

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2009年9月3日(03.09.2009)

PCT

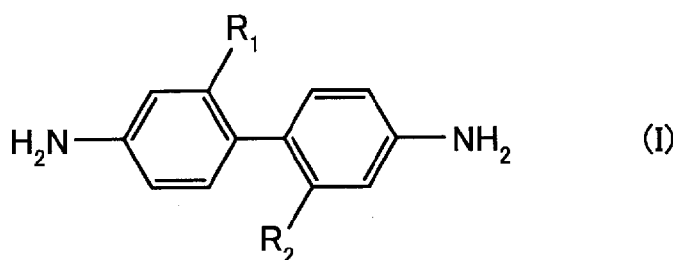
(10) 国際公開番号  
WO 2009/107429 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08G 73/10 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)  
C08J 5/18 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/051170
- (22) 国際出願日: 2009年1月26日(26.01.2009)
- (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 2008-043350 2008年2月25日(25.02.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立化成デュポンマイクロシステムズ株式会社 (Hitachi Chemical DuPont Microsystems, Ltd.) [JP/JP]; 〒1120004 東京都文京区後楽一丁目4番25号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 金谷 雄一 (KANEYA, Yuichi) [JP/JP]; 〒3178555 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成デュポンマイクロシステムズ株式会社内 Ibaraki (JP). 荒川由美子 (ARAKAWA, Yumiko) [JP/JP]; 〒3178555 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成デュポンマイクロシステムズ株式会社内 Ibaraki (JP). 鈴木 ケイ子 (SUZUKI, Keiko) [JP/JP]; 〒3178555 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成デュポンマイクロシステムズ株式会社内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 酒井 宏明, 外(SAKAI, Hiroaki et al.); 〒1006020 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 霞が関ビルディング 酒井国際特許事務所 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, AO, 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, 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, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: POLYIMIDE PRECURSOR COMPOSITION, POLYIMIDE FILM AND TRANSPARENT FLEXIBLE FILM

(54) 発明の名称: ポリイミド前駆体組成物、ポリイミドフィルム及び透明フレキシブルフィルム



(57) Abstract: Disclosed is a polyimide precursor composition which is characterized by containing a polyimide precursor which has a structure formed by reacting a diamine component (A) including a fluorine-containing aromatic diamine (a1) represented by the chemical formula (I) and trans-1,4-cyclohexyldiamine (a2) with an acid dianhydride component (B) including an aliphatic tetracarboxylic acid dianhydride (b1) and an aromatic tetracarboxylic acid dianhydride (b2). A polyimide film and transparent flexible film having high transparency, low thermal expansion, low birefringence and high heat resistance can be obtained by using the polyimide precursor composition. [In the formula (I), R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> independently represent a member selected from -H, -(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CF<sub>3</sub> and -O(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CF<sub>3</sub>, and at least one of R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> represents a group containing fluorine atoms (wherein n represents an integer not less than 0 but not more than 7).]

(57) 要約: 本発明に係るポリイミド前駆体組成物は、下記化学式 (I) [式 (I) 中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、相互独立的に、-H、-(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CF<sub>3</sub>、-O(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CF<sub>3</sub>から選択される一種であって、少なくとも1つはフッ素を含有する基 (nは0以上7以下の整数) である。] で示される含有フッ素芳香族ジアミン (a1) とトランス-1,4-シクロヘキシルジアミン (a2) とを含むジアミン成分 (A) と、脂肪族テトラカルボン酸二無水物 (b1) と芳香族テトラカルボン酸二無水物 (b2) とを含む酸二無水物成分 (B) とを反応させて形成される構造を有するポリイミド前駆体を含有することを特徴とする。本発明の組成物を用いることにより高透明性、低熱膨張、低複屈折性、高耐熱性に優れたポリイミドフィルム及び透明フレキシブルフィルムが提供される。

WO 2009/107429 A1

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

ポリイミド前駆体組成物、ポリイミドフィルム及び透明フレキシブルフィルム  
技術分野

[0001] 本発明は、一般的に、高透明性、低熱膨張性、高耐熱性、低複屈性を有するポリイミドフィルムを得るためのポリイミド前駆体組成物及び該ポリイミド前駆体組成物をイミド閉環反応させて得られたポリイミドフィルム、並びに該ポリイミド系フィルムを用いて得られた、電子ペーパーなどの電子ディスプレイ、有機EL表示装置、LED(発光ダイオード)照明装置、CMOS(相補性金属酸化膜半導体)センサーなどの電子装置用の透明フレキシブルフィルムに関する。

## 背景技術

[0002] ポリイミドフィルムは、優れた機械的特性、耐熱性、耐薬品性、電気絶縁性などの特性を併せ持つことから、半導体用層間絶縁膜、バッファークコート、フレキシブルプリント配線回路用基板、液晶配向膜、など様々な電子デバイスや光導波路用の膜に広く利用されている。

[0003] 現在、液晶表示装置、有機EL表示装置、有機TFTなどの基板には、ガラスが広く使用されているが、軽量化、フレキシブル化の流れに伴い、PEN(ポリエチレンナフタレート)やPES(ポリエーテルスルホン)などプラスチックを用いたフレキシブル基板が開発されつつある。ガラス基板の代替となるフレキシブル基板には、高透明性、低熱膨張性、高耐熱性、低複屈性などが基本特性として挙げられる。

[0004] 前記基本的特性として、具体的には、膜厚 $10\mu\text{m}$ で $400\text{nm}$ の光透過性が80%以上であること、基板の膨張及び収縮による基板上の表示ピクセルや配線などの誤整列を抑えるために熱膨張係数が $100^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲で $20\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下であること、TE(Transverse Electric)モードでの屈折率とTM(Transverse Magnetic)モードでの屈折率の差が0.05以下という複屈折率性を有すること、ガラス転移温度が $250^{\circ}\text{C}$ 以上であることが要求される。

[0005] 現在、実用的な低熱膨張性ポリイミド材料としては、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテト

ラカルボン酸二無水物とパラフェニレンジアミンから形成されるポリイミドが最もよく知られている。このポリイミドから得たフィルムは、膜厚や作製条件にもよるが、5~10ppm/°Cと非常に低い熱膨張係数を示すことが知られている(例えば、非特許文献1)。しかし、このポリイミドフィルムの400nmの光透過率はほぼ0%である。

[0006] 一方、高透明性のポリイミドフィルムを得るためには骨格中へ屈曲性の高いモノマーの導入やフッ素置換基の導入が有効であることが知られている。例えば、非特許文献2には、フッ素化酸二無水物である2, 2-ビス(3, 4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン酸二無水物とフッ素化ジアミンである2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジンとから得られる全フッ素化ポリイミドが報告されている。この全フッ素化ポリイミドから得られるフィルムは、20  $\mu$  m膜厚での400nmの光透過率は85%と高い光透過性を示す。しかし、その熱膨張係数は48ppm/°Cと高く、低熱膨張性を満足しない。

[0007] また、上記非特許文献2には、ピロメリット酸二無水物と2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジンから得られるポリイミドも報告されている。このポリイミドから得られたフィルムの熱膨張係数は3ppm/°Cで良好な低熱膨張性を示すが、20  $\mu$  m膜厚フィルムの400nmの光透過率が10%であり、高光透過性を満足しない。

[0008] また、特許文献1には、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とトランス-1, 4'-シクロヘキシルジアミンから成るポリイミドが報告されている。しかし、このポリイミドから得られたフィルムは、5  $\mu$  m膜厚で1%カットオフされる波長が368nmと光透過性は良好であるが、熱膨張係数が23ppm/°Cを示し、低熱膨張性を満足しない。

[0009] また、特許文献2には、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジンから成るポリイミドが報告されている。この特許文献2において、一般的な熱転換法から得られたポリイミドフィルムの場合、膜厚3ミル(=75  $\mu$  m)の波長380nmでの光透過率は78%と光透過性は良好であるが、熱膨張係数が38ppm/°Cと高く、低熱膨張性を満足しない。一方、化学転換法から得られたポリイミドフィルムの場合、膜厚3ミル(=75  $\mu$  m)の波長380nmでの光透過率は76%という高い光透過性と、熱膨張係数は-3ppm/°Cと低熱膨張性を示してい

