり費用がかからない。これは、触媒を用いてポリイミドへのポリアミック酸のイミド化を容易にする、化学変換プロセスにおいて用いられるはるかにより高いライン速度及び統合プロセス工程（キャスティング及びイミド化）の結果である。

【０００３】

しかしながら、伝統的に、充填材入りの化学的に変換されたフィルムは、巨視的な空隙を含有する。これらの空隙は望ましくないと考えられ、導電性及び熱伝導性などの、伝導性について言えば、それらは、熱変換プロセスを用いて製造された類似のフィルムと比べてこれらのフィルムに不十分な輸送特性をもたらす、複合フィルムシステム中の充填材成分間の接続性の遮断と関係している可能性がある。化学イミド化プロセスを用いて高充填材入りポリイミドフィルムを製造しようとする試みは、著しくより低い伝導性のフィルムをもたらす。電気特性及び熱特性に加えて、空隙の存在は、充填材を含有するフィルムにおける機械的及び／又は光学的特性の悪化に役割を果たし得る。

【０００４】

（特許文献１）は、化学的及び熱的イミド化プロセスの両方の便益をうまく利用しようと、及び化学プロセスを用いて最初にポリアミック酸を部分的にイミド化し、次いで熱プロセスを用いてイミド化を仕上げることによって空隙形成を回避しようと試みる充填材入りフィルムのためのハイブリッドプロセスを提供している。化学変換を５０％未満のイミド化までに制限することによって、フィルム中の空隙含有量は、中間にあるが、比較的低いレベルに維持され、伝導性充填材の粒子間にいくらかの伝導性パスが形成されることを可能にし、伝導性の観察をもたらす。しかしながら、このハイブリッドアプローチを用いて製造されるフィルムの表面抵抗率は、熱イミド化プロセスを用いて製造されたフィルムのそれらよりも著しく高い。

【０００５】

化学変換プロセスを用いてフィルムを完全にイミド化して製造される及び低下した空隙濃度を有する充填材入りポリイミドフィルムが非常に望ましい。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００６】

【特許文献１】米国特許第４，９８６，９４６号明細書

【特許文献２】米国特許第５，１６６，３０８号明細書

【特許文献３】米国特許第５，２９８，３３１号明細書

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【０００７】

第１態様では、ポリイミドフィルムは、実質的に化学的に変換されたポリイミドと、ポリイミドフィルムの全体積を基準として、少なくとも１０体積パーセントの無機充填材とを含む。実質的に化学的に変換されたポリイミドは、ポリイミドの全二無水物含有量を基準として、少なくとも１０モルパーセントの２つ以上のフェニル基を有する芳香族二無水物、及びポリイミドの全ジアミン含有量を基準として、少なくとも１０モルパーセントの２つ以上のフェニル基を有する芳香族ジアミンから誘導される。芳香族二無水物における２つ以上のフェニル基は、互いに炭素原子を共有しない。芳香族ジアミンにおける２つ以上のフェニル基は、互いに炭素原子を共有しない。全無機充填材を基準として、５０体積パーセント未満の無機充填材は、３つ全ての寸法において１００ｎｍ未満の直径を有する。ポリイミドフィルムの空隙率は０．７５以下である。

【０００８】

第２態様では、ポリイミドフィルムは、実質的に化学的に変換されたポリイミドと、ポリイミドフィルムの全体積を基準として、少なくとも１０体積パーセントの有機充填材とを含む。実質的に化学的に変換されたポリイミドは、ポリイミドの全二無水物含有量を基準として、少なくとも１０モルパーセントの２つ以上のフェニル基を有する芳香族二無水物、及びポリイミドの全ジアミン含有量を基準として、少なくとも１０モルパーセントの２つ以上のフェニル基を有する芳香族ジアミンから誘導される。芳香族二無水物における２つ以上のフェニル基は、互いに炭素原子を共有しない。芳香族ジアミンにおける２つ以上のフェニル基は、互いに炭素原子を共有しない。全有機充填材を基準として、５０体積パーセント未満の有機充填材は、３つ全ての寸法において１００ｎｍ未満の直径を有する。ポリイミドフィルムの空隙率は１．０以下である。

【０００９】

１０体積パーセント超の充填材入りの及び低い空隙濃度の実質的に化学的に変換されたポリイミドフィルムは、ポリイミド骨格のために使用される二無水物及びジアミンモノマーの注意深い選択によって製造することができ、熱的に変換されたポリイミドフィルムに見出されるものと同じく良好な、熱伝導性及び導電性などの、輸送特性を持った化学的に変換されたポリイミドフィルムの製造を可能にする。

【発明を実施するための形態】

【００１０】

本明細書で用いられる場合、用語「実質的に化学的に変換された」は、変換化学物質（すなわち、触媒及び脱水剤）を組み入れたプロセスであって、溶媒和混合物（ポリアミック酸キャスティング溶液）を支持体上へキャストして又は塗布して部分的にイミド化されたゲルフィルムを与え、次いで、対流熱及び放射熱を用いる、オーブン中で加熱して、溶媒を除去し、イミド化を完了することができるプロセスを用いて、ポリイミドが７５％以上、８０％以上、８５％以上、９０％以上、又は９５％以上イミド化されることを意味する。パーセントイミド化は、Ａｔｔｅｎｕａｔｅｄ　Ｔｏｔａｌ　Ｒｅｆｌｅｃｔａｎｃｅ　Ｆｏｕｒｉｅｒ　Ｔｒａｎｓｆｏｒｍ　Ｉｎｆｒａ－Ｒｅｄ（減衰全反射フーリエ変換赤外）（ＡＴＲ－ＦＴＩＲ）分光法における１４９２ｃｍ$^{-1}$（内部標準として使用される芳香族の伸縮）に対する１３６５ｃｍ$^{-1}$（ポリイミドＣ－Ｎ）の強度の比を比較し、そして１００％硬化していると定義される標準硬化方法で調製されたサンプルのそれと比較することによって測定することができる。

【００１１】

本明細書で用いられる場合、用語「ゲルフィルム」は、ポリイミドがゲル膨潤した、可塑化された、ゴム状態にあるような程度まで、揮発性物質、主に溶媒を含むポリイミド材料の層を指す。揮発性物質含有量は、ゲルフィルムの通常８０～９０ｗｔ％の範囲であり、ポリマー含有量は、通常１０～２０ｗｔ％の範囲である。フィルムは、ゲルフィルム段階で自立性になり、それがその上にキャストされ、加熱された支持体から剥ぎ取ることが

できる。ゲルフィルムは、一般に、９０：１０～１０：９０のアミド酸対イミド比を有する。これは、全体にポリアミック酸であるか、又は非常に低いポリイミド含有量を有するかのどちらからである、「グリーンフィルム」とは異なる。グリーンフィルムは、一般に、約５０～８０重量％のポリマーと２０～５０重量％の溶媒とを含有し、自立するほど十分に強い。

【００１２】

本明細書で用いられる場合、用語「空隙」は、固形物を構成する成分のいずれをも本質的に含まない固形物内の空間の体積を指す。例えば、ポリマーと充填材とを有するポリマーフィルム組成物において、ポリマー又は充填材を含有しない、フィルムの表面及びエッジの境界内のいかなる空間も空隙である。空隙は、任意の数の形状及びサイズを有することができ、物体は、任意の数の空隙を有することができる、又は空隙を全く持たないことができる。空隙は、固形物の表面に又は表面近くにあり得、取り巻く環境に暴露され得る。固形物における空隙の体積パーセントは、以下に記載されるように、物体の乾燥嵩密度及び物体の理論空隙なし密度（ｔｈｅｏｒｅｔｉｃａｌ　ｖｏｉｄ－ｆｒｅｅ　ｄｅｎｓｉｔｙ）から導くことができる。理論空隙なし密度は、理想混合法則（下記を参照されたい）を用いて計算される。本明細書で用いられる場合、用語「空隙率」は、物体における充填材の全体積パーセントで割られた物体における空隙の全体積パーセントの比を指し、そこで、充填材の全体積は、充填材の重量及びその報告される密度に基づいて計算される。充填材粒子内に見出される空隙は、固形物についての空隙の全体積の一部として含められる。

【００１３】

文脈に応じて、「ジアミン」は、本明細書で用いられる場合、（ｉ）未反応の形態（すなわち、ジアミンモノマー）；（ｉｉ）部分的に反応した形態（すなわち、ジアミンモノマーに由来するか若しくはそうでなければジアミンモノマーに起因するオリゴマー若しくは他のポリマー前駆体の部分若しくは複数部分）又は（ｉｉｉ）完全に反応した形態（ジアミンモノマーに由来するか若しくはそうでなければジアミンモノマーに起因するポリマーの部分若しくは複数部分）を意味することを意図する。ジアミンは、本発明の実施において選択される特定の実施形態に応じて、１つ以上の部分で官能化することができる。

【００１４】

実際に、用語「ジアミン」は、ジアミン成分中のアミン部分の数に関して制限する（又は文字通り解釈される）ことを意図しない。例えば、上の（ｉｉ）及び（ｉｉｉ）には、２個、１個又は０個のアミン部分を有し得るポリマー材料が含まれる。代わりに、ジアミンは、（二無水物と反応してポリマー鎖を成長させるモノマーの末端のアミン部分に加えて）追加のアミン部分で官能化され得る。そのような追加のアミン部分は、ポリマーを架橋するために又は他の官能基をポリマーに与えるために用いることができよう。

【００１５】

同様に、用語「二無水物」は、本明細書で用いられる場合、ジアミンと反応する（ジアミンに対して相補的である）、且つ組み合わせて、反応して中間体（それは、その後、ポリマーへと硬化することができる）を形成することができる成分を意味することを意図する。文脈に応じて、「無水物」は、本明細書で用いられる場合、無水物部分自体のみならず、（ｉ）カルボン酸基の対（それは、脱水若しくは同様のタイプの反応によって無水物に変換することができる）；又は（ｉｉ）無水物官能基に変換できる酸ハロゲン化物（例えば、酸塩化物）エステル官能基（又は現在知られているか若しくは将来開発される任意の他の官能基）などの、無水物部分の前駆体をまた意味することができる。

