

(43) 国際公開日
2008 年 1 月 31 日 (31.01.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/013151 A1

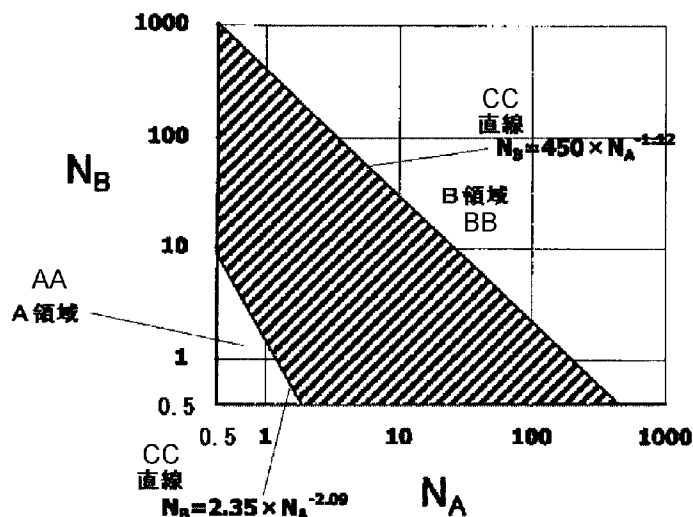
- (51) 国際特許分類:
C08J 5/18 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/064468
- (22) 国際出願日: 2007 年 7 月 23 日 (23.07.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2006-200149 2006 年 7 月 23 日 (23.07.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 宇部興産株式会社 (UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉永 利宗

- (YOSHINAGA, Toshimune) [JP/JP]; 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸 8 - 1 宇部興産株式会社 高分子研究所内 Chiba (JP). 福永 謙二 (FUKUNAGA, Kenji) [JP/JP]; 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸 8 - 1 宇部興産株式会社 高分子研究所内 Chiba (JP). 星野 治利 (HOSHINO, Harutoshi) [JP/JP]; 〒2900045 千葉県市原市五井南海岸 8 - 1 宇部興産株式会社 高分子研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 羽鳥 修 (HATORI, Osamu); 〒1070052 東京都港区赤坂一丁目 8 番 6 号赤坂 HKN ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,

[続葉有]

(54) Title: POLYIMIDE FILM MADE OF MULTICOMPONENT POLYIMIDE AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 多成分ポリイミドからなるポリイミドフィルム及びその製造方法



(57) Abstract: A polyimide film made of a multicomponent polyimide consisting of two or more different polyimide components, e.g., a multicomponent polyimide which consists of a polyimide component (A) consisting of raw material components for a polyimide (A) and/or products of polyimidation of the raw material components and a polyimide component (B) consisting of raw material components for a polyimide (B) and/or products of polyimidation of the raw material components with the proviso that the absolute value of solubility parameter difference, $|SP_B - SP_A|$, is $0.5 \text{ MPa}^{1/2}$ or above (wherein SP_A and SP_B are solubility parameters of the polyimide (A) and the polyimide (B) respectively). This film is more effectively surface-modified as compared with films made of polyimides wherein all of the raw material components constituting each polyimide are bonded at random.

(57) 要約: 例えば、ポリイミドAの溶解度パラメータ SP_A とポリイミドBの溶解度パラメータ SP_B との差の絶対値 $|SP_B - SP_A|$ が $0.5 \text{ MPa}^{1/2}$ 以上である、ポリイミドAの原料成分及び／又は前記原料成分の重合イミド化反応物 (ポリイミド成分A) と、ポリイミドBの原料成分及び／又は前記原料成分の重合イミド

[続葉有]



MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

化反応物（ポリイミド成分B）とからなる多成分ポリイミドのように、2以上の異なるポリイミド成分からなる多成分ポリイミドによって形成されたポリイミドフィルム。このポリイミドフィルムは、フィルムを形成している全ポリイミドの原料成分がランダムに結合したポリイミドフィルムに対して、表面が著しく改質されている。

明 細 書

多成分ポリイミドからなるポリイミドフィルム及びその製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、多成分ポリイミドからなるポリイミドフィルム及びその製造方法に関する。本発明のポリイミドフィルムは、例えば、フィルムの表面層においてフッ素原子含有ポリイミドの割合が制御されていること、その表面張力が、原料成分がランダムに結合したポリイミドフィルムの表面張力に対して大幅に改質されたものであること、さらに、その機械的性質が、原料成分がランダムに結合したポリイミドフィルムの機械的性質に対して大幅に改質されたものであることなどを特徴とする。

背景技術

- [0002] ポリイミドは優れた耐熱性や機械的特性を有するため種々の産業分野で広く利用されている。ポリイミドを実際の応用に供するに際して、しばしばその表面の接着性や濡れ性などの表面特性の改質が問題になる。このため、コロナ放電処理、プラズマ処理、サンドブラスト処理、ケミカルエッチング処理などによって、ポリイミドフィルムの表面を改質する方法が提案されている。例えば、特許文献1にはポリイミドフィルム表面を放電処理する方法が開示されている。特許文献2には減圧プラズマ処理したポリイミドフィルムを用いた金属箔膜付きポリイミドフィルムが開示されている。特許文献3にはポリイミドフィルムに表面改質剤を塗布する表面改質法が提案されている。
- [0003] 一方、特許文献4には、特定の化学組成によって接着強度を改良したポリイミドフィルムが提案されている。

- [0004] 特許文献1:特開平5-1160号公報
特許文献2:特開2005-125721号公報
特許文献3:特開2003-192811号公報
特許文献4:特開2005-146074号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明の目的は、原料成分がランダムに結合したポリイミドフィルムに対して、フィ

ルム表面の性質やフィルムの機械的な性質が改質された多成分ポリイミドフィルム及びその製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、ポリイミドAの溶解度パラメータ SP_A とポリイミドBの溶解度パラメータ SP_B との差の絶対値 $|SP_B - SP_A|$ が $0.5MPa^{1/2}$ 以上である、ポリイミドAの原料成分及び／又は前記原料成分の重合イミド化反応物(ポリイミド成分Aと呼ぶこともある)とポリイミドBの原料成分及び／又は前記原料成分の重合イミド化反応物(ポリイミド成分Bと呼ぶこともある)とからなる多成分ポリイミドで形成されたフィルムであって、

全原料成分をランダム重合して得られるフィルムの表面張力 γ_{rand} に比べて、少なくとも一方のフィルム表面の表面張力 γ が $|\gamma - \gamma_{rand}| > 0.3mN/m$ であり、且つフィルムにマクロ相分離が生じていないことを特徴とするポリイミドフィルムに関する。

[0007] また、本発明は、ポリイミドAのフィルムの弾性率 E_A とポリイミドBのフィルムの弾性率 E_B との比 E_B/E_A が1.05以上である、ポリイミドAの原料成分及び／又は前記原料成分の重合イミド化反応物(ポリイミド成分Aと呼ぶこともある)とポリイミドBの原料成分及び／又は前記原料成分の重合イミド化反応物(ポリイミド成分Bと呼ぶこともある)とからなる多成分ポリイミドで形成されたフィルムであって、

全原料成分をランダム重合して得られるフィルムの弾性率 E_{rand} に比べて、その弾性率 E が $E/E_{rand} > 1.005$ であり、且つフィルムにマクロ相分離が生じていないことを特徴とするポリイミドフィルムに関する。

[0008] また、本発明は、ポリイミドAのガラス転移温度 Tg_A とポリイミドBのガラス転移温度 Tg_B との差の絶対値 $|Tg_B - Tg_A|$ が $20^\circ C$ 以上である、ポリイミドAの原料成分及び／又は前記原料成分の重合イミド化反応物(ポリイミド成分Aと呼ぶこともある)とポリイミドBの原料成分及び／又は前記原料成分の重合イミド化反応物(ポリイミド成分Bと呼ぶこともある)とからなる多成分ポリイミドで形成されたフィルムであって、

全原料成分をランダム重合して得られるフィルムの弾性率 E_{rand} に比べて、その弾性率 E が $E/E_{rand} > 1.005$ であり、且つフィルムにマクロ相分離が生じていないことを特徴とするポリイミドフィルムに関する。

[0009] また、本発明は、ポリイミドAの溶解度パラメータ SP_A とポリイミドBの溶解度パラメー

タ SP_B との差の絶対値 $|SP_B - SP_A|$ が $0.5\text{MPa}^{1/2}$ 以上であり且つポリイミドAのフィルムの弾性率 E_A とポリイミドBのフィルムの弾性率 E_B との比 E_B/E_A が1.05以上である、ポリイミドAの原料成分及び／又は前記原料成分の重合イミド化反応物(ポリイミド成分Aと呼ぶこともある)とポリイミドBの原料成分及び／又は前記原料成分の重合イミド化反応物(ポリイミド成分Bと呼ぶこともある)とからなる多成分ポリイミドで形成されたフィルムであって、

全原料成分をランダム重合して得られるフィルムの弾性率 E_{rand} に比べて、その弾性率 E の比が $E/E_{rand} > 1.005$ であり、全原料成分をランダム重合して得られるフィルムの表面張力 γ_{rand} に比べて、少なくとも一方のフィルム表面の表面張力 γ が $|\gamma - \gamma_{rand}| > 0.3\text{mN/m}$ であり、且つフィルムにマクロ相分離が生じていないことを特徴とするポリイミドフィルムに関する。

- [0010] さらに、本発明は、フッ素原子を含む多成分ポリイミドで形成されたポリイミドフィルムであって、X線光電子分光(XPS)で測定した少なくとも一方のフィルム表面のフッ素原子濃度(Φ_s)と、フィルム全体の平均のフッ素原子濃度(f)との比(Φ_s/f)が1.3～3であることを特徴とするポリイミドフィルムに関する。
- [0011] また、本発明は、フッ素原子を含む多成分ポリイミドで形成されたポリイミドフィルムであって、X線光電子分光(XPS)で測定した少なくとも一方のフィルム表面のフッ素原子濃度(Φ_s)と、全原料成分をランダム重合して得られるフィルム表面のフッ素原子濃度($\Phi_{s,rand}$)との比($\Phi_s/\Phi_{s,rand}$)が1.1～2.6、好ましくは1.2～2.4であることを特徴とするポリイミドフィルムに関する。
- [0012] また、本発明は、ケイ素原子を含む多成分ポリイミドで形成されたポリイミドフィルムであって、X線光電子分光(XPS)で測定した少なくとも一方のフィルム表面のケイ素原子濃度(Φ_s)と、全原料成分をランダム重合して得られるフィルム表面のケイ素原子濃度($\Phi_{s,rand}$)との比($\Phi_s/\Phi_{s,rand}$)が1.1～4であることを特徴とするポリイミドフィルムに関する。
- [0013] また、本発明は、フィルムの厚みが $10\mu\text{m}$ 未満 10nm 以上の極薄フィルムであることを特徴とする前記のポリイミドフィルムに関する。
- [0014] さらに、本発明は、ポリイミドAの原料成分及び／又は前記原料成分の重合イミド化

反応物をポリイミド成分Aとし、ポリイミドBの原料成分及び／又は前記原料成分の重合イミド化反応物をポリイミド成分Bとし、前記ポリイミド成分Aの数平均重合度を N_A とし、前記ポリイミド成分Bの数平均重合度を N_B としたときに、

(工程1)ポリイミド成分Aとポリイミド成分Bとを、 N_A と N_B とが下記数式1を満たす組合せで混合して多成分ポリイミドの混合溶液を調製し、

数式1

$$2.35 \times N_A^{-2.09} < N_B < 450 \times N_A^{-1.12}$$

(工程2)前記多成分ポリイミドの混合溶液をさらに重合イミド化反応させ、次いで、

(工程3)前記多成分ポリイミドからなるフィルム状物から溶媒を除去する

ことを特徴とする多成分ポリイミドからなるポリイミドフィルムの製造方法に関する。

ここで、 N_A 及び N_B は、ポリイミド原料である未反応のテトラカルボン酸成分とジアミン成分の重合度をそれぞれ0.5として算出する。

[0015] また、本発明は、ポリイミドAの溶解度パラメータ SP_A とポリイミドBの溶解度パラメータ SP_B との差の絶対値 $|SP_B - SP_A|$ が $0.5 \text{MPa}^{1/2}$ 以上であることを特徴とする前記の多成分ポリイミドからなるポリイミドフィルムの製造方法に関する。

[0016] また、本発明は、ポリイミドAのフィルムの弾性率 E_A とポリイミドBのフィルムの弾性率 E_B との比 E_B/E_A が1.05以上であることを特徴とする前記の多成分ポリイミドからなるポリイミドフィルムの製造方法に関する。

[0017] また、本発明は、ポリイミドAのガラス転移温度 Tg_A がポリイミドBのガラス転移温度 Tg_B より 20°C 以上高いことを特徴とする前記の多成分ポリイミドからなるポリイミドフィルムの製造方法に関する。

[0018] また、本発明は、ポリイミドAが化学構造にフッ素原子を含むことを特徴とする前記の多成分ポリイミドからなるポリイミドフィルムの製造方法に関する。

[0019] また、本発明は、ポリイミドBが化学構造にフッ素原子を含まないことを特徴とする前記の多成分ポリイミドからなるポリイミドフィルムの製造方法に関する。

[0020] また、本発明は、ポリイミドBが、引張破断伸びが4%以上であることを特徴とする前記の多成分ポリイミドからなるポリイミドフィルムの製造方法に関する。

[0021] また、本発明のポリイミドAが化学構造にケイ素原子を含むことを特徴とする前記の

多成分ポリイミドからなるポリイミドフィルムの製造方法に関する。

[0022] また、本発明は、ポリイミドBが化学構造にケイ素原子を含まないことを特徴とする前記のポリイミドフィルムの製造方法に関する。

[0023] 本発明によれば、マクロ相分離を生じさせることなく多成分ポリイミドからなるポリイミドフィルムを得ることができる。このポリイミドフィルムは、原料成分がランダムに結合したポリイミドフィルムに対して、フィルム表面の性質やフィルムの機械的な性質が大幅に改質されたものである。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]: 本発明のNAとNBの組合せを説明するためのグラフである。

[図2]: 実施例1で得られたポリイミドフィルム断面のTEM像である。

[図3]: 比較例1で得られたポリイミドフィルム断面のTEM像である。

[図4]: 比較例4で得られたポリイミドフィルム断面のTEM像である。

[図5]: 比較例5で得られたポリイミドフィルム断面のTEM像である。

[図6]: 実施例6でガラス板上に流延し乾燥させて得たフィルムの深さ方向のフッ素原子をdSIMSで分析した結果である。

[図7]: 比較例6でガラス板上に流延し乾燥させて得たフィルムの深さ方向のフッ素原子をdSIMSで分析した結果である。

[図8]: 実施例1で得られたポリイミドフィルム断面のFE-SEM像である。

[図9]: 比較例1で得られたポリイミドフィルム断面のFE-SEM像である。

[図10]: 実施例10で得られたポリイミドフィルム断面のFE-SEM像である。

[図11]: 比較例10で得られたポリイミドフィルム断面のFE-SEM像である。

発明を実施するための最良の形態

[0025] まず、本発明の、繰返し単位の異なるポリイミドAとポリイミドBとの2つのポリイミド成分からなる多成分ポリイミドによって形成されたポリイミドフィルムの製造方法を、ポリイミドAが化学構造にフッ素原子を含むものであり且つポリイミドBが化学構造にフッ素原子を含まないものである場合について説明する。

[0026] 本発明において、『ポリイミド成分』とは、ポリイミドの原料成分(未反応のテトラカルボン酸成分、未反応のジアミン成分)、及び／又は前記原料成分の重合イミド化反応

物からなる。ここで、前記重合イミド化物は重合度が大きなポリマーのみを意味しない。ポリイミドの原料成分を重合イミド化したときに反応初期に生成するモノマーや重合度の低いオリゴマーなどを含む。すなわち、重合イミド化反応物は、モノマー(テトラカルボン酸成分とジアミン成分とが各1分子の計2分子でイミド化反応したもの)、及び／又はポリマー(テトラカルボン酸成分とジアミン成分とが計3分子以上でイミド化反応したもの)からなる。

[0027] 本発明において、重合イミド化反応物の重合度はそこに含まれるポリイミドの繰返し単位数によるものとした。即ち、モノマーの重合度は1であり、ポリマーの重合度は >1 である。一方、ポリイミドの原料成分の重合度は、繰返し単位を持たないので、0.5と定義した。数平均重合度は前記のように定義した重合度から算出される。

[0028] ポリイミド成分Aは、ポリイミドAの原料成分(未反応のテトラカルボン酸成分、未反応のジアミン成分)及び／又は前記原料成分の重合イミド化反応物からなる。そして、ポリイミド成分Bは、ポリイミドBの原料成分(未反応のテトラカルボン酸成分、未反応のジアミン成分)及び／又は前記原料成分の重合イミド化反応物からなる。

[0029] ポリイミド成分Aとポリイミド成分Bとを、いずれも未反応のテトラカルボン酸成分とジアミン成分の状態(重合度はいずれも0.5)で混合して重合イミド化反応させた場合、両成分が著しくランダム性を帯びて結合したランダム共重合体を主成分とするポリイミドが生成する。本発明では、この様にして重合イミド化反応して得られたポリイミドを全ポリイミド原料(全原料成分)がランダム重合したポリイミドと見なす。このポリイミドからなる溶液を基材上に流延して塗膜(フィルム状物)を形成し次いで溶媒を乾燥除去してポリイミドフィルムを得た場合には、得られるポリイミドフィルムの表面層にフッ素原子含有ポリイミドが偏在することはなく、表面層の化学組成はフィルム全体の平均の化学組成とほぼ同じものになる。

[0030] ポリイミドAとポリイミドBとを別々に重合イミド化反応し、いずれも重合度が大きいポリイミドの状態で混合する場合、均一な混合溶液を調製することは通常困難である。前記混合溶液をごく短時間ほぼ均一な状態にできることもあるが、均一な状態を長時間維持させてポリイミドフィルムを安定的に製造することは容易ではない。重合度が大きい複数のポリイミドからなる混合溶液を基材上に流延して塗膜を形成し次いで溶

媒を除去する場合、溶媒を除去する過程において、僅かであっても化学的性質の違いによる両ポリイミド間の反発的相互作用によってマクロ相分離が急速に進行する。ここでマクロ相分離とは異種のポリイミドが相分離して、最大径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上しばしば $1\ \mu\text{m}$ 以上のサイズの異種ドメインを含むマクロな相分離構造が形成されることをいう。マクロ相分離構造は透過電子顕微鏡(以下TEMと呼ぶこともある)像を観察することによって、明瞭な界面を有する異種ドメインとしてTEM像中に観察される。マクロ相分離が生じるとフィルム内部に生じたマクロな異種ドメイン構造のために、フィルムは濁った色調のものになり易く、安定してフィルムを得るのが容易ではなくなる。また濁ったフィルムは、フィルムの反対側を透かして見るのが困難なため、実用に供するに当りしばしば不適切なものとなる。

すなわち、本発明のポリイミドフィルムはマクロ相分離が生じていないものである。マクロ相分離が生じていないとは、最大径が $1\ \mu\text{m}$ 以上のドメインがないこと、好ましくは最大径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上のドメインがないことを意味する。この結果、本発明のポリイミドフィルムは、目視では濁りが観察されない。濁りの尺度として、ヘイズ値を用いることが出来る。本発明のポリイミドフィルムでは、このヘイズ値が、好ましくは50%未満、より好ましくは30%以下、特に4%以下である。

[0031] 本発明の製造方法は、前記多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、溶液キャスト法などの方法によってポリイミドフィルムを製造する製造方法であり、溶媒を乾燥除去する過程の異種ポリイミド間の相分離によって、フィルムの断面方向(膜の表面に垂直な方向)に沿って見たときにフッ素原子含有ポリイミドをより多く含んだ表面層が形成されることを特徴とする。なお、本発明では、溶媒を乾燥除去する過程で異種ポリイミド間の相分離を行うのであるから、多成分ポリイミドの混合溶液が、少なくとも目視で均一に溶解していることが適当であり、多成分ポリイミドの混合溶液が相分離するものは、本発明の製造方法においては好適ではない。

[0032] 本発明の製造方法において、より好ましい態様は、所定の重合度とブロック共重合体を含む多成分ポリイミドの混合溶液を調製し、前記多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、溶液キャスト法などの方法によってポリイミドフィルムを製造する製造方法である。このような多成分ポリイミドの混合溶液を基材上に流延して塗膜(フィルム状物)

を形成し次いで前記塗膜から溶媒を乾燥除去すると、この過程ではマクロ相分離は発生せず、ミクロ相分離というべき相分離が進行する。ここでは異種ドメインを含む相分離構造(マクロ相分離)は見られない。数nm～0.1 μ m程度の微細なドメインが形成されていると思われるが、全体としてはドメインの境界が不明確となって、異種のポリイミドが完全には相分離しない曖昧な領域を多く含む構造が形成される。この相分離の過程で、フィルムの面内方向(膜の表面に平行な方向)に沿って見たときにはポリイミド組成のマクロな乱れを生じさせないで、フィルムの断面方向(膜の表面に垂直な方向)に沿って見たときにフッ素原子含有ポリイミドをより多く含んだ表面層が形成される。すなわち、本発明のより好ましい態様は、多成分ポリイミドからなるポリイミドフィルムの製造方法において、異種ポリイミド間にミクロな相分離を生じさせながら且つ前記相分離がマクロ相分離に至らないように異種ポリイミド間の相分離を制御することによって、マクロ相分離の進行に伴うフィルムのマクロな不均一化を生じさせないで、ポリイミドフィルムの表面層と内部(ここで内部とはフィルム表面からの距離が10nm程度以上の深さにある部分をいう)のそれぞれの化学的・物理的性質を異なるものにすることができる改良されたポリイミドフィルムの製造方法である。

[0033] 本発明の多成分ポリイミドからなるポリイミドフィルムの製造方法は、例えば化学構造にフッ素原子を含むポリイミドAの原料成分及び／又は前記原料成分の重合イミド化反応物をポリイミド成分Aとし、前記ポリイミド成分Aの数平均重合度を N_A とし、ポリイミドBの原料成分及び／又は前記原料成分の重合イミド化反応物をポリイミド成分Bとし、前記ポリイミド成分Bの数平均重合度を N_B として、次の工程1～工程4からなることを特徴とする。

(工程1)ポリイミド成分Aとポリイミド成分Bとを、 N_A と N_B とが下記数式2を満たす組合せで混合して成分ポリイミドの混合溶液を調製する

[0034] 数式2

$$2.35 \times N_A^{-2.09} < N_B$$

(工程2)前記多成分ポリイミドの混合溶液をさらに重合イミド化反応させる

(工程3)前記多成分ポリイミドの混合溶液をフィルム状に成形する

(工程4)成形された多成分ポリイミドの混合溶液からなるフィルム状物から溶媒を乾

燥除去する

[0035] なお、工程1の、より好ましい態様においては、ポリイミド成分Aとポリイミド成分Bとを、 N_A と N_B とが下記数式1を満たす組合せで混合して成分ポリイミドの混合溶液を調製する

[0036] 数式1

$$2.35 \times N_A^{-2.09} < N_B < 450 \times N_A^{-1.12}$$

[0037] ここで、化学構造にフッ素原子を含むポリイミドAは、原料成分であるテトラカルボン酸成分及びジアミン成分の少なくとも一方がフッ素原子を含有したものである。

[0038] ポリイミドAをなすフッ素原子を含有したテトラカルボン酸成分としては、特に限定するものではないが、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4', 5, 5'-ビフェニルテトラカルボン酸、4, 4'-(ヘキサフルオロトリメチレン)-ジフタル酸、4, 4'-(オクタフルオロテトラメチレン)-ジフタル酸、及びそれらの二無水物、及びそれらのエステル化物などを挙げることができる。特に、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、その二無水物(以下、6FDAと略記することもある)、及びそのエステル化物が好適である。

