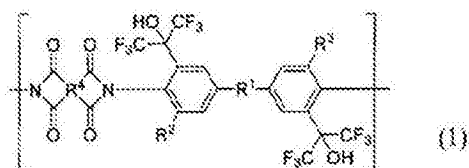
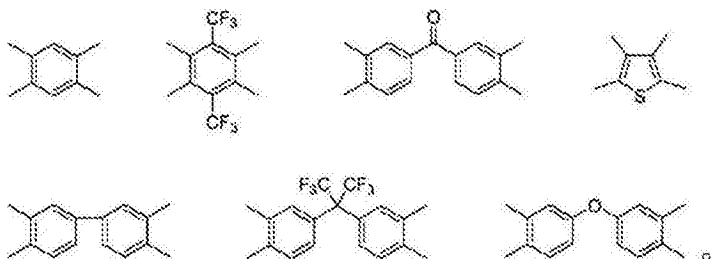


1.一种有机电致发光用基板,其包含聚酰亚胺树脂组合物的成形体,所述聚酰亚胺树脂组合物至少包含含有50摩尔%以上通式(1)所示的重复单元的聚酰亚胺,



式(1)中, R¹为醚键、硫醚键、亚砷键、亚甲基或亚乙基, R²及R³各自独立地为氢原子、甲基或三氟甲基, R⁴为包含芳香环的4价有机基团且由以下任一结构表示,



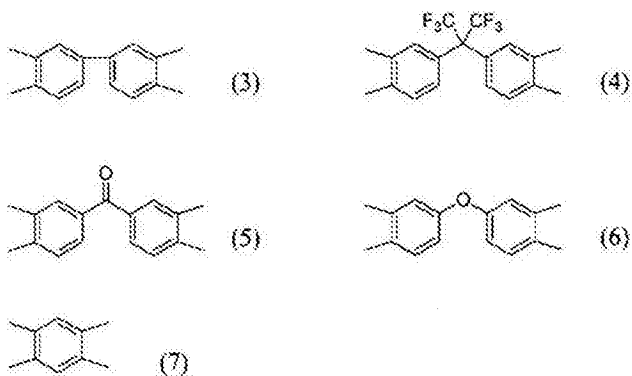
2. 根据权利要求1所述的有机电致发光用基板, 其包含聚酰亚胺树脂组合物的成形体, 所述聚酰亚胺树脂组合物仅由具有通式 (I) 所示的重复单元的聚酰亚胺组成。

3. 根据权利要求1或2所述的有机电致发光用基板, 其在 $30\sim 250^{\circ}\text{C}$ 下的热膨胀系数为 $50\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的有机电致发光用基板,其在420~780nm的波长区域的透射率为60%以上。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的有机电致发光用基板, 其中, R^1 为亚甲基, R^2 及 R^3 各自为氢原子。

6. 根据权利要求5所述的有机电致发光用基板, 其中, R^4 为由式 (3) ~ 式 (7) 中任一者表示的基团,



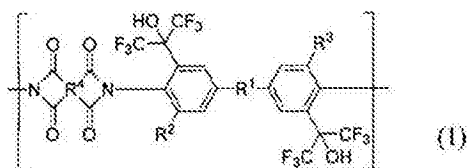
7. 一种有机电致发光元件,其至少具备权利要求1~6中任一项所述的有机电致发光用基板。

8.一种有机电致发光显示器,其至少具备权利要求1~6中任一项所述的有机电致发光用基板。

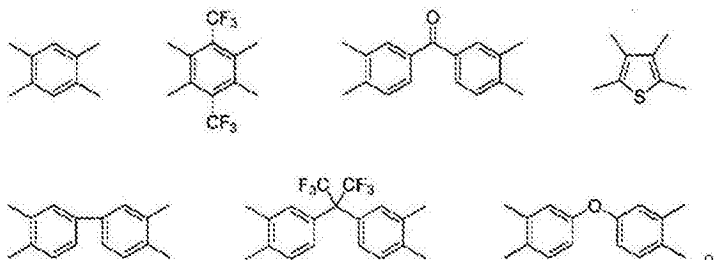
9.一种底部发光型有机电致发光显示器,其至少具备权利要求1~6中任一项所述的有机电致发光用基板。