【００１６】

文脈に応じて、「二無水物」は、（ｉ）未反応の形態（すなわち、無水物官能基が、先行する上の段落で議論されたような、真の無水物形態にあるか若しくは前駆体無水物形態にあるかにかかわらず、二無水物モノマー）；（ｉｉ）部分的に反応した形態（すなわち、二無水物モノマーから反応したか若しくはそうでなければ二無水物モノマーに起因するオリゴマー又は他の部分的に反応した若しくは前駆体ポリマー組成物の部分若しくは複数

部分）、又は（ｉｉｉ）完全に反応した形態（二無水物モノマー由来する若しくはそうでなければ二無水物に起因するポリマーの部分若しくは複数部分）を意味することができる。

【００１７】

二無水物は、本発明の実施において選択される特定の実施形態に応じて、１つ以上の部分で官能化することができる。実際に、用語「二無水物」は、二無水物成分中の無水物部分の数に関して制限する（又は文字通り解釈される）ことを意図しない。例えば、（上の段落における）（ｉ）、（ｉｉ）及び（ｉｉｉ）には、無水物が前駆体状態にあるか又は反応した状態にあるかどうかに応じて、２個、１個又は０個の無水物部分を有し得る有機物質が含まれる。代わりに、二無水物成分は、（ジアミンと反応してポリマーを与える無水物部分に加えて）追加の無水物型部分で官能化され得る。そのような追加の無水物部分は、ポリマーを架橋するために又は他の官能基をポリマーに与えるために使用することができよう。

【００１８】

多数のポリイミド製造プロセスのうちのいずれか１つが、ポリマーフィルムを調製するために用いられ得る。本発明の実施において有用な全ての可能な製造プロセスを議論する又は説明することは不可能であろう。本発明のモノマー系は、様々な製造プロセスにおいて上記の有利な特性を提供できることが十分理解されるべきである。本発明の組成物は、本明細書に記載されるように製造することができ、任意の従来の又は従来のものではない製造技術を用いて、当業者の多くの（おそらく無数の）方法のうちのいずれか１つで容易に製造することができる。

【００１９】

本明細書に記載されるものと同様の又は同等の方法及び材料を本発明の実施又は試験において使用することができるが、好適な方法及び材料は、本明細書に記載される。

【００２０】

量、濃度、又は他の値若しくはパラメーターが、範囲、好ましい範囲又は上方の好ましい値及び下方の好ましい値のリストのいずれかとして示される場合、これは、範囲が個別に開示されているかどうかにかかわらず、任意の上限範囲又は好ましい値と、任意の下限範囲又は好ましい値との任意の対から形成される全ての範囲を具体的に開示していると理解されるべきである。ある範囲の数値が本明細書に列挙される場合、特に明記しない限り、その範囲は、それの終点、並びにその範囲内の全ての整数及び分数を含むことを意図する。本発明の範囲は、範囲を定義する場合に列挙された具体的な値に限定されることを意図しない。

【００２１】

特定のポリマーを記載する際に、ポリマーを製造するために使用されるモノマー又はポリマーを製造するために使用されるモノマーの量によって、本出願人がポリマーに言及する場合があることが理解されるべきである。そのような記載は、最終的なポリマーを記載するために用いられる特定の命名法を含まなくてもよいか又はプロダクトバイプロセス専門用語を含有しなくてもよいが、モノマー及び量へのいかなるそのような言及も、ポリマーがそれらのモノマー又はその量のモノマーから製造されていること、並びに対応するポリマー及びそれらの組成を意味すると解釈されるべきである。

【００２２】

本明細書での材料、方法、及び実施例は、例示的であるにすぎず、具体的に述べられる場合を除き、限定的であることを意図しない。

【００２３】

本明細書で用いられる場合、用語「含む（ｃｏｍｐｒｉｓｅｓ）」、「含む（ｃｏｍｐｒｉｓｉｎｇ）」、「含む（ｉｎｃｌｕｄｅｓ）」、「含む（ｉｎｃｌｕｄｉｎｇ）」、「有する（ｈａｓ）」、「有する（ｈａｖｉｎｇ）」又はそれらのいかなる他の変形も、非排他的な包含に及ぶことを意図する。例えば、要素のリストを含む方法、プロセス、物品、若しくは装置は、それらの要素のみに必ずしも限定されず、明確にリストアップされ

ていないか、又はそのような方法、プロセス、物品、若しくは装置に固有の他の要素を包含し得る。更に、明確にそれとは反対を述べられない限り、「又は」は、包括的な又は、を意味し、排他的な又は、を意味しない。例えば、条件Ａ又はＢは、下記のいずれか１つによって満たされる：Ａは、真であり（又は存在し）、及びＢは、偽である（又は存在しない）、Ａは、偽であり（又は存在せず）、及びＢは、真である（又は存在する）、並びにＡ及びＢは、両方とも真である（又は存在する）。

【００２４】

また、「１つの（ａ）」又は「１つの（ａｎ）」の使用は、本発明の要素及び成分を記載するために用いられる。これは、便宜上及び本発明の一般的な意味を示すために行われるにすぎない。この記載は、１つ又は少なくとも１つを含むように読まれるべきであり、単数形はまた、そうでないことを意味することが明らかでない限り、複数形を包含する。

【００２５】

第１、第２、第３等の用語は、様々な要素、成分、領域、層及び／又は区域を記載するために本明細書で用いられ得るが、これらの要素、成分、領域、層及び／又は区域は、これらの用語によって限定されるべきでないことが理解されるであろう。これらの用語は、１つの要素、成分、領域、層及び／又は区域を、別の要素、成分、領域、層及び／又は区域から区別するために用いられるにすぎない。したがって、第１の要素、成分、領域、層及び／又は区域は、本発明の教示から逸脱することなく、第２の要素、成分、領域、層及び／又は区域と称されることができよう。同様に、用語「最上部」及び「底部」は、互いに対してであるにすぎない。要素、成分、層等が逆さにされる場合に、逆さにされる前に「底部」であったものが逆さにされた後に「最上部」であろうこと、及び逆も又同様であることは十分理解されるであろう。要素が別の要素の「上に」ある又は「上に配置」されていると言われる場合、それは、物体部分の上又は下に位置していることを意味するが、重力方向に基づく物体部分の上側に位置することを本質的に意味せず、それは、他の要素の直接上にあることもできる、或いは介在要素がその間に存在し得る。対照的に、要素が別の要素の「上に直接」ある又は「上に直接配置」されていると言われる場合、介在要素は存在しない。

【００２６】

更に、１つの要素、成分、領域、層及び／又は区域が、２つの要素、成分、領域、層及び／又は区域の「間」にあると言われる場合、２つの要素、成分、領域、層及び／又は区域の間の唯一の要素、成分、領域、層及び／又は区域であることができる、或いは１つ以上の介在する要素、成分、領域、層及び／又は区域も存在し得ることがまた理解されるであろう。

【００２７】

有機溶媒

本発明のポリイミドの合成のための有用な有機溶媒は、好ましくは、ポリイミド前駆体物質を溶解させることができる。そのような溶媒はまた、適度な（すなわち、より便利な及びあまりコストがかからない）温度でポリマーを乾燥させることができるように、２２５℃よりも下などの、比較的低い沸点を有するべきである。２１０、２０５、２００、１９５、１９０、又は１８０℃未満の沸点が好ましい。

【００２８】

有用な有機溶媒としては、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）、ジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）、Ｎ，Ｎ’－ジメチル－ホルムアミド（ＤＭＦ）、ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）、テトラメチル尿素（ＴＭＵ）、グリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、１，２－ジメトキシエタン（モノグリム）、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグリム）、１，２－ビス－（２－メトキシエトキシ）エタン（トリグリム）、ガンマーブチロラクトン、及びビス－（２－メトキシエチル）エーテル、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、酢酸エチル、ヒドロキシエチルアセテートグリコールモノアセテート、アセトン並びにそれらの混合物が挙げられる。一実施形態では、好ましい溶媒としては、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）及びジメ