[0039] ポリイミドAをなすフッ素原子を含有したジアミン成分としては、特に限定するものではないが、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2-トリフルオロメチル-p-フェニレンジアミンなどを挙げることができる。

[0040] これらのフッ素原子を含有した原料成分は単独でもよいが、異なる2種の混合物でもよく、フッ素原子を含有しないモノマー成分と組合せても構わない。また、ポリイミドAをなす原料成分は、テトラカルボン酸成分又はジアミン成分のいずれかがフッ素原子を含有する原料成分を主成分(50モル%以上通常55モル%以上)とすることが好適である。

[0041] ポリイミドAをなすフッ素原子を含有したテトラカルボン酸成分を主成分とした際に組合せるジアミン成分は、公知のポリイミドで採用される芳香族ジアミン、脂肪族ジア

ミンを好適に用いることができる。例えば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン(以下、MPDと略記することもある)、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(以下、DADEと略記することもある)、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、ジメチル-3,7-ジアミノジベンゾチオフェン-5,5-ジオキソド(以下、TSNと略記することもある。なお、通常のTSNは、2,8-ジメチル-3,7-ジアミノジベンゾチオフェン-5,5-ジオキソドを主成分とし、メチル基の位置が異なる異性体2,6-ジメチル-3,7-ジアミノジベンゾチオフェン-5,5-ジオキソド、4,6-ジメチル-3,7-ジアミノジベンゾチオフェン-5,5-ジオキソドなどを含む混合物である。)、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノジフェニル、3,3'-ジカルボキシ-4,4'-ジアミノジフェニル、3,3'-ジカルボキシ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3',5,5'-テトラクロロ-4,4'-ジアミノジフェニル、ジアミノナフタレン、2,4-ジメチル-m-フェニレンジアミン、3,5-ジアミノ安息香酸(以下、DABAと略記することもある)、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン(以下、MASNと略記することもある)、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン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)ベンゼンなどの芳香族ジアミンが好適である。

[0042] また、ポリイミドAをなすフッ素原子を含有したジアミン成分と組合せるテトラカルボン酸成分としては、特に限定するものではないが、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ナフタリンテトラカルボン酸、ビス(ジカルボキシフェニル)エーテル、ビス(ジカルボキシフェニル)スルホン、2,2-ビス(ジカルボキシフェニル)プロパン、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、それらの二無水物、及びそれらのエステル化物を挙げることができる。特に3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(以下、s-BPDAと略記することもある)が好適である。

[0043] ポリイミドBをなす原料成分としては、得られるポリイミドBからなるフィルムが、引張

強度100MPa以上好ましくは150MPa以上、且つ引張破断伸び10%以上好ましくは15%以上のものが好適に用いられる。化学構造にフッ素原子を含むポリイミドは比較的機械的強度が低いことから、ポリイミドBをなすモノマー成分においては、テトラカルボン酸成分及びジアミン成分のいずれにも少なくとも主成分としてはフッ素原子を含まないこと、好ましくはフッ素原子を全く含まないことが、得られるポリイミドフィルムの機械的特性が優れるので好適である。

[0044] ポリイミドBのテトラカルボン酸成分としては、特に限定するものではないが、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ナフタリンテトラカルボン酸、ビス(ジカルボキシフェニル)エーテル、ビス(ジカルボキシフェニル)スルホン、2, 2-ビス(ジカルボキシフェニル)プロパン、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 2'3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、それら二無水物、及びそれらのエステル化物を挙げることができる。特に3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物が好適である。

[0045] これらのテトラカルボン酸成分は、単独で用いてもよいし、異なる2種類以上の混合物を用いてもよく、更にその混合物にはフッ素原子含有テトラカルボン酸成分を少量含んでも構わない。例えば、s-BPDA1モル部に対して0.3モル部以下の6FDAを組合せて用いても構わない。

[0046] ポリイミドBのジアミン成分としては、前記ポリイミドAをなす原料成分の説明において、例示したジアミンを好適に用いることができる。

[0047] 本発明の製造方法の工程1では、数式2を満たす数平均重合度 N_A と N_B とを、好ましくは数式1を満たす数平均重合度 N_A と N_B とをそれぞれが有する、化学構造にフッ素原子を含むポリイミドAの原料成分及び／又は前記原料成分の重合イミド化反応物からなるポリイミド成分Aと、ポリイミドBの原料成分及び／又は前記原料成分の重合イミド化反応物からなるポリイミド成分Bとを混合して多成分ポリイミドの混合溶液を調製する。数式1、数式2を満たす N_A と N_B との組合せの範囲を図1のグラフで説明すると、数式2を満たす領域は、直線 $N_B = 2.35 \times N_A^{-2.09}$ よりも右上の領域である。また数式1を満たす領域は、前記領域のうちで更に直線 $N_B = 450 \times N_A^{-1.12}$ よりも左下の領域(斜線領域として示された領域)である。なお、ポリイミドの原料成分(未反応

のテトラカルボン酸成分、未反応のジアミン成分)の重合度を0.5と定義したから、 N_A 及び N_B は当然0.5以上である。

[0048] 次いで、工程2では、この多成分ポリイミドの混合溶液をさらに重合イミド化反応させる。この結果、前記ポリイミド成分Aとポリイミド成分Bとがさらに重合イミド化反応した混合物であって、少なくともポリイミド成分Aからなる重合体と、ポリイミド成分Bからなる重合体に加えて、ポリイミド成分Aとポリイミド成分Bとが互いの末端で結合したジ又はマルチブロック共重合体を含有し且つ適当な重合度を持った多成分ポリイミドの混合液を得ることができる。

ここで、ジブロック共重合体とは、ポリイミド成分Aからなるブロックとポリイミド成分Bからなるブロックの各1個が互いの末端で結合した共重合体をいい、マルチブロック共重合体は前記ジブロック共重合体の末端に前記2種のブロックが更に1個以上結合した共重合体をいう。ジ又はマルチブロック共重合体には、ポリイミド成分Aからなるブロックが連続して結合した部分やポリイミド成分Bからなるブロックが連続して結合した部分も存在し得る。

[0049] 前記図1のグラフを参照して説明する。

工程1で図1のA領域の N_A と N_B との組合せからなる多成分ポリイミドの混合溶液を調製し、工程2でさらに重合イミド化反応すると、生成ポリマーを平均して見たときに、ポリイミド成分Aのみからなるブロックやポリイミド成分Bのみからなるブロックが形成されず、ポリイミド成分Aとポリイミド成分Bが平均化されたランダム性が極めて高い共重合体(ランダムコポリイミド)しか得ることができない。

[0050] 工程1で図1のB領域の N_A と N_B との組合せからなる多成分ポリイミドの混合溶液を調製し、工程2でさらに重合イミド化反応すると、ブロック共重合体を含む多成分ポリイミドの混合液を得ることができるかも知れないが、その重合度が大きくなるために、各ポリイミド間の反発的相互作用が大きくてマクロ相分離が生じやすくなる。このため、図1B領域では、マクロ相分離が起こり易くなり、ポリイミドフィルム表面のフッ素原子濃度を高くして表面を改質する本発明の効果を達成できるが、フィルムの面内方向(膜の表面に平行な方向)に沿って見たときにはポリイミド組成のマクロな乱れを生じ易いために、前記効果、例えば表面張力の制御を行うことはできるが十分でない場合

がある。

[0051] 数式1を満たす N_A と N_B の組合せ範囲内(図1のグラフに斜線領域)では、少なくともポリイミド成分Aからなる重合体と、ポリイミド成分Bからなる重合体に加えて、ポリイミド成分Aとポリイミド成分Bとが互いの末端で結合したブロックを有するジ又はマルチブロック共重合体を含むし且つ適当な重合度を持った多成分ポリイミドの混合液を得ることができる。この多成分ポリイミドは、反発的相互作用によるマクロ相分離を抑制することが可能であり、ミクロ相分離というべき制御された相分離を可能にする。この結果、フィルムの面内方向(膜の表面に平行な方向)に沿って見たときにはポリイミド組成のマクロな乱れを生じさせないで、フィルムの断面方向(膜の表面に垂直な方向)に沿って見たときにフッ素原子含有ポリイミドをより多く含んだ表面層を形成することができるので、ポリイミドフィルムの表面の制御をより好適に行うことができる。

[0052] 本発明の工程1は、前記数式1、又は数式2を満たす数平均重合度 N_A と N_B とをそれぞれが有する、化学構造にフッ素原子を含むポリイミドAの原料成分及び／又は前記原料成分の重合イミド化反応物からなるポリイミド成分Aと、ポリイミドBの原料成分及び／又は前記原料成分の重合イミド化反応物からなるポリイミド成分Bとを混合して多成分ポリイミドの混合溶液を調製する工程である。この工程は前記多成分ポリイミドの混合溶液を得ることができれば具体的方法は特に限定されない。ポリイミドAの原料成分とポリイミドBの原料成分とをそれぞれ独立に必要なに応じて重合イミド化反応によって調製した後でそれらを均一になるように混合して多成分ポリイミドの混合溶液を得ることもできる。また、工程1の多成分ポリイミドの混合溶液が、いずれか一方のポリイミド成分が原料成分(未反応のテトラカルボン酸成分、未反応のジアミン成分)の場合には、一方のポリイミド成分の原料成分を所定の数平均重合度になるように重合イミド化反応した溶液を調製し、次いで前記溶液に他方のポリイミド成分である未反応のテトラカルボン酸成分とジアミン成分を加えても構わない。特にポリイミドBをより高分子量化することがフィルムの機械的強度を向上させるうえで好適なので、工程1で先ずポリイミドBをなす原料成分を極性溶媒中で重合イミド化反応して適当な重合度のポリイミドBを生成し、これにポリイミドAをなす原料成分を添加して多成分ポリイミドの混合溶液を調製する方法が好都合である。

- [0053] ポリイミドを得る重合イミド化反応について説明する。重合イミド化反応は、極性溶媒中テトラカルボン酸成分とジアミン成分とを、所定の組成比で、120℃以上好ましくは160℃以上、且つ好ましくは使用する溶媒の沸点以下の温度範囲で、ポリアミド酸を生成すると共に脱水閉環反応を行わせてイミド化することによって好適に行われる。所定の重合度を達成するためにより低温の反応温度を採用してもよい。アミド酸結合が残ると交換反応によってポリイミドのブロック性が損なわれることがあるので、重合イミド化反応では少なくともイミド化率は40%以上であることが好ましく、実質的にイミド化を完了させることがより好ましい。
- [0054] 重合イミド化反応において、テトラカルボン酸成分とジアミン成分との組成比を近づけて反応すると比較的高分子量(数平均重合度が大きい)のポリイミドを合成することができる。最初に比較的高分子量のポリイミドを調製する場合には、テトラカルボン酸成分1モル部に対してジアミン成分が0.95～0.995モル部又は1.005～1.05モル部、特に0.98～0.995モル部又は1.005～1.02モル部の範囲の組成比で反応して、比較的高分子量のポリイミド成分を調製するのが好ましい。
- [0055] 例えば、テトラカルボン酸成分として6FDAを用い、ジアミン成分としてTSNを用いた場合、6FDA1モル部に対してTSNを1.02モル部となる組成で190℃にて30時間脱水閉環反応を行った場合、数平均分子量が15000～25000程度(数平均重合度が20～40程度)のポリイミドを合成することができる。また6FDA1モル部に対してTSNを1.005モル部となる組成で190℃にて30時間脱水閉環反応を行った場合、数平均分子量が30000～40000程度(数平均重合度が40～60程度)のポリイミドを合成することができる。
- [0056] 例えば、テトラカルボン酸成分として6FDAを用い、ジアミン成分としてDABAを用いた場合、6FDA1モル部に対してDABAを1.02モル部となる組成で190℃にて30時間脱水閉環反応を生じせしめた場合、数平均分子量が15000～25000程度(数平均重合度が25～45程度)のポリイミドを合成することができる。また6FDA1モル部に対してDABAを1.005モル部となる組成で190℃にて30時間脱水閉環反応を生じせしめた場合、数平均分子量40000～50000程度(数平均重合度が70～90程度)のポリイミドを合成することができる。

- [0057] 一方、テトラカルボン酸成分1モル部に対してジアミン成分が0.98モル部以下又は1.02モル部以上の組成比で反応することにより、比較的分子量(数平均重合度が小さい)のポリイミド成分を調製することもできる。
- [0058] 工程1で得られる多成分ポリイミドの混合溶液は、テトラカルボン酸成分の総モル数に対するジアミン成分の総モル数の組成比((ジアミン成分の総モル数)/(テトラカルボン酸成分の総モル数))が0.95～0.99又は1.01～1.05モル部、より好ましくは0.96～0.99又は1.015～1.04モル部の範囲内となるようにすることが、工程2の結果得られる多成分ポリイミドの混合溶液の数平均分子量や溶液粘度が好適になるので好ましい。
- [0059] 本発明の工程2は、工程1で得られた数式2、好ましくは数式1を満たす N_A と N_B の組合せのポリイミドA成分とポリイミドB成分とからなる多成分ポリイミドの混合溶液をさらに重合イミド化反応させて、少なくともポリイミド成分Aからなる重合体と、ポリイミド成分Bからなる重合体に加えて、ポリイミド成分Aとポリイミド成分Bとが互いの末端で結合したジ又はマルチブロック共重合体を含有し且つ適当な重合度を持った多成分ポリイミドの混合液を得る工程である。
- [0060] 本発明の工程2は、工程1で得られる多成分ポリイミドの混合溶液をさらに重合イミド化反応することに特徴があり、前述の重合イミド化反応の方法を好適に採用することができる。
- [0061] 工程1及び工程2の結果得られる多成分ポリイミドの混合溶液に外観上明らかな濁りが生じた場合には、均一なポリイミドフィルムを得ることができない。したがって、前記工程1及び工程2の多成分ポリイミドの混合溶液では、多成分ポリイミドを均一に溶解する極性溶媒が用いられる。ここで均一に溶解するとは、溶液内部に可視光を散乱する程度のサイズを持ったマクロ相分離したドメインが存在せず、外観上明らかな濁りがない状態を言う。可視光を散乱しない程度のサイズのマイクロ相分離したドメインは存在してもよく、分子鎖レベルで均一になることを必須の要件とはしない。
- [0062] このような極性溶媒として、特に限定はないが、フェノール、クレゾール、キシレノール等のようなフェノール類、2個の水酸基をベンゼン環に有するカテコール類、3-クロロフェノール、4-クロロフェノール(以下、PCPと略記することもある)、4-ブロム

フェノール、2-クロルー5-ヒドロキシトルエンなどのハロゲン化フェノール類などのフェノール系溶媒、または、N-メチルー2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミドなどのアミド系溶媒、あるいはそれらの混合物が好適である。

[0063] 本発明の工程2の重合イミド化反応は、ポリイミド成分Aとポリイミド成分Bとが互いの末端で結合したジ又はマルチブロック共重合体を生成させることができれば特に限定されるものではない。通常は多成分ポリイミド混合溶液の数平均分子量が好ましくは2倍以上より好ましくは5倍以上になる程度まで重合イミド化反応を行えば、ジ又はマルチブロック共重合体を好適に生成させることができる。工程2の重合イミド化反応によって得られる多成分ポリイミドの混合溶液の数平均重合度は20～1000好ましくは20～500より好ましくは30～200が好適である。数平均重合度が低過ぎると、混合溶液の溶液粘度が低すぎて工程3が困難になり、得られるポリイミドフィルムの機械的強度が低下するので好ましくない。数平均重合度が高過ぎると、マクロ相分離し易くなり、また溶液粘度が高くなり過ぎて工程3が困難になるので好ましくない。

[0064] 工程2で得られる多成分ポリイミドの混合溶液の溶液粘度(回転粘度)は、溶液を所定のフィルム状物にし更にその形状を安定化するために要求される特性である。本発明においては、多成分ポリイミドの混合溶液の溶液粘度を、100℃において20～17000ポイズ、好ましくは100～15000ポイズ、特に200～10000に調製するのが好適である。

[0065] 好適な多成分ポリイミドの混合溶液の数平均重合度及び好適な溶液粘度は、工程1で得られる多成分ポリイミドの混合溶液のテトラカルボン酸成分の総モル数に対するジアミン成分の総モル数の組成比((ジアミン成分の総モル数)/(テトラカルボン酸成分の総モル数))を0.95～0.99又は1.01～1.05モル部、より好ましくは0.96～0.99又は1.015～1.04モル部の範囲内にして、工程2の重合イミド化反応によって容易に得られる。

[0066] なお、工程1及び工程2の多成分ポリイミドの混合溶液のポリマー濃度は、通常5～40重量%好ましくは8～25重量%より好ましくは9～20重量%である。

[0067] 本発明の工程3は、前記工程2で得られた多成分ポリイミドの混合溶液をフィルム状

に成形する工程である。この工程は、多成分ポリイミドの混合溶液をフィルム状に成形できればどのような方法でも構わないが、例えば基材上に溶液を流延して塗膜を形成する方法でもよく、基材を用いなくて単に所定のスリット幅から押し出して溶液をフィルム状に成形する方法でも構わない。基材を用いない場合には押し出したフィルム状物が自己支持性を有する必要があるので、溶液を高粘度に調製する必要がある。また、基材上に溶液を流延して塗膜を形成し、その後で溶媒の一部を乾燥除去してフィルム状物が自己支持性を有するようになった時点で基材から剥離しても構わない。

[0068] 本発明の工程4は、工程3で成形した多成分ポリイミドの混合溶液からなるフィルム状物から溶媒を乾燥除去して、ポリイミドフィルムを得る工程である。溶媒を乾燥除去する条件は、ポリイミド溶液の塗膜から溶媒を乾燥除去するときに通常用いられる圧力及び温度条件が好適に採用できる。例えば、加熱処理は、いきなり高温で加熱処理して最高加熱処理温度まで温度を上げてよいが、140℃以下の比較的低温で溶媒を乾燥除去し次いで最高加熱処理温度まで温度を上げてよい。最高加熱処理温度は200～600℃好ましくは250～550℃より好ましくは280～450℃の温度範囲とし、この温度範囲で0.01～20時間好ましくは0.01～6時間より好ましくは0.01～5時間加熱処理することが好適である。また、この加熱処理は、窒素ガス中などの不活性雰囲気下で行われてもよく、さらに、溶媒を乾燥除去する際には減圧状態にして乾燥除去を促進させてもよい。

[0069] 本発明においては、工程4において多成分ポリイミドと溶媒の乾燥除去に伴って相分離するときに、ポリイミド成分Aとポリイミド成分Bとが互いの末端で結合したジ又はマルチブロック共重合体が互いに非相溶なポリイミド成分Aからなる重合体とポリイミド成分Bからなる重合体との一種の界面活性剂的な機能をすることで、あるいは別の表現をすれば、ポリイミド成分Aからなるドメインとポリイミド成分Bからなるドメインとの界面に前記ジ又はマルチブロック共重合体が分布することで、異種ドメイン間の反発的相互作用を遮蔽して、マクロ相分離を抑制し、望ましいミクロ相分離を生じさせる。

[0070] フッ素原子含有ポリイミドは、フッ素原子を含有しないポリイミドよりも、通常は溶解性が高いので、ポリイミドフィルムの表面層には析出し難いと考えられる。しかし、フッ

素含有ポリイミドは表面自由エネルギーが低いために熱力学的にはフィルム表面により多く分布することによりフィルム表面のエンタルピーを低下することができる。本発明の工程4で、ポリイミドフィルムの表面層にフッ素含有ポリイミドがより高い割合で存在するのは、この熱力学的理由に拠っていると推定できる。

[0071] 本発明によって得られるポリイミドフィルムの一つの態様は、フッ素原子含有ポリイミドを含む多成分のポリイミドからなり、フィルム表面層にフッ素含有ポリイミドをより高い割合で存在させて得られたポリイミドフィルムである。厚み方向の部位によって含まれる各ポリイミドの割合が変化しているという意味においてフィルム表面近傍が傾斜構造を有するポリイミドフィルムといえる。

[0072] このような傾斜構造が得られることは、ダイナミック二次イオン質量分析法(以下dSIMSと略記する場合もある)を用いて知ることができる。この方法は、 O_2^+ イオンをフィルム表面に照射して、フィルムのスパッターエッチングを行って、各エッチング深さにおいてスパッターされてきた二次イオンを質量分析することにより深さ方向の分析を行う方法である。本発明の製造方法によって製造されたジ又はマルチブロック共重合体を含む且つ適当な重合度を持った多成分ポリイミドの混合液を、ガラス板上に流延して塗膜を形成し次いで溶媒を乾燥除去して得られたポリイミドフィルムについて、フィルム表面から内部に向かってフッ素濃度の深さ方向分析を行った結果を図6(Atomica dynamic SIMS4000を用い、照射電流 $15nA/\mu m^2$ にて O_2^+ イオンを試料表面に照射して測定したフッ素原子分布の深さプロファイル。なお図の横軸は、サンプル表面に被せた厚みが既知の重水素化ポリスチレンカバー層をスパッターエッチングするのに要した時間から平均のエッチング速度を算出し、サンプルをスパッターエッチングした時間をサンプル表面からの深さに換算して表示したものである。)に示す。ここでは、表面から150nm以下の深さのフィルム内部におけるフッ素濃度の値に対して、フッ素濃度の高い領域が表面から50nm程度の深さに及んで観察される。

[0073] 一方、フッ素原子含有ポリイミドを含む多成分ポリイミドの全原料成分組成と同一の原料成分組成を用いて通常の重合イミド化法によってランダム共重合ポリイミド溶液を調製し、そのポリイミドの溶液をガラス板上に流延して塗膜を形成し次いで溶媒を

乾燥除去して得られたポリイミドフィルムについての同様の分析結果を図7に示す。ここでは、フィルム表面付近のフッ素濃度分布に大きな傾斜構造は観察されない。

[0074] すなわち、フッ素原子含有ポリイミドを含む多成分ポリイミドの全原料成分組成と同一の原料成分組成を用いて通常の重合イミド化法によってランダム共重合ポリイミド溶液を調製し、そのポリイミド溶液からポリイミドフィルムを得た場合には、フッ素原子濃度比 ϕ_s / f が1.0程度である。

[0075] 一方、本発明のポリイミドフィルムは、表面層にフッ素原子含有ポリイミドがより多く存在するために、X線光電子分光で測定した少なくとも一方のフィルム表面のフッ素原子濃度 ϕ_s と、フィルム全体の平均のフッ素原子濃度 f との比 ϕ_s / f が1.3以上好ましくは1.3～3、より好ましくは1.4～2.6の範囲のものである。

また本発明のポリイミドフィルムは、X線光電子分光(XPS)で測定した少なくとも一方のフィルム表面のフッ素原子濃度 ϕ_s と、全原料成分をランダム重合して得られるフィルム表面のフッ素原子濃度 $\Phi_{s, rand}$ との比 $(\phi_s / \Phi_{s, rand})$ が1.1～2.6、好ましくは1.2～2.4の範囲のものである。

[0076] さらに本発明のポリイミドフィルムは、表面張力が制御されたものである。すなわち、フィルムを形成している全ポリイミド原料成分がランダムに結合したポリイミドに較べて、表面層にフッ素原子含有ポリイミドがより多くの割合で存在している。このため、フィルム表面の特性は、このフッ素原子含有ポリイミドの影響をより多く受ける。その結果の一つとして、フィルム表面の表面張力を好適に制御することができる。すなわち、本発明のポリイミドフィルムにおいて、一つの態様は、ポリイミドAが極性基を持たないか或いは少なくとも親水性が高い極性基を持たない場合であって、この場合には、ポリイミドフィルム表面の表面張力が、フィルムを形成している全ポリイミド原料成分がランダムに結合したポリイミドフィルムの表面張力に対して、好ましくは10%以上低い。別の一つの態様は、ポリイミドAが極性基特に親水性が高い極性基を持つ場合であって、この場合には、ポリイミドフィルム表面の表面張力が、フィルムを形成している全ポリイミド原料成分がランダムに結合したポリイミドフィルムの表面張力に対して、好ましくは10%以上高い。