10. 一种聚酰亚胺溶液,其包含聚酰亚胺树脂组合物和有机溶剂,所述聚酰亚胺树脂组

合物至少包含含有50摩尔%以上通式(1)所示的重复单元的聚酰亚胺,

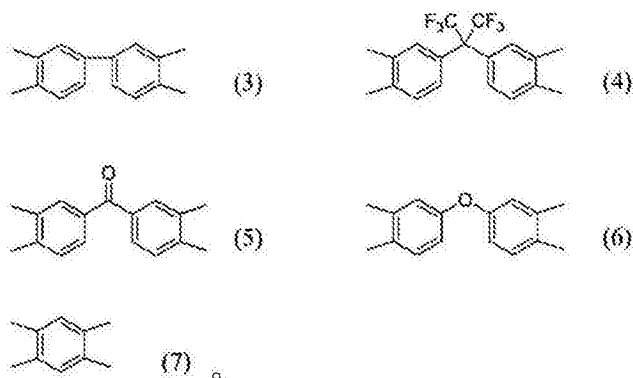


式(1)中, R^1 为醚键、硫醚键、亚砷键、亚甲基或亚乙基, R^2 及 R^3 各自独立地为氢原子、甲基或三氟甲基, R^4 为包含芳香环的4价有机基团且由以下任一结构表示,



11. 根据权利要求10所述的聚酰亚胺溶液,其中, R^1 为亚甲基, R^2 及 R^3 各自为氢原子。

12. 根据权利要求11所述的聚酰亚胺溶液,其中, R^4 为由式(3)~式(7)中任一者表示的基团,



13. 根据权利要求10~12中任一项所述的聚酰亚胺溶液,其中,有机溶剂为选自由酰胺系溶剂、醚系溶剂、芳香族性溶剂、卤素系溶剂及内酯系溶剂组成的组中的至少一种。

14. 根据权利要求10~13中任一项所述的聚酰亚胺溶液,其中,有机溶剂为选自由N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基甲酰胺、六甲基磷酰三胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、二乙醚、二丙醚、二异丙醚、二丁醚、环戊基甲醚、二苯醚、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、四氢呋喃、二噁烷、三噁烷、苯、苯甲醚、硝基苯、苯甲腈、氯仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、 ϵ -戊内酯、 ϵ -戊内酯、 γ -己内酯、 ϵ -己内酯及 α -甲基- γ -丁内酯组成的组中的至少一种。

15. 根据权利要求10~14中任一项所述的聚酰亚胺溶液,其中,溶液中聚酰亚胺树脂组合物的浓度为5~50质量%。

16. 一种聚酰亚胺成形体的制造方法,其至少包括如下工序:

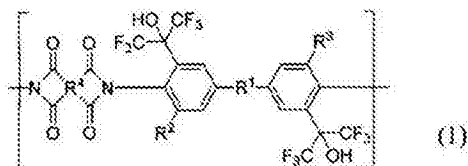
将权利要求10~15中任一项所述的聚酰亚胺溶液涂布在支撑基材上的工序;

使所涂布的聚酰亚胺溶液干燥而得到树脂膜的工序;以及

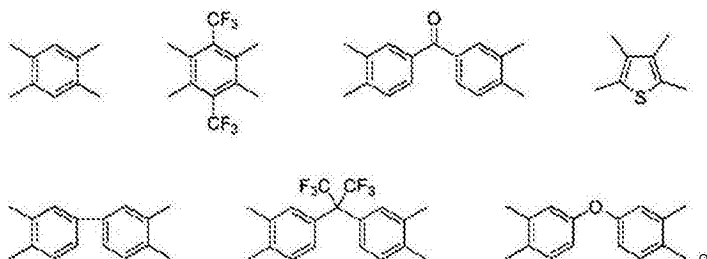
对所得树脂膜进行加热处理而得到聚酰亚胺成形体的工序。

17. 一种将聚酰亚胺树脂组合物的成形体用作有机电致发光用基板的方法,所述聚酰

亚胺树脂组合物至少包含含有50摩尔%以上通式(1)所示的重复单元的聚酰亚胺,



式(1)中, R^1 为醚键、硫醚键、亚砷键、亚甲基或亚乙基, R^2 及 R^3 各自独立地为氢原子、甲基或三氟甲基, R^4 为包含芳香环的4价有机基团且由以下任一结构表示,



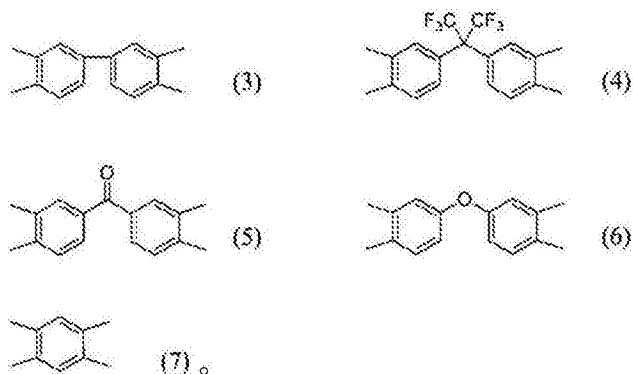
18. 根据权利要求17所述的方法,其中,聚酰亚胺树脂组合物仅由具有通式(1)所示的重复单元的聚酰亚胺组成。