チルアセトアミド（ＤＭＡｃ）が挙げられる。
【００２９】
ジアミン
　一実施形態では、２つ以上のフェニル基を有する芳香族ジアミンを、ポリイミドを形成するために使用することができ、ここで、芳香族ジアミンにおける２つ以上のフェニル基は、互いに炭素原子を共有しない。これらの柔軟な結合は、より多くの立体配座の自由度をジアミンから形成されるポリイミド骨格に提供し、それによって、これらのモノマーから誘導されるポリイミド中の空隙の形成を制限し得る。柔軟な結合で結合した２つ以上のフェニル基を持った芳香族ジアミンとしては、２，２’－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン（ＴＦＭＢ）、２，２’－ビス－（４－アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、４，４’－ジアミノ－２，２’－トリフルオロメチルジフェニルオキシド、３，３’－ジアミノ－５，５’－トリフルオロメチルジフェニルオキシド、９．９’－ビス（４－アミノフェニル）フルオレン、４，４’－トリフルオロメチル－２，２’－ジアミノビフェニル、４，４’－オキシ－ビス［２－トリフルオロメチル）ベンゼンアミン］（１，２，４－ＯＢＡＢＴＦ）、４，４’－オキシ－ビス［３－トリフルオロメチル）ベンゼンアミン］、４，４’－チオビス［（２－トリフルオロメチル）ベンゼンアミン］、４，４’－チオビス［（３－トリフルオロメチル）ベンゼンアミン］、４，４’－スルホキシル－ビス［（２－トリフルオロメチル）ベンゼンアミン、４，４’－スルホキシル－ビス［（３－トリフルオロメチル）ベンゼンアミン］、４，４’－ケト－ビス［（２－トリフルオロメチル）ベンゼンアミン］、１，１－ビス［４’－（４”－アミノ－２”－トリフルオロメチルフェノキシ）フェニル］シクロペンタン、１，１－ビス［４’－（４”－アミノ－２”－トリフルオロメチルフェノキシ）フェニル］シクロヘキサン、２－トリフルオロメチル－４，４’－ジアミノジフェニルエーテル；１，４－（２’－トリフルオロメチル－４’，４”－ジアミノジフェノキシ）ベンゼン、１，４－ビス（４’－アミノフェノキシ）－２－［（３’，５’－ジトリフルオロメチル）フェニル］ベンゼン（６Ｆ－アミン）、１，４－ビス［２’－シアノ－３’（“４－アミノフェノキシ）フェノキシ］－２－［（３’，５’－ジトリフルオロ－メチル）フェニル］ベンゼン（６ＦＣ－ジアミン）、３，５－ジアミノ－４－メチル－２’，３’，５’，６’－テトラフルオロ－４’－トリ－フルオロメチルジフェニルオキシド、２，２－ビス［４（４－アミノフェノキシ）フェニル］フタレイン－３’，５’－ビス（トリフルオロメチル）アニリド（６ＦＡＤＡＰ）及び３，３’，５，５’－テトラフルオロ－４，４’－ジアミノ－ジフェニルメタン（ＴＦＤＡＭ）などの、フッ素化芳香族ジアミンを挙げることができる。
【００３０】
　柔軟な結合で結合した２つ以上のフェニル基を持った他の有用なジアミンとしては、４，４’－ジアミノビフェニル、４，４’’－ジアミノテルフェニル、４，４’－ジアミノベンズアニリド（ＤＡＢＡ）、４，４’－ジアミノフェニルベンゾエート、４，４’－ジアミノベンゾフェノン、４，４’－ジアミノジフェニルメタン（ＭＤＡ）、４，４’－ジアミノジフェニルスルフィド、４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、３，３’－ジアミノジフェニルスルホン、ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］スルホン（ＢＡＰＳ）、４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニル（ＢＡＰＢ）、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル（ＯＤＡ）、３，４’－ジアミノジフェニルエーテル、４，４’－イソプロピリデンジアニリン、２，２’－ビス（３－アミノフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－アミノフェニル）プロパン、３，３’－ジメチル－４，４’－ジアミノビフェニル、４－アミノフェニル－３－アミノベンゾエート、ビス（ｐ－ベーター－アミノ－ｔ－ブチルフェニル）エーテル、ｐ－ビス－２－（２－メチル－４－アミノペンチル）ベンゼンを挙げることができる。一実施形態では、ジアミンは、Ｎ，Ｎ－ビス（４－アミノフェニル）－ｎ－ブチルアミン、Ｎ，Ｎ－ビス（４－アミノフェニル）メチルアミン又はＮ，Ｎ－ビス（４－アミノフェニル）アニリンなどの、トリアミンである。
【００３１】
　柔軟な結合で結合した２つ以上のフェニル基を持った他の有用なジアミンとしては、１

，２－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン（ＲＯＤＡ）、１，２－ビス（３－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（３－アミノフェノキシ）ベンゼン、１－（４－アミノフェノキシ）－３－（３－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，４－ビス（３－アミノフェノキシ）ベンゼン、１－（４－アミノフェノキシ）－４－（３－アミノフェノキシ）ベンゼン、２，２－ビス（４－［４－アミノフェノキシ］フェニル）プロパン（ＢＡＰＰ）、２，２’－ビス（４－フェノキシアニリン）イソプロピリデンを挙げることができる。一実施形態では、実質的に化学的に変換されたポリイミドは、少なくとも１０モル％、少なくとも２０モル％、少なくとも３０モル％、少なくとも４０モル％、又は少なくとも５０モル％の２つ以上のフェニル基を有する芳香族ジアミンから誘導することができ、ここで、芳香族ジアミンにおける２つ以上のフェニル基は、互いに炭素原子を共有しない。

【００３２】

一実施形態では、ポリイミドを形成するための追加のジアミンとしては、柔軟な結合で結合した２つ以上のフェニル基を持たないモノマーを挙げることができる。これらの追加のジアミンとしては、ｐ－フェニレンジアミン（ＰＰＤ）、ｍ－フェニレンジアミン（ＭＰＤ）、２，５－ジメチル－１，４－ジアミノベンゼン、２，５－ジメチル－１，４－フェニレンジアミン（ＤＰＸ）、１，４－ナフタレンジアミン、１，５－ナフタレンジアミン、１，５－ジアミノナフタレン、ｍ－キシリレンジアミン、及びｐ－キシリレンジアミンを挙げることができる。

【００３３】

ポリイミドを形成するための他の有用な追加のジアミンとしては、１，２－ジアミノエタン、１，６－ジアミノヘキサン（ＨＭＤ）、１，４－ジアミノブタン、１，５－ジアミノペンタン、１，７－ジアミノヘプタン、１，８－ジアミノオクタン、１，９－ジアミノノナン、１，１０－ジアミノデカン（ＤＭＤ）、１，１１－ジアミノウンデカン、１，１２－ジアミノドデカン（ＤＤＤ）、１，１６－ヘキサデカメチレンジアミン、１，３－ビス（３－アミノプロピル）－テトラメチルジシロキサン、トランス－１，４－ジアミノシクロヘキサン（ＣＨＤＡ）、イソホロンジアミン（ＩＰＤＡ）、ビシクロ［２．２．２］オクタン－１，４－ジアミン及びそれらの組合せなどの、脂肪族ジアミンを挙げることができる。本発明を実施するための好適な他の脂肪族ジアミンとしては、６～１２個の炭素原子を有するもの、又はポリマーの発展性及び柔軟性の両方が維持される限り、長鎖ジアミンと短鎖ジアミンとの組合せが挙げられる。長鎖脂肪族ジアミンは、柔軟性を高め得る。

【００３４】

ポリイミドを形成するための他の有用な追加のジアミンとしては、シクロブタンジアミン（例えば、シス－及びトランス－１，３－ジアミノシクロブタン、６－アミノ－３－アザスピロ［３．３］ヘプタン、及び３，６－ジアミノスピロ［３．３］ヘプタン）、ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－１，４－ジアミン、イソホロンジアミン、並びにビシクロ［２．２．２］オクタン－１，４ジアミンなどの、脂環式ジアミン（完全に又は部分的に飽和であることができる）を挙げることができる。他の脂環式ジアミンとしては、シス－１，４－シクロヘキサンジアミン、トランス－１，４－シクロヘキサンジアミン、１，４－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、４，４’－メチレンビス（シクロヘキシルアミン）、４，４’－メチレンビス（２－メチル－シクロヘキシルアミン）、ビス（アミノメチル）ノルボルナンを挙げることができる。

【００３５】

二無水物

一実施形態では、２つ以上のフェニル基を有する芳香族二無水物を、ポリイミドを形成するのに使用することができ、ここで、芳香族二無水物における２つ以上のフェニル基は、互いに炭素原子を共有しない。ジアミンについて上で記載されたように、これらの柔軟な結合は、より多くの立体配座の自由度を二無水物から形成されるポリイミド骨格に提供

し、それによって、これらのモノマーから誘導されるポリイミド中の空隙の形成を制限し得る。二無水物は、それらのテトラ酸形態において（若しくはテトラ酸のモノ、ジ、トリ若しくはテトラエステルとして）、又はそれらのジエステル酸ハロゲン化物（塩化物）として使用することができる。しかしながら、いくつかの実施形態では、二無水物形態は、一般に酸又はエステルよりも反応性が高いので、好ましいものであることができる。

【００３６】

柔軟な結合で結合した２つ以上のフェニル基を有する好適な芳香族二無水物の例としては、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（ＢＰＤＡ）、２－（３’，４’－ジカルボキシフェニル）－５，６－ジカルボキシベンズイミダゾール二無水物、２－（３’，４’－ジカルボキシフェニル）－５，６－ジカルボキシベンゾオキサゾール二無水物、２－（３’，４’－ジカルボキシフェニル）－５，６－ジカルボキシベンゾチアゾール二無水物、２，２’，３，３’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、２，３，３’，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（ＢＴＤＡ）、２，２’，３，３’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、２，３，３’，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、４，４’－チオ－ジフタル酸無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）スルホン二無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）スルホキシド二無水物（ＤＳＤＡ）、ビス（３，４－ジカルボキシフェニルオキサジアゾール－１，３，４）－ｐ－フェニレン二無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）－２，５－オキサジアゾール－１，３，４－二無水物、ビス（３’，４’－ジカルボキシジフェニルエーテル）－２，５－オキサジアゾール－１，３，４－二無水物、４，４’－オキシジフタル酸無水物（ＯＤＰＡ）、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）チオエーテル二無水物、ビスフェノールＡ二無水物（ＢＰＡＤＡ）、ビスフェノールＳ二無水物、ビス－１，３－イソベンゾフランジオン、１，４－ビス（４，４’－オキシフタル酸無水物）ベンゼン、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、ペリレン－３，４，９，１０－テトラカルボン酸二無水物、１，３－ビス（４，４’－オキシジフタル酸無水物）ベンゼン、２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、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）及び９，９－ビス（トリフルオロメチル）－２，３，６，７－キサンテンテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。一実施形態では、実質的に化学的に変換されたポリイミドは、少なくとも１０モル％、少なくとも２０モル％、少なくとも３０モル％又は少なくとも５０モル％の２つ以上のフェニル基を有する芳香族二無水物から誘導することができ、ここで、芳香族二無水物における２つ以上のフェニル基は互いに炭素原子を共有しない。