[0077] 前記極性基は、前記のとおり親水性が高いものが好ましく、特に限定されないが、

例えば $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3\text{NH}_4$ 、 $-\text{NHR}_1$ 、 $-\text{NR}_2\text{R}_3$ (ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 はそれぞれ独立にアルキル基、またはアリール基)などの置換基、またはこれらの置換基を含むアルキル基、またはアリール基などを特に好適に挙げることができる。

[0078] 以上、ポリイミドAが化学構造にフッ素原子を含み且つポリイミドBが化学構造にフッ素原子を含まない2つのポリイミド成分からなる多成分ポリイミドによって形成されたポリイミドフィルムの場合について説明した。

しかしながら、本発明は、多成分ポリイミドの分子構造(鎖構造)に適度なブロック性を持たせることにより、フィルム中にマイクロ相分離ともいふべき相分離状態を生じさせることを通して、ポリイミドフィルムの性質を改良するものであるため、ポリイミドAとポリイミドBが異なる繰返し単位からなる(相溶しない)組合せであれば、化学構造にフッ素原子を含む多成分ポリイミドに限定されない。

本発明は、フッ素原子の代わりにケイ素原子を含む多成分ポリイミドでも好適に適用できる。

さらに、本発明は、ポリイミドが化学構造にフッ素原子やケイ素原子を含まない多成分ポリイミドの組合せであっても、繰返し単位が相違し、相互に、相溶性が低いものや、弾性率やガラス転移温度等で特徴付けられる機械的性質が異なるものを用いれば、好適に適用することができる。

そして、以下説明するこのようなポリイミドAとポリイミドBとの組合せは、先に説明してきた、ポリイミドAが化学構造にフッ素原子を含むものであり且つポリイミドBが化学構造にフッ素原子を含まないものである場合においても成立している。

[0079] すなわち、本発明は、ポリイミドAの溶解度パラメータ SP_A とポリイミドBの溶解度パラメータ SP_B との差の絶対値 $|\text{SP}_B - \text{SP}_A|$ が $0.5\text{MPa}^{1/2}$ 以上、好ましくは $0.6 \sim 5\text{MPa}^{1/2}$ である場合、ポリイミドAのフィルムの弾性率 E_A とポリイミドBのフィルムの弾性率 E_B との比 E_B/E_A が 1.05 以上、好ましくは $1.08 \sim 400$ である場合、ポリイミドAのガラス転移温度 Tg_A とポリイミドBのガラス転移温度 Tg_B との差の絶対値 $|\text{Tg}_B - \text{Tg}_A|$ が 20°C 以上、好ましくは $24 \sim 300^\circ\text{C}$ である場合などに好適に適用できる。

[0080] 溶解度パラメータは、各ポリイミドの相溶性の一つの尺度である。ポリイミドAとポリイミドBの溶解度パラメータの差が小さいほどポリイミドAとポリイミドB間の相溶性が高く、この溶解度パラメータの差が大きいほどポリイミドAとポリイミドB間の相溶性が低いといえる。ポリイミドの溶解度パラメータは、Fedorsの方法(参照:R. F. Fedors, Polym. Eng. Sci. 14(1974)147)、van Krevelenらの方法(参照:D. W. van Krevelen, P. J. Hoftyzer, Properties of Polymers, Their Estimation and Correlation with Chemical Structure, 2nd ed., Elsevier, NY(1990))等に従って好適に得られる。

本発明において、ポリイミドAとポリイミドBの溶解度パラメータ SP_B との差の絶対値 $|SP_B - SP_A|$ は、 $0.5 \text{MPa}^{1/2}$ 以上、好ましくは $5 \text{MPa}^{1/2}$ 以下であり、より好ましくは $0.6 \sim 5 \text{MPa}^{1/2}$ である。 $|SP_B - SP_A|$ が小さすぎると、ポリイミドA成分とポリイミドB成分間のマイクロ相分離が進行しなくなる。一方、 $|SP_B - SP_A|$ が大きすぎるとポリイミドA成分とポリイミドB成分間のマクロ相分離を抑制することが困難になる。

[0081] 本発明において、ポリイミドAのフィルムの弾性率 E_A とポリイミドBのフィルムの弾性率 E_B との比 E_B/E_A は、1.05以上、好ましくは400以下であり、より好ましくは1.08～400である。機械的性質の差が小さすぎる(E_B/E_A が極めて1に近い)と、フィルムの機械的性質が改良されない。機械的性質の差が大きすぎる(E_B/E_A が非常に大きい)と、フィルムに変形が加えられた際にポリイミドA成分からなる相とポリイミドB成分からなる相の界面に応力が集中し、界面剥離を生じやすくなるため好ましくない。

なお、弾性率は温度に依存するが、上記の比 E_B/E_A はフィルムが使用に供される温度、通常は室温における値が好適に用いられる。

[0082] 本発明において、ポリイミドAのガラス転移温度 Tg_A とポリイミドBのガラス転移温度 Tg_B との差の絶対値 $|Tg_B - Tg_A|$ は、 20°C 以上、好ましくは 300°C 以下である。特にポリイミドBより弾性率の低いポリイミドAのガラス転移温度 Tg_A が前記ポリイミドBのガラス転移温度 Tg_B より 20°C 以上、特に $24 \sim 300^\circ\text{C}$ 低いことが好ましい。

なお、ポリイミドのガラス転移温度の実測による決定が熱分解の影響などにより困難な場合、原子団寄与法などの物性推算手法による推算値を代用することもできる。例

例えばBiceranoの方法(参照:J. Bicerano, Prediction of Polymer Properties, 3rd ed., Marcel Dekker, NY(2002))等をガラス転移温度の見積りに好適に用いることができる。

[0083] 前述のとおり、本発明の多成分ポリイミドからなるポリイミドフィルムの製造方法は、化学構造にフッ素原子を含む多成分ポリイミドに限定されない。

フッ素原子の代わりにケイ素原子を含む多成分ポリイミドでも好適に適用できる。

また、ポリイミドAが化学構造にフッ素原子やケイ素原子を含まない多成分ポリイミドの組合せであっても、繰返し単位が相違し、ポリイミドAとポリイミドBとの相溶性が低いものや、弾性率やガラス転移温度等で特徴付けられる機械的性質が異なるものを用いた場合には好適に適用することができる。

具体的には、ポリイミドAの溶解度パラメータ SP_A とポリイミドBの溶解度パラメータ SP_B との差の絶対値 $|SP_B - SP_A|$ が $0.5\text{MPa}^{1/2}$ 以上、好ましくは $5\text{MPa}^{1/2}$ 以下、より好ましくは $0.6 \sim 5\text{MPa}^{1/2}$ である場合、ポリイミドAのフィルムの弾性率 E_A とポリイミドBのフィルムの弾性率 E_B との比 E_B/E_A が1.05以上、好ましくは400以下、より好ましくは $1.08 \sim 400$ である場合、ポリイミドAのガラス転移温度 Tg_A とポリイミドBのガラス転移温度 Tg_B との差の絶対値 $|Tg_B - Tg_A|$ が 20°C 以上、好ましくは 300°C 以下、より好ましくは $24 \sim 300^\circ\text{C}$ である場合などに好適に適用できる。

[0084] すなわち、ポリイミドAの原料成分及び／又は前記原料成分の重合イミド化反応物をポリイミド成分Aとし、前記ポリイミド成分Aの数平均重合度を N_A とし、ポリイミドBの原料成分及び／又は前記原料成分の重合イミド化反応物をポリイミド成分Bとし、ポリイミドAとポリイミドBとが、それぞれ前記のような場合において、

(工程1)ポリイミド成分Aとポリイミド成分Bとを、 N_A と N_B とが下記数式1を満たす組合せで混合して多成分ポリイミドの混合溶液を調製し、

数式1

$$2.35 \times N_A^{-2.09} < N_B < 450 \times N_A^{-1.12}$$

(工程2)前記多成分ポリイミドの混合溶液をさらに重合イミド化反応させ、次いで、

(工程3)前記多成分ポリイミドからなるフィルム状物から溶媒を除去することによって好適に本発明のポリイミドフィルムを得ることができる。

[0085] 本発明において、前記ポリイミドAが化学構造にフッ素原子を含み、好ましくは前記ポリイミドBが化学構造にフッ素原子を含まないものであり、さらに好ましくは前記ポリイミドBは、引張破断伸びが4%以上、好ましくは10%以上、より好ましくは10～100%である。

また、本発明において、多成分ポリイミドの中で、ポリイミドA成分の占める割合は、好ましくは15～85重量%、より好ましくは20～80重量%である。

[0086] また、本発明において、前記ポリイミドAが化学構造にケイ素原子を含むものであり、好ましくは前記ポリイミドBが化学構造にケイ素原子を含まないものであってもよい。

化学構造にケイ素原子を含むポリイミドAとしては、特に限定するものではないが、例えば、ケイ素を含有するジアミンである α , ω -ビス(2-アミノエチル)ポリジメチルシロキサン、 α , ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン、 α , ω -ビス(4-アミノフェニル)ポリジメチルシロキサン、 α , ω -ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)ポリジメチルシロキサン、 α , ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリジフェニルシロキサン、 α , ω -ビス(4-アミノブチル)ポリジメチルシロキサン、或いは前記化合物のエーテル基がフェニレン基に置き換わった化合物、1, 3-ビス(2-アミノエチル)テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス(4-アミノフェニル)テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ビス(4-アミノブチル)テトラメチルジシロキサン、1, 4-ビス(2-アミノエチルジメチルシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノプロピルジメチルシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェニルジメチルシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノ-3-メチルフェニルジメチルシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノプロピルジフェニルシリル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノブチルジメチルシリル)ベンゼン等と、テトラカルボン酸成分であるピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ナフタリンテトラカルボン酸、ビス(ジカルボキシフェニル)エーテル、ビス(ジカルボキシフェニル)スルホン、2, 2-ビス(ジカルボキシフェニル)プロパン、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、それら二無水物、及びそれらのエステル化物を、縮

合重合イミド化したものを挙げることができる。

[0087] 本発明において、前記ポリイミドA、Bが化学構造にフッ素原子及びケイ素原子を含まないものであってもよい。すなわち、本発明において、テトラカルボン酸成分とジアミン成分とは、繰返し単位が相違し、相互に、相溶性が低いものや、弾性率やガラス転移温度等で特徴付けられる機械的性質が異なる多成分ポリイミドの組合せであればよく、従来公知のポリイミドで採用されるものを好適に用いることができる。

[0088] 前記ポリイミドAは、そのガラス転移温度 Tg_A が前記ポリイミドBのガラス転移温度 Tg_B より20℃以上、特に24～300℃低いことが好ましい。

[0089] 本発明の多成分ポリイミドからなるポリイミドフィルムの製造方法などによって好適に得られる本発明のポリイミドフィルムには、以下のような特徴を持った態様がある。

[0090] ポリイミドAの溶解度パラメータ SP_A とポリイミドBの溶解度パラメータ SP_B との差の絶対値 $|SP_B - SP_A|$ が $0.5MPa^{1/2}$ 以上、好ましくは $0.6 \sim 5MPa^{1/2}$ である、ポリイミド成分Aとポリイミド成分Bとからなる多成分ポリイミドで形成されたフィルムであって、

全原料成分をランダム重合して得られるフィルムの表面張力 γ_{rand} に比べて、少なくとも一方のフィルム表面の表面張力 γ が $|\gamma - \gamma_{rand}| > 0.3mN/m$ 、好ましくは $0.4mN/m \leq |\gamma - \gamma_{rand}| \leq 10mN/m$ であり、且つフィルムにマクロ相分離が生じていないことを特徴とする。

[0091] また、ポリイミドAのフィルムの弾性率 E_A とポリイミドBのフィルムの弾性率 E_B との比 E_B/E_A が1.05以上、好ましくは1.08～400である、ポリイミド成分Aとポリイミド成分Bとからなる多成分ポリイミドで形成されたフィルムであって、

全原料成分をランダム重合して得られるフィルムの弾性率 E_{rand} に比べて、その弾性率 E が $E/E_{rand} > 1.005$ 、好ましくは $1.01 \leq E/E_{rand} \leq 1.5$ であり、且つフィルムにマクロ相分離が生じていないことを特徴とする。

[0092] また、ポリイミドAのガラス転移温度 Tg_A とポリイミドBのガラス転移温度 Tg_B との差の絶対値 $|Tg_B - Tg_A|$ が20℃以上、好ましくは24～300℃である、ポリイミド成分Aとポリイミド成分Bとからなる多成分ポリイミドで形成されたフィルムであって、

全原料成分をランダム重合して得られるフィルムの弾性率 E_{rand} に比べて、その弾性

率 E が $E_{\text{rand}}/E > 1.005$ 、好ましくは $1.01 \leq E_{\text{rand}}/E \leq 1.5$ であり、且つフィルムにマクロ相分離が生じていないことを特徴とする。

- [0093] また、フッ素原子を含む多成分ポリイミドで形成されたポリイミドフィルムであって、X線光電子分光(XPS)で測定した少なくとも一方のフィルム表面のフッ素原子濃度(Φ_s)と、フィルム全体の平均のフッ素原子濃度(f)との比(Φ_s/f)が1.3~3、好ましくは1.4~2.6であることを特徴とする。

また、フッ素原子を含む多成分ポリイミドで形成されたポリイミドフィルムであって、X線光電子分光(XPS)で測定した少なくとも一方のフィルム表面のフッ素原子濃度(Φ_s)と、全原料成分をランダム重合して得られるフィルム表面のフッ素原子濃度($\Phi_{s, \text{rand}}$)との比($\Phi_s/\Phi_{s, \text{rand}}$)が1.1~2.6、好ましくは1.2~2.4であることを特徴とする。

- [0094] また、ケイ素原子を含む多成分ポリイミドで形成されたポリイミドフィルムであって、X線光電子分光(XPS)で測定した少なくとも一方のフィルム表面のケイ素原子濃度(Φ_s)と、全原料成分をランダム重合して得られるフィルム表面のケイ素原子濃度($\Phi_{s, \text{rand}}$)との比($\Phi_s/\Phi_{s, \text{rand}}$)が1.1~4、好ましくは1.2~3.4であることを特徴とする。

- [0095] 本発明のポリイミドフィルムは、前述のように、フィルム表面の性質のみならず、フィルムの機械的な性質が改質されたものである。これは、ポリイミドフィルムの表面及び内部における各ポリイミド成分の空間的分布や凝集状態が制御された結果もたらされたものと考えられる。すなわち、本発明のポリイミドフィルムは、破断面のモルホロジーが示す微小な粒子の直径、あるいは微小な枝状物の長手方向と垂直な方向における断面径をFE-SEM像上で計測し、その平均値を凝集構造の特徴的なサイズ λ とした時に、好ましくは λ が50nm以下のものである。

- [0096] 本発明において、ポリイミドの溶解度パラメータ、及びフィルムの表面張力は、次のようにして測定(決定)したものである。

ポリイミドの溶解度パラメータの測定方法: Accelrys社製Materials Studio(ver. 4.0)のSynthiaモジュールを使い、各ポリイミド成分の化学構造についてFedorsの方法に従い求めた。ランダムコポリイミドについては、該ランダムコポリイミドを構成

する各ホモポリイミド成分*i*について、上記Fedorsの方法で求めた溶解度パラメータを、ランダムコポリイミド中における各ホモポリイミド成分*i*の体積分率 ϕ_i を乗じて足し合わせ平均することにより見積もった。

フィルムの表面張力の測定方法：表面張力が既知で且つその値の異なる種々の試験用混合液を用い、フィルム上に形成したこれらの液滴の接触角(θ)を23°Cにおいて測定し、種々の試験用混合液の表面張力に対して $\cos \theta$ をプロットしたZismanプロットから、外挿により $\cos \theta$ が1になる表面張力(臨界表面張力)を求め、この臨界表面張力の値を用いた。

[0097] また、前記ランダムコポリマーとは、ポリイミドA及びポリイミドBの全原料成分(未反応のテトラカルボン酸成分とジアミン成分)を一斉に混合して重合イミド化反応(ランダム重合)せしめることによって得られる多成分ポリイミドのことである。

なお、ポリイミドフィルムがポリイミドA及びポリイミドB以外の第3成分を含む場合、ランダムコポリマーからなるフィルムの表面張力 γ_{rand} は、同じ量の第3成分を加えたランダムコポリマーからなるフィルムの表面張力である。

[0098] ここで、前記ポリイミドフィルムの弾性率は、次のようにして測定したものである。

ポリイミドフィルムの弾性率：温度23°C、相対湿度50%の雰囲気にて調湿された試験片フィルムを、歪速度50%/分にて引張試験を行い、初期弾性率を測定し弾性率として用いた。

なお、ポリイミドフィルムがポリイミドA及びポリイミドB以外の第3成分を含む場合、ランダムコポリマーからなるフィルムの弾性率 E_{rand} は、同じ量の第3成分を加えたランダムコポリマーからなるフィルムの弾性率である。

本発明によるポリイミドフィルム中におけるポリイミドA成分とポリイミドB成分の割合は、ポリイミドフィルム中におけるポリイミドA成分の重量 W_A とポリイミドB成分の重量 W_B とから算出されるポリイミドA成分の重量分率 $w_A = W_A / (W_A + W_B) \times 100(\%)$ の値が、好ましくは15～85%、より好ましくは20～80%である。ポリイミドA成分の量が上記の範囲より少なくなると、ポリイミドA成分による物性の改良効果が十分得られなくなるため好ましくない。またポリイミドA成分の量が上記の範囲より多くなると、逆にポリイミドB成分による物性の改良効果が十分得られなくなるため好ましくない。

[0099] 本発明のポリイミドフィルムは、何れも、フィルムの厚みが $10\mu\text{m}$ 未満 10nm 以上の極薄フィルムであってもよい。

実施例

[0100] 本発明において採用した各種測定方法について以下に説明する。

[0101] (重合度の測定)

本発明において、重合度は、例えばゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)測定または赤外分光法などによるイミド化率の測定によってあらかじめ数平均重合度と溶液粘度との対応を調べておき、反応溶液の溶液粘度の測定によって数平均重合度を知ることができる。なお、イミド化率が90%以上のものが対象の場合には、GPC測定法によって求め、イミド化率が90%未満の場合には、赤外分光法によるイミド化率測定法から求めた。

本発明においてGPC測定は以下のようにして行った。日本分光工業株式会社製800シリーズHPLCシステムを用い、カラムはShodex KD-806Mを1本、カラム部温度は 40°C 、検出器は未知試料用としてインテリジェント紫外可視分光検出器(吸収波長 350nm)、標準物質用として示差屈折計(標準物質はポリエチレングリコール)を使用した。溶媒は塩化リチウム及びリン酸を各々 0.05mol/L 含むN-メチル-2-ピロリドン溶液を使用し、溶媒の流速は 0.5mL/分 、サンプルの濃度は約 0.1% とした。データの取り込み及びデータ処理はJASCO-JMBS/BORWINを用い行なった。データの取り込みは2回/秒行ない、試料のクロマトグラムを得た。一方、標準物質として分子量82, 250, 28, 700, 6, 450, 1, 900のポリエチレングリコールを使用し、これらのクロマトグラムからピークを検出し、保持時間と分子量の関係を示す校正曲線を得た。未知試料の分子量解析は、校正曲線から各保持時間における分子量 M_i を各々求め、また、各保持時間におけるクロマトグラムの高さ h_i の合計に対する分率 $W_i = h_i / \sum h_i$ を求め、それらをもとに数平均分子量 M_n は $1 / \{ \sum (W_i / M_i) \}$ から、重量平均分子量 M_w は $\sum (W_i \cdot M_i)$ から求めた。

[0102] 数平均重合度 N は、重合時の仕込み割合に応じて平均化したモノマー単位分子量 $\langle m \rangle$ で数平均分子量 M_n を除して求めた。

[0103] 数式3

$$N = M_n / \langle m \rangle$$

[0104] なお、モノマー単位分子量 $\langle m \rangle$ は下記のとおり求めた。すなわち、複数種のテトラカルボン酸成分(分子量 $m_{1,i}$ 、仕込みモル比 $R_{1,i}$ 、但し、 $\sum R_{1,i} = 1$ 、 $i = 1, 2, 3, \dots, n_1$)、複数種のジアミン成分(分子量 $m_{2,j}$ 、仕込みモル比 $R_{2,j}$ 、但し、 $\sum R_{2,j} = 1$ 、 $j = 1, 2, 3, \dots, n_2$)を仕込んだ場合のモノマー単位分子量 $\langle m \rangle$ は下記の式に従って求めた。

[0105] 数式4

$$\langle m \rangle = (\sum R_{1,i} m_{1,i} + \sum R_{2,j} m_{2,j}) - 36$$

なお、ポリイミド成分の一部については、N-メチル-2-ピロリドンへの溶解性が乏しいため用いる溶媒を変更し、 CF_3COONa を0.01モル/L含むヘキサフルオロイソプロパノールを溶媒としてGPC測定を行った。このとき、カラムはShodex HFIP-LG+HFIP-806Mを2本、カラム部温度は40°C、検出器はRI-8011、標準物質用として示差屈折計を使用した。溶媒の流速は0.8mL/分、サンプルの濃度は約0.1%とした。標準物質として分子量1,400,000、820,000、480,000、260,000、127,000、67,000、34,500、15,100、6,400、2,400、960のポリメチルメタクリレートを使用し、これらのクロマトグラムからピークを検出し、保持時間と分子量の関係を示す校正曲線を得た。未知試料の分子量解析は、N-メチル-2-ピロリドン溶媒を用いる場合と同様に、校正曲線から各保持時間における分子量 M_i を各々求め、また、各保持時間におけるクロマトグラムの高さ h_i の合計に対する分率 $W_i = h_i / \sum h_i$ を求め、それらをもとに数平均分子量 M_n は $1 / \{ \sum (W_i / M_i) \}$ から、重量平均分子量 M_w は $\sum (W_i \cdot M_i)$ から求めた。

[0106] (イミド化率の測定による重合度の測定)

赤外分光法によるイミド化率の測定はパーキンエルマー社製スペクトラムワンを用い、全反射吸収測定法—フーリエ変換赤外分光法(ATR-FTIR)によって行った。イミド化率 pI の算出は、イミド結合のC-N伸縮振動(波数約1360 cm^{-1})の吸光度 A を芳香核C=C面内振動(波数約1500 cm^{-1})の吸光度 A_I を内部標準として規格化した値(A/A_I)を、190°Cにて5時間熱処理した後の試料について先と同様にして求めたC-N伸縮振動の吸光度 A_s を芳香核C=C面内振動の吸光度 A_{I_s} を内部標

準として規格化した値 (A_s / A_I) で除して求めた。

[0107] 数式5

$$pI = (A / AI) / (A_s / A_I)$$

なお、吸収バンドの吸光度は、吸収バンドの両側の谷を結んだ線をベースラインとしたピーク強度とした。

ここで得られたイミド化率の値から、さらに下記式により数平均重合度Nを求めた。

[0108] 数式6

$$N = (1 + r) / (2r(1 - pI) + (1 - r))$$

ここでrはポリイミドのテトラカルボン酸成分の総モル数に対するジアミン成分の総モル数の組成比であり、ジアミン成分がテトラカルボン酸成分より多い場合その逆数を取るものとし(即ちどの場合においてもrは1以下)、pI はイミド化率である。