19. 根据权利要求17或18所述的方法,其中,成型体在30~250℃下的热膨胀系数为50ppm/℃以下。

20. 根据权利要求17~19中任一项所述的方法,其中,成型体在420~780nm的波长区域的透射率为60%以上。

21. 根据权利要求17~20中任一项所述的方法,其中, R^1 为亚甲基, R^2 及 R^3 各自为氢原子。

22. 根据权利要求21所述的方法,其中, R^4 为由式(3)~式(7)中任一者表示的基团,



23. 根据权利要求17所述的方法,其中,成型体是将包含聚酰亚胺树脂组合物和有机溶剂的聚酰亚胺溶液涂布在支撑基材上,使所涂布的聚酰亚胺溶液干燥得到树脂膜,对该树脂膜进行加热处理而得到的聚酰亚胺成型体。

24. 权利要求23根据所述的方法,其中,有机溶剂为选自由酰胺系溶剂、醚系溶剂、芳香族性溶剂、卤素系溶剂及内酯系溶剂组成的组中的至少一种。

25. 根据权利要求23所述的方法,其中,有机溶剂为选自由N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基甲酰胺、六甲基磷酰三胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、二乙醚、二丙醚、二异丙醚、二丁醚、环戊基甲醚、二苯醚、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、四氢呋喃、二噁烷、三噁烷、苯、苯甲醚、硝基苯、苯甲腈、氯仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、 γ -丁内

酯、 γ -戊内酯、 ϵ -戊内酯、 ϵ -戊内酯、 γ -己内酯、 ϵ -己内酯及 α -甲基- γ -丁内酯组成的组中的至少一种。

26. 根据权利要求21~23中任一项所述的方法, 其中, 溶液中聚酰亚胺树脂组合物的浓度为5~50质量%。

有机电致发光用基板及使用其的有机电致发光显示器

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光(以下,有时称为EL)用基板及使用其的有机EL显示器。

背景技术

[0002] 有机EL显示器作为具有高对比度、高响应速度、广视角、低功耗等特征的新一代显示器正在开始实用化。为了进一步拓宽有机EL显示器的用途,进行了将有机EL显示器的基板由以往的玻璃替换为能薄型化、轻量化、柔性化的塑料的努力。

[0003] 作为有机EL用基板所要求的性能,可列举出与元件的漏电、短路密切相关的表面平坦性、元件制作工艺中不会损伤的程度的耐热性、耐溶剂性。另外,对于元件制作,由于反复进行升温/冷却,因此也需要用于防止由基板的伸缩导致的有机层、电极等的缺陷的对温度变化的尺寸稳定性。进而,在底部发光结构的情况下,需要用于从基板侧取出光的可见光区域的透明性。

[0004] 对于透明性优异的基板材料,可列举出:聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、聚醚砜。但是,上述材料的玻璃化转变温度低、对于250℃左右的有机EL元件制作的工艺温度不具有充分的耐热性。

[0005] 作为耐热性优异的有机EL用途,可列举出聚酰亚胺。聚酰亚胺可以区分为原料中使用了芳香族二胺和芳香族四羧酸二酐的全芳香族聚酰亚胺、原料中使用了脂肪族二胺和脂肪族四羧酸二酐中任一者或两者的脂肪族聚酰亚胺。

[0006] 对于全芳香族聚酰亚胺,在源自原料芳香族二胺的部分和源自芳香族四羧酸二酐的部分之间发生电荷移动相互作用。其结果,耐热性、耐溶剂性、机械强度优异,但由于通常在可见光区域发生着色,因此不能用作透明基板的材料。

[0007] 另一方面,对于脂肪族聚酰亚胺,由于与全芳香族聚酰亚胺不同,不引起电荷移动相互作用,因此不会着色,研究了作为透明基板的应用。例如,专利文献1、专利文献2中记载了利用原料中使用了脂肪族四羧酸二酐的脂肪族聚酰亚胺的透明基板。但是,导入了脂肪族骨架的聚酰亚胺虽然可实现在可见光区域的透明性,但发生了由柔软的脂肪族骨架导致的玻璃化转变温度降低、由热膨胀系数的上升引起的尺寸稳定性的降低。因此,为了作为透明基板实用化,需要进一步的耐热性的改善。

[0008] 作为全芳香族聚酰亚胺的一个例子,专利文献3~9中公开了具有六氟异丙醇基($-C(CF_3)_2OH$ 、以下有时称为HFIP基)的聚酰亚胺。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本特开2008-297360号公报