【００３７】

一実施形態では、ポリイミドを形成するための追加の二無水物としては、柔軟な結合で結合した２つ以上のフェニル基を持たないモノマーを挙げることができる。これらの追加の二無水物としては、１，２，５，６－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、１，４，５，８－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、２，３，６，７－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、ビシクロ－［２，２，２］－オクテン－（７）－２，３，５，６－テトラカルボン酸－２，３，５，６－二無水物、シクロペンタジエニルテトラカルボン酸二無水物、エチレンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物（ＰＭＤＡ）、テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、２，６－ジクロロフタレン－１，４，５，８－テトラカルボン酸二無水物、２，７－ジクロロナフタレン－１，４，５，８－テトラカルボン酸二無水物、２，３，６，７－テトラクロロナフタレン－１，４，５，８－テトラカルボン酸二無水物、フェナントレン－１，８，９，１０－テトラカルボン酸二無水物、ピラジン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物、ベンゼン－１，２，３，４－テトラカルボン酸二無水物及びチオフェン－２，３，４，５－テトラカルボン酸二無水物を挙げることができる。

【００３８】

一実施形態では、ポリイミドを形成するための追加の二無水物としては、シクロブタン

−１，２，３，４−テトラカルボン酸二無水物（ＣＢＤＡ）、１，２，４，５−シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４−シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４−テトラメチル−１，２，３，４−シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４−シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物（ＣＰＤＡ）、ヘキサヒドロ−４，８−エタノ−１Ｈ，３Ｈ−ベンゾ［１，２−ｃ：４，５−ｃ’］ジフラン−１，３，５，７−テトロン（ＢＯＤＡ）、３−（カルボキシメチル）−１，２，４−シクロペンタントリカルボン酸１，４：２，３−二無水物（ＴＣＡ）、及びメソ−ブタン−１，２，３，４−テトラカルボン酸二無水物などの、脂環式二無水物を挙げることができる。

【００３９】

一実施形態では、実質的に化学的に変換されたポリイミドは、１００，０００ダルトン以上、１５０，０００ダルトン以上、２００，０００ダルトン以上、又は２５０，０００ダルトン以上の重量平均分子量（M_w）を有することができる。

【００４０】

イミド化触媒

一実施形態では、イミド化触媒（「イミド化促進剤」と呼ばれることもある）を、ポリイミドを形成するためのイミド化温度を下げる及びイミド化時間を短縮するのに役立つことができる転換化学物質として使用することができる。本発明のポリアミック酸キャスティング溶液は、ある程度の量の変換化学物質と組み合わせられたポリアミック酸溶液を両方とも含む。本発明において有用であることが見出された変換化学物質としては、（ｉ）１種以上の脱水剤及び／又は共触媒、例えば、脂肪族酸無水物（無水酢酸、トリフルオロ酢酸無水物、無水プロピオン酸、モノクロロ酢酸無水物、ブロモアジピン酸無水物等）及び芳香族酸無水物など；並びに（ｉｉ）１種以上のイミド化触媒、例えば、脂肪族第三級アミン（トリエチルアミン等）、芳香族第三級アミン（ジメチルアニリン、Ｎ，Ｎ−ジメチルベンジルアミン等）及び複素環式第三級アミン（ピリジン、アルファ、ベータ、ガンマ、ピコリン、３，５−ルチジン、３，４−ルチジン、イソキノリン等）並びにグアニジン類（例えば、テトラメチルグアニジン）が挙げられるが、それらに限定されない。一実施形態では、イミド化触媒には、ジアゾールが含まれない。他の有用な脱水剤としては、ジアセチルオキシド、ブチリルオキシド、ベンゾイルオキシド、１，３−ジクロロヘキシルカルボジイミド、Ｎ、Ｎ−ジシクロヘキシルカルボジイミド、ベンゼンスルホニルクロリド、塩化チオニル及び五酸化リンを挙げることができる。いくつかの実施形態では、脱水剤はまた、イミド化についての反応速度を高めるための触媒として機能することができる。材料を脱水する無水物は、典型的には、ポリアミック酸溶液中に存在するアミド酸基の量のわずかにモル過剰で使用される。一実施形態では、使用される脱水剤の量は、典型的には、ポリアミック酸式単位の１当量当たり約２．０〜４．０モルである。一般に、同じ量の第三級アミン触媒が使用される。ポリアミック酸溶液中のこれらの触媒の比率及びそれらの濃度は、イミド化反応速度及びフィルム特性に影響を与えるであろう。実質的に化学的に変換されたポリイミドを有するポリイミドフィルムは、１０億分の１部（ｐｐｂ）〜１ｗｔ％、１０ｐｐｂ〜０．１ｗｔ％、又は１００ｐｐｂ〜０．０１ｗｔ％の範囲の量でポリイミドフィルム中に存在するイミド化触媒を有し得る。

【００４１】

充填材

一実施形態では、ポリイミドフィルム用の充填材としては、無機充填材、有機充填材又はそれらの混合物を挙げることができる。いくつかの実施形態では、充填材は、形状が球形、長方形、針状又は小板状である。無機充填材としては、熱伝導性充填材、金属酸化物、無機窒化物及び金属炭化物、並びに金属（例えば、金、銀、銅等）のような導電性充填材を挙げることができる。一実施形態では、無機充填材としては、ダイヤモンド、粘土、タルク、セピオライト、マイカ、リン酸二カルシウム；磁性金属酸化物、透明な伝導性酸化物及びヒュームド金属酸化物などの、金属酸化物を挙げることができる。一実施形態では、無機充填材としては、ケイ素、アルミニウム及びチタンの酸化物、中空（多孔質）酸

化ケイ素、酸化アンチモン、酸化ジルコニウム、インジウムスズ酸化物、アンチモンスズ酸化物、混合チタン／スズ／ジルコニウム酸化物、並びにケイ素、チタン、アルミニウム、アンチモン、ジルコニウム、インジウム、スズ、亜鉛、ニオブ及びタンタルから選択される１種以上のカチオンの二元、三元、四元及びより高次の酸化物などの、無機酸化物を挙げることができる。一実施形態では、１種の酸化物が１つの粒子中で別の酸化物を封入している、粒子複合材料（例えば、単独又は複数のコア／シェル構造物）を使用することができる。

【００４２】

一実施形態では、無機充填材としては、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、ホウ素と、アルミニウムと窒素とを含有する三元以上の化合物、窒化ガリウム、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、セレン化亜鉛、硫化亜鉛、テルル化亜鉛、炭化ケイ素、及びそれらの組合せ、又は複数のカチオンと複数のアニオンとを含有するより高次の化合物などの、他のセラミック化合物を挙げることができる。

【００４３】

一実施形態では、有機充填材としては、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリフェニレンビニレン、ポリジアルキルフルオレン、カーボンブラック、黒鉛、グラフェン、多壁及び単壁カーボンナノチューブ、及び他のナノチューブ構造物、並びにカーボンナノファイバーを挙げることができる。一実施形態では、ポリジアルキルフルオレンなどの、低着色有機充填材も使用することができる。

【００４４】

一実施形態では、ポリイミドフィルム用の充填材は、０．１～１０µｍ、０．１～５µｍ、０．２～５µｍ、又は０．２～３µｍの範囲の、中央粒径、d_{50}を有することができる。充填材サイズは、充填材が（任意選択的に、分散剤、接着促進剤、及び／又はカップリング剤の助けを借りて）有機溶媒に分散させられた状態で、レーザー粒径分析装置を用いて測定することができる。中央粒径、d_{50}は、粒子の中央体積配分に基づいた球相当径である。中央粒径が０．１µｍよりも小さい場合、充填材粒子は、ポリイミド製造に使用された有機溶媒中で、凝集する、又は不安定になる傾向があり得る。凝集した粒子の中央粒径が１０µｍを超える場合、ポリイミドフィルム中の充填材成分の分散系は、余りにも不均質であり得る（又はフィルムの厚さにとって異様に大きいものであり得る）。一実施形態では、充填材の中央粒径対充填材がその中に含有されるポリイミドフィルムの厚さの比は、０．３０未満、０．２９未満、０．２８未満、０．２７未満、０．２６未満、０．２５未満、又は０．２０未満対１である。フィルム中の充填材成分の比較的均質でない分散系は、フィルムの不十分な機械的伸び、フィルムの不十分な屈曲寿命、及び／又は低い絶縁耐力をもたらし得る。一実施形態では、充填材は、いくつかの充填材をポリマーマトリックス中へ分散させようと試みるときに典型的であるような望ましくない粒子凝集を崩壊させるための大々的なミリング及び濾過を必要とし得る。そのようなミリング及び濾過は、費用がかかり得るし、全ての望ましくない凝集塊を除去できない可能性がある。一実施形態では、充填材の平均アスペクト比は、１以上であることができる。いくつかの実施形態では、充填材は、針状充填材（アシキュラー）、繊維状充填材、小板状充填材、ポリマー繊維、及びそれらの混合物からなる群から選択される。一実施形態では、充填材は、少なくとも１、少なくとも２、少なくとも４、少なくとも６、少なくとも８、少なくとも１０、少なくとも１２、少なくとも１５、少なくとも２５、少なくとも５０、少なくとも１００、少なくとも２００、又は少なくとも３００対１のアスペクト比を有することができる。いくつかの実施形態では、３つ全ての寸法において１００ｎｍ未満のd_{50}を有する１種以上の追加の充填材を、異なる充填材のブレンドで使用することができる。

【００４５】

一実施形態では、電気絶縁性の熱伝導性充填材としては、ダイヤモンド、粘土、タルク、セピオライト、マイカ、リン酸二カルシウム、磁性金属酸化物、透明な伝導性酸化物及びヒュームド金属酸化物などの、金属酸化物を挙げることができる。一実施形態では、無機充填材としては、ケイ素、アルミニウム、亜鉛及びチタンの酸化物、中空（多孔質）酸