[0109] (X線光電子分光による緻密層表面のフッ素原子濃度の測定)

本発明において、フッ素原子含有ポリイミドが緻密層に存在する割合は、X線光電子分光(以下、XPSまたはESCAと略記する場合もある)で緻密層表面のフッ素原子濃度 ϕ_s を調べることにより知ることができる。

ここで、特定元素jの原子濃度 ϕ_j は、ポリイミドに含まれる検出可能な(水素原子とヘリウム原子は検出できない)各元素の原子数を N_i (下付きの添え字は元素の種類を表す)とし、特定の元素jの原子数を N_j として、下記数式で表されるものである。

[0110] 数式7

$$\phi_j = N_j / \sum N_i$$

(ここで、 $\sum N_i$ はポリイミドに含まれる検出可能な全元素の原子数の和を示す。)

[0111] XPSの測定は、X線をポリイミド非対称膜の緻密層表面に照射し、ポリイミドに含まれる各々の元素の各軌道にある電子を真空中に放出させ、放出された電子(光電子)の運動エネルギーに対する光電子の強度(光電子スペクトル)を測定することによって行われる。本発明においては、照射するX線として、ポリイミド表面の損傷などを抑制するために、XPSに不必要なX線成分を除去した単色化AlK α 線が好適に利用される。

また、光電子の運動エネルギー E_k から電子の物質原子中における束縛エネルギー

— E_b が、下記数式で求められる。

[0112] 数式8

$$E_b = h\nu - E_k - W$$

(ここで、 $h\nu$ は照射X線のエネルギー、 W は光電子を検出した分光器の仕事関数である。)

この束縛エネルギーの値は、元素と電子軌道によりほぼ決まった値をとるので、照射X線のエネルギーを適当に選択すれば、原理的には全元素の検出が可能ならずである。しかしながら、各軌道の電子がX線によって励起される確率(光イオン化断面積)が小さい水素とヘリウムに関しては、実際には観測できない。

ポリイミドに含まれる特定の元素 j の l 軌道からX線照射によって放出された光電子の強度 I_j は下記数式で示される。

[0113] 数式9

$$I_j = N_j \sigma_j^l \lambda_j^l A_j^l R$$

(ここで、 N_j は単位体積当りの元素 j の原子数、 σ_j^l は元素 j の l 殻に対する光イオン化断面積、 λ_j^l は元素 j の l 殻から放出された電子がポリイミド中を走行する際の非弾性散乱平均自由行程、 A_j^l は元素 j の l 殻から放出された電子に対する装置関数、 R はポリイミド非対称膜の表面粗さ係数である。)

光イオン化断面積 σ_j^l 、非弾性散乱平均自由行程 λ_j^l の値は公知である。 A_j^l は装置と測定条件から決まる値である。 R の値はサンプルによって異なるが、強度比を取ると消える値であるため、後述する原子濃度の算出には必要ない。

[0114] 本発明において、ポリイミドに含まれる特定の元素 j の原子濃度 ϕ_j は、測定された光電子の強度 I_j を用いて下記数式で求めた。

[0115] 数式10

$$\phi_j = (I_j / S_j) / \sum (I_i / S_i)$$

(ここで、 $S_j = \sigma_j^l \lambda_j^l A_j^l$ であり、 S_j は元素 i に対する相対的な感度を表しており、 $\sum (I_i / S_i)$ はポリイミドに含まれる検出できる全ての元素 i について光電子の強度を前記の相対感度で除した値の和を表している。)

なお、相対感度 S_j は原子濃度が既知である基準物質等を用いて別途決定するこ

とができる。相対感度 S_j として、XPSの装置メーカーなどから提供されている相対感度 S'_j を便宜的に用いることがあるが、本発明においては、単一組成からなる、換言すれば1種類のテトラカルボン酸成分と1種類のジアミン成分からなるホモポリイミド(原子濃度が既知)を用いて相対感度を決定した。

すなわち、単一組成のポリイミド(1種類のテトラカルボン酸成分と1種類のジアミン成分からなるホモポリイミド)からなるサンプルについては、表面原子濃度 $\phi_{s,j}$ の値と該ポリイミドにおける平均の原子濃度の値 f_j がほぼ一致することが期待されるが、表面原子濃度 $\phi_{s,j}$ を求める際に用いる相対感度 S_j として、XPSの装置メーカーなどから提供されている相対感度係数を装置関数で補正した相対感度 S'_j をそのまま用いた場合、 $\phi_{s,j}$ と f_j の間にしばしばズレが生じる。これは前記相対感度 S'_j が、ポリイミド以外の他の標準物質を用いて実験的に決められた値であることによる。このためポリイミド材料の表面原子濃度を求める際の相対感度 S_j は、単一組成のホモポリイミドからなるサンプルを用いたときの表面原子濃度 $\phi_{s,j}$ と平均の原子濃度 f_j が一致するように、 S'_j を補正した値を用いた。すなわち、本発明の相対感度 S_j は、下記数式で示される。

[0116] 数式11

$$S_j = S'_j \times \alpha_j$$

(ここで α_j は元素 j について、他の標準材料を用いて決定された相対感度 S'_j をポリイミド材料に適用するために使用する補正係数である)

本発明においては前記補正係数を元素ごとに測定して求め、その補正係数で補正した相対感度 S_j を用いた。

本発明において、光電子の強度 I_j は、XPS測定の結果得られる光電子スペクトルについて、光電子ピークの面積から求めた。光電子ピークのうち、比較的に光イオン化断面積の大きい遷移に関するものが好適に利用される。通常は光イオン化断面積の値が炭素1s軌道の値の10%より高い遷移に関する光電子ピークが好適に利用される。本発明では、フッ素に関しては1s軌道からの光電子ピークを好適に利用でき、例えば炭素に関しては1s軌道、窒素に関しては1s軌道、酸素に関しては1s軌道、硫黄に関しては2p軌道から放出された光電子ピークを好適に利用できた。

また、光電子スペクトルは、光電子が試料から真空中へ脱出する過程で非弾性散乱を起こすことにより生じたバックグラウンドを含んでいる。このため、原子濃度の決定に利用する各光電子ピークについて、前記のバックグラウンドを差し引いた後に求めた残りの面積を f_j とした。

[0117] 更に、本発明のXPSの測定において、ポリイミド非対称膜が中空糸の場合、照射径を中空糸径より細く絞ったX線が使用される。中空糸径が $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上概略 $100\text{ }\mu\text{m}$ 程度以上であるため、照射径として $100\text{ }\mu\text{m}\phi$ 程度以下が好適に採用され、更に $20\text{ }\mu\text{m}\phi$ 程度が好適に採用された。

また、光電子の放出によりポリイミド表面が帯電するため、電子線照射などによる試料表面電荷の中和が好適に採用された。

XPSの測定においては、試料表面から測った光電子の取り出し角度(エミッション角) θ に応じて、XPSで測定される厚みが増加する。XPSで検出される光電子の95%は試料表面から測った厚み $3\lambda_j^{-1} \sin \theta$ の範囲から放出されたものである。 θ の値には、測定が可能な範囲であれば特に制限はないが、 45° などが好適に利用される。分析される厚みとしては試料表面から数nmの厚みの範囲となる。このためXPSで測定された原子濃度は表面から数nmの厚みの範囲における表面原子濃度 $\phi_{s,j}$ である。

一方、膜全体を形成した多成分のポリイミドに含まれる元素jについての平均の原子濃度 f_j は下記数式で示される。

[0118] 数式12

$$f_j = \sum m_k n_k / \sum m_k N_k$$

(ここで n_k はモノマーkに含まれる元素jの原子数であり、モノマーkがテトラカルボン酸又はその無水物の場合で元素jが酸素の場合、ポリイミド重合時に縮合水として脱離する酸素原子の数を除いた数であり、 N_k はモノマーkに含まれるX線光電子分光で検出可能な全原子数であり、モノマーkがテトラカルボン酸又はその無水物の場合、ポリイミド重合時に縮合水として脱離する酸素原子の数を除いた数であり、 m_k は膜を形成した多成分のポリイミド中におけるモノマーkのモル分率であり、 $\sum$ は多成分のポリイミドに含まれる全てのモノマーkについて和を取ることを示す)

本発明において、膜全体における平均のフッ素原子濃度(f)は、前記数式に基づいて算出されたものである。

[0119] (表面張力の測定)

本発明においてポリイミドフィルムの表面張力測定は、表面張力の異なる種々の試験用混合液を用い、フィルム上にこれらの液滴を形成させ、その液滴の接触角(θ)を測定し、種々の試験用混合液の表面張力と $\cos \theta$ との関係、すなわちZismanプロットから $\cos \theta$ が1になる表面張力(臨界表面張力)を、外挿により求める方法で行った。

具体的に説明すれば、測定装置はクルス自動接触角計DSA20装置を使用した。測定温度は23°Cで行った。測定表面はフィルム形成時の空気に曝した表面とし、和光純薬工業株式会社製ぬれ張力試験用混合液(表面張力の異なる種々の混合液)を乗せ、各々の液滴の接触角を測定した。液滴の接触角評価方法として、静置した液滴の完全な輪郭を一般円錐曲線式でフィッティングすることによって、3相の接点での傾斜を基準線における曲線式の導関数として求め、これによって接触角を決定する方法を用いた。接触角は、まず試験用混合液を5 μ L 乗せ30秒後に測定した。次いで試験用混合液をさらに5 μ L 増やして接触角を測定し、これを繰り返し合計量30 μ Lまで求めた。試験用混合液の液適量と接触角との関係から液適量が0 μ Lの接触角を求め、これを試験フィルム表面におけるその試験用混合液の接触角(θ)とした。表面張力の異なる種々の液体を用いて、同様にフィルム表面における各々の接触角(θ)を求め、試験用混合液の表面張力と $\cos \theta$ との関係、すなわちZismanプロットから試験フィルムの表面張力(臨界表面張力)を求めた。

なお、原料組成をランダム重合して得られたポリイミドフィルムの表面張力を γ_{rand} として、本発明で得られたポリイミドフィルムの表面張力を γ としたときの、表面張力の変化 δ は、 $\delta = \gamma - \gamma_{\text{rand}}$ で求めた。

[0120] (ガラス転移温度の測定)

本発明においてガラス転移温度Tgは、レオメトリックスサイエンティフィック社製固体粘弾性アナライザーRSAIIIを用い、各ポリイミド成分からなるフィルムについて、損失正接($\tan \delta$)の温度依存性曲線を測定し、 $\tan \delta$ のピーク位置の温度として求め

た。前記 $\tan \delta$ 曲線の測定は、サンプルを予め120℃で10分間保持した後、窒素気流下で、-150℃から450℃まで3℃刻みで各温度において、測定周波数10Hzにて、フィルム貯蔵弾性率 E' 、損失弾性率 E'' を測定し求めた。

上記測定で $\tan \delta$ 曲線に明確なピークが観察されない一部のホモポリイミドについては、Biceranoの方法に従いAccelrys社製Materials Studio(ver. 4. 0)のSynthiaモジュールを用いて、ガラス転移温度の推算値 T_{gcalc} を求め、参考値として代用した。ランダムコポリイミド成分について T_{gcalc} を推算する場合については、ランダムコポリイミドを構成する各ホモポリイミド成分 i について上記Biceranoの方法で求めた $T_{gcalc, i}$ 、及びランダムコポリイミド中における各ホモポリイミド成分 i の重量分率 w_i を用い、次のFoxの式を使って見積もった。

[0121] 数式13

$$\text{ランダムコポリイミドの } T_{gcalc} = 1 / \left[\sum (w_i / T_{gcalc, i}) \right]$$

[0122] (回転粘度の測定方法)

ポリイミド溶液の溶液粘度は、回転粘度計(ローターのずり速度 1.75sec^{-1})を用い温度100℃で測定した。

[0123] (ポリイミドフィルムの作製)

ポリイミド溶液は、溶液粘度が100℃で50～1000ポイズになるように調製し、400メッシュ金網を用いて濾過し、引き続き100℃で静置により脱泡した。このポリイミド溶液を50℃でガラス板上に0.5mmまたは0.2mmのドクターナイフを用いて流延し、オーブン中100℃で3時間加熱し溶媒を蒸発させ、更にオーブン中300℃で1時間加熱処理をおこなないポリイミドフィルムを得た。

[0124] (フィルムの機械的性質の測定)

ポリイミドを幅約2mmに切り出して得られた短冊状試験片を、紙枠にエポキシ接着剤で固定したものをサンプルとして、引張り試験を行った。試験フィルムの断面積は、サンプルの厚さをデジタルダイヤルゲージを用いて測定し、幅を光学顕微鏡像上にて測定し、算出した。引張り試験は、温度23℃、相対湿度50%の雰囲気にて、有効長20mm、引張り速度10mm/分にて行い、初期弾性率(単に弾性率と書くこともある)、破断強度、破断伸びを測定した。

(フィルムの濁りの測定)

フィルムの濁りの有無は目視にても判定できるが、フィルムのヘイズ値を用いて判定した。日本分光工業株式会社製V-570紫外可視近赤外分光光度計を用い、積分球(日本分光工業株式会社製ISN-470)測定を行うことにより、各フィルムについて全光線透過率 T_t 、散乱光線透過率 T_d を測定し、ヘイズ値 $Th = T_d / T_t \times 100 (\%)$ を求めた。このヘイズ値が50%より大きいフィルムを、濁りありと判定した。例えば、後述する実施例3、比較例3のフィルムはヘイズ値が4%未満なのに対して、比較例4、比較例5のフィルムはヘイズ値がそれぞれ61%、87%であった。従って実施例3、比較例3は濁りなし、比較例4、比較例5のフィルムは濁りありと判定した。

(凍結破断面のノジュールサイズの測定)

フィルムを液体窒素温度に冷却し、予めフィルムの一部に導入した切れ込みから瞬時に破断して、フィルムの凍結破断面を得た。この凍結破断面に、極薄い導電膜をコーティングした後、フィールドエミッション型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)を用いて破断面の形態を観察した。フィルムの破断は、フィルム中における多成分ポリイミドの多数の分子鎖の空間的な配置がつくる構造(これ以降、単に高次構造と呼ぶこともある)の中で相対的に脆弱な部分を通して進行するため、破断面には前記高次構造の特徴を反映した凹凸の形態(これ以降、単に破断面のモルホロジーと呼ぶこともある)が出現する。この破断面のモルホロジーは1nm~100nm程度のサイズを有する微小な粒子、あるいは微小な枝状物ともいふべき構造(これ以降、この構造をノジュールと呼ぶこともある)が集合したように見える高次構造を示した。高次構造はポリイミド分子鎖の空間的な配置によるのであるから、多成分ポリイミドの分子構造(鎖構造)がブロック性を有する場合と、ランダム共重合体である場合とで前記高次構造は異なり、またマイクロ相分離ともいふべき相分離状態が生じている場合と生じていない場合、あるいはマクロ相分離が生じている場合それぞれにおいて前記高次構造は異なる。なお、破断面のモルホロジーが示す微小な粒子の直径、あるいは微小な枝状物の長手方向と垂直な方向における断面径をFE-SEM像上で計測し、その平均値を凝集構造の特徴的なサイズ λ とした。

[0125] (実施例1)

ポリイミドAとして2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物(以下、6FDAと略記することもある)とジメチルー3, 7-ジアミノジベンゾチオフェン=5, 5-ジオキンド(以下、TSNと略記することもある)からなるホモポリイミド(6FDA-TSN)、ポリイミドBとして3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(以下、s-BPDAと略記することもある)とTSNからなるポリイミド(s-BPDA-TSN)を選んだ。

この場合、ポリイミドAの溶解度パラメータ SP_A は $24.33\text{MPa}^{1/2}$ 、ポリイミドBの溶解度パラメータ SP_B は $25.38\text{MPa}^{1/2}$ であり、 $|SP_B - SP_A| = 1.05\text{MPa}^{1/2}$ であった。

またポリイミドAの弾性率 E_A は 3.80GPa 、ガラス転移温度 Tg_A (参考値)は 371°C であり、ポリイミドBの弾性率 E_B は 5.07GPa 、ガラス転移温度 Tg_B は 400°C 以上であった。従って $E_B/E_A = 1.33$ 、 $|Tg_B - Tg_A| > 29^\circ\text{C}$ であった。

s-BPDA 12.36g とTSN 11.38g (酸二無水物1モル部に対してジアミンが 0.988 モル部、 $B/A = 0.988$)を、溶媒のパラクロロフェノール(以下、PCPと略記することもある) 171g と共にセパラブルフラスコ中にて反応温度 190°C で30時間重合イミド化し、ポリマー濃度が 11.5 重量%のポリイミドB溶液を得た。このポリイミドBの数平均重合度 N_B を前記GPC測定方法によって測定したところ、 75 であった。このポリイミド溶液へ2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物(以下、6FDAと略記することもある) 12.44g とTSN 8.30g (酸二無水物1モル部に対してジアミンが 1.081 モル部)を溶媒のPCP 20g と共に添加した。この多成分ポリイミドの混合溶液を、さらに反応温度 190°C で8時間重合イミド化し、回転粘度が 2306 ポイズ、ポリマー濃度が 18 重量%の多成分ポリイミドの混合溶液を得た。この多成分ポリイミドの数平均重合度を前記GPC測定方法によって測定したところ、 40 であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い 0.5mm のドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは $25\mu\text{m}$ であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

このフィルムの表面張力 γ は、ポリイミドAとポリイミドBのランダムコポリイミドからなる

フィルム(比較例1)の表面張力 γ_{rand} と比較して、その差 $|\gamma - \gamma_{\text{rand}}|$ が5.0mN/mであった。またこのフィルムの弾性率 E は、ポリイミドAとポリイミドBのランダムコポリイミドからなるフィルム(比較例1)の弾性率 E_{rand} と比較して、その比 E/E_{rand} が1.019であった。

このフィルム表面のフッ素原子濃度 ϕ_s は、ポリイミドAとポリイミドBのランダムコポリイミドからなるフィルム(比較例1)のフッ素原子濃度 $\phi_{s,\text{rand}}$ と比較して、その比 $(\phi_s/\phi_{s,\text{rand}})$ が2.2であった。

また、このポリイミドフィルム凍結破断面のFE-SEMを用いて観察し、ノジュールサイズをもとめた。(図8)

[0126] (比較例1)

s-BPDA12.36gと6FDA12.44gとTSN19.68gを、溶媒のPCP191gと共にセパラブルフラスコ中にて反応温度190℃で16時間重合イミド化し、回転粘度が2195ポイズ、ポリマー濃度が18重量%のポリイミド溶液を得た。このポリイミドの数平均重合度を前記GPC測定方法によって測定したところ、44であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い0.5mmのドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは25 μm であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

この例は原料組成が実施例1とほぼ同じであるが、 ϕ_s/f が1.05であり、低いものであった。またこのフィルムの弾性率、破断強度は、実施例1のフィルムのそれらより低いものであった。

また、このポリイミドフィルム凍結破断面のFE-SEMを用いて観察し、ノジュールサイズをもとめた。(図9)

[0127] (実施例2)

ポリイミドAとして6FDAと3,5-ジアミノ安息香酸(以下、DABAと略記することもある)からなるホモポリイミド(6FDA-DABA)、ポリイミドBとしてs-BPDAとTSNからなるポリイミド(s-BPDA-TSN)を選んだ。

この場合、 SP_A は24.31MPa^{1/2}、 SP_B は25.38MPa^{1/2}であり、 $|\text{SP}_B - \text{SP}_A| = 1.07\text{MPa}^{1/2}$ であった。

また E_A は3.87GPa、 Tg_A (参考値)は275°Cであり、 E_B は5.07GPa、 Tg_B は400°C以上であった。従って $E_B/E_A = 1.31$ 、 $|Tg_B - Tg_A| > 125^\circ\text{C}$ であった。

s-BPDA12.36gとTSN11.38gを、溶媒のPCP154gと共にセパラブルフラスコ中にて反応温度190°Cで30時間重合イミド化し、ポリマー濃度が12.6重量%のポリイミドB溶液を得た。このポリイミドBの数平均重合度 N_B を前記GPC測定方法によって測定したところ、75であった。このポリイミド溶液へ6FDA12.44gとDABA4.61gを溶媒のPCP20gと共に添加した。この多成分ポリイミドの混合溶液を、さらに反応温度190°Cで5時間重合イミド化し、回転粘度が2120ポイズ、ポリマー濃度が18重量%の多成分ポリイミドの混合溶液を得た。この多成分ポリイミドの数平均重合度を前記GPC測定方法によって測定したところ、78であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い0.5mmのドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは27 μm であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

このフィルムの表面張力 γ は、ポリイミドAとポリイミドBのランダムコポリイミドからなるフィルム(比較例2)と比較して $|\gamma - \gamma_{\text{rand}}|$ が4.6mN/mであり、弾性率 E は、同じく比較例2と比較して、その比 E/E_{rand} が1.136であった。

このフィルム表面のフッ素原子濃度 ϕ_s は、ポリイミドAとポリイミドBのランダムコポリイミドからなるフィルム(比較例2)と比較して、その比($\phi_s/\phi_{s,\text{rand}}$)が2.3であった。

[0128] (比較例2)

s-BPDA12.36gと6FDA12.44gとTSN11.81gとDABA4.37gを、溶媒のPCP175gと共にセパラブルフラスコ中にて反応温度190°Cで26時間重合イミド化し、回転粘度が1655ポイズ、ポリマー濃度が18重量%のポリイミド溶液を得た。このポリイミドの数平均重合度を前記GPC測定方法によって測定したところ、44であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い0.5mmのドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは29 μm であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

この例は原料組成が実施例2とほぼ同じであるが、 ϕ_s/f が1.04であり、低いもの

であった。またこのフィルムの弾性率、破断強度、破断伸びは、実施例2のフィルムのそれらより低いものであった。

[0129] (実施例3)

ポリイミドAとして6FDAとTSN、DABA(TSNとDABAのモル比85/15)からなるランダムコポリイミド(6FDA-TSN-DABA)、ポリイミドBとしてs-BPDAとTSNからなるポリイミド(s-BPDA-TSN)を選んだ。

この場合、 SP_A は $24.33\text{MPa}^{1/2}$ 、 SP_B は $25.38\text{MPa}^{1/2}$ であり、 $|SP_B - SP_A| = 1.05\text{MPa}^{1/2}$ であった。

また E_A は 3.82GPa 、 Tg_A (参考値)は 335°C であり、 E_B は 5.07GPa 、 Tg_B は 400°C 以上であった。従って $E_B/E_A = 1.33$ 、 $|Tg_B - Tg_A| > 65^\circ\text{C}$ であった。

s-BPDA12.36gとTSN11.35gを、溶媒のPCP165gと共にセパラブルフラスコ中にて反応温度 190°C で35時間重合イミド化し、ポリマー濃度が11.9重量%のポリイミドB溶液を得た。このポリイミドBの数平均重合度 N_B を前記GPC測定方法によって測定したところ、77であった。このポリイミド溶液へ6FDA12.44gとTSN5.21gDABA1.73gを溶媒のPCP20gと共に添加した。この多成分ポリイミドの混合溶液を、さらに反応温度 190°C で8時間重合イミド化し、回転粘度が1618ポイズ、ポリマー濃度が18重量%の多成分ポリイミドの混合溶液を得た。この多成分ポリイミドの数平均重合度を前記GPC測定方法によって測定したところ、41であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い0.5mmのドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは $26\mu\text{m}$ であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

このフィルムの表面張力 γ は、ポリイミドAとポリイミドBのランダムコポリイミドからなるフィルム(比較例3)と比較して $|\gamma - \gamma_{\text{rand}}|$ が 6.8mN/m であり、弾性率 E は、同じく比較例3と比較して、その比 E/E_{rand} が1.038であった。