[0012] 专利文献2:日本特开2008-231327号公报

[0013] 专利文献3:W02012-165455A1的国际公开小册子

[0014] 专利文献4:W02014-084185A1的国际公开小册子

[0015] 专利文献5:W02014-084186A1的国际公开小册子

- [0016] 专利文献6:W02014-084187A1的国际公开小册子
 [0017] 专利文献7:W02014-084188A1的国际公开小册子
 [0018] 专利文献8:W02006/043501A1的国际公开小册子
 [0019] 专利文献9:日本特开2006-206879号公报

发明内容

[0020] 发明要解决的问题

[0021] 本发明的目的在于,提供一种有机EL用基板,其不仅能够通过利用溶液进行的涂布而容易地实现基板成形,而且在基板成形后在可见光区域的透明性优异,平衡良好地兼具耐有机溶剂性、耐热性、尺寸稳定性及机械强度。

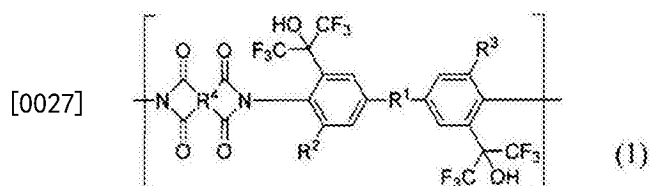
[0022] 用于解决问题的方案

[0023] 现状是还没有发现平衡良好地具有有机EL用基板所需的成形加工性、透明性、耐有机溶剂性、耐热性、尺寸稳定性及机械强度的聚酰亚胺。

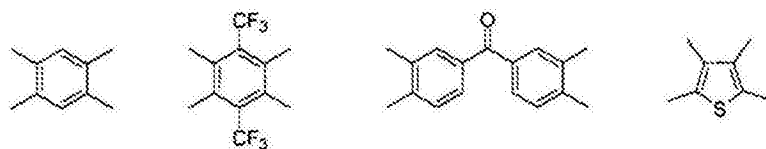
[0024] 专利文献3中记载的聚酰亚胺的溶解性、成形加工性优异,但没有关于聚酰亚胺成形体的耐有机溶剂性、耐热性、热膨胀系数、机械物性的记载。另外,专利文献4~6中记载的聚酰亚胺的溶解性、聚酰亚胺成形体的耐热性优异,但没有关于耐有机溶剂性、耐热性、热膨胀系数、机械物性的记载。专利文献7中没有关于所记载的聚酰亚胺的成形加工性、聚酰亚胺成形体的耐有机溶剂性、耐热性、热膨胀系数、机械物性的记载。专利文献8中记载的聚酰亚胺的溶解性、聚酰亚胺成形体的透明性、耐热性优异,但没有关于热膨胀系数、机械物性的记载、没有记载关于透明性的详细情况。专利文献9中记载的聚酰亚胺溶解性、聚酰亚胺成形体的透明性优异、显示出低热膨胀系数,但没有关于机械物性、耐热性的记载,没有记载关于透明性的详细情况。另外,关于这些专利文献3~9中记载的聚酰亚胺,没有关于有机EL基板用途的具体的记载。

[0025] 如上所述,已知具有HFIP基的聚酰亚胺,但并未进行关于向有机EL基板的应用的研究,不明确是否平衡良好地具有有机EL基板所要求的各种物性。

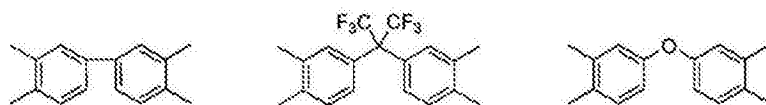
[0026] 本发明人等为了解决上述问题而进行了深入研究。结果发现,通过使用至少包含含有下述50摩尔%以上通式(1)所示的重复单元的聚酰亚胺的聚酰亚胺树脂组合物,能够解决上述问题,从而完成了本发明。



[0028] (式中, R^1 为醚键、硫醚键、亚砷键、亚甲基或亚乙基, R^2 及 R^3 各自独立地为氢原子、甲基或三氟甲基, R^4 为包含芳香环的4价有机基团且由以下任一结构表示。)



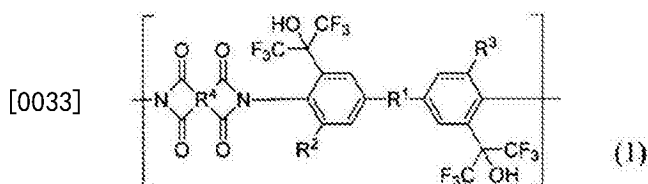
[0029]