る。しかしながら、化学転換法の場合、フィルム化に当たり触媒を除去する工程が必要であり、量産性に適したものではない。

[0010] また、特許文献3には、3, 3', 4, 4'-ジシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルから成るポリイミドが報告されている。この特許文献3において、一般的な熱転換法から得られるポリイミドフィルムの場合、300°C硬化の膜厚35  $\mu$  mの波長500nmでの光透過率が83%と良好であるが、ガラス転移温度が244°Cに止まり、ガラス転移温度が目標を満足しないという課題がある。

[0011] 非特許文献1:「マクロモレキュール(Macromolecules)」, 29巻, 1996年, p. 7897-7909

非特許文献2:「マクロモレキュール(Macromolecules)」, 24巻, 1991年, p. 5001-5005

特許文献1:特開2002-161136号公報

特許文献2:特開2007-046054号公報

特許文献3:特開平08-104750号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0012] 上述のように、高耐熱性、透明、かつフレキシブルなフィルムを得ることのできる有機高分子材料としてポリイミドは広く知られており、電子装置用の各種透明フレキシブルフィルムを得るための候補材として挙げられるが、電子装置用の各種透明フレキシブルフィルムに必要とされる基本的特性項目を全て満足するには至っていないのが現状である。

また、最近では、電子ペーパーなどの電子ディスプレイ、有機EL表示装置、LED(発光ダイオード)照明装置、CMOS(相補性金属酸化膜半導体)センサーなどの新たな電子装置の開発、実用化が急である。これらの新しい電子装置に用いる透明フレキシブルフィルムとして、すなわち、電子ペーパーなどの電子ディスプレイ、有機EL表示装置などの電子表示装置の透明フレキシブル基板;LED(発光ダイオード)照明装置、CMOS(相補性金属酸化膜半導体)センサーなどの保護膜として、従来のポリイミドフィルムを用いようとした場合でも、同様に、上述の基本的特性項目を全て

満足することが必要となるが、そのような良好な特性を有するポリイミドフィルムは提供されていない。

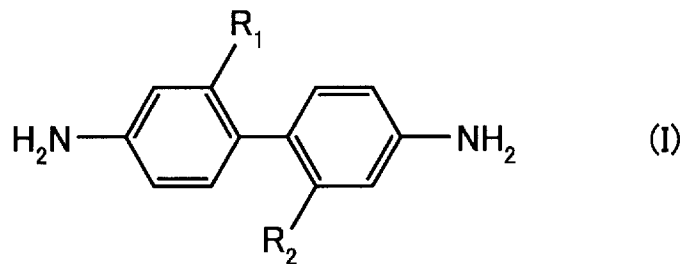
[0013] 本発明は、前記従来の事情に鑑みてなされたもので、その課題は、高透明性、低熱膨張性、高耐熱性、低複屈性を有するポリイミドフィルムを得るためのポリイミド前駆体組成物及び該ポリイミド前駆体組成物をイミド閉環反応させて得られたポリイミドフィルム、並びに該ポリイミド系フィルムを用いて得られた、電子ペーパーなどの電子ディスプレイ、有機EL表示装置、LED(発光ダイオード)照明装置、CMOS(相補性金属酸化膜半導体)センサーなどの電子装置用の透明フレキシブルフィルムを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明者らは、上記課題を実現すべく鋭意検討した結果、特定の構造を有するポリイミド前駆体を含有するポリイミド前駆体組成物からイミド閉環反応で得られるポリイミドフィルムが上記課題を解決し得ることを見出し、本発明の完成に至った。

[0015] すなわち、本発明にかかるポリイミド前駆体組成物は、下記化学式(I)

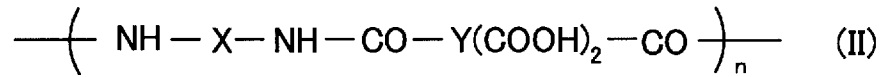
[0016] [化1]



[式(I)中、 $R_1$ 、 $R_2$ は、相互独立的に、 $-H$ 、 $-(CF_2)_n-CF_3$ 、 $-O(CF_2)_n-CF_3$ から選択される一種であって、少なくとも1つはフッ素を含有する基( $n$ は0以上7以下の整数)である。]で示される含有フッ素芳香族ジアミン(a1)とトランス-1,4-シクロヘキシルジアミン(a2)とを含むジアミン成分(A)と、脂肪族テトラカルボン酸二無水物(b1)と芳香族テトラカルボン酸二無水物(b2)とを含む酸二無水物成分(B)とを反応させて形成される構造を有するポリイミド前駆体を含有することを特徴とする。

[0017] 上記のようにして形成されるポリイミド前駆体が有する構造は、一般にジアミン成分と酸二無水物成分が反応して両成分が交互に結合した次式(II)

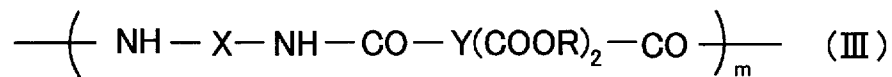
[0018] [化2]



[式(II)中、Xはジアミン成分(a1)又は(a2)における2つのアミノ基以外の部分の構造であり、Yは酸二無水物成分(b1)又は(b2)における二つの酸無水物基以外の部分の構造であり、nは繰り返し数を表し、全構造中には(a1)及び(a2)に基づく2種のXと、(b1)及び(b2)に基づく2種のYとを含む。]で示される構造である。

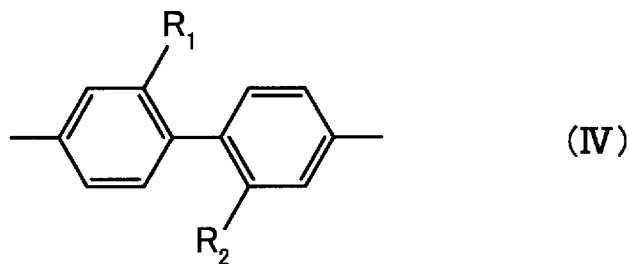
[0019] 本発明におけるポリイミド前駆体は、上記の式(II)で示される構造を有するものであれば、原料成分が異なるものであっても良い。したがって、本発明におけるポリイミド前駆体を構造から特定すれば、下記一般式(III)

[0020] [化3]



[式(III)中、mは構造単位の繰り返し数を示す自然数であり、m個のXは相互独立的に二価の有機基であり、Xとして必ず下記一般式(IV)

[0021] [化4]



で示される基とトランス-1,4-シクロヘキシレン基とを含む。式(IV)中の $R_1$ 及び $R_2$ は、相互独立的に、 $-\text{H}$ 、 $-(\text{CF}_2)_n-\text{CF}_3$ 、 $-\text{O}(\text{CF}_2)_n-\text{CF}_3$ から選択される一種であって、少なくとも1つはフッ素を含有する基(nは0以上7以下の整数)である。また、式(III)中、m個のYは相互独立的に四価の有機基であり、Yとして必ず脂肪族基と芳香族基とを含み、2m個のRは相互独立的に水素原子又は一価の有機基である。]で示される構造を有するポリイミド前駆体と定義される。

- [0022] 上記構成のポリイミド前駆体組成物において、ポリイミド前駆体の原料となる前記ジアミン成分(A)中の前記含有フッ素芳香族ジアミン(a1)の含有量が5モル%以上95モル%以下であり、前記トランス-1,4-シクロヘキシルジアミン(a2)の含有量が95モル%以下5モル%以上であることが、好ましい。このジアミン成分(A)には、前記含有フッ素芳香族ジアミン(a1)と前記トランス-1,4-シクロヘキシルジアミン(a2)の配合範囲以内で、残部として他のジアミン化合物を含有しても良い。なお、ポリイミド前駆体を構造(一般式(III))の観点から見た場合の、各構成成分の好ましい割合は、原料として用いる各成分の前記の好ましい含有量と同一である。
- [0023] また、上記構成のポリイミド前駆体組成物において、ポリイミド前駆体の原料となる前記酸二無水物成分(B)中の前記脂肪族テトラカルボン酸二無水物(b1)の含有量が5モル%以上95モル%以下であり、前記芳香族テトラカルボン酸二無水物(b2)の含有量が95モル%以下5モル%以上であることが、好ましい。この酸二無水物成分(B)には、前記脂肪族テトラカルボン酸二無水物(b1)と前記芳香族テトラカルボン酸二無水物(b2)の配合範囲以内で、残部として他の酸二無水物を含有しても良い。なお、ポリイミド前駆体を構造(一般式(III))の観点から見た場合の、各構成成分の好ましい割合は、原料として用いる各成分の前記の好ましい含有量と同一である。
- [0024] 本発明において、上記脂肪族テトラカルボン酸二無水物(b1)は、狭義の脂肪族テトラカルボン酸二無水物に加えて脂環式テトラカルボン酸二無水物をも含む広義の意味の用語である。従って、一般式(II)および(III)中のYにおける脂肪族基も脂環式構造を含む広義の用語である。そして、上記構成のポリイミド前駆体において、前記脂肪族テトラカルボン酸二無水物(b1)が3,3',4,4'-ビスシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物であり、前記芳香族テトラカルボン酸(b2)が3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物であつてもよい。
- [0025] また、本発明のポリイミド前駆体組成物において、前記ジアミン成分(A)のモル数と前記酸二無水物成分(B)のモル数の比(A/B)が0.9~1.1であることが、好ましい。
- [0026] 本発明のポリイミド前駆体組成物は、通常、上記成分(A)と成分(B)を反応させて形成される構造を有するポリイミド前駆体(構造的には上記一般式(III)で示される構