このフィルム表面のフッ素原子濃度 ϕ_s は、ポリイミドAとポリイミドBのランダムコポリイミドからなるフィルム(比較例3)と比較して、その比 $(\phi_s/\phi_{s,\text{rand}})$ が2.0であった。

[0130] (比較例3)

s-BPDA 12.36gと6FDA 12.44gとTSN 16.73gとDABA 1.64gを、溶媒のPCP 185gと共にセパラブルフラスコ中にて反応温度190℃で13時間重合イミド化し、回転粘度が2623ポイズ、ポリマー濃度が18重量%のポリイミド溶液を得た。このポリイミドの数平均重合度を前記GPC測定方法によって測定したところ、37であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い0.5mmのドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは28 μm であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

この例は原料組成が実施例3とほぼ同じであるが、 $\phi s/f$ が1.23であり、低いものであった。またこのフィルムの弾性率、破断強度、破断伸びは、実施例3のフィルムのそれらより低いものであった。

[0131] (比較例4)

ポリイミドAとして6FDAとTSN、DABA (TSNとDABAのモル比5/3)からなるホモポリイミド(6FDA-TSN-DABA)、ポリイミドBとしてs-BPDAとTSN、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(以下、DADEと略記することもある)(TSNとDADEのモル比9/1)からなるポリイミド(s-BPDA-TSN-DADE)を選んだ。なおDADEの量は僅少であるため、実施例3の組成の組合せとほぼ同じものである。

6FDA 27.32gとTSN 10.29gとDABA 3.42gを溶媒のPCP 162gと共にセパラブルフラスコ中にて反応温度190℃で110時間重合イミド化し、ポリマー濃度が19.3重量%のポリイミドA溶液を得た。このポリイミドAの数平均重合度 N_A を前記GPC測定方法によって測定したところ、30であった。

s-BPDA 52.66gとTSN 46.00gとDADE 3.73gを、溶媒のPCP 419gと共にセパラブルフラスコ中にて反応温度190℃で25時間重合イミド化し、ポリマー濃度が18.7重量%のポリイミドB溶液を得た。このポリイミドBの数平均重合度 N_B を前記GPC測定方法によって測定したところ、63であった。

次に前記ポリイミドA溶液92g及び前記ポリイミドB溶液100gをセパラブルフラスコに秤り取り混合した。この多成分ポリイミドの混合溶液を、さらに反応温度190℃で3時間重合イミド化し、回転粘度が1618ポイズ、ポリマー濃度が18.8重量%の多成分ポリイミドの混合溶液を得た。この多成分ポリイミドの数平均重合度を前記GPC測

定方法によって測定したところ、76であった。この N_A 、 N_B は本発明の範囲からはずれるものである。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い0.5mmのドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは27 μm であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。このフィルムの弾性率、破断強度は、実施例3のフィルムのそれらより低いものであった。

このフィルムはマクロ相分離を示し濁ったものとなった。

[0132] (比較例5)

ポリイミドA、ポリイミドBは比較例4と同じ化学構造を選んだ。

6FDA26.65gとTSN10.49gとDABA3.49gを溶媒のPCP161gと共にセパラブルフラスコ中にて反応温度190°Cで40時間重合イミド化し、ポリマー濃度が19.3重量%のポリイミドA溶液を得た。このポリイミドAの数平均重合度 N_A を前記GPC測定方法によって測定したところ、44であった。

s-BPDA52.66gとTSN46.00gと4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(以下、DADEと略記することもある)3.73gを、溶媒のPCP419gと共にセパラブルフラスコ中にて反応温度190°Cで25時間重合イミド化し、ポリマー濃度が18.7重量%のポリイミドB溶液を得た。このポリイミドBの数平均重合度 N_B を前記GPC測定方法によって測定したところ、66であった。

次に前記ポリイミドA溶液90g及び前記ポリイミドB溶液100gをセパラブルフラスコに秤り取り混合した。この多成分ポリイミドの混合溶液を、さらに温度130°Cで3時間攪拌混合し、回転粘度が2753ポイズ、ポリマー濃度が19重量%の多成分ポリイミドの混合溶液を得た。この多成分ポリイミドの数平均重合度を前記GPC測定方法によって測定したところ、56であった。この N_A 、 N_B は本発明の範囲からはずれるものである。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い0.5mmのドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは30 μm であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。このフィルムの弾性率、破断強度は、実施例3のフィルムのそれらより低いものであった。

このフィルムはマクロ相分離を示し濁ったものとなった。

[0133] (実施例4)

ポリイミドAとして6FDA、s-BPDAとTSN、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン(以下MASNと略する場合もある)、DABA(6FDAとs-BPDAのモル比4/3、TSN、MASN、DABAのモル比4/2/1)からなるランダムコポリイミド(6FDA-s-BPDA-TSN-MASN-DABA)、ポリイミドBとしてs-BPDAとTSNからなるポリイミド(s-BPDA-TSN)を選んだ。

この場合、 SP_A は $24.77\text{MPa}^{1/2}$ 、 SP_B は $25.38\text{MPa}^{1/2}$ であり、 $|SP_B - SP_A| = 0.61\text{MPa}^{1/2}$ であった。

また E_A は 4.17GPa 、 Tg_A (参考値)は 343°C であり、 E_B は 5.07GPa 、 Tg_B は 400°C 以上であった。従って $E_B/E_A = 1.21$ 、 $|Tg_B - Tg_A| > 57^\circ\text{C}$ であった。

s-BPDA6.36gとTSN6.07gを、溶媒のPCP171gと共にセパラブルフラスコ中にて反応温度 190°C で27時間重合イミド化し、ポリマー濃度が6.4重量%のポリイミドB溶液を得た。このポリイミドの数平均重合度 N_B を前記GPC測定方法によって測定したところ、57であった。このポリイミド溶液へs-BPDA6.36gと6FDA12.79gとTSN8.10gとMASN3.67gとDABA1.12gを溶媒のPCP20gと共に添加した。この多成分ポリイミドの混合溶液を、さらに反応温度 190°C で19時間重合イミド化し、回転粘度が1507ポイズ、ポリマー濃度が18重量%の多成分ポリイミドの混合溶液を得た。この多成分ポリイミドの数平均重合度を前記GPC測定方法によって測定したところ、50であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い0.5mmのドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは $34\mu\text{m}$ であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

このフィルムの表面張力 γ は、ポリイミドAとポリイミドBのランダムコポリイミドからなるフィルム(比較例6)と比較して $|\gamma - \gamma_{\text{rand}}|$ が 4.9mN/m であり、弾性率 E は、同じく比較例6と比較して、その比 E/E_{rand} が1.055であった。

このフィルム表面のフッ素原子濃度 ϕ_s は、ポリイミドAとポリイミドBのランダムコポリ

イミドからなるフィルム(比較例6)と比較して、その比($\phi s / \phi s_{rand}$)が1.2であった。

[0134] (実施例5)

ポリイミドAとして6FDAとTSN、MASN、DABA(TSN、MASN、DABAのモル比1/2/1)からなるランダムコポリイミド(6FDA-s-BPDA-TSN-MASN-DABA)、ポリイミドBとしてs-BPDAとTSNからなるポリイミド(s-BPDA-TSN)を選んだ。

この場合、 SP_A は24.34MPa^{1/2}、 SP_B は25.38MPa^{1/2}であり、 $|SP_B - SP_A| = 1.04MPa^{1/2}$ であった。

また E_A は3.76GPa、 Tg_A (参考値)は279℃であり、 E_B は5.07GPa、 Tg_B は400℃以上であった。従って $E_B / E_A = 1.35$ 、 $|Tg_B - Tg_A| > 121℃$ であった。

6FDA23.10gとTSN3.66gとMASN6.62gとDABA2.03gを溶媒のPCP153gと共にセパラブルフラスコ中にて反応温度190℃で6時間重合イミド化し、ポリマー濃度が18重量%のポリイミドA溶液を得た。このポリイミドAの数平均重合度 N_A を前記GPC測定方法によって測定したところ、4.9であった。

s-BPDA21.18gとTSN20.25gを、溶媒のPCP177gと共にセパラブルフラスコ中にて反応温度190℃で0.5時間重合イミド化し、ポリマー濃度が18重量%のポリイミドB溶液を得た。このポリイミドの数平均重合度 N_B を前記GPC測定方法によって測定したところ、6.0であった。

次に前記ポリイミドA溶液88g及び前記ポリイミドB溶液110gをセパラブルフラスコに秤り取り混合した。この多成分ポリイミドの混合溶液を、さらに反応温度190℃で19時間重合イミド化し、回転粘度が1376ポイズ、ポリマー濃度が18重量%の多成分ポリイミドの混合溶液を得た。この多成分ポリイミドの数平均重合度を前記GPC測定方法によって測定したところ、57であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い0.5mmのドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは30μmであった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

このフィルムの表面張力 γ は、ポリイミドAとポリイミドBのランダムコポリイミドからなる

フィルム(比較例6)と比較して $|\gamma - \gamma_{\text{rand}}|$ が5.0mN/mであり、弾性率Eは、同じく比較例6と比較して、その比 E/E_{rand} が1.175であった。

このフィルム表面のフッ素原子濃度 ϕ_s は、ポリイミドAとポリイミドBのランダムコポリイミドからなるフィルム(比較例6)と比較して、その比 $(\phi_s / \phi_{s,\text{rand}})$ が1.7であった。

[0135] (実施例6)

ポリイミドA、ポリイミドBは実施例5と同じ化学構造を選んだ。

s-BPDA12.36gとTSN11.35gを、溶媒のPCP165gと共にセパラブルフラスコ中にて反応温度190℃で27時間重合イミド化し、ポリマー濃度が11.8重量%のポリイミドB溶液を得た。このポリイミドBの数平均重合度 N_B を前記GPC測定方法によって測定したところ、76であった。このポリイミド溶液へ6FDA12.44gとTSN2.08gとMASN3.77gとDABA1.16gを溶媒のPCP20gと共に添加した。この多成分ポリイミドの混合溶液を、さらに反応温度190℃で30時間重合イミド化し、回転粘度が911ポイズ、ポリマー濃度が18重量%の多成分ポリイミドの混合溶液を得た。この多成分ポリイミドの数平均重合度を前記GPC測定方法によって測定したところ、45であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い0.5mmのドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは36 μm であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

このフィルムの表面張力 γ は、ポリイミドAとポリイミドBのランダムコポリイミドからなるフィルム(比較例6)と比較して $|\gamma - \gamma_{\text{rand}}|$ が8.1mN/mであり、弾性率Eは、同じく比較例6と比較して、その比 E/E_{rand} が1.113であった。

このフィルム表面のフッ素原子濃度 ϕ_s は、ポリイミドAとポリイミドBのランダムコポリイミドからなるフィルム(比較例6)と比較して、その比 $(\phi_s / \phi_{s,\text{rand}})$ が2.0であった。

[0136] (比較例6)

s-BPDA12.71gと6FDA12.79gとTSN14.17gとMASN3.67gとDABA1.12gを、溶媒のPCP191gと共にセパラブルフラスコ中にて反応温度190℃で73時間重合イミド化し、回転粘度が1190ポイズ、ポリマー濃度が18重量%のポリイミド溶液を得た。このポリイミドの数平均重合度を前記GPC測定方法によって測定したところ、

ろ、49であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い0.5mmのドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは34 μm であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

この例は原料組成が実施例6とほぼ同じであるが、 $\phi s/f$ が1.25であり、低いものであった。またこのフィルムの弾性率、破断強度、破断伸びは、実施例4、5、6の各フィルムのそれらより低いものであった。

[0137] (実施例7)

ポリイミドAとしてs-BPDAと2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン(以下、HFBAPPと略記することもある)からなるホモポリイミド(s-BPDA-HFBAPP)、ポリイミドBとしてs-BPDAと1, 4-ジ(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(以下、TPEQと略記することもある)、DADE(TPEQ、DADEのモル比3/2)からなるランダムコポリイミド(s-BPDA-TPEQ-DADE)を選んだ。

この場合、 SP_A は22.67MPa^{1/2}、 SP_B は23.80MPa^{1/2}であり、 $|SP_B - SP_A| = 1.13\text{MPa}^{1/2}$ であった。

また E_A は2.59GPa、 Tg_A は260°Cであり、 E_B は3.49GPa、 Tg_B は284°Cであった。従って $E_B/E_A = 1.34$ 、 $|Tg_B - Tg_A| = 24^\circ\text{C}$ であった。

s-BPDA4.61gと2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン(以下、HFBAPPと略記することもある)8.30gを、溶媒のPCP171gと共にセパラブルフラスコ中にて反応温度190°Cで8時間重合イミド化し、ポリマー濃度が6.7重量%のポリイミドA溶液を得た。このポリイミドAの数平均重合度 N_A を前記GPC測定方法によって測定したところ、18.2であった。このポリイミド溶液へs-BPDA18.45gと1, 4-ジ(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(以下、TPEQと略記することもある)11.23gとDADE5.13gを溶媒のPCP20gと共に添加した。この多成分ポリイミドの混合溶液を、さらに反応温度190°Cで4時間重合イミド化し、回転粘度が1190ポイズ、ポリマー濃度が19重量%の多成分ポリイミドの混合溶液を得た。この多成分ポリイミドの数平均重合度を前記GPC測定方法によって測定したところ、39であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い0.5mmのドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは29 μm であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

このフィルムの表面張力 γ は、ポリイミドAとポリイミドBのランダムコポリイミドからなるフィルム(比較例7)と比較して $|\gamma - \gamma_{\text{rand}}|$ が1.9mN/mであり、弾性率Eは、同じく比較例7と比較して、その比 E/E_{rand} が1.083であった。

このフィルム表面のフッ素原子濃度 ϕ_s は、ポリイミドAとポリイミドBのランダムコポリイミドからなるフィルム(比較例7)と比較して、その比($\phi_s / \phi_{s,\text{rand}}$)が2.0であった。

[0138] (比較例7)

s-BPDA23.07gとHFBAPP8.30gとTPEQ11.23gとDADE5.13gを、溶媒のPCP191gと共にセパラブルフラスコ中にて反応温度190°Cで3時間重合イミド化し、回転粘度が1246ポイズ、ポリマー濃度が19重量%のポリイミド溶液を得た。このポリイミドの数平均重合度を前記GPC測定方法によって測定したところ、41であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い0.5mmのドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは27 μm であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。このフィルムの弾性率、破断強度は、実施例7のフィルムのそれらより低いものであった。

[0139] (実施例8)

ポリイミドA、ポリイミドBは実施例7と同じ化学構造を選んだ(ポリイミドAとポリイミドBの比率が異なる)。

s-BPDA6.92gとHFBAPP12.44gを、溶媒のPCP180gと共にセパラブルフラスコ中にて反応温度190°Cで15時間重合イミド化し、ポリマー濃度が9.3重量%のポリイミドA溶液を得た。このポリイミドAの数平均重合度 N_A を前記GPC測定方法によって測定したところ、22.5であった。このポリイミド溶液へs-BPDA16.15gとTPEQ9.82gとDADE4.49gを溶媒のPCP20gと共に添加した。この多成分ポリイミドの混合溶液を、さらに反応温度190°Cで4時間重合イミド化し、回転粘度が1897ポイズ、ポリマー濃度が19重量%の多成分ポリイミドの混合溶液を得た。この多成分ポ

リイミドの数平均重合度を前記GPC測定方法によって測定したところ、44であった。この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い0.5mmのドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは27 μm であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

このフィルムの表面張力 γ は、ポリイミドAとポリイミドBのランダムコポリイミドからなるフィルム(比較例8)と比較して $|\gamma - \gamma_{\text{rand}}|$ が0.9mN/mであり、弾性率Eは、同じく比較例8と比較して、その比 E/E_{rand} が1.078であった。

このフィルム表面のフッ素原子濃度 ϕ_s は、ポリイミドAとポリイミドBのランダムコポリイミドからなるフィルム(比較例8)と比較して、その比($\phi_s / \phi_{s,\text{rand}}$)が1.8であった。

[0140] (比較例8)

s-BPDA23.07gとHFBAPP12.44gとTPEQ9.82gとDADE4.49gを、溶媒のPCP191gと共にセパラブルフラスコ中にて反応温度190°Cで3時間重合イミド化し、回転粘度が1079ポイズ、ポリマー濃度が19重量%のポリイミド溶液を得た。このポリイミドの数平均重合度を前記GPC測定方法によって測定したところ、37であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い0.5mmのドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは27 μm であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。このフィルムの弾性率、破断強度、破断伸びは、実施例8のフィルムのそれらより低いものであった。

[0141] (実施例9)

ポリイミドAとしてs-BPDAと1,4-ビス(3-アミノプロピルジメチルシリル)ベンゼン(以下、ADBと略記することもある)からなるホモポリイミド(s-BPDA-ADB)、ポリイミドBとしてs-BPDAとTSNからなるホモポリイミド(s-BPDA-TSN)を選んだ。

この場合、 SP_A は20.71MPa^{1/2}、 SP_B は25.38MPa^{1/2}であり、 $|\text{SPB} - \text{SP}_A| = 4.67\text{MPa}^{1/2}$ であった。

また E_A は0.02GPa、 Tg_A は125°Cであり、 EB は5.07GPa、 Tg_B は400°C

以上であった。従って $E_B/E_A = 330$ 、 $|Tg_B - Tg_A| > 275^\circ\text{C}$ であった。

s-BPDA 14.12g と TSN 13.43g を、溶媒の PCP 126.1g と共にセパラブルフラスコ中にて反応温度 190°C で 15 時間重合イミド化し、ポリマー濃度が 17.0 重量% のポリイミド B 溶液を得た。このポリイミド B の数平均重合度 N_B を前記 GPC 測定方法によって測定したところ、57 であった。このポリイミド溶液へ s-BPDA 3.53g と 1,4-ビス(3-アミノプロピルジメチルシリル)ベンゼン(以下、ADB と略記することもある) 3.78g を溶媒の PCP 33.6g と共に添加した。この多成分ポリイミドの混合溶液を、さらに反応温度 190°C で 5 時間重合イミド化し、回転粘度が 930 ポイズ、ポリマー濃度が 17 重量% の多成分ポリイミドの混合溶液を得た。この多成分ポリイミドの数平均重合度を前記 GPC 測定方法によって測定したところ、31 であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い 0.5mm のドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは $19\ \mu\text{m}$ であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

このフィルムの表面張力 γ は、ポリイミド A とポリイミド B のランダムコポリイミドからなるフィルム(比較例 9)と比較して $|\gamma - \gamma_{\text{rand}}|$ が 8.6mN/m であり、弾性率 E は、同じく比較例 9 と比較して、その比 E/E_{rand} が 1.077 であった。

このフィルム表面のケイ素原子濃度 ϕ_s は、ポリイミド A とポリイミド B のランダムコポリイミドからなるフィルム(比較例 9)のそれと比較して、その比 $(\phi_s/\phi_{s,\text{rand}})$ が 3.3 であった。

[0142] (比較例 9)

s-BPDA 17.65g と TSN 13.43g と ADB 3.78g を、溶媒の PCP 159.7g と共にセパラブルフラスコ中にて反応温度 190°C で 17 時間重合イミド化し、回転粘度が 781 ポイズ、ポリマー濃度が 17 重量% のポリイミド溶液を得た。このポリイミドの数平均重合度を前記 GPC 測定方法によって測定したところ、49 であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い 0.5mm のドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは $26\ \mu\text{m}$ であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

この例は原料組成が実施例 9 とほぼ同じであるが、 ϕ_s/f が 2.2 であり、低いもの

であった。またこのフィルムの弾性率、破断強度、破断伸びは、実施例9のフィルムのそれらより低いものであった。

[0143] (実施例10)

ポリイミドAとしてs-BPDAと2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン(以下、BAPPと略記することもある)からなるホモポリイミド(s-BPDA-BAPP)、ポリイミドBとしてs-BPDAと2, 2'-ジメチルー4, 4'-ジアミノジフェニル(以下、m-ToLと略記することもある)からなるホモポリイミド(s-BPDA-m-ToL)を選んだ。

この場合、 SP_A は $22.67\text{MPa}^{1/2}$ 、 SP_B は $23.42\text{MPa}^{1/2}$ であり、 $|SP_B - SP_A| = 0.75\text{MPa}^{1/2}$ であった。

また E_A は 2.52GPa 、 Tg_A は 260°C であり、 E_B は 6.53GPa 、 Tg_B は 330°C であった。従って $E_B/E_A = 2.59$ 、 $|Tg_B - Tg_A| = 70^\circ\text{C}$ であった。

s-BPDA 5.88g と2, 2'-ジメチルー4, 4'-ジアミノジフェニル(以下、m-ToLと略記することもある) 4.33g を、溶媒のPCP 53.8g と共にセパラブルフラスコ中にて反応温度 190°C で12時間重合イミド化し、ポリマー濃度が15重量%のポリイミドB溶液を得た。このポリイミドBの数平均重合度 N_B を前記GPC測定方法によって測定したところ、51であった。このポリイミド溶液へs-BPDA 5.88g と2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン(以下、BAPPと略記することもある) 8.37g を溶媒のPCP 76.7g と共に添加した。この多成分ポリイミドの混合溶液を、さらに反応温度 190°C で5時間重合イミド化し、回転粘度が751ポイズ、ポリマー濃度が15重量%の多成分ポリイミドの混合溶液を得た。この多成分ポリイミドの数平均重合度を前記GPC測定方法によって測定したところ、68であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い 0.5mm のドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは $20\mu\text{m}$ であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

このフィルムの表面張力 γ は、ポリイミドAとポリイミドBのランダムコポリイミドからなるフィルム(比較例10)と比較して $|\gamma - \gamma_{\text{rand}}|$ が 6.6mN/m であり、弾性率 E は、同じく比較例10と比較して、その比 E/E_{rand} が1.032であった。

また、このポリイミドフィルム凍結破断面のFE-SEMを用いて観察し、ノジュールサイズをもとめた。(図10)

[0144] (比較例10)

s-BPDA11.77gとm-ToL4.33gとBAPP8.37gを溶媒のPCP130.5gと共にセパラブルフラスコ中にて反応温度190℃で17時間重合イミド化し、回転粘度が552ポイズ、ポリマー濃度が15重量%のポリイミド溶液を得た。このポリイミドの数平均重合度を前記GPC測定方法によって測定したところ、50であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い0.5mmのドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは20 μm であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。このフィルムの弾性率、破断強度は、実施例10のフィルムのそれらより低いものであった。

また、このポリイミドフィルム凍結破断面のFE-SEMを用いて観察し、ノジュールサイズをもとめた。(図11)

[0145] (実施例11)

ポリイミドAとポリイミドBは実施例10と同じ化学構造を選んだ(ポリイミドAとポリイミドBの比率が異なる)。

s-BPDA8.24gとm-ToL6.06gを、溶媒のPCP75.3gと共にセパラブルフラスコ中にて反応温度190℃で13時間重合イミド化し、ポリマー濃度が15重量%のポリイミドB溶液を得た。このポリイミドBの数平均重合度 N_B を前記GPC測定方法によって測定したところ、56であった。このポリイミド溶液へs-BPDA3.53gとBAPP5.02gを溶媒のPCP46.1gと共に添加した。この多成分ポリイミドの混合溶液を、さらに反応温度190℃で4時間重合イミド化し、回転粘度が460ポイズ、ポリマー濃度が15重量%の多成分ポリイミドの混合溶液を得た。この多成分ポリイミドの数平均重合度を前記GPC測定方法によって測定したところ、42であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い0.5mmのドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは27 μm であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

このフィルムの表面張力 γ は、ポリイミドAとポリイミドBのランダムコポリイミドからなる

フィルム(比較例11)と比較して $|\gamma - \gamma_{\text{rand}}|$ が1.5mN/mであり、弾性率Eは、同じく比較例11と比較して、その比 E/E_{rand} が1.100であった。