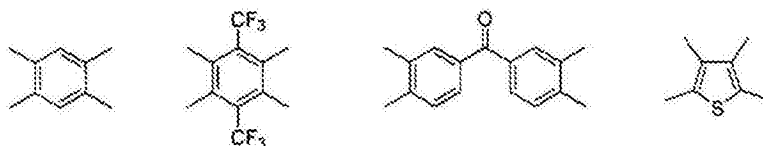
[0030] 即,本发明包含以下的各技术方案。

[0031] [技术方案1]

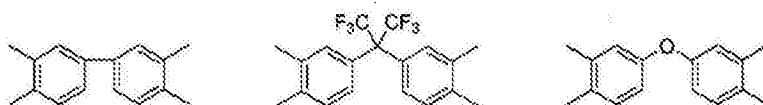
[0032] 一种有机电致发光用基板,其包含聚酰亚胺树脂组合物的成形体,所述聚酰亚胺树脂组合物至少包含含有50摩尔%以上通式(1)所示的重复单元的聚酰亚胺。



[0034] (式中, R^1 为醚键、硫醚键、亚砜键、亚甲基或亚乙基, R^2 及 R^3 各自独立地为氢原子、甲基或三氟甲基, R^4 为包含芳香环的4价有机基团且由以下任一结构表示。)



[0035]



[0036] [技术方案2]

[0037] 根据技术方案1所述的有机电致发光用基板,其包含聚酰亚胺树脂组合物的成形体,所述聚酰亚胺树脂组合物仅由具有通式(1)所示的重复单元的聚酰亚胺组成。

[0038] [技术方案3]

[0039] 根据技术方案1或2所述的有机电致发光用基板,其在30~250℃下的热膨胀系数为50ppm/℃以下。

[0040] [技术方案4]

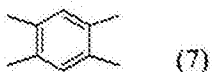
[0041] 根据技术方案1~3中任一项所述的有机电致发光用基板,其在420~780nm的波长区域的透射率为60%以上。

[0042] [技术方案5]

[0043] 根据技术方案1~4中任一项所述的有机电致发光用基板,其中, R^1 为亚甲基, R^2 及 R^3 各自为氢原子。

[0044] [技术方案6]

[0045] 根据技术方案5所述的有机电致发光用基板,其中, R^4 为由式(3)~式(7)中任一者表示的基团。



[0047] [技术方案7]

[0048] 一种有机电致发光元件,其至少具备技术方案1~6中任一项所述的有机电致发光用基板。

[0049] [技术方案8]

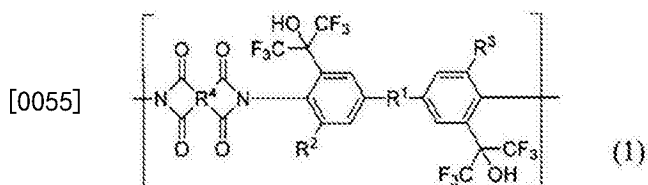
[0050] 一种有机电致发光显示器,其至少具备技术方案1~6中任一项所述的有机电致发光用基板。

[0051] [技术方案9]

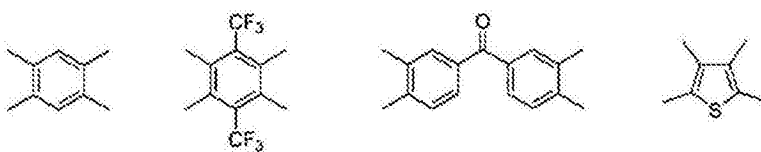
[0052] 一种底部发光型有机电致发光显示器,其至少具备技术方案1~6中任一项所述的有机电致发光用基板。

[0053] [技术方案10]

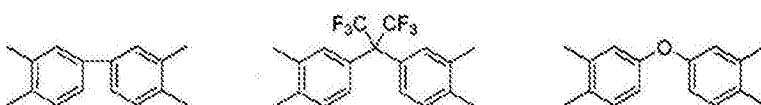
[0054] 一种聚酰亚胺溶液,其包含聚酰亚胺树脂组合物和有机溶剂,所述聚酰亚胺树脂组合物至少包含含有50摩尔%以上通式(1)所示的重复单元的聚酰亚胺。



[0056] (式中, R^1 为醚键、硫醚键、亚砷键、亚甲基或亚乙基, R^2 及 R^3 各自独立地为氢原子、甲基或三氟甲基, R^4 为包含芳香环的4价有机基团且由以下任一结构表示。)



[0057]