化ケイ素、酸化アンチモン、酸化ジルコニウム、並びにケイ素、チタン、アルミニウム、アンチモン、ジルコニウム、インジウム、スズ、亜鉛、ニオブ及びタンタルから選択される１種以上のカチオンの二元、三元、四元及びより高次の酸化物などの、無機酸化物を挙げることができる。一実施形態では、１種の酸化物が１つの粒子中で別の酸化物を封入している、粒子複合材料（例えば、単独又は複数のコア／シェル構造物）を使用することができる。

【００４６】

一実施形態では、熱伝導性充填材としては、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、ホウ素と、アルミニウムと窒素とを含有する三元以上の化合物、窒化ガリウム、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、セレン化亜鉛、硫化亜鉛、テルル化亜鉛、炭化ケイ素、及びそれらの組合せ、又は複数のカチオンと複数のアニオンとを含有するより高次の化合物などの、他のセラミック化合物を挙げることができ、オキシ炭化物及びオキシ窒化物を挙げることができる。

【００４７】

一実施形態では、導電性充填材としては、金属（例えば、金、銀、銅等などの）、導電性混合金属酸化物（銅酸化物、酸化物超電導体、インジウムスズ酸化物、アンチモンスズ酸化物、混合チタン／スズ／ジルコニウム酸化物等などの）、有機充填材、例えば、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリフェニレンビニレン、ポリジアルキルフルオレン、カーボンブラック、黒鉛、グラフェン、多壁及び単壁カーボンナノチューブ、及び他のナノチューブ構造物、並びにカーボンナノファイバーなどを挙げることができる。一実施形態では、ポリジアルキルフルオレンなどの、低着色有機充填材をまた使用することができる。一実施形態では、１タイプの充填材が１つの粒子中で別のタイプの酸化物を封入している、粒子複合材料（例えば、単独又は複数のコア／シェル構造物）を使用することができる。例えば、電気絶縁性の熱伝導性材料をコアとして使用することができ、導電性材料は複合粒子のシェルを形成することができる。

【００４８】

一実施形態では、導電性充填材は、カーボンブラックである。一実施形態では、導電性充填材は、アセチレンブラック、超摩耗性ファーネスブラック、導電性ファーネスブラック、導電性チャネル型ブラック、カーボンナノチューブ、カーボンファイバー、ファインサーマルブラック及びそれらの混合物からなる群から選択される。低伝導性カーボンブラックについて上に記載されたように、炭素粒子の表面上の酸素複合体は、電気絶縁層として機能する。したがって、低揮発性分が、高伝導性のために一般に望ましい。しかしながら、カーボンブラックを分散させることの難しさを考慮することがまた必要である。表面酸化は、カーボンブラックの解凝集及び分散を高める。いくつかの実施形態では、導電性充填材がカーボンブラックである場合、カーボンブラックは、１％以下の揮発性分を有する。

【００４９】

いくつかの実施形態では、充填材には、任意の数の粒子タイプ、粒径及び粒子形状を有する充填材の混合物、又はブレンドが含まれ、ここで、混合物、又はブレンドは、同じタイプの充填材又は異なるタイプの充填材のものであることができる。いくつかの実施形態では、充填材には、ポリイミドフィルム中の充填材の総量を基準として、５０体積パーセント未満の、３つ全ての寸法において１００ｎｍ以下の粒径を有するサブミクロン充填材が含まれることができる。他の実施形態では、充填材には、ポリイミドフィルム中の充填材の総量を基準として、４０未満、３０未満、２０未満又は１０体積パーセント未満の、３つ全ての寸法において１００ｎｍ以下の粒径を有するサブミクロン充填材が含まれることができる。一実施形態では、サブミクロン充填材には、コロイド状ナノ粒子が含まれることができる。サブミクロン充填材には、無機又は有機充填材について上に記載されたような組成及び粒子形状が含まれることができる。

【００５０】

一実施形態では、充填材は、カップリング剤でコーティングすることができる。例えば

、充填材粒子は、アミノシラン、フェニルシラン、対応するアルコキシシランから誘導されるアクリル又はメタクリルカップリング剤でコーティングすることができる。トリメチルシリル表面キャッピング剤は、充填材とヘキサメチルジシラザンとの反応によって粒子表面に導入することができる。一実施形態では、充填材は、分散剤でコーティングすることができる。一実施形態では、充填材は、カップリング剤と分散剤との併用でコーティングすることができる。代わりに、カップリング剤、分散剤又はそれらの組合せは、ポリマーフィルム中へ直接組み入れることができ、必ずしも充填材上にコーティングされない。

【００５１】

ポリイミドフィルム

一実施形態では、ポリイミドフィルムは、ジアミン及び二無水物（モノマー又は他のポリイミド前駆体形態）を溶媒と一緒に化学結合させてポリアミック酸（ポリアミド酸とも呼ばれる）溶液を形成することによる化学変換プロセスを用いて製造することができる。二無水物及びジアミンは、約０．９０～１．１０のモル比で化学結合させることができる。それらから形成されるポリアミック酸の分子量は、二無水物とジアミンとのモル比を調整することによって調節することができる。

【００５２】

一実施形態では、ポリアミック酸キャスティング溶液は、ポリアミック酸溶液に由来する。ポリアミック酸キャスティング溶液、及び／又はポリアミック酸溶液は、（ｉ）脂肪酸無水物（無水酢酸等）及び／又は芳香族酸無水物などの、１種以上の脱水剤；並びに（ｉｉ）脂肪族第三級アミン（トリエチルアミン等）、芳香族第三級アミン（ジメチルアニリン等）及び複素環式第三級アミン（ピリジン、ピコリン、イソキノリン等）などの、１種以上の触媒のような変換化学物質と組み合わせられる。無水物脱水物質は、多くの場合、ポリアミック酸中のアミド酸基の量に対してモル過剰で使用される。使用される無水酢酸の量は、典型的には、ポリアミック酸の１当量（繰り返し単位）当たり約２．０～４．０モルである。一般に、同じ量の第三級アミン触媒が使用される。上記のような溶媒中に分散した又は懸濁した、充填材が、次いで、ポリアミック酸溶液に添加される。

【００５３】

一実施形態では、ポリアミック酸溶液は、約５．０又は１０パーセントから１５、２０、２５、３０、３５又は４０重量パーセントまでの濃度で有機溶媒に溶解させられる。一実施形態では、スラリーが０．１～７０、０．５～６０、１～５５、５～５０、又は１０～４５容積パーセントの範囲の固形分を有する、充填材を含むスラリーが調製される。スラリーは、所望の粒径に達するためにボールミルを使用して粉砕されても、されなくてもよい。スラリーは、いかなる残留する大きい粒子も除去するために濾過されても、されなくてもよい。ポリアミック酸溶液は、当技術分野において周知の方法によって製造することができる。ポリアミック酸溶液は、濾過されても、されなくてもよい。いくつかの実施形態では、溶液は、充填材スラリーと高剪断ミキサーにおいて混合される。ポリアミック酸溶液がわずかに過剰のジアミンを使って製造される場合、追加の二無水物溶液が、フィルムキャスティング用の所望のレベルまで混合物の粘度を高めるために添加されても、されなくてもよい。ポリアミック酸溶液、及び充填材スラリーの量は、硬化フィルムにおいて所望のローディングレベルを達成するために調節することができる。いくつかの実施形態では、混合物は、１０℃よりも下に冷却され、キャスティング前に変換化学物質と混合される。

【００５４】

溶媒和混合物（ポリアミック酸キャスティング溶液）を、次いで、エンドレスベルト又は回転ドラムなどの、支持体上へキャストして又は塗布して部分的にイミド化したフィルムを得ることができる。代わりに、それは、ＰＥＴ、他の形態のＫａｐｔｏｎ（登録商標）ポリイミドフィルム（例えば、Ｋａｐｔｏｎ（登録商標）ＨＮ若しくはＫａｐｔｏｎ（登録商標）Ｅフィルム）又は他のポリマー担体などのポリマー担体上にキャストすることができる。ゲルフィルムを、テンターフレーム上に置かれた、ドラム又はベルトから剥ぎ取り、対流熱及び放射熱を用いる、オーブン中で硬化させて溶媒を除去し、９８％超の固