造を有するポリイミド前駆体)に溶媒成分(C)が添加されたものであるが、必要に応じて他の成分を含有しても良い。

[0027] 本発明のポリイミドフィルムは、上記ポリイミド前駆体組成物を用いて得られたポリイミドフィルムであって、膜厚10 $\mu$ m換算で400nmの光透過率が80%以上であり、熱膨張係数が100°C~200°Cの範囲で20ppm/°C以下であり、ガラス転移温度が250°C以上であることを特徴とする。

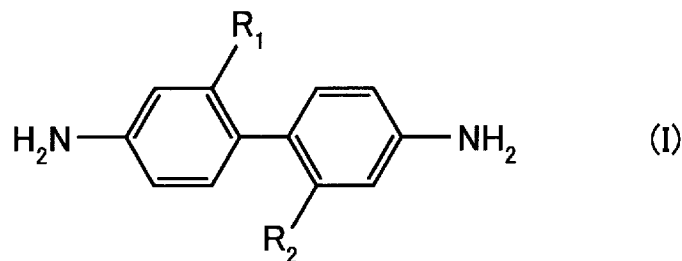
[0028] 本発明のポリイミドフィルムは、好ましくは、TEモードでの屈折率とTMモードでの屈折率との差が0.05以下である複屈折性を有する。

[0029] 本発明の透明フレキシブルフィルムは、上記ポリイミドフィルムを用いて得られたことを特徴とする。本発明の透明フレキシブルフィルムは、好ましくは、電子表示装置の透明フレキシブル基板、照明素子の保護膜、または光電センサの保護膜である。

[0030] 以上から明らかなように、本発明は、下記の構成を採用したポリイミド前駆体組成物、ポリイミドフィルム及び透明フレキシブルフィルムを提供する。

[0031] [1] 下記化学式(I)

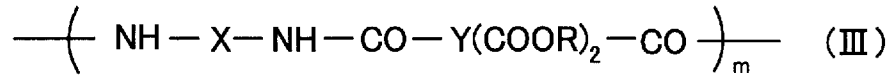
[0032] [化5]



[式(I)中、 $R_1$ 、 $R_2$ は、相互独立的に、 $-H$ 、 $-(CF_2)_n-CF_3$ 、 $-O(CF_2)_n-CF_3$ から選択される一種であって、少なくとも1つはフッ素を含有する基( $n$ は0以上7以下の整数)である。]で示される含有フッ素芳香族ジアミン(a1)とトランス-1,4-シクロヘキシルジアミン(a2)とを含むジアミン成分(A)と、脂肪族テトラカルボン酸二無水物(b1)と芳香族テトラカルボン酸二無水物(b2)とを含む酸二無水物成分(B)とを反応させて形成される構造を有するポリイミド前駆体を含有することを特徴とするポリイミド前駆体組成物。

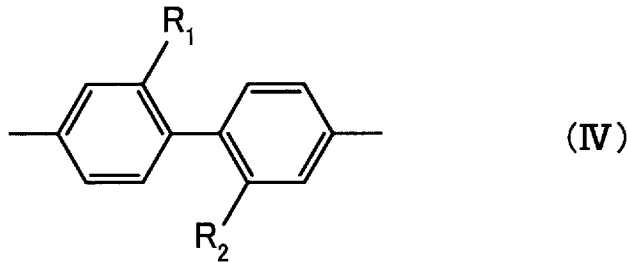
[0033] [2] 前記ポリイミド前駆体が有する構造が、下記一般式(III)

[0034] [化6]



[式(III)中、mは構造単位の繰り返し数を示す自然数であり、m個のXは相互独立的に二価の有機基であり、Xとして必ず下記一般式(IV)

[0035] [化7]



で示される基とトランス-1, 4-シクロヘキシレン基を含む。式(IV)中の $R_1$ 及び $R_2$ は、相互独立的に、 $-\text{H}$ 、 $-(\text{CF}_2)_n-\text{CF}_3$ 、 $-\text{O}(\text{CF}_2)_n-\text{CF}_3$ から選択される一種であって、少なくとも1つはフッ素を含有する基(nは0以上7以下の整数)である。また、式(III)中、m個のYは相互独立的に四価の有機基であり、Yとして必ず脂肪族基と芳香族基とを含み、2m個のRは相互独立的に水素原子又は一価の有機基である。]で示される構造であることを特徴とする、上記[1]に記載のポリイミド前駆体組成物。

[0036] [3] 前記ジアミン成分(A)中の前記含有フッ素芳香族ジアミン(a1)の含有量が5モル%以上95モル%以下であり、前記トランス-1, 4-シクロヘキシルジアミン(a2)の含有量が95モル%以下5モル%以上であることを特徴とする、上記[1]又は[2]に記載のポリイミド前駆体組成物。

[0037] [4] 前記酸二無水物成分(B)中の前記脂肪族テトラカルボン酸二無水物(b1)の含有量が5モル%以上95モル%以下であり、前記芳香族テトラカルボン酸二無水物(b2)の含有量が95モル%以下5モル%以上であることを特徴とする、上記[1]～[3]のいずれか一つに記載のポリイミド前駆体組成物。

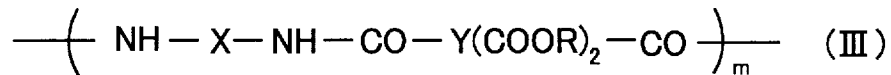
[0038] [5] 前記脂肪族テトラカルボン酸二無水物(b1)が3, 3', 4, 4'-ビスシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物であり、前記芳香族テトラカルボン酸(b2)が3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物であることを特徴とする、上記[1]～[4]のい

いずれか一つに記載のポリイミド前駆体組成物。

[0039] [6] 前記ジアミン成分(A)のモル数と前記酸二無水物成分(B)のモル数の比(A/B)が0.9~1.1であることを特徴とする、上記[1]~[5]のいずれか一つに記載のポリイミド前駆体組成物。

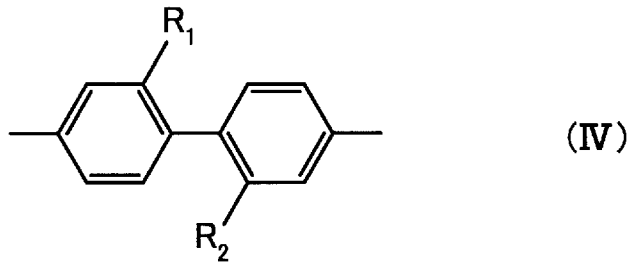
[0040] [7] 下記一般式(III)

[0041] [化8]



[式(III)中、mは構造単位の繰り返し数を示す自然数であり、m個のXは相互独立的に二価の有機基であり、Xとして必ず下記一般式(IV)

[0042] [化9]



で示される基とトランス-1,4-シクロヘキシレン基とを含む。式(IV)中の $R_1$ 及び $R_2$ は、相互独立的に、 $-\text{H}$ 、 $-(\text{CF}_2)_n-\text{CF}_3$ 、 $-\text{O}(\text{CF}_2)_n-\text{CF}_3$ から選択される一種であって、少なくとも1つはフッ素を含有する基(nは0以上7以下の整数)である。また、式(III)中、m個のYは相互独立的に四価の有機基であり、Yとして必ず脂肪族基と芳香族基とを含み、2m個のRは相互独立的に水素原子又は一価の有機基である。]で示される構造を有するポリイミド前駆体を含有することを特徴とするポリイミド前駆体組成物。