[0146] (比較例11)

s-BPDA11.77gとm-ToL6.06gとBAPP5.02gを溶媒のPCP121.4gと共にセパラブルフラスコ中にて反応温度190℃で19時間重合イミド化し、回転粘度が580ポイズ、ポリマー濃度が15重量%のポリイミド溶液を得た。このポリイミドの数平均重合度を前記GPC測定方法によって測定したところ、53であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い0.5mmのドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは29 μm であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。このフィルムの弾性率、破断強度、破断伸びは、実施例11のフィルムのそれらより低いものであった。

[0147] (実施例12)

ポリイミドAとポリイミドBは実施例10と同じ化学構造を選んだ(ポリイミドAとポリイミドBの比率が異なる)。

s-BPDA3.53gとm-ToL2.60gを、溶媒のPCP32.3gと共にセパラブルフラスコ中にて反応温度190℃で15時間重合イミド化し、ポリマー濃度が15重量%のポリイミドB溶液を得た。このポリイミドBの数平均重合度 N_B を前記GPC測定方法によって測定したところ、50であった。このポリイミド溶液へs-BPDA8.24gとBAPP11.72gを溶媒のPCP107.4gと共に添加した。この多成分ポリイミドの混合溶液を、さらに反応温度190℃で5時間重合イミド化し、回転粘度が420ポイズ、ポリマー濃度が15重量%の多成分ポリイミドの混合溶液を得た。この多成分ポリイミドの数平均重合度を前記GPC測定方法によって測定したところ、39であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い0.5mmのドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは28 μm であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

このフィルムの表面張力 γ は、ポリイミドAとポリイミドBのランダムコポリイミドからなるフィルム(比較例12)と比較して $|\gamma - \gamma_{\text{rand}}|$ が2.4mN/mであり、弾性率Eは、同

じく比較例12と比較して、その比 E/E_{rand} が1.064であった。

[0148] (比較例12)

s-BPDA11.77gとm-ToL2.60gとBAPP11.72gを溶媒のPCP139.7gと共にセパラブルフラスコ中にて反応温度190°Cで17時間重合イミド化し、回転粘度が550ポイズ、ポリマー濃度が15重量%のポリイミド溶液を得た。このポリイミドの数平均重合度を前記GPC測定方法によって測定したところ、50であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い0.5mmのドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは24 μm であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。このフィルムの弾性率、破断強度は、実施例12のフィルムのそれらより低いものであった。

[0149] (実施例13)

ポリイミドAとしてs-BPDAとDADEからなるホモポリイミド(s-BPDA-DADE)、ポリイミドBとしてs-BPDAとm-ToLからなるホモポリイミド(s-BPDA-m-ToL)を選んだ。

この場合、 SP_A は24.12MPa^{1/2}、 SP_B は23.42MPa^{1/2}であり、 $|SP_B - SP_A| = 0.70\text{MPa}^{1/2}$ であった。

また E_A は2.94GPa、 Tg_A は300°Cであり、 E_B は6.53GPa、 Tg_B は330°Cであった。従って $E_B/E_A = 2.22$ 、 $|Tg_B - Tg_A| = 30^\circ\text{C}$ であった。

s-BPDA3.53gとm-ToL2.60gを、溶媒のPCP32.3gと共にセパラブルフラスコ中にて反応温度190°Cで11時間重合イミド化し、ポリマー濃度が15重量%のポリイミドB溶液を得た。このポリイミドBの数平均重合度 N_B を前記GPC測定方法によって測定したところ、49であった。このポリイミド溶液へs-BPDA8.24gとDADE5.72gを溶媒のPCP73.4gと共に添加した。この多成分ポリイミドの混合溶液を、さらに反応温度190°Cで3時間重合イミド化し、回転粘度が508ポイズ、ポリマー濃度が15重量%の多成分ポリイミドの混合溶液を得た。この多成分ポリイミドの数平均重合度を前記GPC測定方法によって測定したところ、46であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い0.5mmのドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは24

μm であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

このフィルムの表面張力 γ は、ポリイミドAとポリイミドBのランダムコポリイミドからなるフィルム(比較例13)と比較して $|\gamma - \gamma_{\text{rand}}|$ が 4.0mN/m であり、弾性率 E は、同じく比較例13と比較して、その比 E/E_{rand} が 1.090 であった。

[0150] (比較例13)

s-BPDA 11.77g とm-ToL 2.60g とDADE 5.72g を溶媒のPCP 105.7g と共にセパラブルフラスコ中にて反応温度 190°C で13時間重合イミド化し、回転粘度が 470 ポイズ、ポリマー濃度が 15 重量%のポリイミド溶液を得た。このポリイミドの数平均重合度を前記GPC測定方法によって測定したところ、 45 であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い 0.5mm のドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは $27\mu\text{m}$ であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。このフィルムの弾性率、破断強度、破断伸びは、実施例13のフィルムのそれらより低いものであった。

[0151] (実施例14)

ポリイミドAとポリイミドBは実施例10と同じ化学構造を選んだ(ポリイミドAとポリイミドBの比率が異なる)。

s-BPDA 8.24g とBAPP 11.72g を、溶媒のPCP 107.4g と共にセパラブルフラスコ中にて反応温度 190°C で15時間重合イミド化し、ポリマー濃度が 15 重量%のポリイミドA溶液を得た。このポリイミドAの数平均重合度 N_A を前記GPC測定方法によって測定したところ、 52 であった。このポリイミド溶液へs-BPDA 3.53g とm-ToL 2.60g を溶媒のPCP 32.3g と共に添加した。この多成分ポリイミドの混合溶液を、さらに反応温度 190°C で5時間重合イミド化し、回転粘度が 630 ポイズ、ポリマー濃度が 15 重量%の多成分ポリイミドの混合溶液を得た。この多成分ポリイミドの数平均重合度を前記GPC測定方法によって測定したところ、 58 であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い 0.5mm のドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは $21\mu\text{m}$ であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

このフィルムの表面張力 γ は、ポリイミドAとポリイミドBのランダムコポリイミドからなるフィルム(比較例14)と比較して $|\gamma - \gamma_{\text{rand}}|$ が2.5mN/mであり、弾性率Eは、同じく比較例14と比較して、その比 E/E_{rand} が1.155であった。

[0152] (比較例14)

s-BPDA11.77gとm-ToL2.60gとBAPP11.72gを溶媒のPCP139.7gと共にセパラブルフラスコ中にて反応温度190°Cで14時間重合イミド化し、回転粘度が621ポイズ、ポリマー濃度が15重量%のポリイミド溶液を得た。このポリイミドの数平均重合度を前記GPC測定方法によって測定したところ、56であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い0.5mmのドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは26 μ mであった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。このフィルムの弾性率、破断強度は、実施例14のフィルムのそれらより低いものであった。

[0153] (実施例15)

ポリイミドAとして3,3',4,4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物(以下、ETDAと略記することもある)とBAPPからなるホモポリイミド(ETDA-BAPP)、ポリイミドBとしてETDAとm-ToLからなるホモポリイミド(ETDA-m-ToL)を選んだ。

この場合、 SP_A は22.68MPa^{1/2}、 SP_B は23.42MPa^{1/2}であり、 $|\mathit{SP}_B - \mathit{SP}_A| = 0.74\text{MPa}^{1/2}$ であった。

また E_A は3.15GPa、 Tg_A は204°Cであり、 E_B は3.42GPa、 Tg_B は285°Cであった。従って $E_B/E_A = 1.08$ 、 $|\mathit{Tg}_B - \mathit{Tg}_A| = 80^\circ\text{C}$ であった。

ETDA4.65gとm-ToL3.25gを、溶媒のPCP41.7gと共にセパラブルフラスコ中にて反応温度190°Cで12時間重合イミド化し、ポリマー濃度が15重量%のポリイミドB溶液を得た。このポリイミドBの数平均重合度 N_B を前記GPC測定方法によって測定したところ、51であった。このポリイミド溶液へETDA10.86gとBAPP14.66gを溶媒のPCP137.4gと共に添加した。この多成分ポリイミドの混合溶液を、さらに反応温度190°Cで4時間重合イミド化し、回転粘度が577ポイズ、ポリマー濃度が15重量%の多成分ポリイミドの混合溶液を得た。この多成分ポリイミドの数平均重合度を

前記GPC測定方法によって測定したところ、52であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い0.5mmのドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは39 μm であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

このフィルムの表面張力 γ は、ポリイミドAとポリイミドBのランダムコポリイミドからなるフィルム(比較例15)と比較して $|\gamma - \gamma_{\text{rand}}|$ が3.0mN/mであり、弾性率Eは、同じく比較例15と比較して、その比 E/E_{rand} が1.234であった。

[0154] (比較例15)

ETDA12.41gとm-ToL2.60gとBAPP11.72gを溶媒のPCP143.3gと共にセパラブルフラスコ中にて反応温度190°Cで17時間重合イミド化し、回転粘度が595ポイズ、ポリマー濃度が15重量%のポリイミド溶液を得た。このポリイミドの数平均重合度を前記GPC測定方法によって測定したところ、54であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い0.5mmのドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは34 μm であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。このフィルムの弾性率、破断強度、破断伸びは、実施例15のフィルムのそれらより低いものであった。

[0155] (実施例16)

ポリイミドAとしてs-BPDAとBAPPからなるホモポリイミド(s-BPDA-BAPP)、ポリイミドBとしてs-BPDAと3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニル(以下、o-ToLと略記することもある)からなるホモポリイミド(s-BPDA-o-ToL)を選んだ。

この場合、 SP_A は22.67MPa^{1/2}、 SP_B は23.42MPa^{1/2}であり、 $|\mathbf{SP_B} - \mathbf{SP_A}| = 0.75\text{MPa}^{1/2}$ であった。

また E_A は2.52GPa、 Tg_A は260°Cであり、 E_B は6.35GPa、 Tg_B は400°C以上であった。従って $E_B/E_A = 2.52$ 、 $|\mathbf{Tg_B} - \mathbf{Tg_A}| > 140^\circ\text{C}$ であった。

s-BPDA4.41gと3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニル(以下、o-ToLと略記することもある)3.25gを、溶媒のPCP40.4gと共にセパラブルフラスコ中にて

反応温度190℃で8時間重合イミド化し、ポリマー濃度が15重量%のポリイミドB溶液を得た。このポリイミドBの数平均重合度 N_B を前記GPC測定方法によって測定したところ、48であった。このポリイミド溶液へs-BPDA10.3gとBAPP14.66gを溶媒のPCP134.3gと共に添加した。この多成分ポリイミドの混合溶液を、さらに反応温度190℃で5時間重合イミド化し、回転粘度が616ポイズ、ポリマー濃度が15重量%の多成分ポリイミドの混合溶液を得た。この多成分ポリイミドの数平均重合度を前記GPC測定方法によって測定したところ、56であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い0.5mmのドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは35 μm であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

このフィルムの表面張力 γ は、ポリイミドAとポリイミドBのランダムコポリイミドからなるフィルム(比較例16)と比較して $|\gamma - \gamma_{\text{rand}}|$ が6.8mN/mであり、弾性率Eは、同じく比較例16と比較して、その比 E/E_{rand} が1.042であった。

[0156] (比較例16)

s-BPDA11.77gとo-ToL2.60gとBAPP14.66gを溶媒のPCP139.7gと共にセパラブルフラスコ中にて反応温度190℃で17時間重合イミド化し、回転粘度が651ポイズ、ポリマー濃度が15重量%のポリイミド溶液を得た。このポリイミドの数平均重合度を前記GPC測定方法によって測定したところ、60であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い0.5mmのドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは27 μm であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。このフィルムの弾性率、破断伸びは、実施例16のフィルムのそれらより低いものであった。

[0157] (比較例17)

ポリイミドAとしてs-BPDAとTPEQからなるホモポリイミド(s-BPDA-TPEQ)、ポリイミドBとしてs-BPDAとDADEからなるホモポリイミド(s-BPDA-DADE)を選んだ。

この場合、 SP_A は23.63MPa^{1/2}、 SP_B は24.12MPa^{1/2}であり、 $|\text{SPB} - \text{SP}_A| = 0.49\text{MPa}^{1/2}$ であり、このポリイミドAとポリイミドBは相溶性が高い組合せとなつ

ている。

また E_A は3.46GPa、 Tg_A は280°Cであり、 E_B は3.54GPa、 Tg_B は290°Cであった。従って $E_B/E_A = 1.03$ 、 $|Tg_B - Tg_A| = 10^\circ\text{C}$ であり、このポリイミドAとポリイミドBは機械的性質の差が小さい組合せとなっている。

s-BPDA20.16gとDADE2.00gを溶媒のPCP138gと共にセパラブルフラスコ中にて反応温度190°Cで2時間重合イミド化し、引き続きTPEQ17.54gを溶媒のPCP20gと共に添加し3時間重合イミド化し、ポリマー濃度が19重量%のポリイミドA溶液を得た。このポリイミドAの数平均重合度 N_A を前記GPC測定方法によって測定したところ、51であった。

s-BPDA6.04gとDADE4.21gを、溶媒のPCP134gと共にセパラブルフラスコ中にて反応温度190°Cで11時間重合イミド化し、ポリマー濃度が19重量%のポリイミドB溶液を得た。このポリイミドBの数平均重合度 N_B を前記GPC測定方法によって測定したところ、44であった。

次に前記ポリイミドA溶液137g及び前記ポリイミドB溶液49gをセパラブルフラスコに秤り取り混合した。この多成分ポリイミドの混合溶液を、さらに温度130°Cで3時間攪拌混合し、回転粘度が1990ポイズ、ポリマー濃度が19重量%の多成分ポリイミドの混合溶液を得た。この多成分ポリイミドの数平均重合度を前記GPC測定方法によって測定したところ、45であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い0.5mmのドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは24 μm であった。得られたフィルムの特性を測定、その結果を表に示した。

このフィルムの表面張力 γ は、ポリイミドAとポリイミドBのランダムコポリイミドからなるフィルム(比較例19)と比較して $|\gamma - \gamma_{\text{rand}}|$ が0.2mN/m以下しかなく、弾性率 E は、同じく比較例19と比較して、その比 E/E_{rand} が0.986でしかなかった。

[0158] (比較例18)

ポリイミドA及びポリイミドBとして比較例17と同じ化学構造のものを選んだ。

s-BPDA6.04gとDADE4.21gを、溶媒のPCP131gと共にセパラブルフラスコ中にて反応温度190°Cで15時間重合イミド化し、ポリマー濃度が6.7重量%のポリ

イミドB溶液を得た。このポリイミドBの数平均重合度 N_B を前記GPC測定方法によって測定したところ、46であった。このポリイミド溶液へs-BPDA14.10gとTPEQ12.28gとDADE1.40gを溶媒のPCP20gと共に添加した。この多成分ポリイミドの混合溶液を、さらに反応温度190°Cで3時間重合イミド化し、回転粘度が1786ポイズ、ポリマー濃度が19重量%の多成分ポリイミドの混合溶液を得た。この多成分ポリイミドの数平均重合度を前記GPC測定方法によって測定したところ、43であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い0.5mmのドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは26 μm であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

このフィルムの表面張力 γ は、ポリイミドAとポリイミドBのランダムコポリイミドからなるフィルム(比較例19)と比較して $|\gamma - \gamma_{\text{rand}}|$ が0.2mN/m以下でしかなく、弾性率Eは、同じく比較例19と比較して、その比 E/E_{rand} が1.003でしかなかった。

[0159] (比較例19)

s-BPDA20.14gとTPEQ12.28gとDADE5.61gを、溶媒のPCP151gと共にセパラブルフラスコ中にて反応温度190°Cで3時間重合イミド化し、回転粘度が1042ポイズ、ポリマー濃度が19重量%のポリイミド溶液を得た。このポリイミドの数平均重合度を前記GPC測定方法によって測定したところ、36であった。

この多成分ポリイミドの混合溶液を用いて、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い0.5mmのドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは24 μm であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

[0160] (実施例17)

実施例10で製造した多成分ポリイミドの混合溶液を用い、上記に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い0.2mmのドクターナイフを用いて極薄フィルムを製造し、フィルムの厚さは3 μm であった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

この極薄フィルムの表面張力 γ は、ポリイミドAとポリイミドBのランダムコポリイミドからなる極薄フィルム(比較例20)と比較して $|\gamma - \gamma_{\text{rand}}|$ が2.4mN/mであり、弾性率Eは、同じく比較例20と比較して、その比 E/E_{rand} が1.170であった。

[0161] (比較例20)

比較例10で製造した多成分ポリイミドの混合溶液を用い、実施例17に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い0.2mmのドクターナイフを用いて極薄フィルムを製造し、フィルムの厚さは4 μ mであった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。このフィルムの弾性率、破断強度、破断伸びは、実施例17のフィルムのそれらより低いものであった。

[0162] (実施例18)

実施例12で製造した多成分ポリイミドの混合溶液を用い、実施例17に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い0.2mmのドクターナイフを用いて極薄フィルムを製造し、フィルムの厚さは5 μ mであった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

この極薄フィルムの表面張力 γ は、ポリイミドAとポリイミドBのランダムコポリイミドからなる極薄フィルム(比較例21)と比較して $|\gamma - \gamma_{\text{rand}}|$ が6.7mN/mであり、弾性率Eは、同じく比較例21と比較して、その比 E/E_{rand} が1.175であった。

[0163] (比較例21)

比較例12で製造した多成分ポリイミドの混合溶液を用い、実施例17に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い0.2mmのドクターナイフを用いて極薄フィルムを製造し、フィルムの厚さは6 μ mであった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。このフィルムの弾性率、破断強度、破断伸びは、実施例18のフィルムのそれらより低いものであった。

[0164] (実施例19)

実施例16で製造した多成分ポリイミドの混合溶液を用い、実施例17に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い0.2mmのドクターナイフを用いて極薄フィルムを製造し、フィルムの厚さは4 μ mであった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

この極薄フィルムの表面張力 γ は、ポリイミドAとポリイミドBのランダムコポリイミドからなる極薄フィルム(比較例22)と比較して $|\gamma - \gamma_{\text{rand}}|$ が3.7mN/mであり、弾性率Eは、同じく比較例22と比較して、その比 E/E_{rand} が1.314であった。

[0165] (比較例22)

比較例16で製造した多成分ポリイミドの混合溶液を用い、実施例17に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い0.2mmのドクターナイフを用いてフィルムを製造し、フィルムの厚さは4 μ mであった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。またこのフィルムの弾性率、破断強度、破断伸びは、実施例19のフィルムのそれらより低いものであった。

[0166] (実施例20)

実施例15で製造した多成分ポリイミドの混合溶液を用い、実施例17に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い0.2mmのドクターナイフを用いて極薄フィルムを製造し、フィルムの厚さは7 μ mであった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。

この極薄フィルムの表面張力 γ は、ポリイミドAとポリイミドBのランダムコポリイミドからなる極薄フィルム(比較例23)と比較して $|\gamma - \gamma_{\text{rand}}|$ が3.6mN/mであり、弾性率 E は、同じく比較例23と比較して、その比 E/E_{rand} が1.089であった。

[0167] (比較例23)

比較例15で製造した多成分ポリイミドの混合溶液を用い、実施例17に示したポリイミドフィルムの作製方法に従い0.2mmのドクターナイフを用いて極薄フィルムを製造し、フィルムの厚さは7 μ mであった。得られたフィルムの特性を測定し、その結果を表に示した。またこのフィルムの弾性率、破断強度、破断伸びは、実施例20のフィルムのそれらより低いものであった。

[0168] (比較例24)

$N_A = 1.7$ 、 $N_B = 0.5$ とした以外は実施例2と同様にしてポリイミドフィルムを得た。このフィルムの弾性率 E は4.10GPaしかなく、ポリイミドAとポリイミドBのランダムコポリイミドからなるフィルム(比較例2)と比較して、その比 E/E_{rand} が0.901でしかなかった。

[0169] (比較例25)

$N_A = 0.5$ 、 $N_B = 7.0$ とした以外は実施例4と同様にしてポリイミドフィルムを得た。このフィルムの弾性率、破断強度、破断伸びはポリイミドAとポリイミドBのランダムコポ

リイミドからなるフィルム(比較例6)と略同じものであった。

[0170] 以上の実施例と比較例の結果について、実施例1～8と比較例1～8を表1に、実施例9と比較例9を表2に、実施例10～16と比較例10～19を表3に、実施例17～20と比較例20～23を表4に示した。なお、表中B/Aは、ジアミン成分(B)とテトラカルボン酸成分(A)のモル比を示す。

[0171] [表1]

表1-1

多成分ポリイミドの混合溶液										フィルムの評価結果					
ポリイミドA		ポリイミドB		全モノマー組成比		数平均重合度		溶液粘度 (ポリマー濃度)	表面張力 (mN/m)	$\delta = \gamma - \gamma_{\text{rand}} $	$\phi s / f$ (F)	引張試験			フィルムの濁り
モノマー成分	N _A	モノマー成分	N _B			工程 1後	工程 2後					弾性率 (GPa)	破断強度 (MPa)	破断伸び (%)	
実施例1 SY4-32	6FDA 12.44g TSN 8.30g 0.5 (B/A=1.081)	s-BPDA 12.36g TSN 11.38g (B/A=0.988)	75	s-BPDA 12.36g 6FDA 12.44g TSN 19.68g (B/A=1.025)	1.2	40	2306 (18wt%)	33.1	5.0	2.36	4.90	205	14.1	なし	
比較例1 SY4-34	s-BPDA 12.36g 6FDA 12.44g TSN 19.68g (B/A=1.025)				44	2195 (18wt%)	38.1	0	1.05	4.81	202	27.9	なし		
実施例2 SY4-36	6FDA 12.44g DABA 4.61g 0.5 (B/A=1.081)	s-BPDA 12.36g TSN 11.38g (B/A=0.988)	75	s-BPDA 12.36g 6FDA 12.44g TSN 11.38g DABA 4.61g (B/A=1.025)	1.2	78	2120 (18wt%)	40.6	4.6	2.44	5.17	223	20.6	なし	
比較例2 SY4-35	s-BPDA 12.36g 6FDA 12.44g TSN 11.81g DABA 4.37g (B/A=1.025)				44	1655 (18wt%)	36.0	0	1.04	4.55	192	9.5	なし		

(表1-1の続き)

実施例3 SY4-18	6FDA 12.44g TSN 5.21g DABA 1.73g (B/A=1.085)	0.5	s-BPDA 12.36g TSN 11.35g (B/A=0.985)	77	s-BPDA 12.36g 6FDA 12.44g TSN 16.56g DABA 1.73g (B/A=1.025)	1.2	41	1618 (18wt%)	34.1	6.8	2.45	4.64	199	9.3	なし
比較例3 SY4-15	s-BPDA 12.36g 6FDA 12.44g TSN 16.73g DABA 1.64g (B/A=1.025)					37		2623 (18wt%)	40.9	0	1.23	4.47	174	11.8	なし
比較例4 SY5-12	6FDA 12.69g TSN 4.78g DABA 1.59g (B/A=0.976)	30	s-BPDA 10.38g TSN 9.02g DADE 0.73g (B/A=1.035)	63	s-BPDA 10.38g 6FDA 12.69g TSN 13.80g DADE 0.73g DABA 0.73g (B/A=0.992)	44	76	1618 (18.8wt%)	37.1	3.8	2.24	4.54	187	10.9	あり
比較例5 SY5-1	6FDA 12.24g TSN 4.82g DABA 1.60g (B/A=1.020)	44	s-BPDA 10.38g TSN 9.02g DADE 0.73g (B/A=1.035)	66	s-BPDA 10.38g 6FDA 12.24g TSN 13.84g DADE 0.73g DABA 1.60g (B/A=1.029)	55	56	2753 (19wt%)	37.2	3.7	2.42	4.46	184	9.5	あり