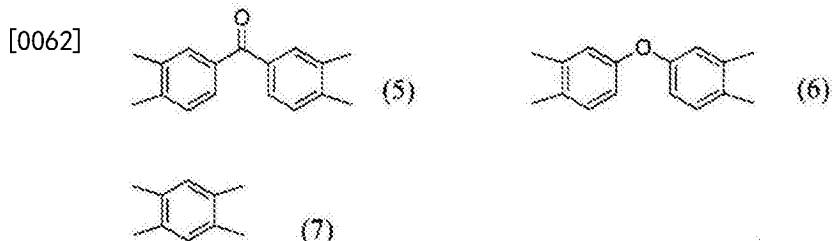


[0058] [技术方案11]

[0059] 根据技术方案10所述的聚酰亚胺溶液,其中, R^1 为亚甲基, R^2 及 R^3 各自为氢原子。

[0060] [技术方案12]

[0061] 根据技术方案11所述的聚酰亚胺溶液,其中, R^4 为由式(3)~式(7)中任一者表示的基团。



[0063] [技术方案13]

[0064] 根据技术方案10~12中任一项所述的聚酰亚胺溶液,其中,有机溶剂为选自由酰
胺系溶剂、醚系溶剂、芳香族性溶剂、卤素系溶剂及内酯系溶剂组成的组中的至少一种。

[0065] [技术方案14]

[0066] 根据技术方案10~13中任一项所述的聚酰亚胺溶液,其中,有机溶剂为选自由N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基甲酰胺、六甲基磷酰三胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、二乙醚、二丙醚、二异丙醚、二丁醚、环戊基甲醚、二苯醚、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、四氢呋喃、二噁烷、三噁烷、苯、苯甲醚、硝基苯、苯甲腈、氯仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、 ϵ -戊内酯、 ϵ -己内酯、 γ -己内酯及 α -甲基- γ -丁内酯组成的组中的至少一种。

[0067] [技术方案15]

[0068] 根据技术方案10~14中任一项所述的聚酰亚胺溶液,其中,溶液中聚酰亚胺树脂组合物的浓度为5~50质量%。

[0069] [技术方案16]

[0070] 一种聚酰亚胺成形体的制造方法,其至少包括如下工序:

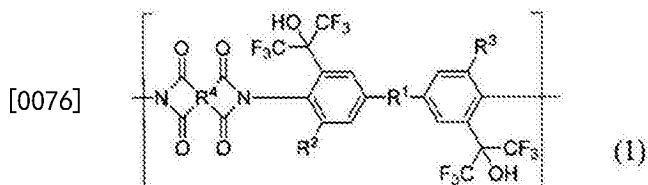
[0071] 将技术方案10~15中任一项所述的聚酰亚胺溶液涂布在支撑基材上的工序;

[0072] 使所涂布的聚酰亚胺溶液干燥而得到树脂膜的工序;以及

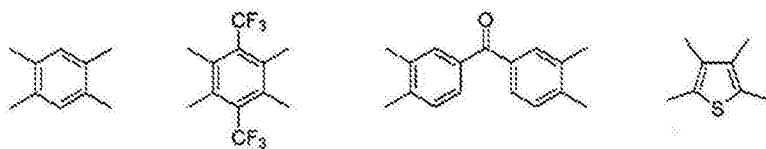
[0073] 对所得树脂膜进行加热处理而得到聚酰亚胺成形体的工序。

[0074] [技术方案17]

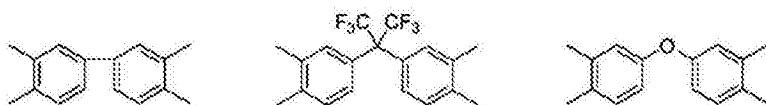
[0075] 一种将聚酰亚胺树脂组合物的成形体用作有机电致发光用基板的方法,所述聚酰亚胺树脂组合物至少包含含有50摩尔%以上通式(1)所示的重复单元的聚酰亚胺。



[0077] (式中, R¹为醚键、硫醚键、亚砷键、亚甲基或亚乙基, R²及R³各自独立地为氢原子、甲基或三氟甲基, R⁴为包含芳香环的4价有机基团且由以下任一结构表示。)



[0078]



[0079] [技术方案18]

[0080] 根据技术方案17所述的方法,其中,聚酰亚胺树脂组合物仅由具有通式(1)所示的重复单元的聚酰亚胺组成。

[0081] [技术方案19]

[0082] 根据技术方案17或18所述的方法,其中,成形体在30~250℃下的热膨胀系数为50ppm/℃以下。

[0083] [技术方案20]

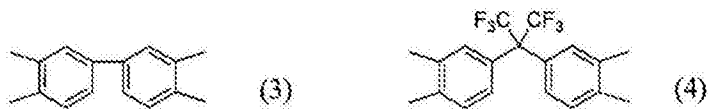
[0084] 根据技术方案17~19中任一项所述的方法,其中,成形体在420~780nm的波长区域的透射率为60%以上。