形分レベルまでイミド化を完了させ得る。次いで、フィルムを支持体から分離し、加熱（乾燥及び硬化）を続けながら、テンタリングなどによって配向させて実質的に化学的に変換されたポリイミドフィルムを提供することができる。
【００５５】
化学変換法を用いてポリイミドフィルムを製造するための有用な方法は、それらの中の全ての教示について本明細書へ参照により援用される、（特許文献２）及び（特許文献３）に見出すことができる。
（ａ）ジアミン成分と二無水物成分とが事前に一緒に混合され、次いで、混合物が、撹拌しながら溶媒に少しずつ添加される方法。
（ｂ）溶媒がジアミン成分と二無水物成分との撹拌混合物に添加される方法（上記の（ａ）とは反対に）。
（ｃ）ジアミンが溶媒に排他的に溶解させられ、次いで、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に排他的に溶解させられ、次いで、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）ジアミン成分及び二無水物成分が溶媒に別々に溶解させられ、次いで、これらの溶液が反応器内で混合される方法。
（ｆ）過剰のアミン成分を持ったポリアミック酸と過剰の二無水物成分を持った別のポリアミック酸とが事前に形成され、次いで、特に、ノンランダムコポリマー又はブロックコポリマーを生成するような方法で、反応器内で互いに反応させられる方法。
（ｇ）アミン成分の特定部分と二無水物成分とが最初に反応させられ、次いで、残りのジアミン成分が反応させられるか、又はその逆の方法。
（ｈ）変換化学物質（触媒）をポリアミック酸と混合してポリアミック酸キャスティング溶液を形成し、次いでキャストしてゲルフィルムを形成する方法。
（ｉ）成分が部分的に又は全体として、任意の順序で溶媒の一部又は全部のいずれかに添加され、また、任意の成分の一部又は全てが溶媒の一部又は全ての溶液として添加され得る方法。
（ｊ）二無水物成分の１つをジアミン成分の１つと最初に反応させて第１ポリアミック酸を得る方法
などの、多数の変形がまた可能である。次いで、別の二無水物成分を別のアミン成分と反応させて、第２ポリアミック酸を得る。次に、フィルム形成の前に多数の方法のいずれか１つでアミド酸を組み合わせる。
【００５６】
一実施形態では、溶媒和混合物（ポリアミック酸キャスティング溶液）を、架橋前駆体及び／又は、顔料若しくは染料などの、着色剤と混合し、次いでキャストしてポリマーフィルムを形成することができる。一実施形態では、着色剤は、低伝導性カーボンブラックであり得る。一実施形態では、ポリマーフィルムは、８０～９９ｗｔ％の範囲の架橋ポリマーを含有する。いくつかの実施形態では、ポリマーフィルムは、以下：８０、８５、９０、９５及び９９ｗｔ％の任意の２つの間の及び任意の２つ含む架橋ポリマーを含有する。その上別の実施形態では、ポリマーフィルムは、９１～９８ｗｔ％の架橋ポリマーを含有する。
【００５７】
一実施形態では、架橋反応には、フィルム中のポリマー鎖を架橋する架橋反応に関与することができる、反応性の高いアミンなどの、化合物が含まれる。一実施形態では、熱を用いてポリマーを架橋し得る。一実施形態では、光源での照射を用いて光開始プロセスによってポリマーを架橋し得る。一実施形態では、追加の反応性の高い化学種を用いてポリマーを架橋し得る。一実施形態では、これらのプロセスの任意の組合せを用いてポリマーを架橋し得る。
【００５８】
ポリマーの架橋は、様々な方法によって決定することができる。一実施形態では、ポリ

マーのゲル分率は、架橋前及び架橋後の乾燥されたフィルムの重量を比較する、平衡膨潤方法を用いることによって決定され得る。一実施形態では、架橋ポリマーは、２０～１００％、４０～１００％、５０～１００％、７０～１００％、又は８５～１００％の範囲のゲル分率を有することができる。一実施形態では、架橋ネットワークは、レオロジー方法を用いて特定することができる。特定の歪み、周波数、及び温度での振動時間掃引測定を用いて架橋ネットワークの形成を確認することができる。当初は、損失弾性率（Ｇ’’）値は、貯蔵弾性率（Ｇ’）値よりも高く、ポリマー溶液が粘性のある液体のように挙動することを示す。時間と共に、架橋ポリマーネットワークの形成は、Ｇ’曲線とＧ’’曲線との交差によって証明される。「ゲル点」と言われる、交差は、弾性成分が粘性成分を超えて優勢であるときを表す。

【００５９】

一実施形態では、充填材は、最初に溶媒に分散させられてスラリーを形成する。スラリーは、次いで、ポリアミック酸溶液中に分散させられる。一実施形態では、充填材対ポリイミドの濃度（最終フィルム中の）は、１０～５０ｖｏｌ％、１５～４５ｖｏｌ％、１５～４０ｖｏｌ％、２０～３５ｖｏｌ％、又は２５～３０ｖｏｌ％の範囲にある。一実施形態では、充填材対ポリイミドの濃度（最終フィルム中の）は、少なくとも１０、少なくとも１５、少なくとも２０、又は少なくとも２５ｖｏｌ％である。硬化フィルムの組成は、ＤＭＡｃ溶媒（硬化中に除去される）を除いて、及びポリイミドへのポリアミック酸の変換中の水の除去を考慮して、混合物中の成分の組成から計算することができる。熱伝導性及び／又は導電性充填材を使用する場合、充填材の濃度が増加するにつれて、ポリイミドフィルムの伝導性がまた増加する。一実施形態では、熱伝導性ポリイミドフィルムは、０．１～１００ワット毎メートルーケルビン（Ｗ／ｍ－Ｋ）、０．１～５０Ｗ／ｍ－Ｋ、０．１５～１０Ｗ／ｍ－Ｋ、０．２～５Ｗ／ｍ－Ｋ、０．２５～１Ｗ／ｍ－Ｋ、０．２５～０．８Ｗ／ｍ－Ｋ、又は０．３～０．６Ｗ／ｍ－Ｋの範囲の熱伝導率を有することができる。一実施形態では、熱伝導性フィルムは、１０００～９０００、２０００～８０００、３０００～８０００、５０００～８０００、又は６０００～８０００Ｖ／ｍｉｌの範囲の絶縁耐力を有することができる。一実施形態では、導電性ポリイミドフィルムは、０．５オーム／平方～２メガオーム／平方、２～１０，０００オーム／平方、５～５０００オーム／平方、１０～１０００オーム／平方、又は２０～５００オーム／平方の範囲の表面抵抗率を有することができる。

【００６０】

一実施形態では、充填材入りポリアミック酸キャスティング溶液は、ポリアミック酸溶液と充填材とのブレンドである。このキャスティング溶液中に、充填材は、０．１～７０ｖｏｌ％、1～６０ｖｏｌ％、2～５０ｖｏｌ％、５～４５ｖｏｌ％、又は5～４０ｖｏｌ％の濃度範囲で存在する。一実施形態では、充填材は、最初に、ポリアミック酸溶液を製造するために使用された同じ極性の非プロトン性溶媒（例えば、ＤＭＡｃ）に分散させられる。任意選択的に、少量のポリアミック酸溶液が充填材スラリーに添加されてスラリーの粘度を高め得る。任意選択的に、分散剤又は分散試剤が添加されて分散に役立つか又はスラリーのレオロジーを変え得る。

【００６１】

一実施形態では、充填材入りポリアミック酸キャスティング溶液を形成するための充填材スラリーとポリアミック酸溶液とのブレンディングは、高剪断ミキシングを用いて行われる。この実施形態では、充填材が最終フィルム中に５０体積パーセントを超えて存在する場合、フィルムは脆すぎ得、且つ自立する、機械的に頑丈な、柔軟なシートを形成するのに十分に柔軟ではない可能性がある。更に、充填材が１０体積パーセント未満のレベルで存在する場合、それから形成されるフィルムは、十分に伝導性ではない可能性がある。

【００６２】

一実施形態では、キャスティング溶液は、加工助剤（例えば、オリゴマー）、酸化防止剤、光安定剤、難燃性添加剤、帯電防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤又は様々な強化剤などの、多数の添加剤のいずれか１つを更に含むことができる。

【００６３】
いくつかの実施形態では、共押出プロセスを用いて、内部コア層が２つの外層の間に挟まれた状態の多層ポリイミドフィルムを形成することができる。このプロセスにおいて、仕上がったポリアミック酸溶液は濾過され、スロットダイにポンプ送液され、スロットダイで、流れは、３層共押出フィルムの第１外層及び第２外層を形成するようなやり方で分割される。いくつかの実施形態では、ポリイミドの第２流れは、濾過され、次いで、３層共押出フィルムの中央ポリイミドコア層を形成するようなやり方で、キャスティングダイにポンプ送液される。溶液の流量は、所望の層厚さを達成するために調整することができる。

【００６４】
いくつかの実施形態では、多層フィルムは、第１外層、コア層及び第２外層を同時に押し出すことによって調製される。いくつかの実施形態では、層は、１個取り又は多数個取り押出ダイを通って押し出される。別の実施形態では、多層フィルムは、１個取りダイを用いて製造される。１個取りダイが用いられる場合、流れの層流は、流れの混合を防ぐのに、且つ、均一な層化を提供するのに十分に高い粘度のものであるべきである。いくつかの実施形態では、多層フィルムは、スロットダイから移動ステンレス鋼ベルト上へキャストして部分的にイミド化した多層ゲルフィルムを形成することによって調製される。ゲルフィルムを、テンターフレーム上に置かれた、ドラム又はベルトから剥ぎ取り、対流熱及び放射熱を用いる、オーブン中で硬化させて溶媒を除去し、９８％超の固形分レベルまでイミド化を完了させ得る。次いで、多層フィルムを支持体から分離し、加熱（乾燥及び硬化）を続けながら、テンタリングなどによって配向させて多層の実質的に化学的に変換されたポリイミドフィルムを提供することができる。

【００６５】
ポリイミドフィルムの厚さは、フィルムの意図される目的又は最終用途仕様に応じて、調整され得る。一実施形態では、ポリイミドフィルムは、２～３００μｍ、５～２００μｍ、１０～１５０μｍ、２０～１００μｍ、又は２０～８０μｍの範囲の全厚さを有する。

【００６６】
充填材入りポリイミドフィルム中の空隙の濃度及び体積を低減することによって、良好な導電性及び／又は熱伝導性のフィルムを製造することができる。空隙の低減はまた、ポリイミドフィルムの改善された機械的、光学的、及び物質移行特性をもたらすことができる。化学変換プロセスを用いて低い空隙濃度を有する実質的にイミド化した充填材入りポリイミドフィルムを製造することによって、フィルムを、それらの熱イミド化対抗品よりも低いコストで製造することができる。

【００６７】
用途
一実施形態では、電気絶縁性の熱伝導性ポリイミドフィルムは、誘電材料の良好な熱伝導性を必要とする電子デバイスにおける基板（誘電体）として有用である。そのような電子デバイスの例としては、熱界面材料（ＴＩＭ）、熱電モジュール、熱電冷却器、ＤＣ／ＡＣ及びＡＣ／ＤＣインバーター、ＤＣ／ＤＣ及びＡＣ／ＡＣコンバーター、電力増幅器、電圧調整器、点火装置、発光ダイオード、ＩＣパッケージ等が挙げられる（がそれらに限定されない）。一実施形態では、あわせ面への順応性を改善する、及びＴＩＭアセンブリの熱接触抵抗を減らすために、ソフトな熱界面層（ポリイミドフィルムのコア未満の硬度を有する）が、実質的に化学的に変換されたポリイミド及び低い空隙率を有する熱伝導性ポリイミドフィルムにコーティングされても、積層されてもよい。一実施形態では、ソフトな熱界面は、多層ポリイミドフィルムの外層の一部であることができる。