[0043] [8] 上記[1]~[7]のいずれか一つに記載のポリイミド前駆体組成物を用いて得られたポリイミドフィルムであって、膜厚 $10\mu\text{m}$ 換算で400nmの光透過率が80%以上であり、熱膨張係数が $100^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲で $20\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 以下であり、ガラス転移温度が $250^\circ\text{C}$ 以上であることを特徴とするポリイミドフィルム。

[0044] [9] TEモードでの屈折率とTMモードでの屈折率との差が0.05以下であることを

特徴とする、上記[8]に記載のポリイミドフィルム。

[0045] [10] 上記[8]又は[9]に記載のポリイミドフィルムを用いて得られた透明フレキシブルフィルム。

[0046] [11] 電子表示装置の透明フレキシブル基板であることを特徴とする、上記[10]に記載の透明フレキシブルフィルム。

[0047] [12] 照明装置の保護膜であることを特徴とする、上記[10]に記載の透明フレキシブルフィルム。

[0048] [13] 光電センサの保護膜であることを特徴とする、上記[10]に記載の透明フレキシブルフィルム。

### 発明の効果

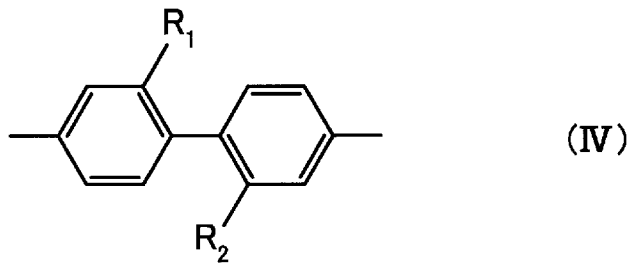
[0049] 本発明によるポリイミド前駆体組成物は、高透明性、低熱膨張性、高耐熱性、低複屈折性、を兼ね備えたポリイミドフィルムを得ることができる。このポリイミドフィルムは、電子ディスプレイ、有機EL照明用のフレキシブル基板やLED、CMOSセンサーの保護膜として好適である。

### 発明を実施するための最良の形態

[0050] 本発明にかかるポリイミド前駆体組成物は、前記一般式(III)で示される構造を有するポリイミド前駆体を含有することを特徴とする。前述のように、このポリイミド前駆体は、一般に上記成分(A)と成分(B)を反応させて得られる。本発明のポリイミド前駆体組成物は、通常、ポリイミド前駆体が溶媒成分(C)に溶解されたものであるが、必要に応じて他の成分を含有することが可能である。

[0051] 前記一般式(III)において、m個のXは相互独立的に二価の有機基であり、一般に、原料として使用されるジアミンのアミノ基を除く部分である。従って、後に詳述するジアミン成分のアミノ基を除く部分が、前記二価の有機基として挙げられる。Xとしては、必ず下記一般式(IV)

[0052] [化10]



で示される基とトランス-1,4-シクロヘキシレン基とを含むことが本発明では必要である[式(IV)中、 $R_1$ 及び $R_2$ は、相互独立的に、 $-H$ 、 $-(CF_2)_n-CF_3$ 、 $-O(CF_2)_n-CF_3$ から選択される一種であって、少なくとも1つはフッ素を含有する基( $n$ は0以上7以下の整数)である。]。また、一般式(III)において、 $m$ 個の $Y$ は相互独立的に二価の有機基であり、一般に、原料として使用されるテトラカルボン酸(又はその酸二無水物若しくはその誘導体)のカルボキシル基を除く部分である。従って、後に詳述する酸二無水物成分(B)の二つの無水物基を除く部分が、前記四価の有機基として挙げられる。 $Y$ としては、必ず脂肪族基と芳香族基とを含むことが、本発明では必要である。

[0053] まずは、ポリイミド前駆体を製造するための各成分について説明する。

#### (ジアミン成分(A))

本発明に用いられるジアミン成分(A)を構成する必須成分である化学式(I)で表される含有フッ素芳香族ジアミン(a1)としては、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-ベンジジン、2,2'-ビス(トリフルオロメトキシ)-ベンジジン、2-トリフルオロメチル-ベンジジン、2-トリフルオロメトキシ-ベンジジン、2,2'-ビス(ペンタフルオロエチル)-ベンジジン、2,2'-ビス(ペンタフルオロエトキシ)-ベンジジン、2-ペンタフルオロエチル-ベンジジン、2-ペンタフルオロエトキシ-ベンジジン、2,2'-ビス(ヘプタフルオロプロパン)-ベンジジン、2,2'-ビス(ヘプタフルオロプロキシ)-ベンジジン、2-ヘプタフルオロプロパン-ベンジジン、2-ヘプタフルオロプロキシ-ベンジジン、2-ペンタフルオロエトキシ-ベンジジン、2,2'-ビス(ヘプタデカフルオロオクタン)-ベンジジン、2,2'-ビス(ヘプタデカフルオロオクタキシ)-ベンジジン、2-ヘプタデカフルオロオクタン-ベンジジン、2-ヘプタデカフルオロオクタキシ-ベンジジン、などが挙げられる。中でも2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-ベンジジンが特に

好ましい。これらは、単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。これらの含有フッ素芳香族ジアミン(a1)をジアミン成分(A)の5モル%以上、望ましくは10モル%以上、さらに望ましくは10モル%以上95モル%以下、含んでいることが好ましい。

[0054] 本発明に用いられるジアミン成分(A)を構成する他の必須成分であるトランス-1, 4-シクロヘキシルジアミン(a2)は、ポリイミドフィルムの透明性の向上だけでなく、ガラス転移温度の向上に効果がみられる。このトランス-1, 4-シクロヘキシルジアミン(a2)は、ジアミン成分(A)の5モル%以上、望ましくは30モル%以上、さらに望ましくは50モル%以上95モル%以下含んでいることが好ましい。トランス-1, 4-シクロヘキシルジアミン(a2)は未精製品のままだとポリイミドフィルムの色が濃色になるので、必要に応じてn-ヘキサン等によって再結晶、精製することが好ましい。トランス-1, 4-シクロヘキシルジアミン(a2)は、酸二無水物との反応中に塩形成をおこしてしまい、分子量が上がり難いことが知られているが、必要に応じて、酢酸添加方法(例えば、「マクロモレキュール(Macromolecules), 40巻, 2007年, p. 3527」に記載)や、N-シリル化法(例えば、「マクロモレキュール(Macromolecules)」, 35巻, 2002年, p. 2277」に記載)の公知の方法により、合成することができる。

[0055] 本発明に用いられるジアミン成分(A)には、上記必須成分(a1)(a2)以外に他のジアミン化合物を含有しても良く、そのような他のジアミン化合物としては、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、2,4'-ジアミノジフェニルエーテル、2,3,5,6-テトラメチル-1,4-フェニレンジアミン、2,3,5,6-テトラエチル-1,4-フェニレンジアミン、2,5-ジメチル-1,4-フェニレンジアミン、2,5-ジエチル-1,3-フェニレンジアミン、2,5-ジエチル-1,4-フェニレンジアミン、2,5-ジエチル-1,3-フェニレンジアミン、1,4-フェニレンジアミン、2,4,6-トリメチル-1,3-フェニレンジアミン、2,4,6-トリエチル-1,3-フェニレンジアミン、1,3-フェニレンジアミン、2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,3'-ジアミノジフェニルスルフィド、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、ビス(4-(4-アミノ

フェノキシ)フェニル)スルホン、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、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、2,2-ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノフェノキシ)ヘキサフルオロプロパン、1,6-ヘキサメチレンジアミン、1,8-オクタメチレンジアミン、1,10-デカメチレンジアミン、1,12-ドデカメチレンジアミン、イソフタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、2,6-ナフトエ酸ジヒドラジド、1,3-ジ(3-アミノプロピル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、シス-1,4-シクロヘキシルジアミンなどが挙げられ、これらは、単独でまたは2種以上を組み合わせ用いられる。

[0056] 本発明のジアミン成分(A)として上記必須成分(a1)(a2)以外を併用する場合は、ポリイミドフィルムの複屈折性を低減する観点から、脂環式又は脂肪族のジアミン化合物を含むことが好ましい。

[0057] (酸二無水物成分(B))

本発明に用いられる酸二無水物成分(B)を構成する必須成分である脂肪族テトラカルボン酸二無水物としては、脂環式のテトラカルボン酸二無水物も含まれる。このような脂肪族テトラカルボン酸二無水物(b1)としては、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5-シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物、ビスクロ(2,2,2)オクター-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、ビスクロ(2,2,2)オクタン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、3,4-ジカルボキシー-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物、1,3-シクロヘキサノビストリメテート酸二無水物、1,4-シクロヘキサノビストリメテート酸二無水物、1,2-シクロヘキサノビストリメテート酸二無水物などが挙げられ、単独または2種類以上を併用して使用することができる。これらの化合物は、脂肪族、脂環式化合物であるため、光透過率の向上及び複屈折性の低減に効果がある。