表1-2

実施例4 SY4-22	s-BPDA 6.36g 6FDA 12.79g TSN 8.10g MASN 3.67g DABA 1.12g (B/A=1.025)	0.5	s-BPDA 6.36g TSN 6.07g (B/A=1.025)	57	s-BPDA 12.72g 6FDA 12.79g TSN 14.17g MASN 3.67g DABA 1.12g (B/A=1.025)	0.7	50	1507 μ g (18wt%)	32.0	4.9	1.50	4.39	189	11.0	なし
実施例5 SY5-17	6FDA 10.86g TSN 1.72g MASN 3.11g DABA 0.95g (B/A=1.025)	4.9	s-BPDA 10.79g TSN 10.31g (B/A=1.025)	6.0	s-BPDA 10.79g 6FDA 10.86g TSN 12.03g MASN 3.11g DABA 0.95g (B/A=1.025)	5.5	57	1376 μ g (18wt%)	31.9	5.0	2.11	4.89	212	10.3	なし
実施例6 SY4-28	6FDA 12.44g TSN 2.08g MASN 3.77g DABA 1.16g (B/A=1.085)	0.5	s-BPDA 12.36g TSN 11.35g (B/A=0.985)	76	s-BPDA 12.36g 6FDA 12.44g TSN 13.43g MASN 3.77g DABA 1.16g (B/A=1.025)	1.2	45	911 μ g (18wt%)	28.8	8.1	2.54	4.63	206	13.7	なし
比較例6 SY4-19	s-BPDA 12.71g 6FDA 12.79g TSN 14.17g MASN 3.67g DABA 1.12g (B/A=1.025)					49					1.25	4.16	173	9.2	なし

(表1-2の続き)

実施例7 SY6-11-2	S-BPDA 4.61g HFBAPP & 30g (B/A=1.02)	18.2	S-BPDA 18.45g TPEQ 11.23g DADE 5.13g (B/A=1.02)	0.5	S-BPDA 23.07g HFBAPP 8.30g TPEQ 11.23g DADE 5.13g (B/A=1.02)	0.6	39	1190 $\frac{\text{g}}{\text{wt}\%}$	24.9	1.8	2.47	3.51	194	109.6	なし
比較例7 SY6-16-2	S-BPDA 23.07g HFBAPP 8.30g TPEQ 11.23g DADE 5.13g (B/A=1.02)					41		1246 $\frac{\text{g}}{\text{wt}\%}$	26.8	0	1.25	3.24	159	120.9	なし
実施例8 SY6-18-2	S-BPDA 6.92g HFBAPP 12.44g (B/A=1.02)	22.5	S-BPDA 16.15g TPEQ 9.82g DADE 4.49g (B/A=1.02)	0.5	S-BPDA 23.07g HFBAPP 12.44g TPEQ 9.82g DADE 4.49g (B/A=1.02)	0.7	44	1897 $\frac{\text{g}}{\text{wt}\%}$	26.3	0.9	1.75	3.45	211	110.7	なし
比較例8 SY6-17-2	S-BPDA 23.07g HFBAPP 12.44g TPEQ 9.82g DADE 4.49g (B/A=1.02)					37		1079 $\frac{\text{g}}{\text{wt}\%}$	27.2	0	0.99	3.20	111	15.6	なし

[0172] [表2]

表2

	多成分ポリイミドの混合溶液										フィルムの評価結果					
	ポリイミドA		ポリイミドB		全モノマー組成比		数平均重合度		溶液粘度 (ポリマー濃度)	表面張力 (mN/m)	$\delta = \gamma - \gamma_{rand} $	$\phi s / f$ (S i)	引張試験			フィルムの濁り
	モノマー成分	N _A	モノマー成分		N _B	モノマー組成比		工程 1後	工程 2後				弾性率 (GPa)	破断強度 (MPa)	破断伸び (%)	
実施例9 H-203	s-BPDA 3.53 g ADB 3.78 g (B/A=1.02)	0.5	s-BPDA 14.12 g TSN 13.43 g (B/A=1.02)	57	s-BPDA 17.65 g TSN 13.43 g ADB 3.78 g (B/A=1.02)	2.42	31	930 $\pm$ 15 (17wt%)	24.5	8.6	7.30	9.80	448	14.9	なし	
比較例9 H-203	s-BPDA 17.65 g TSN 13.43 g ADB 3.78 g (B/A=1.02)						49	781 $\pm$ 15 (17wt%)	15.9	0	2.20	9.10	418	12.3	なし	

[0173] [表3]

表3-1

多成分ポリイミドの混合溶液										フィルムの評価結果					
ポリイミドA		ポリイミドB		全モノマー組成比		数平均重合度		溶液粘度 (ポリマー濃度)	表面張力 (mN/m)	$\delta = \gamma - \gamma_{\text{rand}} $	ϕ_s / f	引張試験			フィルムの濁り
モノマー成分		モノマー成分				工程 1 後	工程 2 後					弾性率 (GPa)	破断強度 (MPa)	破断伸び (%)	
実施例10 H-265	s-BPDA 5.88 g BAPP 8.37 g (B/A=1.02)	0.5	s-BPDA 5.88 g m-Tol 4.33 g (B/A=1.02)	51	s-BPDA 11.77 g m-Tol 4.33 g BAPP 8.37 g (B/A=1.02)	1.0	68	75倍 (15wt%)	31.1	6.6		4.55	322	68.9	なし
比較例10 H-265	s-BPDA 11.77 g m-Tol 4.33 g BAPP 8.37 g (B/A=1.02)					50.0		552倍 (15wt%)	24.5	0		4.41	267	81.6	なし
実施例11 H-266	s-BPDA 3.53 g BAPP 5.02 g (B/A=1.02)	0.5	s-BPDA 8.24 g m-Tol 6.06 g (B/A=1.02)	56	s-BPDA 11.77 g m-Tol 6.06 g BAPP 5.02 g (B/A=1.02)	1.6	42	460倍 (15wt%)	24.0	1.5		5.17	331	51.5	なし
比較例11 H-266	s-BPDA 11.77 g m-Tol 6.06 g BAPP 5.02 g (B/A=1.02)					53.0		580倍 (15wt%)	25.5	0		4.70	262	49.4	なし

(表3-1の続き)

実施例12 H-267	s-BPDA 8.24g BAPP 11.72g (B/A=1.02)	0.5	s-BPDA 3.53g m-Tol 2.6g (B/A=1.02)	50	s-BPDA 11.77g m-Tol 2.6g BAPP 11.72g (B/A=1.02)	0.7	39	420 μ m (15wt%)	27.6	2.4	/	3.84	210	68.3	なし
比較例12 H-267	s-BPDA 11.77g m-Tol 2.6g BAPP 11.72g (B/A=1.02)					50		550 μ m (15wt%)	25.2	0	/	3.61	197	68.3	なし
実施例13 H-268	s-BPDA 8.24g DADE 5.72g (B/A=1.02)	0.5	s-BPDA 3.53g m-Tol 2.6g (B/A=1.02)	49	s-BPDA 11.77g m-Tol 2.6g DADE 5.72g (B/A=1.02)	0.7	46	508 μ m (15wt%)	27.8	4.0	/	4.47	288	58.1	なし
比較例13 H-268	s-BPDA 11.77g m-Tol 2.6g DADE 5.72g (B/A=1.02)					45.0		470 μ m (15wt%)	23.8	0	/	4.10	258	52.9	なし

表3-2

実施例14 H-283	s-BPDA 8.24g BAPP 11.72g (B/A=1.02)	52	s-BPDA 3.53g m-Tol 2.60g (B/A=1.02)	s-BPDA 11.77g m-Tol 2.60g BAPP 11.72g (B/A=1.02)	0.7	58	630 μ g (15wt%)	27.7	2.5	/	3.79	154	47.2	なし
比較例14 H-283	s-BPDA 11.77g m-Tol 2.60g BAPP 11.72g (B/A=1.02)	56					621 μ g (15wt%)	25.2	0	/	3.28	144	50.2	なし
実施例15 H-285	ETDA 10.86g BAPP 14.66g (B/A=1.02)	0.5	ETDA 4.65g m-Tol 3.25g (B/A=1.02)	ETDA 15.51g m-Tol 3.25g BAPP 14.66g (B/A=1.02)	0.7	52	577 μ g (15wt%)	21.8	3.0	/	2.95	124	43.2	なし
比較例15 H-285	ETDA 12.41g m-Tol 2.60g BAPP 11.72g (B/A=1.02)	54					595 μ g (15wt%)	24.8	0	/	2.39	92	36.8	なし

(表3-2の続き)

実施例16 H-282	s-BPDA 10.30 g BAPP 14.66 g (B/A=1.02)	0.5	s-BPDA 4.41 g o-Tol 3.25 g (B/A=1.02)	48	s-BPDA 14.71 g o-Tol 3.25 g BAPP 14.66 g (B/A=1.02)	0.7	56.0	616 μ g (15wt%)	30.3	6.8	/	3.23	139	35.6	なし
比較例16 H-282	s-BPDA 11.77 g o-Tol 2.6 g BAPP 14.66 g (B/A=1.02)					60.0		651 μ g (15wt%)	23.5	0	/	3.10	139	34.4	なし
比較例17 SY5-24	s-BPDA 14.10 g TPEQ 12.28 g DADE 1.40 g (B/A=1.022)	51	s-BPDA 6.04 g DADE 4.21 g (B/A=1.022)	44	s-BPDA 20.14 g TPEQ 12.28 g DADE 5.61 g (B/A=1.022)	45.9	45	1990 μ g (19wt%)	30.5	3.1	/	3.46	187	97.1	なし
比較例18 SY6-1	s-BPDA 14.10 g TPEQ 12.28 g DADE 1.40 g (B/A=1.022)	0.5	s-BPDA 6.04 g DADE 4.21 g (B/A=1.022)	46	s-BPDA 20.14 g TPEQ 12.28 g DADE 5.61 g (B/A=1.022)	1.6	43	1786 μ g (19wt%)	23.5	10.1	/	3.52	185	94.5	なし
比較例19 SY6-2	s-BPDA 20.14 g TPEQ 12.28 g DADE 5.61 g (B/A=1.022)					36		1042 μ g (19wt%)	33.6	0	/	3.51	183	97.4	なし

[0174] [表4]

表4

多成分ポリイミドの混合溶液										フィルムの評価結果					
ポリイミドA		ポリイミドB		全モノマー組成比		数平均重合度		溶液粘度 (ポリマー濃度)	表面張力 (mN/m)	$\delta = \gamma - \gamma_{rand} $	$\phi s / f$	引張試験			フィルムの濁り
モノマー成分		モノマー成分				工程1後	工程2後					弾性率 (GPa)	破断強度 (MPa)	破断伸び (%)	
実施例17 H-265	s-BPDA 5.88 g BAPP 8.37 g (B/A=1.02)	0.5	s-BPDA 5.88 g m-Tol 4.33 g (B/A=1.02)	51	s-BPDA 11.77 g m-Tol 4.33 g BAPP 8.37 g (B/A=1.02)	1.0	68	751ポイズ (15wt%)	25.7	2.4		4.60	283	67.8	なし
比較例20 H-265	s-BPDA 11.77 g m-Tol 4.33 g BAPP 8.37 g (B/A=1.02)					50.0		552ポイズ (15wt%)	23.3	0		3.93	163	59.6	なし
実施例18 H-267	s-BPDA 8.24 g BAPP 11.72 g (B/A=1.02)	0.5	s-BPDA 3.53 g m-Tol 2.6 g (B/A=1.02)	50	s-BPDA 11.77 g m-Tol 2.6 g BAPP 11.72 g (B/A=1.02)	0.7	39	420ポイズ (15wt%)	29.5	6.7		5.04	293	81.6	なし
比較例21 H-267	s-BPDA 11.77 g m-Tol 2.6 g BAPP 11.72 g (B/A=1.02)					50		550ポイズ (15wt%)	22.8	0		4.29	195	63.4	なし

(表4の続き)

実施例19 H-282	s-BPDA 10.30 g BAPP 14.66 g (B/A=1.02)	0.5	s-BPDA 4.41 g o-Tol 3.25 g (B/A=1.02)	48	s-BPDA 14.71 g o-Tol 3.25 g BAPP 14.66 g (B/A=1.02)	0.7	56.0	616 μ g (15wt%)	24.4	3.7	/	3.35	117	36.5	なし
比較例22 H-282	s-BPDA 11.77 g o-Tol 2.6 g BAPP 14.66 g (B/A=1.02)					60.0		651 μ g (15wt%)	28.1	0	/	2.55	81	14.3	なし
実施例20 H-285	ETDA 10.88 g BAPP 14.66 g (B/A=1.02)	0.5	ETDA 4.65 g m-Tol 3.25 g (B/A=1.02)	51	ETDA 15.51 g m-Tol 3.25 g BAPP 14.66 g (B/A=1.02)	0.7	52	577 μ g (15wt%)	21.6	3.6	/	2.45	76	10.2	なし
比較例23 H-285	ETDA 12.41 g m-Tol 2.6 g BAPP 11.72 g (B/A=1.02)					54		595 μ g (15wt%)	25.2	0	/	2.25	75	8.4	なし

産業上の利用可能性

- [0175] 本発明によれば、表面が改質された多成分ポリイミドフィルムを得ることができる。このポリイミドフィルムは、例えば、フィルムを形成している全ポリイミドの原料成分がランダムに結合したポリイミドフィルムに対して、表面張力が大幅に改質されたものである。
- 。

請求の範囲

- [1] ポリイミドAの溶解度パラメータ SP_A とポリイミドBの溶解度パラメータ SP_B との差の絶対値 $|SP_B - SP_A|$ が $0.5MPa^{1/2}$ 以上である、ポリイミドAの原料成分及び／又は前記原料成分の重合イミド化反応物(ポリイミド成分Aと呼ぶこともある)と、ポリイミドBの原料成分及び／又は前記原料成分の重合イミド化反応物(ポリイミド成分Bと呼ぶこともある)とからなる多成分ポリイミドで形成されたフィルムであって、
- 全原料成分をランダム重合して得られるフィルムの表面張力 γ_{rand} に比べて、少なくとも一方のフィルム表面の表面張力 γ が $|\gamma - \gamma_{rand}| > 0.3mN/m$ であり、且つフィルムにマクロ相分離が生じていないことを特徴とするポリイミドフィルム。
- [2] ポリイミドAのフィルムの弾性率 E_A とポリイミドBのフィルムの弾性率 E_B との比 E_B/E_A が1.05以上である、ポリイミドAの原料成分及び／又は前記原料成分の重合イミド化反応物(ポリイミド成分Aと呼ぶこともある)と、ポリイミドBの原料成分及び／又は前記原料成分の重合イミド化反応物(ポリイミド成分Bと呼ぶこともある)とからなる多成分ポリイミドで形成されたフィルムであって、
- 全原料成分をランダム重合して得られるフィルムの弾性率 E_{rand} に比べて、その弾性率 E が $E/E_{rand} > 1.005$ であり、且つフィルムにマクロ相分離が生じていないことを特徴とするポリイミドフィルム。
- [3] ポリイミドAのガラス転移温度 Tg_A とポリイミドBのガラス転移温度 Tg_B との差の絶対値 $|Tg_B - Tg_A|$ が $20^\circ C$ 以上である、ポリイミドAの原料成分及び／又は前記原料成分の重合イミド化反応物(ポリイミド成分Aと呼ぶこともある)と、ポリイミドBの原料成分及び／又は前記原料成分の重合イミド化反応物(ポリイミド成分Bと呼ぶこともある)とからなる多成分ポリイミドで形成されたフィルムであって、
- 全原料成分をランダム重合して得られるフィルムの弾性率 E_{rand} に比べて、その弾性率 E が $E/E_{rand} > 1.005$ であり、且つフィルムにマクロ相分離が生じていないことを特徴とするポリイミドフィルム。
- [4] ポリイミドAの溶解度パラメータ SP_A とポリイミドBの溶解度パラメータ SP_B との差の絶対値 $|SP_B - SP_A|$ が $0.5MPa^{1/2}$ 以上であり、且つポリイミドAのフィルムの弾性率 E_A とポリイミドBのフィルムの弾性率 E_B との比 E_B/E_A が1.05以上である、ポリ

イミドAの原料成分及び／又は前記原料成分の重合イミド化反応物(ポリイミド成分Aと呼ぶこともある)と、ポリイミドBの原料成分及び／又は前記原料成分の重合イミド化反応物(ポリイミド成分Bと呼ぶこともある)とからなる多成分ポリイミドで形成されたフィルムであって、

全原料成分をランダム重合して得られるフィルムの弾性率 E_{rand} に比べて、その弾性率 E が $E/E_{rand} > 1.005$ であり、全原料成分をランダム重合して得られるフィルムの表面張力 γ_{rand} に比べて、少なくとも一方のフィルム表面の表面張力 γ が $|\gamma - \gamma_{rand}| > 0.3 \text{ mN/m}$ であり、且つフィルムにマクロ相分離が生じていないことを特徴とするポリイミドフィルム。

- [5] フッ素原子を含む多成分ポリイミドで形成されたポリイミドフィルムであって、X線光電子分光(XPS)で測定した少なくとも一方のフィルム表面のフッ素原子濃度(Φ_s)と、フィルム全体の平均のフッ素原子濃度(f)との比(Φ_s/f)が1.3～3であることを特徴とするポリイミドフィルム。
- [6] フッ素原子を含む多成分ポリイミドで形成されたポリイミドフィルムであって、X線光電子分光(XPS)で測定した少なくとも一方のフィルム表面のフッ素原子濃度(Φ_s)と、全原料成分をランダム重合して得られるフィルム表面のフッ素原子濃度($\Phi_{s,rand}$)との比($\Phi_s/\Phi_{s,rand}$)が1.1～2.6であることを特徴とするポリイミドフィルム。
- [7] ケイ素原子を含む多成分ポリイミドで形成されたポリイミドフィルムであって、X線光電子分光(XPS)で測定した少なくとも一方のフィルム表面のケイ素原子濃度(Φ_s)と、全原料成分をランダム重合して得られるフィルム表面のケイ素原子濃度($\Phi_{s,rand}$)との比($\Phi_s/\Phi_{s,rand}$)が1.1～4であることを特徴とするポリイミドフィルム。
- [8] フィルムの厚みが $10 \mu\text{m}$ 未満 10nm 以上の極薄フィルムであることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載のポリイミドフィルム。
- [9] ポリイミドAの原料成分及び／又は前記原料成分の重合イミド化反応物をポリイミド成分Aとし、ポリイミドBの原料成分及び／又は前記原料成分の重合イミド化反応物をポリイミド成分Bとし、前記ポリイミド成分Aの数平均重合度を N_A とし、前記ポリイミド成分Bの数平均重合度を N_B としたときに、
(工程1)ポリイミド成分Aとポリイミド成分Bとを、 N_A と N_B とが下記数式1を満たす組

合せて混合して多成分ポリイミドの混合溶液を調製し、

数式1

$$2.35 \times N_A^{-2.09} < N_B < 450 \times N_A^{-1.12}$$

(工程2)前記多成分ポリイミドの混合溶液をさらに重合イミド化反応させ、次いで、

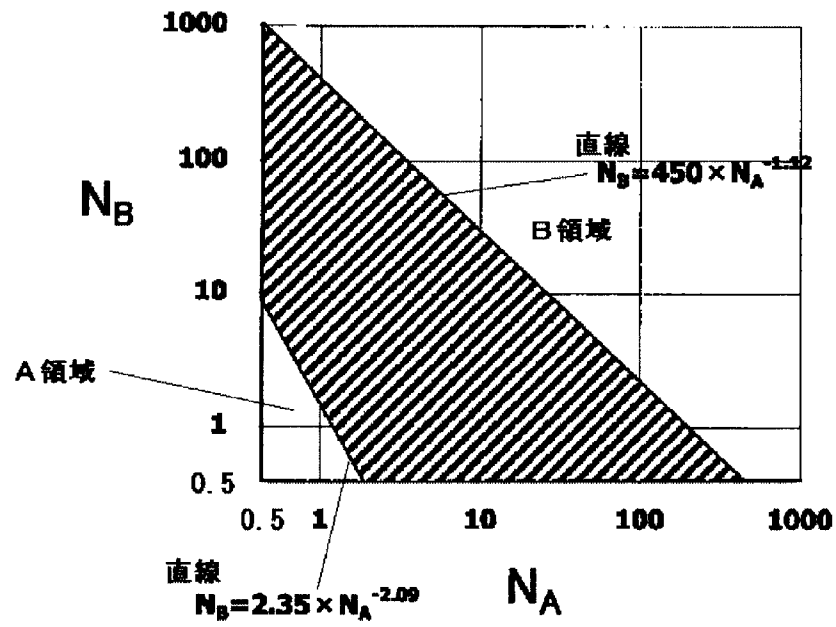
(工程3)前記多成分ポリイミドからなるフィルム状物から溶媒を除去する

ことを特徴とする多成分ポリイミドからなるポリイミドフィルムの製造方法。

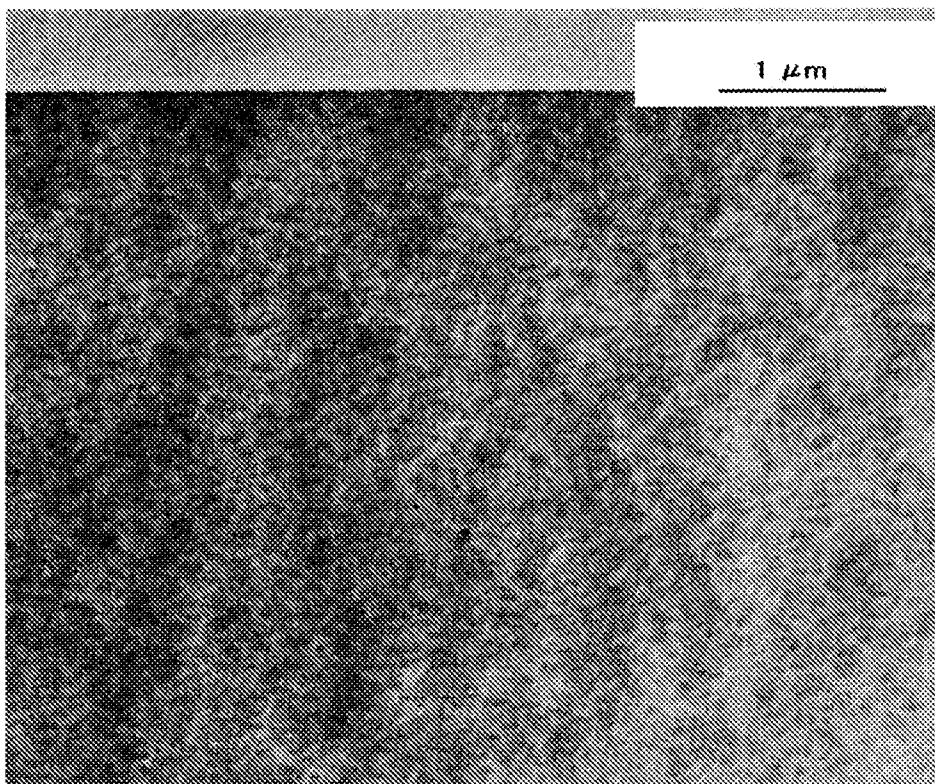
ここで、 N_A 及び N_B は、ポリイミド原料である未反応のテトラカルボン酸成分とジアミン成分の重合度をそれぞれ0.5として算出する。