【００６８】
一実施形態では、導電性ポリイミドフィルムは、柔軟な又は硬い用途向けに有用であり得る、且つ、雪及び／又は氷蓄積の防止が望まれる、風車の羽根、航空機翼の最先端及びヘリコプターの羽根などの、大きい面積にわたる高電圧、高温用途向け特に好適である薄

い、柔軟なヒーターとして有用である。高電圧、高温用途は、これらのフィルムベースの加熱デバイスにとって特に好適であるが、当業者は、低電圧、低温用途、低電圧、高温用語及び高電圧、低温用途などの、他の加熱用途向けにこれらの加熱デバイスを使用することを想定することができよう。高温用途の他の例としては、衣類アイロン、縮毛矯正アイロン及び産業用ヒーター用途が挙げられる。一実施形態では、フィルムベースの加熱デバイスはまた、壁ヒーター、床ヒーター、屋根ヒーター及びシートヒーターとして有用であり得る。一実施形態では、導電性ポリイミドフィルムはまた、コピー機ベルト、スペースブランケット及び柔軟な回路基板などの良好な帯電防止特性を必要とする様々な用途に使用することができる。一実施形態では、導電性ポリイミドフィルムはまた、電磁干渉（ＥＭＩ）遮蔽層として使用することができる。

【００６９】

本発明の有利な特性は、本発明を例示するが、それを限定しない以下の実施例を参照することによって見ることができる。全ての部及び百分率は、特に明記しない限り、重量による。

【実施例】

【００７０】

試験方法

空隙率

空隙率は、フィルム中の充填材の全体積パーセントで割ったフィルム中の空隙の全体積パーセントの比（すなわち、空隙率＝［空隙パーセント］／［体積パーセント充填材］）と定義される。（同じ意味でパーセント空隙、空隙パーセント、又はパーセント空隙率とも言われ得る）フィルム中の空隙の全体積パーセントは、以下の計算式：

【００７１】

【数１】

$$\text{空隙パーセント} = 100 \times \left(1 - \frac{\text{乾燥嵩密度}}{\text{理論空隙なし密度}}\right)$$

【００７２】

によって決定される。

【００７３】

理論空隙なし密度

フィルムの理論空隙なし密度は、理想混合仮定：混合物（フィルム）の全体積は、混合物中の各成分の個々の体積の合計に等しく、且つ全質量は、各個々の成分の質量の合計に等しいを用いて計算され、理論空隙なし密度について以下の関係：

【００７４】

【数２】

$$\rho = \frac{\sum_{i=1}^{n} m_i}{\sum_{i=1}^{n} v_i}$$

【００７５】

を示す。

式中、ρ＝フィルムの密度であり、ｎ＝成分の整数であり、m_i＝ｉ番目の成分の質量であり、v_i＝ｉ番目の成分の体積である。

【００７６】

各成分の個々の体積は、以下の通り、既知の最終固形分質量インプットと、既知の個々の成分密度とから計算される：

$v_i = m_i / \rho_i$
【００７７】
実施例において議論される固形分についての密度は、次の通りである：
【００７８】
【表１】

成分	密度 (g/cc)
窒化ホウ素	2.28
α-Al_2O_3	3.92
カーボンブラック	1.90
充填材なしPMDA/BPDA//ODA由来ポリイミドフィルム	1.38
充填材なしPMDA/ODPA//RODA由来ポリイミドフィルム	1.38
充填材なしPMDA//ODA由来ポリイミドフィルム	1.42

【００７９】
ポリイミドフィルム密度は、以下に記載されるような、乾燥嵩密度として計算され、充填材密度は、文献及び供給業者証拠書類からのものである。
【００８０】
乾燥嵩密度
フィルムの乾燥嵩密度は、それらの物理的寸法の測定によって決定した。ポイント厚さを、４インチ×６インチ検体（１％以内の精度で既知のサンプル面積を与える、精密ダイカッターを使って製造された検体）に関して５つの場所で標準ＡＳＴＭ　Ｄ３７１６に従って測定し、平均した。検体の質量は、０．０００１ｇ精度で実験室用天秤を用いて測定した。次いで燥嵩密度を、関係：
【００８１】
【数３】

$$乾燥嵩密度 = \left(\frac{質量\ (g)}{厚さ\ (\mu m) \times 面積\ \ (m^2)} \right)$$

【００８２】
から１立方センチメートル当たりのグラム単位で計算した。
【００８３】
粒径
スラリー中の充填材粒子の中央粒径、d_{50}（粒子の中央体積配分に基づいた球相当径）は、粒径分析装置（Ｍａｓｔｅｒｓｉｚｅｒ　３０００，Ｍａｌｖｅｒｎ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ，Ｉｎｃ．，Ｗｅｓｔｂｏｒｏｕｇｈ，ＭＡ）を用いるレーザー回折によって測定した。ＤＭＡｃを分散媒として使用した。
【００８４】
熱伝導率
熱伝導率は、標準ＡＳＴＭ　Ｄ５４７０－１７に従って熱界面材料（ＴＩＭ）試験装置（ＴＩＭ　１４００，Ａｎａｌｙｓｉｓ　Ｔｅｃｈ　Ｉｎｃ．，Ｗａｋｅｆｉｅｌｄ，ＭＡ）を用いて測定した。ポリイミドフィルムを、Ｔｙｐｅ　ＩＩＩ材料として処理し、シリコーンオイルを熱グリースとして使用して１５０ｐｓｉのサンプル圧力でランさせた。
【００８５】
絶縁耐力
絶縁耐力は、６０Ｈｚで、５００Ｖ／ｓ上昇時間を使って、２３℃及び５０％相対湿度での空気中で、並びに真ちゅう電極（１／３２のエッジ半径の１／４インチ直径の対立ロ

ッド）を使用して、標準ＡＳＴＭ　Ｄ１４９－２０、方法Ａに従って誘電破壊試験装置（７３０－１　Ａ，Ｈｉｐｏｔｒｏｎｉｃｓ　Ｉｎｃ，Ｂｒｅｗｓｔｅｒ，ＮＹ）を用いて測定した。５～１０の個々の測定値の平均を報告した。

【００８６】

表面抵抗率

ＡＳＴＭ　Ｄ２５７に従って、表面抵抗率を測定するために、ＰＳＰ　Ｌｉｎｅａｒ４－点ブローブ（三菱ケミカルアナリテック株式会社、神奈川、日本）を備えたＬｏｒｅｓｔａ　ＡＸ　ＭＣＰ－Ｔ３７０を用いて、フィルムの約１２インチ×１２インチ小片にわたって均一に広がる１５の場所で表面抵抗率を測定した。１５の測定値を平均してフィルムの表面抵抗率を決定した。

【００８７】

（実施例）

実施例１及び実施例２

実施例１及び２（Ｅ１～Ｅ２）については、ＰＭＤＡ　０．２／ＯＤＰＡ　０．８／／ＲＯＤＡのモノマー組成物と共に、２７．６７ｋｇの１，３－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン（ＲＯＤＡ）及び２２９．０６ｋｇのジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）を、撹拌しながら窒素パージされる８０ガロンの反応器に添加した。溶液を撹拌してＲＯＤＡをＤＭＡｃ溶媒に完全に溶解させ、全ての後続の工程の間中撹拌を継続した。反応混合物を、この手順のために約４０℃まで加熱した。およそ２３ｋｇの４，４’－オキシジフタル酸無水物（ＯＤＰＡ）及び約２．２ｋｇのピロメリット酸二無水物（ＰＭＤＡ）を、３時間にわたって４つの別個のアリコートで添加した。合計約０．４５ｋｇのＰＭＤＡの追加のアリコートを約１時間にわたって反応混合物に添加した。ポリアミック酸溶液の粘度は、２９℃で約３６７ポアズであった。

【００８８】

実施例３～６

実施例３～６（Ｅ３～Ｅ６）については、ＰＭＤＡ　０．４６／ＢＰＤＡ　０．５４／／ＯＤＡのモノマー組成物と共に、２６．１３ｋｇの４，４’－オキシジアニリン（ＯＤＡ）及び２１２．２８ｋｇのＤＭＡｃを、撹拌しながら窒素パージされる８０ガロンの反応器に添加した。溶液を撹拌してＯＤＡをＤＭＡＣ溶媒に完全に溶解させ、全ての後続の工程の間中撹拌を継続した。反応混合物を、この手順のために約４０℃まで加熱した。およそ５ｋｇのビフェニルテトラカルボン酸二無水物（ＢＰＤＡ）及び約３ｋｇのピロメリット酸二無水物（ＰＭＤＡ）を、２時間にわたって４つの別個のアリコートで添加した。合計約０．６８ｋｇのＰＭＤＡの追加のアリコートを約１時間にわたって反応混合物に添加した。ポリアミック酸溶液の粘度は、２１℃で約７８ポアズであった。

【００８９】

比較例１～３

比較例１～３（ＣＥ１～ＣＥ３）については、ＰＭＤＡ／／ＯＤＡのモノマー組成物と共に、過剰のジアミンを使って、従来の手段によって、５０～１００ポアズの範囲の粘度にＤＭＡｃ中のポリアミック酸溶液を調製した。ポリアミック酸溶液は、２０．６％固形分であった。