- [0058] 上記脂肪族テトラカルボン酸二無水物のうちでも、ポリイミドフィルムの光透過率の向上及び複屈折性を低減する観点から、脂環を含むテトラカルボン酸二無水物が好ましく、特に3, 3', 4, 4'-ビスクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物が好ましい。
- [0059] この脂肪族テトラカルボン酸二無水物(b1)の含有量は、酸二無水物成分(B)の5モル%以上95モル%以下、さらに望ましくは5モル%以上50モル%以下であることが好ましい。
- [0060] 本発明に用いられる酸二無水物成分(B)を構成する必須成分である芳香族テトラカルボン酸二無水物(b2)としては、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシルフェニル)ヘキサフルオロプロパン酸二無水物、オクチルコハク酸二無水物、ドデシルコハク酸二無水物、オクチルマロン酸二無水物、ジメチレンビストリメリテート酸二無水物、トリメチレンビストリメリテート酸二無水物、テトラメチレンビストリメリテート酸二無水物、ペンタメチレンビストリメリテート酸二無水物、ヘキサメチレンビストリメリテート酸二無水物、オクタメチレンビストリメリテート酸二無水物、デカメチレンビストリメリテート酸二無水物、ドデカメチレンビストリメリテート酸二無水物、ヘキサデカメチレンビストリメリテート酸二無水物、メチレン-1, 2-ビス(1, 3-ジヒドロ-1, 3-ジオキソ-5-イソベンゾフラン)ジエーテル、プロピレン-1, 3-ビス(1, 3-ジヒドロ-1, 3-ジオキソ-5-イソベンゾフラン)ジエーテル、などが挙げられ、単独または2種類以上を併用して使用することができる。
- [0061] 本発明においては、上記のジアミン成分(A)のモル数と酸二無水物成分(B)のモル数の比、すなわち(ジアミン成分(A)のモル数)/(酸二無水物成分(B)のモル数)の比(A/B)を通常0.9~1.1の範囲、好ましくは0.95~1.05の範囲、さらに好ましくは0.97~1.03の範囲にして反応させる。
- [0062] (溶媒成分(C))
- 本発明のポリイミド前駆体組成物に用いる溶媒成分(C)は、不活性溶媒であり、この溶媒成分(C)としては、成分(A)および(B)の単量体の全てを溶解する必要はないが、生成するポリイミド前駆体を溶解するものが好ましく、例えば、N-メチル-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、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\gamma$ -カプロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、ジメチルスルホキシド、1, 4-ジオキサン、シクロヘキサノンなどが挙げられ、これらは2種以上を併用してもよい。

[0063] また、ポリイミド前駆体組成物を生成後、粘度を調整するために用いられる溶媒成分(C)としては、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルアセテート、プロピレングリコールモノエチルアセテート、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、トルエン、キシレン、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノールなどが挙げられ、これらは2種以上を併用してもよい。

[0064] ポリイミド前駆体組成物を合成後、ポリイミド前駆体の末端ジアミンを酸無水物で封止すると、加熱時の熱着色を抑えることができ、その結果、透明なポリイミドフィルムを得ることができる。このような末端ジアミンの封止として使用される酸無水物としては、例えば、フタル酸無水物、テトラヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、シクロヘキサジカルボン酸、シス-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸、無水酢酸などが挙げられ、これらは2種以上を併用してもよい。

[0065] (ポリイミド前駆体組成物)

ポリイミド前駆体組成物が、前記溶媒成分を含むワニスである場合のポリイミド前駆体の濃度は、通常ポリイミド前駆体組成物の1~50重量%の範囲とされ、好ましくは3~35重量%の範囲、さらに好ましくは10~30重量%の範囲、とされる。濃度が1重量%未満である場合には、塗布後の膜厚が薄くなってしまい、フレキシブル基板として十分な膜厚が得られない傾向があり、50重量%を超える場合には、粘度が高くなってしまいうため塗布特性が劣る場合がある。

[0066] ポリイミドフィルムの形成のためのポリイミド前駆体組成物の塗布方法は、スピン塗布法、浸漬法、フレキソ印刷法、インクジェット印刷法、吹き付け法、ポッティング法、スクリーン印刷法などが挙げられる。これらの内、10  $\mu$  m以上の厚膜を得る方法としては、バーコート塗布法、スリットコーティング塗布法、スクリーン印刷法、スピン塗布法などが好ましい。

[0067] ポリイミド前駆体組成物の塗布膜を形成するために用いられる被塗布体としては、ポリイミド、ポリアミド、PEN、PESなどのプラスチック基板；ガラス基板；シリコンウエハ；ステンレス、アルミニウム、銅などの金属薄膜；予めTFT、アモルファスシリコンやカラーフィルターが形成された電子ディスプレイ用ガラス基板；有機EL用の基板などが挙げられる。

[0068] 被塗布体への濡れ性を良くするための溶媒を、ポリイミド前駆体を得るための反応前または反応終了後に、ポリイミド前駆体組成物に添加することもできる。これらの溶媒としては、例えば、エチルセロソロブ、エチルセロソロブアセテート、ブチルセロソロブ、ブチルセロソロブアセテート、キシレン、トルエン、ジイソブチルケトン、ソルベツ 100、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどが挙げられる。

[0069] (その他の成分)

本発明のポリイミド前駆体組成物は、ガラス基板、シリコンウエハや金属薄膜との密着性を向上させるために、シランカップリング剤、チタンカップリング剤等のカップリング剤を含有することができる。

[0070] 上記カップリング剤としては、例えば、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリプロポキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリブトキシシラン、 $\gamma$ -アミノエチルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノエチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノエチルトリプロポキシシラン、 $\gamma$ -アミノエチルトリブトキシシラン、 $\gamma$ -アミノブチルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノブチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノブチルトリプロポキシシラン、 $\gamma$ -アミノブチルトリブトキシシランなどが挙げられる。

[0071] また、上記チタンカップリング剤としては、例えば、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシチタン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシチタン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリプロポキシチタン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリブトキシチタン、 $\gamma$ -アミノエチルトリエトキシチタン、 $\gamma$ -アミノエチルトリメトキシチタン、 $\gamma$ -アミノエチルトリプロポキシチタン、 $\gamma$ -アミノエチルトリブトキシチタン、 $\gamma$ -アミノブチルトリエトキシチタン、 $\gamma$ -アミノブチルトリメトキシチタン、 $\gamma$ -アミノブチルトリプロポキシチタン、 $\gamma$ -アミノブチルトリブトキシチタンなどが挙げられる。これらは2種以上を併用してもよい。このときの使用量は、ポリイミド前駆

体組成物中の樹脂分の0.1重量%以上3重量%以下が好ましい。

[0072] (成膜方法およびポリイミドフィルム)

本発明のポリイミド前駆体組成物は、加熱乾燥、脱水閉環してポリイミドを形成する。その加熱温度としては、通常100～400℃、好ましくは200～350℃、さらに好ましくは250～300℃の範囲を任意に選択することができる。

また、加熱時間は、通常、1分～6時間、好ましくは5分～2時間、さらに好ましくは15分～1時間とされる。

硬化雰囲気は、空気ガス、窒素ガス、酸素ガス、水素ガス、窒素／水素混合ガスが挙げられるが、硬化フィルムの表面の着色を抑えるためには、酸素濃度が少ない窒素ガス、窒素／水素混合ガスが好ましい。さらに好ましくは、酸素濃度が100ppm以下の窒素ガス、水素濃度が0.5%以下含む窒素／水素混合ガスが好ましい。

[0073] 形成されるポリイミドの膜厚は、通常0.1～100 $\mu$ mであり、好ましくは5～50 $\mu$ m、さらに好ましくは10～30 $\mu$ mである。得られたポリイミドは基板から剥離することによりポリイミドフィルムとして得られる。

[0074] このポリイミドフィルムは、膜厚10 $\mu$ m換算で400nm地点の光透過率が80%以上であり、熱膨張係数が100℃～200℃の範囲で20ppm/℃以下であり、ガラス転移温度が250℃以上であり、TEモードでの屈折率とTMモードでの屈折率との差が0.05以下であるという各種フィルム特性を実現することができる。