- [10] ポリイミドAの溶解度パラメータ SP_A とポリイミドBの溶解度パラメータ SP_B との差の絶対値 $|SP_B - SP_A|$ が $0.5 \text{ MPa}^{1/2}$ 以上であることを特徴とする請求項9に記載の多成分ポリイミドからなるポリイミドフィルムの製造方法。
- [11] ポリイミドAのフィルムの弾性率 E_A とポリイミドBのフィルムの弾性率 E_B との比 E_B / E_A が1.05以上であることを特徴とする請求項9～10のいずれかに記載の多成分ポリイミドからなるポリイミドフィルムの製造方法。
- [12] ポリイミドAのガラス転移温度 Tg_A がポリイミドBのガラス転移温度 Tg_B より20℃以上高いことを特徴とする請求項9～11のいずれかに記載の多成分ポリイミドからなるポリイミドフィルムの製造方法。
- [13] ポリイミドAが化学構造にフッ素原子を含むことを特徴とする請求項9～12のいずれかに記載の多成分ポリイミドからなるポリイミドフィルムの製造方法。
- [14] ポリイミドBが化学構造にフッ素原子を含まないことを特徴とする請求項13に記載の多成分ポリイミドからなるポリイミドフィルムの製造方法。
- [15] ポリイミドBが、引張破断伸びが4%以上であることを特徴とする請求項9～14のいずれかに記載の多成分ポリイミドからなるポリイミドフィルムの製造方法。
- [16] ポリイミドAが化学構造にケイ素原子を含むことを特徴とする請求項9～15のいずれかに記載の多成分ポリイミドからなるポリイミドフィルムの製造方法。
- [17] ポリイミドBが化学構造にケイ素原子を含まないことを特徴とする請求項16に記載の多成分ポリイミドからなるポリイミドフィルムの製造方法。

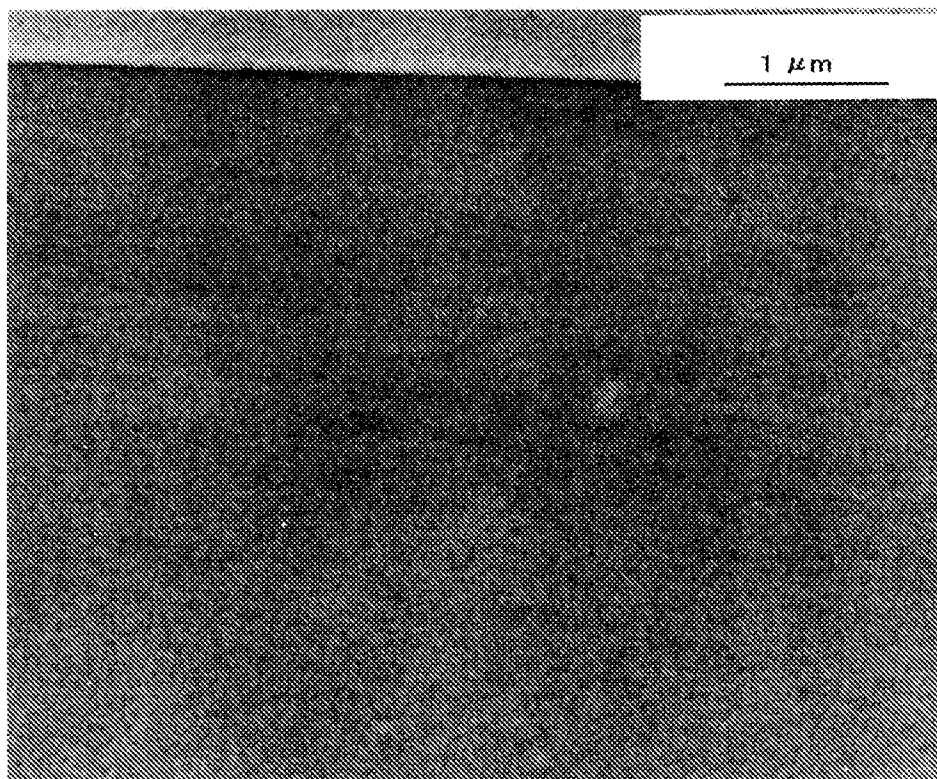
[図1]



[図2]

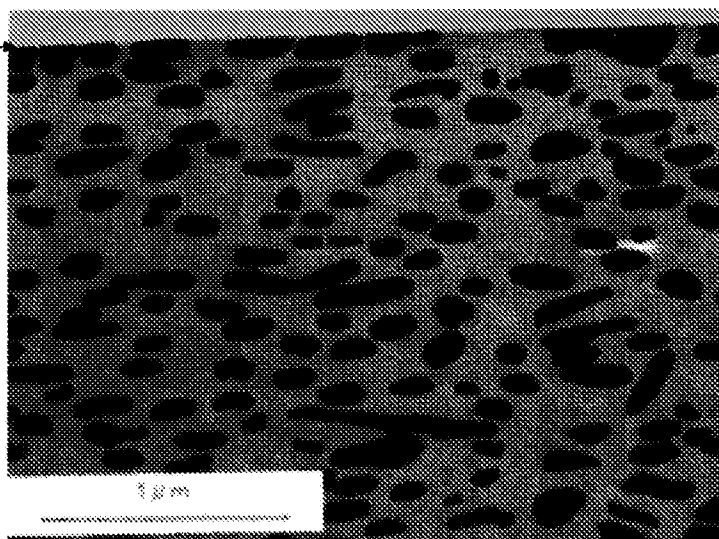


[[図3]

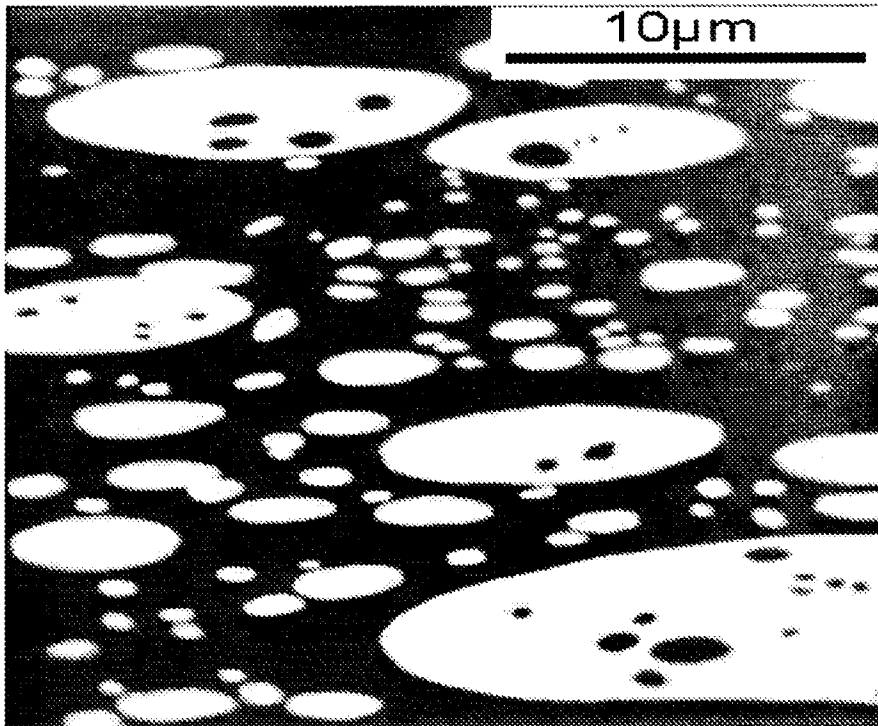


[[図4]

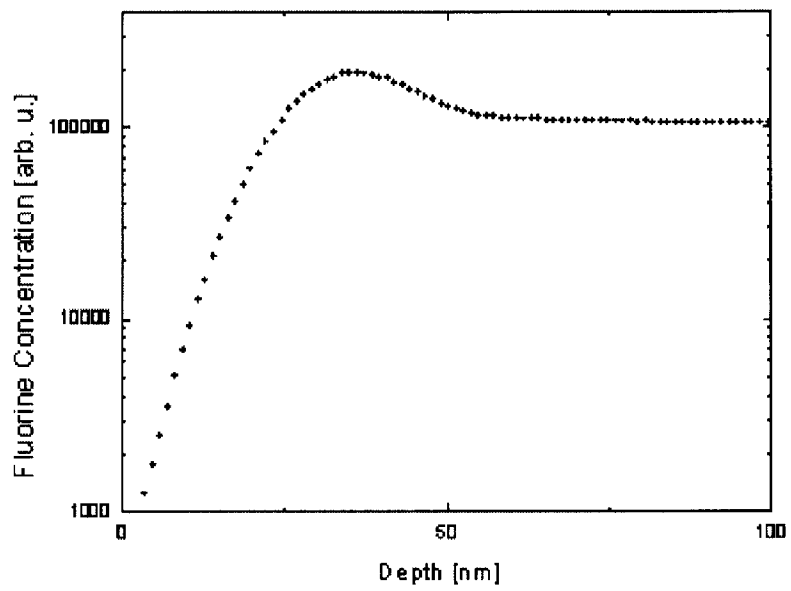
膜表面



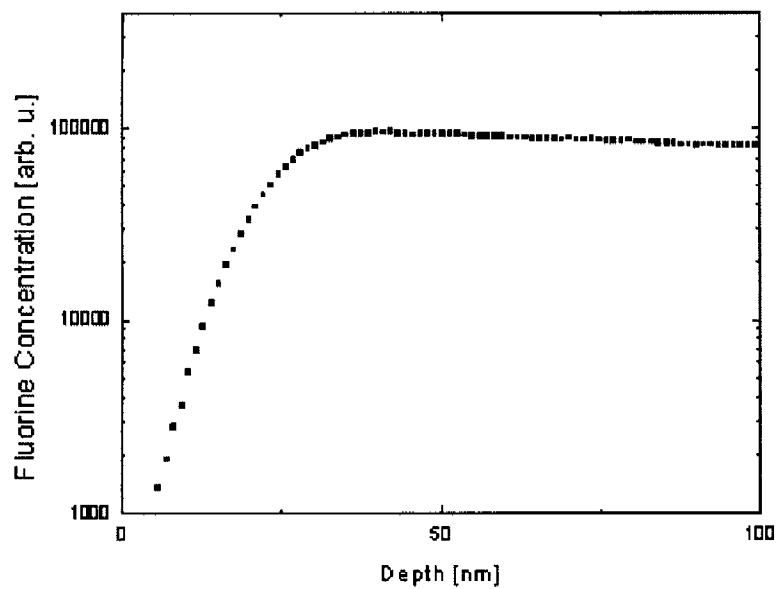
[図5]



[図6]



[図7]



[図8]

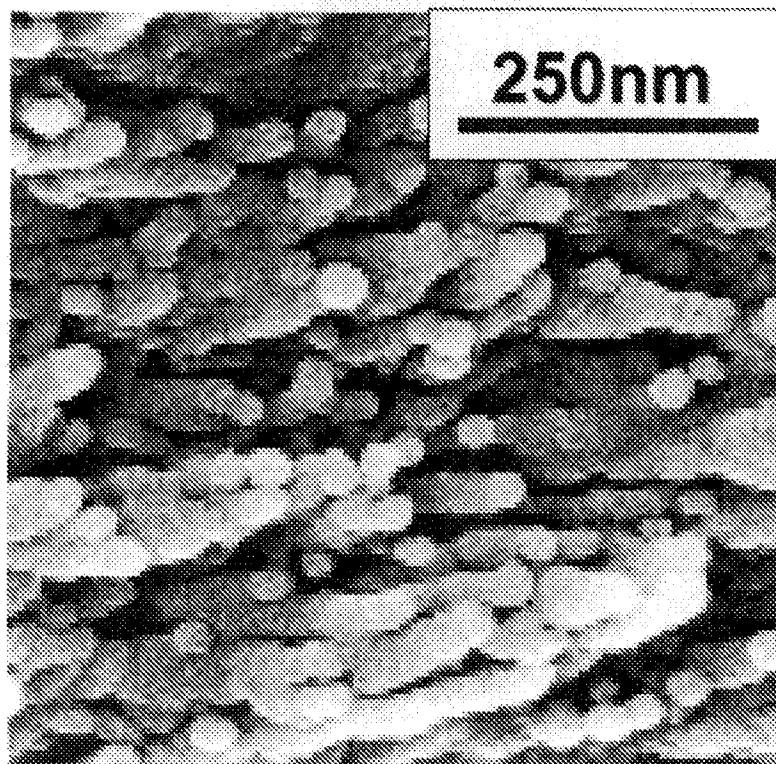


図 実施例1のフィルムの凍結破断面。
(凝集構造の平均サイズ λ は39nm)

[図9]

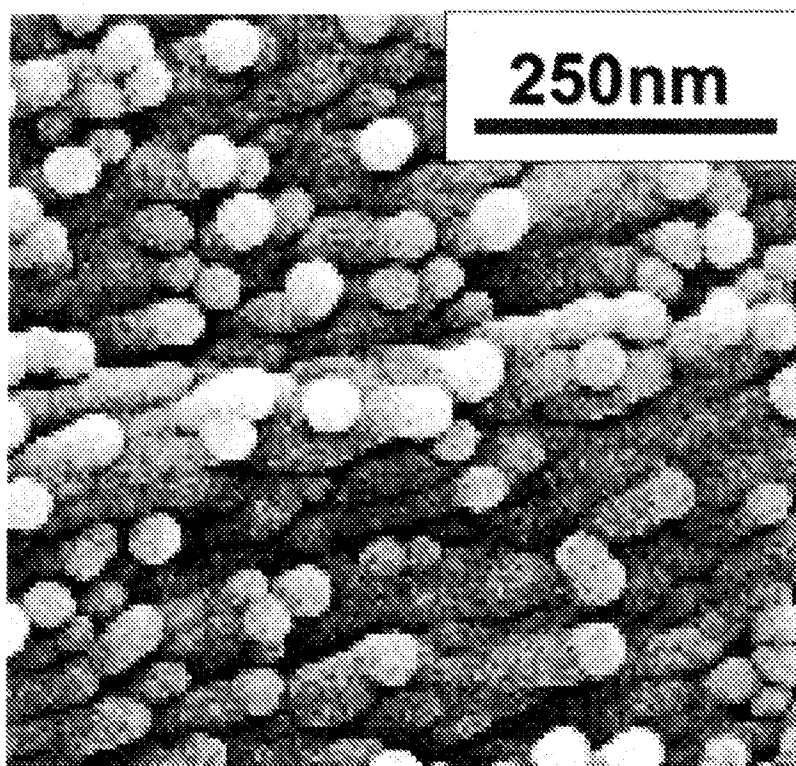


図 比較例1のフィルムの凍結破断面。
(凝集構造の平均サイズ λ は57nm)

[図10]

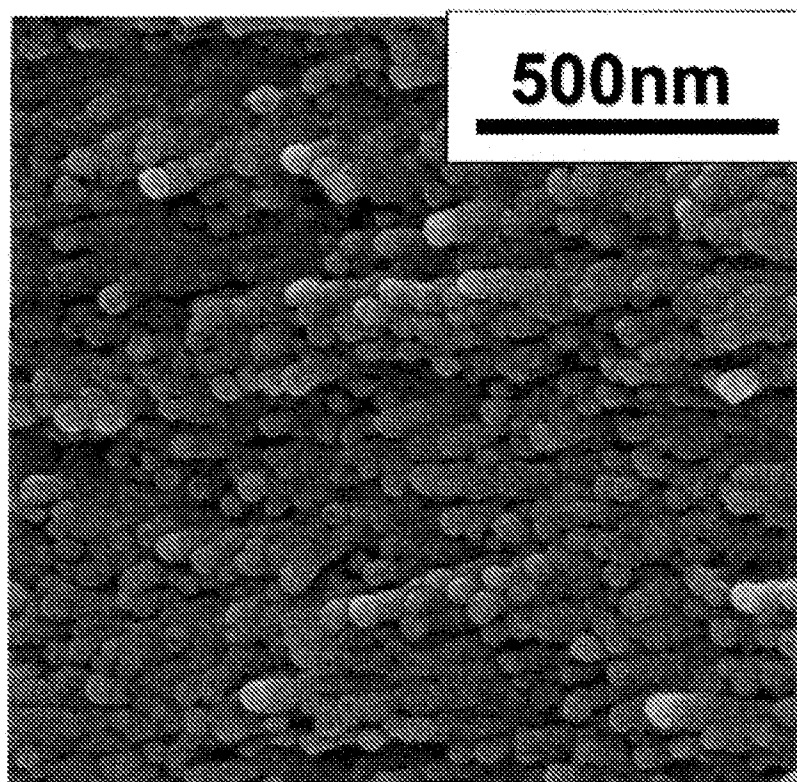


図 実施例10のフィルムの凍結破断面。
(凝集構造の平均サイズ λ は47nm)

[図11]

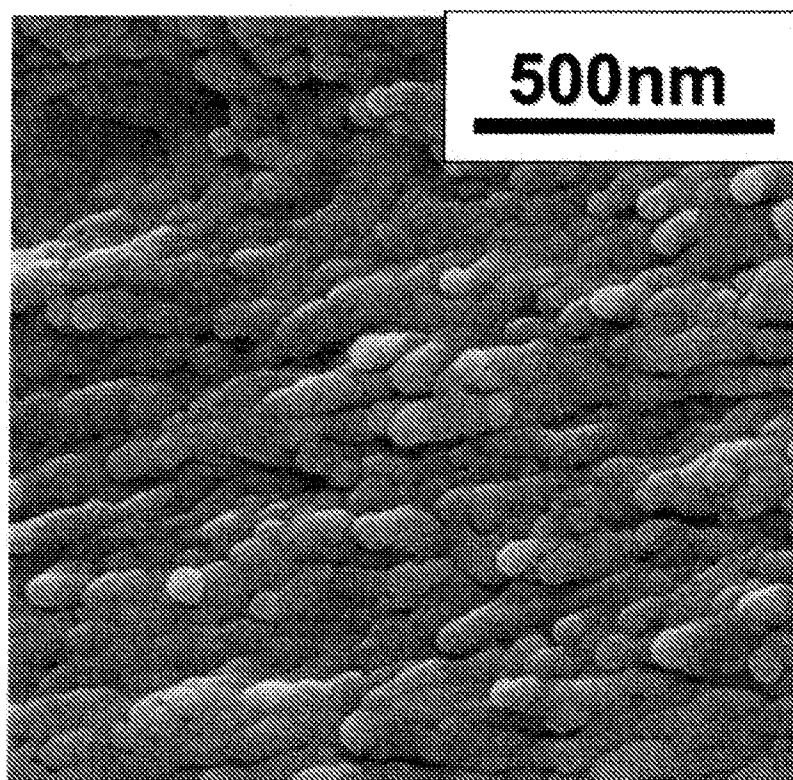


図 比較例10のフィルムの凍結破断面。
(凝集構造の平均サイズ λ は72nm)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/064468

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J5/18(2006.01) i, C08L79/08(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J5/18, C08L79/08, C08G73/10-73/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2006-224097 A (Ube Industries, Ltd.), 31 August, 2006 (31.08.06), Full text; all drawings & US 2006/0231485 A1	1-17
P, X	JP 2006-224098 A (Ube Industries, Ltd.), 31 August, 2006 (31.08.06), Full text; all drawings & US 2006/0231485 A1	1-17
A	JP 5-112481 A (Ube Industries, Ltd.), 07 May, 1993 (07.05.93), Par. Nos. [0020] to [0040] & JP 2655023 B2 & US 5292963 A	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ 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
04 October, 2007 (04.10.07)Date of mailing of the international search report
16 October, 2007 (16.10.07)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/064468

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4-253931 A (Ube Industries, Ltd.), 09 September, 1992 (09.09.92), Par. Nos. [0020] to [0040] & JP 2556771 B2	1-17
A	JP 3-267130 A (Ube Industries, Ltd.), 28 November, 1991 (28.11.91), Full text & CA 2038381 A1 & CA 2038381 C & DE 69109903 D1 & DE 69109903 T2 & EP 446947 A2 & EP 446947 B1 & JP 7-121343 B2	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/064468

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.:
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:

3. ☐ Claims Nos.:
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:

See extra sheet

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 fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
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

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, 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.

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

Claims 1, 2 and 4 relate to polyimide films specified by the following four parameters: $|SP_B - SP_A|$, E_B/E_A , $|\gamma - \gamma_{rand}|$ and E/E_{rand} or by two of the parameters.

Claim 3 relates to polyimide films specified by the parameter $|Tg_B - Tg_A|$ which is not always related to the above four parameters.

Claim 5 relates to polyimide films specified by the parameter Φ_S/f relevant to fluorine concentration; claim 6 relates to polyimide films specified by the parameter $\Phi_S/\Phi_{S,rand}$ relevant to fluorine concentration; and claim 7 relates to polyimide films specified by the parameter $\Phi_S/\Phi_{S,rand}$ relevant to fluorine concentration, the parameters Φ_S/f and $\Phi_S/\Phi_{S,rand}$ being not always related to the above four parameters.

Further, it cannot be said that processes for production of polyimide films as set forth in claims 9-17 are applied only to the production of the polyimide films of claims 1-8 or the polyimide films of claims 1-8 are manufactured only by the processes of claims 9-17.

Consequently, there is no technical relationship among the inventions involving one or more of the same or corresponding special technical features, so that the inventions cannot be considered as being so linked as to form a single general inventive concept.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08J5/18(2006.01)i, C08L79/08(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08J5/18, C08L79/08, C08G73/10-73/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 7 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP 2006-224097 A (宇部興産株式会社) 2006.08.31 全文、全図面 &US 2006/0231485 A1	1-17
PX	JP 2006-224098 A (宇部興産株式会社) 2006.08.31 全文、全図面 &US 2006/0231485 A1	1-17

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 4 . 1 0 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

1 6 . 1 0 . 2 0 0 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大熊 幸治

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

9 0 4 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 5-112481 A (宇部興産株式会社) 1993. 05. 07 【 0 0 2 0 】 - 【 0 0 4 0 】 &JP 2655023 B2 &US 5292963 A	1-17
A	JP 4-253931 A (宇部興産株式会社) 1992. 09. 09 【 0 0 2 0 】 - 【 0 0 4 0 】 &JP 2556771 B2	1-17
A	JP 3-267130 A (宇部興産株式会社) 1991. 11. 28 全文 &CA 2038381 A1 &CA 2038381 C &DE 69109903 D1 &DE 69109903 T2 &EP 446947 A2 &EP 446947 B1 &JP 7-121343 B2	1-17

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってP C T規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☒ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

第 III 欄の続き

請求の範囲 1, 2, 4 に係る発明は、 $|SP_B - SP_A|$ 、 E_B / E_A 、 $|\gamma - \gamma_{rand}|$ 、 E / E_{rand} の四種またはこの内の二種の変数によって定められるポリイミドフィルムである。

請求の範囲 3 に係る発明は、上記四種の変数とは必ずしも関連しない $|Tg_B - Tg_A|$ をその一部の変数として定められるポリイミドフィルムである。

請求の範囲 5 に係る発明は、上記の各変数とは必ずしも関連しないフッ素原子濃度に関する Φ_s / f によって、請求項 6 に係る発明は、上記の各変数とは必ずしも関連しないフッ素原子濃度に関する $\Phi_s / \Phi_{s, rand}$ によって、請求項 7 に係る発明は、上記の各変数とは必ずしも関連しないケイ素原子濃度に関する $\Phi_s / \Phi_{s, rand}$ によって、それぞれ定められるポリイミドフィルムである。

そして、請求の範囲 9 - 17 に係るポリイミドフィルムの製造方法は、請求の範囲 1 - 8 に係るポリイミドフィルムを製造することのみに適用されるものとも、請求の範囲 1 - 8 に係るポリイミドフィルムは請求の範囲 9 - 17 に係るポリイミドフィルムの製造方法のみによって製造されるものともいえない。

よって、これらの発明は、一又は二以上の同一または対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。