[0085] [技术方案21]

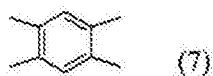
[0086] 根据技术方案17~20中任一项所述的方法,其中, R^1 为亚甲基, R^2 及 R^3 各自为氢原子。

[0087] [技术方案22]

[0088] 根据技术方案21所述的方法,其中, R^4 为由式(3)~式(7)中任一者表示的基团。



[0089]



[0090] [技术方案23]

[0091] 根据技术方案17~22中任一项所述的方法,其中,成形体是将包含聚酰亚胺树脂组合物和有机溶剂的聚酰亚胺溶液涂布在支撑基材上,使所涂布的聚酰亚胺溶液干燥得到树脂膜,对该树脂膜进行加热处理而得到的聚酰亚胺成形体。

[0092] [技术方案24]

[0093] 根据技术方案23所述的方法,其中,有机溶剂为选自由酰胺系溶剂、醚系溶剂、芳香族性溶剂、卤素系溶剂及内酯系溶剂组成的组中的至少一种。

[0094] [技术方案25]

[0095] 根据技术方案23或24所述的方法,其中,有机溶剂为选自由N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基甲酰胺、六甲基磷酰三胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、二乙醚、二丙醚、二

异丙醚、二丁醚、环戊基甲醚、二苯醚、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、四氢呋喃、二噁烷、三噁烷、苯、苯甲醚、硝基苯、苯甲腈、氯仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、 ϵ -戊内酯、 ϵ -戊内酯、 γ -己内酯、 ϵ -己内酯及 α -甲基- γ -丁内酯组成的组中的至少一种。

[0096] [技术方案26]

[0097] 根据技术方案23~25中任一项所述的方法,其中,溶液中聚酰亚胺树脂组合物的浓度为5~50质量%。

[0098] 在本说明书中,有机EL是指通过对有机物施加电压而发光的现象,有机EL元件是指通过组合发出红、绿、蓝等颜色的光的有机材料,能够发出包括白色在内的所有颜色的光的发光元件。另外,有机EL显示器是指使用了有机EL元件的显示画面装置。

[0099] 本发明的聚酰亚胺树脂组合物对极性有机溶剂的溶解性高,可以以聚酰亚胺溶液的状态涂布在支撑基材上,在支撑基材上成形。成形后的聚酰亚胺在可见光区域的透明性优异,平衡良好地兼具耐有机溶剂性、耐热性、尺寸稳定性及机械强度,作为有机EL用基板有用。

附图说明

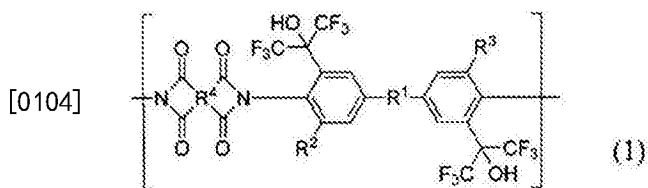
[0100] 图1为示出实施例1、4~5及比较例2~3中制作的基板的透射光谱的图。

具体实施方式

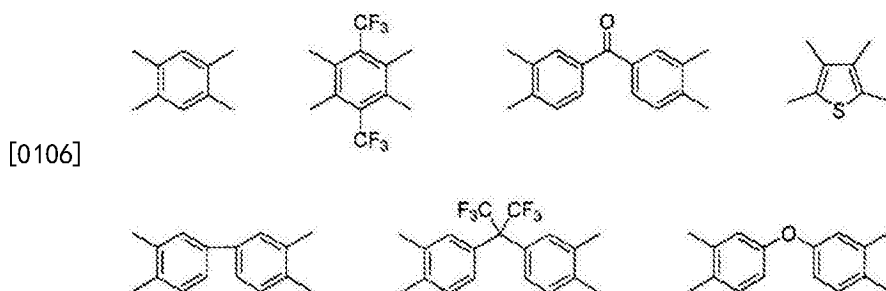
[0101] 以下,更详细地对本发明进行说明,但本发明不限于于此。

[0102] [聚酰亚胺树脂组合物]

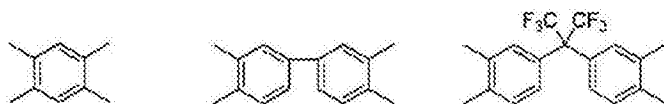
[0103] 本发明的聚酰亚胺树脂组合物(以下,有时简称为“本发明的组合物”)至少包含具有下述通式(1)所示的重复单元的聚酰亚胺,该聚酰亚胺中具有50摩尔%以上的下述通式(1)所示的重复单元,优选具有75摩尔%以上,更优选仅由下述通式(1)所示的重复单元组成。