[0075] このポリイミドフィルムは、上記優れたフィルム特性を実現できるので、寸法調整や必要に応じて表面処理等を施して、各種電子装置用の透明フレキシブルフィルムとして用いることができる。具体的には、このポリイミドフィルムは、電子ペーパーなどの電子ディスプレイ、有機EL表示装置、LED(発光ダイオード)照明装置、CMOS(相補性金属酸化膜半導体)センサーなどの電子装置の電子装置に用いる透明フレキシブルフィルムとして用いることができる。

すなわち、本発明の透明フレキシブルフィルムは、電子ペーパーなどの電子ディスプレイ、有機EL表示装置などの電子表示装置の透明フレキシブル基板;LED照明装置、CMOSセンサーなどの保護膜として、用いることができる。

実施例

[0076] 以下、本発明の実施例を示すが、以下に示す実施例は、本発明を説明するための例示であり、なんら本発明を限定するものではない。

[0077] (実施例1)

0.5リットルのガラス製の4つ口フラスコを用い、30mL/分の流量で乾燥窒素を流しながら、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン((a1)成分)32.024g(0.1モル)と、再結晶済みのトランス-1,4-シクロヘキシルジアミン((a2)成分)11.419g(0.1モル)とに、N,N-ジメチルアセトアミド(溶媒成分(C))を310.49g加え、70°Cに加熱させ溶解させた。

その後再結晶済みの3,3',4,4'-ビスシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物((b1)成分)30.631g(0.1モル)及び3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物((b2)成分)29.421g(0.1モル)をゆっくり加えた後、80°Cで15分間攪拌した後、自然冷却して室温で60時間攪拌してポリスチレン換算分子量 $M_w$ 133200のポリイミド前駆体を含む粘度130ポイズのポリイミド前駆体組成物(ワニス)Aを得た。なお、ポリスチレン換算分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)法によった。

[0078] 上記ワニスAを、表面が酸化シリコン層である直径6インチのシリコンウェハ上にスピコートし、窒素雰囲気下、縦型拡散炉(光洋リンドバーグ社製、商品名「 $\mu$ TF」)で200°Cで0.5時間、300°Cで0.5時間加熱し、シリコンウェハ上に膜厚約15 $\mu$ mのポリイミドフィルムを得た。シリコンウェハ上のポリイミドフィルムは、0.49%フッ酸水溶液で酸化シリコン層をエッチングしてシリコンウェハから回収した。得られたポリイミドフィルムの膜厚10 $\mu$ mに換算した波長400nm地点の光透過率、熱膨張係数、ガラス転移温度、屈折率差は、下記の方法で測定し、(表1)に結果をまとめて示した。

[0079] 光透過率は、日立製作所製の光透過率測定装置(商品名「U-3310」)を用いて測定した。また、熱膨張係数は、熱機械分析装置(リガク社製、商品名「TMA-8310」)を用いて、空気雰囲気下、昇温速度5°C/分で行い、100°C~200°Cの範囲を測定した。また、ガラス転移温度は、熱機械分析装置(リガク社製、商品名「TMA-8310」)を用いて空気雰囲気下、昇温速度5°C/分で測定した。また、複屈折差は、メトリコン社製の「プリズムカプラモデル2010(商品名)」を用いて、波長1300nm地

点のTEモードとTMモードの屈折率を測定し、TEモードとTMモードの差を屈折率差とした。

[0080] また、重量平均分子量(Mw)は、以下の条件により求めた。

(GPC法による重量平均分子量の測定条件)

[測定装置]

検出器: (株)日立製作所製L4000UV

ポンプ: (株)日立製作所製L6000

株式会社島津製作所C-R4A Chromatopac

[測定条件]

カラム: Gelpack GL-S300MDT-5 (日立化成工業(株)製) × 2本

溶離液: THF/DMF = 1/1 (容積比)

LiBr (0.03mol/L)、 $\text{H}_3\text{PO}_4$  (0.06mol/L)

流速: 1.0mL/min、検出器: UV270nm

ポリマー0.5mgに対して溶媒[THF/DMF = 1/1 (容積比)] 1mLの溶液を用いて測定した。

[0081] (実施例2)

0.5リットルのガラス製の4つ口フラスコを用い、30mL/分の流量で乾燥窒素を流しながら、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン((a1)成分)6.405g(0.02モル)、再結晶済みのトランス-1, 4-シクロヘキシルジアミン((a2)成分)20.554g(0.18モル)にN, N-ジメチルアセトアミド(溶媒成分(C))を257.77g加え、70°Cに加熱させ溶解させた。

その後、再結晶済みの3, 3', 4, 4'-ビスシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物((b1)成分)3.063g(0.01モル)及び3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物((b2)成分)55.900g(0.19モル)をゆっくり加えた後、80°Cで15分間攪拌した後、自然冷却して室温で72時間攪拌してポリスチレン換算分子量Mw44000のポリイミド前駆体を含む粘度660ポイズのポリイミド前駆体組成物(ワニス)Bを得た。

得られたワニスBの塗膜を実施例1と同様の方法及び同じ硬化条件200°Cで0.5

時間、300°Cで0.5時間加熱し、膜厚約15 $\mu$ mのポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの膜厚10 $\mu$ m換算の400nm地点の光透過率、熱膨張係数、ガラス転移温度、屈折率差の結果は、まとめて(表1)に示す。

[0082] (実施例3)

0. 3リットルのガラス製の4つ口フラスコを用い、30mL/分の流量で乾燥窒素を流しながら、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン((a1)成分)4.900g(0.0153モル)、再結晶済みのトランス-1, 4-シクロヘキシルジアミン5.230g(0.0458モル)にジメチルアセトアミドを120.0g加え、70°Cに加熱させ溶解させた。

その後、再結晶済みの1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物(=BTCDA)((b1)成分)8.988g(0.03055モル)及び3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物((b2)成分)6.053g(0.03055モル)をゆっくり加えた後、80°Cで15分間攪拌したのち、自然冷却して室温で72時間攪拌して粘度0.1ポイズ、ポリスチレン換算分子量Mw12400のポリイミド前駆体組成物、ワニスCを得た。

得られたワニスCは、実施例1と同じ硬化条件200°Cで0.5時間、300°Cで0.5時間加熱し、膜厚約10.4 $\mu$ mのポリイミドを得た。得られたポリイミドフィルムの、膜厚10 $\mu$ m換算の光透過率、熱膨張係数、ガラス転移温度、屈折率差の結果は、まとめて(表1)に示す。

[0083] (実施例4)

0. 3リットルのガラス製の4つ口フラスコを用い、30ml/分の流量で乾燥窒素を流しながら、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン((a1)成分)14.414g(0.045モル)、再結晶済みのトランス-1, 4-シクロヘキシルジアミン((a2)成分)1.713g(0.015モル)にジメチルアセトアミドを120.0g加え、70°Cに加熱させ溶解させた。

その後、再結晶済みの1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物(=CPDA)((b1)成分)9.458g(0.045モル)及び3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物((b2)成分)4.414g(0.015モル)をゆっくり加えた後、80°Cで15分間攪拌したのち、自然冷却して室温で72時間攪拌して粘度1ポイズ、ポリスチレン換算分子量Mw22400のポリイミド前駆体組成物、ワニスDを得た。

得られたワニスDは、実施例1と同じ硬化条件200°Cで0.5時間、300°Cで0.5時

間加熱し、膜厚約14.1  $\mu\text{m}$ のポリイミドを得た。得られたポリイミドフィルムの、膜厚10  $\mu\text{m}$ 換算の光透過率、熱膨張係数、ガラス転移温度、屈折率差の結果は、まとめて(表1)に示す。

[0084] (比較例1)

0.5リットルのガラス製の4つ口フラスコを用い、30mL/分の流量で乾燥窒素を流しながら、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン((a1)成分)32.024g(0.1モル)、再結晶済みのトランス-1,4-シクロヘキシルジアミン((a2)成分)11.419g(0.1モル)にN,N-ジメチルアセトアミド(溶媒成分(C))を342.43g加え、70°Cに加熱させ溶解させた。

その後、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物((b1)成分)58.842g(0.2モル)をゆっくりと加えた。加えた後、80°Cで15分間攪拌した後、自然冷却して室温で72時間攪拌してポリスチレン換算分子量Mw108600のポリイミド前駆体を含む粘度160ポイズのポリイミド前駆体組成物(ワニス)Eを得た。