【００９０】

アルファアルミナスラリー

いくつかの実施形態については、３７～５０ｗｔ％のα－Ａｌ$_2$Ｏ$_3$粉末（Ｍａｒｔｏｘｉｄ（登録商標）ＭＺＳ－１，Ｈｕｂｅｒ　Ｅｎｇｉｎｅｅｒｅｄ　Ｍａｔｅｒｉａｌｓ，Ａｔｌａｎｔａ，ＧＡ）、３～８ｗｔ％のポリアミック酸固形分及び４７～５８ｗｔ％のＤＭＡｃからなる、アルファアルミナ（α－Ａｌ$_2$Ｏ$_3$）スラリーを調製した。原料を高速ディスク型分散機において完全に混合した。いくつかの実施形態では、次いで、スラリーをビーズミルで処理していかなる凝集塊をも分散させ、所望の粒径を達成した。中央粒径、ｄ$_{50}$は、１．４～２．２μｍであった。

【００９１】

カーボンブラックスラリー

いくつかの実施形態については、１０～１８ｗｔ％のカーボンブラック粉末（Ｃｏｎｄｕｃｔｅｘ（登録商標）７０５５Ｕ，Ａｄｉｔｙａ　Ｂｉｒｌａ　Ｇｒｏｕｐ，Ｍａｒｉｅｔｔａ，ＧＡ）、３ｗｔ％のポリアミック酸固形分及び６３～７３ｗｔ％のＤＭＡｃからなる、カーボンブラックスラリーを調製した。原料を高速ディスク型分散機において完全に混合した。いくつかの実施形態では、次いで、スラリーをビーズミルで処理していかなる凝集塊をも分散させ、所望の粒径を達成した。中央粒径は、０．３～５．０μｍであった。いくつかの実施形態では、分散剤を改善された処理のために使用した。

【００９２】

Ｅ１～Ｅ６及びＣＥ１～ＣＥ３については、ポリアミック酸組成物中の二無水物の量を制御することによって粘度を調整した。硬化後に所望の組成物を生成するのに適切な比での、充填材スラリーを、次いで、ポリアミック酸溶液に添加し、高剪断ミキサーを用いて混合した。ポリマー混合物をおよそ６℃まで冷却し、変換化学物質の無水酢酸（約０．１４ｃｍ^3／ｃｍ^{3}ポリマー溶液）及びベーターピコリン（約０．１５ｃｍ^3／ｃｍ^{3}ポリマー溶液）を添加し、混合した。ポリアミック酸溶液から、フィルムを、約９０℃の回転ドラム上へスロットダイを用いてキャストした。得られたゲルフィルムをドラムから剥ぎ取り、テンターオーブンに供給し、そこで、対流及び放射加熱を用いて、それを９８％超の固形分レベルまで乾燥させ、硬化させた。硬化フィルムの組成を、ＤＭＡｃ溶媒（硬化中に除去される）を除いて、及びポリイミドへのポリアミックの変換中の水の除去を考慮して、混合物中の成分の組成から計算した。

【００９３】

実施例を表１及び２にまとめる。

【００９４】

【表２】

表1

実施例	ポリイミド組成物	α-Al_2O_3 (wt%)	α-Al_2O_3 (vol%)	理論空隙なし密度 (g/cc)	乾燥嵩密度 (g/cc)	空隙比	絶縁耐力 (V/mil)	熱伝導率 (W/m-K)
E1	PMDA/ODPA//RODA	26	11	1.660	1.576	0.46	6617	0.27
E2	PMDA/ODPA//RODA	55	29	2.145	2.023	0.19	4787	0.42
E3	PMDA/BPDA//ODA	51	27	2.056	1.992	0.12	4199	0.45
E4	PMDA/BPDA//ODA	60	35	2.261	1.927	0.43	4659	0.45
E5	PMDA/BPDA//ODA	64	39	2.369	1.689	0.74	4647	0.36
CE1	PMDA//ODA	43	21	1.957	1.572	0.92	4496	0.27

【００９５】

ポリイミドフィルムＥ１～Ｅ５は、全て、ポリイミドの全二無水物含有量を基準として、少なくとも１０モルパーセントの２つ以上のフェニル基を有する芳香族二無水物、及びポリイミドの全ジアミン含有量を基準として、少なくとも１０モルパーセントの２つ以上のフェニル基を有する芳香族ジアミンから誘導されるポリイミドを有する。３９ｖｏｌ％の充填材ローディング（Ｅ５）でさえも、空隙率は比較的低く、熱伝導率は良好なままである。対照的に、ポリイミドの全二無水物含有量を基準として、少なくとも１０モルパーセントの２つ以上のフェニル基を有する芳香族二無水物、及びポリイミドの全ジアミン含有量を基準として、少なくとも１０モルパーセントの２つ以上のフェニル基を有する芳香

族ジアミンから誘導されていないポリイミドを有する、ＣＥ１は、充填材ローディングがたったの２１ｖｏｌ％であるにもかかわらず、より高い空隙率及びより低い熱伝導率を有する。加えて、Ｅ１～Ｅ５の絶縁耐力は、より高い充填材ローディングレベルでさえも、良好なままである。
【００９６】
【表３】

表2

実施例	ポリイミド組成物	カーボン(wt%)	カーボン(vol%)	理論空隙なし密度(g/cc)	乾燥嵩密度(g/cc)	空隙比	厚さ(μm)	表面抵抗率(オーム/平方)
E6	PMDA/BPDA//ODA	36	29	1.529	1.501	0.06	51	94
CE2	PMDA//ODA	36	29	1.560	1.069	1.08	86	209
CE3	PMDA//ODA	44	36	1.595	0.826	1.32	127	137

【００９７】
ポリイミドフィルムＥ６は、ポリイミドの全二無水物含有量を基準として、少なくとも１０モルパーセントの２つ以上のフェニル基を有する芳香族二無水物、及びポリイミドの全ジアミン含有量を基準として、少なくとも１０モルパーセントの２つ以上のフェニル基を有する芳香族ジアミンから誘導されるポリイミドを有する。２９ｖｏｌ％の充填材ローディングで、それは、極めて低い空隙率及び低い表面抵抗率を有する。対照的に、ポリイミドの全二無水物含有量を基準として、少なくとも１０モルパーセントの２つ以上のフェニル基を有する芳香族二無水物、及びポリイミドの全ジアミン含有量を基準として、少なくとも１０モルパーセントの２つ以上のフェニル基を有する芳香族ジアミンから誘導されていないポリイミドを両方とも有する、ＣＥ２～ＣＥ３は、匹敵する充填材ローディングではるかにより高い空隙率及びより高い表面抵抗率を有する。
【００９８】
比較例４及び５
比較例４及び５（ＣＥ４～ＣＥ５）については、ＰＭＤＡ／／ＯＤＡのモノマー組成物と共に、ＤＭＡｃ中のポリアミック酸溶液を、過剰のジアミンを使って、従来の手段によって、約２０００ポアズの粘度に調製した。ポリアミック酸溶液は、約２０％固形分であった。次いで、カーボンスラリーをポリアミック酸溶液へ添加し、自転公転攪拌機を用いて混合した。ポリマー混合物を、Ｍｙｌａｒ（登録商標）ＰＥＴシート上へキャストした。無水酢酸とベーターピコリンとの１：１混合物中にシートを８分間入れた。次いで、ウェブをＭｙｌｅｒから剥がし、フレーム上へ固定した。次いで、ＣＥ４をオーブンに入れ、３００℃で３０分間加熱し、乾燥させた。ＣＥ５については、最初に化学プロセスを用いてポリアミック酸を部分的にイミド化し、次いで、熱プロセスを用いてイミド化を仕上げることによって、化学イミド化及び熱イミド化プロセスの両方に便益をうまく利用し、空隙形成を回避しようと試みるハイブリッドウォーター抽出プロセスを用いた。ＣＥ５をフレーム上へ固定し、次いで、９部の蒸留水中の１体積部のＤＭＡｃの混合物に浸漬した。１０分間浸した後、ＣＥ５を取り出し、排水させ、オーブンに入れ、３００℃で３０分間加熱し、乾燥させた。
【００９９】
ポリイミドの全二無水物含有量を基準として、少なくとも１０モルパーセントの２つ以上のフェニル基を有する芳香族二無水物、及びポリイミドの全ジアミン含有量を基準として、少なくとも１０モルパーセントの２つ以上のフェニル基を有する芳香族ジアミンから誘導されていないポリイミドを両方とも有する、ＣＥ４～ＣＥ５は、非常に高い空隙率を有する。表３は、ＣＥ４～ＣＥ５のフィルム特性をまとめる。
【０１００】

【表４】

表3

実施例	ポリイミド組成物	カーボン (wt%)	カーボン (vol%)	理論空隙なし密度 (g/cc)	乾燥嵩密度 (g/cc)	空隙比	厚さ (μm)
CE4	PMDA//ODA	20	16	1.496	1.260	1.00	25
CE5	PMDA//ODA	20	16	1.496	1.267	0.97	33

【外国語明細書】
2023067841000008.pdf

フロントページの続き

ブールバード ７１５
(72)発明者 コスタンティノス コータキス
アメリカ合衆国 １９０６３ ペンシルベニア州 メディア スプリングローン ドライブ ８０４
(72)発明者 トーマス エドワード カーニー
アメリカ合衆国 ４３１４６ オハイオ州 オリエント リンブルック コート １７１７

Ｆターム（参考） 4F071 AA60 AB03 AB11 AB17 AB22 AD01 AE17 AF39Y AF44Y AH03
AH07 AH12 BA02 BA07 BB02 BB12 BC01 BC11 BC12
4J002 CE002 CM012 CM041 DA016 DA026 DA036 DA076 DE096 DE126 DE136
DE146 DE186 DF016 DG026 DG066 DH046 DJ016 DJ036 DJ046 DJ056 DK006
FD012 FD016 FD112 FD116 GQ00 GQ02