このワニスEを用いて、実施例1と同様の方法及び同じ硬化条件で、ポリイミドフィルムを作成した。得られたポリイミドフィルムの膜厚10  $\mu\text{m}$ 換算の400nm地点の光透過率、熱膨張係数、ガラス転移温度、屈折率差の結果は、まとめて(表1)に示す。

[0085] (比較例2)

0.5リットルのガラス製の4つ口フラスコを用い、30mL/分の流量で乾燥窒素を流しながら、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン((a1)成分)32.024g(0.1モル)、再結晶済みのトランス-1,4-シクロヘキシルジアミン((a2)成分)11.419g(0.1モル)にN,N-ジメチルアセトアミド(溶媒成分(C))を418.82g加え、70°Cに加熱させ溶解させた。

その後3,3',4,4'-ビスシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物((b1)成分)61.262g(0.2モル)をゆっくり加えた後、80°Cで15分間攪拌した後、自然冷却して室温で72時間攪拌してポリスチレン換算分子量Mw44500のポリイミド前駆体を含む粘度35ポイズのポリイミド前駆体組成物(ワニス)Fを得た。

このワニスFを用いて、実施例1と同様の方法及び同じ硬化条件でポリイミドフィルムを作成した。得られたポリイミドフィルムの膜厚10  $\mu\text{m}$ 換算の400nm地点の光透過

率、熱膨張係数、ガラス転移温度、屈折率差の結果は、まとめて(表1)に示す。

[0086] (比較例3)

0. 5リットルのガラス製の4つ口フラスコを用い、30mL/分の流量で乾燥窒素を流しながら、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン((a1)成分)32.024g(0.1モル)にN, N-ジメチルアセトアミド(溶媒成分(C))を250.62g加え、70°Cに加熱させ溶解させた。

続いて、3, 3', 4, 4'-ビスクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物((b1)成分)30.631g(0.1モル)をゆっくりと加えた後、自然冷却して室温で72時間攪拌して粘度150ポイズのポリイミド前駆体組成物(ワニス)Gを得た。

このワニスGを用いて、実施例1と同様の方法及び同じ硬化条件でポリイミドフィルムを作成した。得られたポリイミドフィルムの膜厚10 $\mu$ m換算の400nm地点の光透過率、熱膨張係数、ガラス転移温度、屈折率差の結果は、まとめて(表1)に示す。

[0087] (比較例4)

0. 3リットルのガラス製の4つ口フラスコを用い、30mL/分の流量で乾燥窒素を流しながら、再結晶済みのトランス-1, 4-シクロヘキシルジアミン((a2)成分)6.517g(0.057モル)にN, N-ジメチルアセトアミド(溶媒成分(C))を96.00g加え、70°Cに加熱させ溶解させた。

続いて、3, 3', 4, 4'-ビスクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物((b1)成分)17.483g(0.057モル)をゆっくりと加えた後、80°Cで15分間攪拌した後、自然冷却して室温で24時間攪拌したが、ゲル状になってしまい、ポリイミド前駆体組成物が合成できなかった。

[0088] (比較例5)

0. 5リットルのガラス製の4つ口フラスコを用い、30mL/分の流量で乾燥窒素を流しながら、再結晶済みのトランス-1, 4-シクロヘキシルジアミン((a2)成分)11.419g(0.1モル)にN, N-ジメチルアセトアミド(溶媒成分(C))を163.36g加え、70°Cに加熱させ溶解させた。

続いて、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物((b2)成分)29.421g(0.1モル)をゆっくりと加えた後、自然冷却して室温で72時間攪拌して粘度100ポ

イズのポリイミド前駆体組成物(ワニス)Hを得た。

このワニスHを用いて、実施例1と同様の方法及び同じ硬化条件でポリイミドフィルムを作成した。得られたポリイミドフィルムの膜厚 $10\mu\text{m}$ 換算の $400\text{nm}$ 地点の光透過率、熱膨張係数、ガラス転移温度、屈折率差の結果は、まとめて(表1)に示す。

[0089] (比較例6)

0. 5リットルのガラス製の4つ口フラスコを用い、 $30\text{mL}/\text{分}$ の流量で乾燥窒素を流しながら、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン((a1)成分) $32.024\text{g}$ ( $0.1$ モル)にN, N-ジメチルアセトアミド(溶媒成分(C))を $245.78\text{g}$ 加え、溶解させた。

その後、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物((b2)成分) $29.421\text{g}$ ( $0.1$ モル)をゆっくりと加えた。室温で48時間攪拌してポリスチレン換算分子量 $M_w72400$ のポリイミド前駆体を含む粘度 $140$ ポイズのポリイミド前駆体組成物(ワニス)Iを得た。

このワニスIを用いて、実施例1と同様の方法及び同じ硬化条件でポリイミドフィルムを作成した。得られたポリイミドフィルムの膜厚 $10\mu\text{m}$ 換算の $400\text{nm}$ 地点の光透過率、熱膨張係数、ガラス転移温度、屈折率差の結果は、まとめて(表1)に示す。

[0090] [表1]

(表1)

実施例	ポリエチレン 換算	光透過率 (400nm地点、 10 $\mu$ m膜厚)	熱膨張係数 (100~200°C) (ppm/°C)	屈折率 (1300nm)		屈折率差 $\Delta n$	ガラス 転移温度 (T <sub>g</sub> ) (°C)
	(Mw)			TE	TM		
	(-)	(%)					
1	133200	80	20	1.5660	1.5547	0.0113	282
2	44000	83	7	1.5999	1.5592	0.0407	378
3	12400	81	20	1.5435	1.5369	0.0066	307
4	22400	82	18	1.5454	1.5390	0.0064	312
比較例1	108000	62	20	1.6303	1.5576	0.0727	292
比較例2	144500	80	51	1.5234	1.5214	0.0020	262
比較例3	60000	79	64	1.5213	1.5183	0.0030	274
比較例4	合成不可	-	-	-	-	-	-
比較例5	42100	82	10	1.6487	1.5577	0.0910	400
比較例6	72400	55	13	1.6110	1.5700	0.0410	330

[0091] 上記各実施例、比較例におけるポリイミド前駆体組成物中のポリイミド前駆体の成分構成をまとめて示すと以下の通りである。

(実施例1) (a1)成分/(a2)成分=50/50

(b1)成分/(b2)成分=50/50

(実施例2) (a1)成分/(a2)成分=10/90

(b1)成分/(b2)成分=5/95

(実施例3) (a1)成分/(a2)成分=25/75

(b1)成分/(b2)成分=50/50

(実施例4) (a1)成分/(a2)成分=75/25

(b1)成分/(b2)成分=75/25

(比較例1) (a1)成分/(a2)成分=50/50

(b1)成分/(b2)成分=0/100

(比較例2) (a1)成分/(a2)成分=50/50

(b1)成分/(b2)成分=100/0

(比較例3) (a1)成分／(a2)成分=100／0

(b1)成分／(b2)成分=100／0

(比較例4) (a1)成分／(a2)成分=0／100

(b1)成分／(b2)成分=100／0

(比較例5) (a1)成分／(a2)成分=0／100

(b1)成分／(b2)成分=0／100

(比較例6) (a1)成分／(a2)成分=100／0

(b1)成分／(b2)成分=0／100

比較例と実施例との成分構成の相違は、実施例では、(a1)成分、(a2)成分、(b1)成分、及び(b2)成分の4成分から構成されているが、比較例では、前記4成分のいずれかが欠けている点にある。これら成分構成によるフィルム特性、すなわち400nm地点の光透過率、熱膨張係数、ガラス転移温度、屈折率差の違いは、上記(表1)に明らかである。すなわち、(a1)成分、(a2)成分、(b1)成分、及び(b2)成分の4成分の全部を必須成分として有することによって、各種電子装置に用いることができるフィルム特性を満足させるポリイミドフィルムを製造できるポリイミド前駆体組成物が得られることが、確認できる。

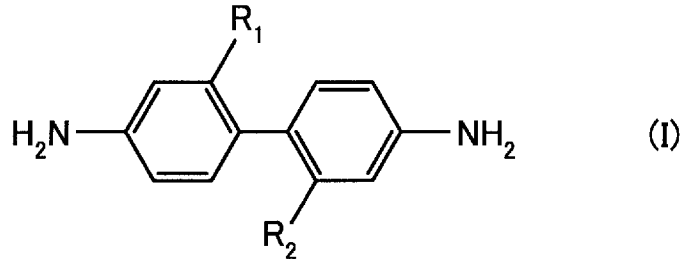
#### 産業上の利用可能性

[0092] 本発明のポリイミド前駆体組成物から得られるポリイミドフィルムは高透明性、低熱膨張、高耐熱性、低複屈折性に優れているので電子ディスプレイ用基板や有機EL用の優れたフレキシブル基板もしくはLED、CMOSセンサーの保護膜として使用でき、工業的利用価値は極めて高い。

## 請求の範囲

[1] 下記化学式(I)

[化1]

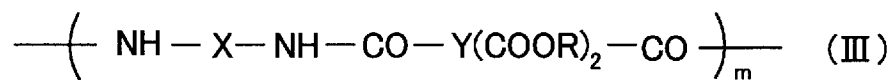


[式(I)中、 $R_1$ 、 $R_2$ は、相互独立的に、 $-H$ 、 $-(CF_2)_n-CF_3$ 、 $-O(CF_2)_n-CF_3$ から選択される一種であつて、少なくとも1つはフッ素を含有する基( $n$ は0以上7以下の整数)である。]で示される含有フッ素芳香族ジアミン(a1)とトランス-1,4-シクロヘキシルジアミン(a2)とを含むジアミン成分(A)と、

脂肪族テトラカルボン酸二無水物(b1)と芳香族テトラカルボン酸二無水物(b2)とを含む酸二無水物成分(B)とを反応させて形成される構造を有するポリイミド前駆体を含有することを特徴とするポリイミド前駆体組成物。

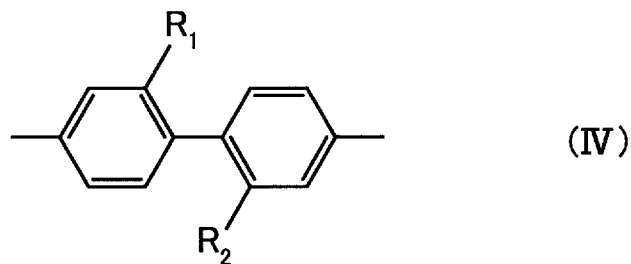
[2] 前記ポリイミド前駆体が有する構造が、下記一般式(III)

[化2]



[式(III)中、 $m$ は構造単位の繰返し数を示す自然数であり、 $m$ 個の $X$ は相互独立的に二価の有機基であり、 $X$ として必ず下記一般式(IV)

[化3]

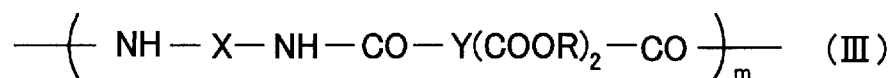


で示される基とトランス-1,4-シクロヘキシル基とを含む。式(IV)中の $R_1$ 及び $R_2$

は、相互独立的に、 $-H$ 、 $-(CF_2)_n-CF_3$ 、 $-O(CF_2)_n-CF_3$  から選択される一種であって、少なくとも1つはフッ素を含有する基 ( $n$ は0以上7以下の整数)である。また、式(III)中、 $m$ 個の $Y$ は相互独立的に四価の有機基であり、 $Y$ として必ず脂肪族基と芳香族基とを含み、 $2m$ 個の $R$ は相互独立的に水素原子又は一価の有機基である。]

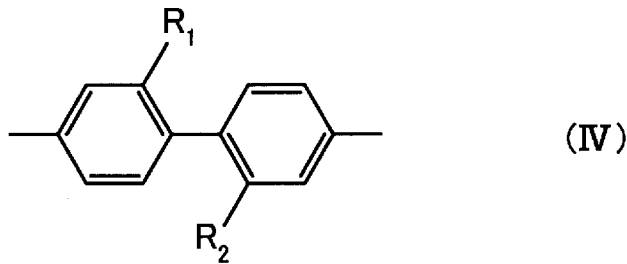
- [3] 前記ジアミン成分(A)中の前記含有フッ素芳香族ジアミン(a1)の含有量が5モル%以上95モル%以下であり、前記トランス-1,4-シクロヘキシルジアミン(a2)の含有量が95モル%以下5モル%以上であることを特徴とする請求項1に記載のポリイミド前駆体組成物。
- [4] 前記酸二無水物成分(B)中の前記脂肪族テトラカルボン酸二無水物(b1)の含有量が5モル%以上95モル%以下であり、前記芳香族テトラカルボン酸二無水物(b2)の含有量が95モル%以下5モル%以上であることを特徴とする請求項1に記載のポリイミド前駆体組成物。
- [5] 前記脂肪族テトラカルボン酸二無水物(b1)が3,3',4,4'-ビスシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物であり、前記芳香族テトラカルボン酸(b2)が3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物であることを特徴とする請求項1に記載のポリイミド前駆体組成物。
- [6] 前記ジアミン成分(A)のモル数と前記酸二無水物成分(B)のモル数の比(A/B)が0.9~1.1であることを特徴とする請求項1に記載のポリイミド前駆体組成物。
- [7] 下記一般式(III)

[化4]



[式(III)中、 $m$ は構造単位の繰り返し数を示す自然数であり、 $m$ 個の $X$ は相互独立的に二価の有機基であり、 $X$ として必ず下記一般式(IV)

[化5]



で示される基とトランス-1, 4-シクロヘキシレン基とを含む。式(IV)中の $R_1$ 及び $R_2$ は、相互独立的に、 $-H$ 、 $-(CF_2)_n-CF_3$ 、 $-O(CF_2)_n-CF_3$ から選択される一種であって、少なくとも1つはフッ素を含有する基( $n$ は0以上7以下の整数)である。また、式(III)中、 $m$ 個の $Y$ は相互独立的に四価の有機基であり、 $Y$ として必ず脂肪族基と芳香族基とを含み、 $2m$ 個の $R$ は相互独立的に水素原子又は一価の有機基である。]  
]で示される構造を有するポリイミド前駆体を含有することを特徴とするポリイミド前駆体組成物。

- [8] 請求項1又は7に記載のポリイミド前駆体組成物を用いて得られたポリイミドフィルムであって、膜厚 $10\mu m$ 換算で $400nm$ の光透過率が80%以上であり、熱膨張係数が $100^\circ C \sim 200^\circ C$ の範囲で $20ppm/^\circ C$ 以下であり、ガラス転移温度が $250^\circ C$ 以上であることを特徴とするポリイミドフィルム。
- [9] TEモードでの屈折率とTMモードでの屈折率との差が0.05以下であることを特徴とする請求項8に記載のポリイミドフィルム。
- [10] 請求項8に記載のポリイミドフィルムを用いて得られた透明フレキシブルフィルム。
- [11] 電子表示装置の透明フレキシブル基板であることを特徴とする請求項10に記載の透明フレキシブルフィルム。
- [12] 照明装置の保護膜であることを特徴とする請求項10に記載の透明フレキシブルフィルム。
- [13] 光電センサの保護膜であることを特徴とする請求項10に記載の透明フレキシブルフィルム。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/051170

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G73/10(2006.01) i, C08J5/18(2006.01) i, C08L79/08(2006.01) i, H05K1/03(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)

C08G73/00-73/26

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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

CA (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-307857 A (The Circle for the promotion of science and engineering), 04 November, 2004 (04.11.04), Claims; examples (Family: none)	1-13
A	JP 11-231532 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 27 August, 1999 (27.08.99), Claims; examples (Family: none)	1-13
A	JP 11-80350 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 26 March, 1999 (26.03.99), Claims; examples (Family: none)	1-13

 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
09 February, 2009 (09.02.09)Date of mailing of the international search report  
24 February, 2009 (24.02.09)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2009/051170

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2008-50567 A (Kaneka Corp.), 06 March, 2008 (06.03.08), Claims; examples (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C08G73/10(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08L79/08(2006.01)i, H05K1/03(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 (IPC))  
 Int.Cl. C08G73/00-73/26

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 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2009年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2009年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2009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)  
 CA(STN), REGISTRY(STN)

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
A	JP 2004-307857 A (財団法人理工学振興会) 2004. 11. 04, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 11-231532 A (日立化成工業株式会社) 1999. 08. 27, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 11-80350 A (日立化成工業株式会社) 1999. 03. 26, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-13

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、一般的技术水準を示すもの  
 「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 09.02.2009	国際調査報告の発送日 24.02.2009
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 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) 小出 直也 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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
P, A	JP 2008-50567 A (株式会社カネカ) 2008.03.06, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-13