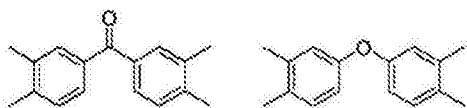
[0105] 通式(1)中, R^1 为醚键、硫醚键、亚砜键、亚甲基或亚乙基, R^2 及 R^3 各自独立地为氢原子、甲基或三氟甲基, R^4 为包含芳香环的4价有机基团、例如由以下任一结构表示。



[0107] 这些之中,优选以下4价有机基团。

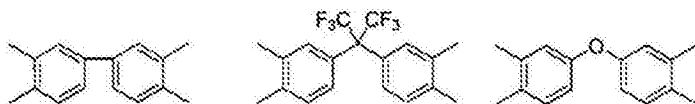


[0108]



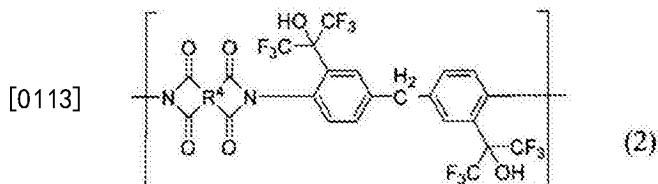
[0109] 这些之中,进一步优选以下4价有机基团。

[0110]

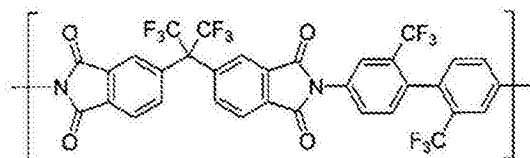
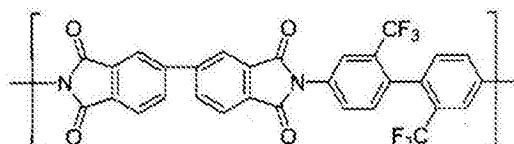


[0111] 如后述,通式(1)中, R^1 、 R^2 及 R^3 分别源自通式(8)所示的二胺化合物中的 R^1 、 R^2 及 R^3 ,通式(1)中, R^4 源自通式(10)所示的芳香族四羧酸二酐中的 R^4 。

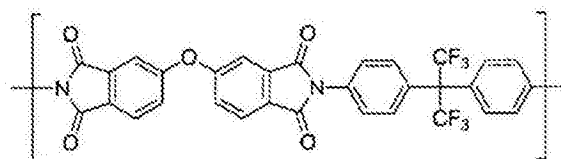
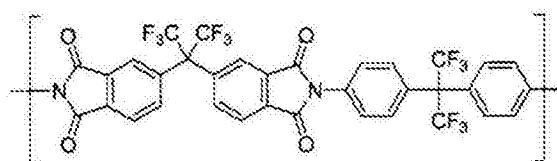
[0112] 通式(1)中, R^1 优选为亚甲基, R^2 及 R^3 优选分别为氢原子。即,上述通式(1)所示的重复单元优选为下述通式(2)所示的重复单元。

[0114] 通式(2)中, R^4 与通式(1)中的 R^4 同义。

[0115] 本发明的聚酰亚胺可以具有除上述通式(1)所示的重复单元以外的重复单元,也可以具有50摩尔%以下的该重复单元、优选25摩尔%以下。另外,上述通式(1)的重复单元可以在聚酰亚胺中规则地排列,也可以无规地存在。作为除上述通式(1)所示的重复单元以外的重复单元,可以举出以下任一者表示的重复单元作为优选的例子,但不限于这些。



[0116]



[0117] 对本发明的聚酰亚胺的重均分子量没有特别限制,下限值可以为30000,优选40000、特别优选50000。上限值可以为1000000,优选500000、特别优选200000。本发明的聚酰亚胺的重均分子量可以为30000~1000000,优选40000~500000、特别优选50000~200000。若重均分子量小于30000,则成形后的基板的稳定性差、容易产生基板裂纹等问题,若超过1000000,则溶液的粘度高、有时难以成形。需要说明的是,上述重均分子量为基于凝胶渗透色谱法(以下,有时称为GPC)的标准聚苯乙烯换算的值。

[0118] 本发明的组合物至少包含具有50摩尔%以上通式(1)所示的重复单元的聚酰亚胺,优选仅由该聚酰亚胺组成。本发明的组合物除了该聚酰亚胺以外还可以包含其他成分。包含其他成分时的含有比率可以为组合物中50摩尔%以下,优选为25摩尔%以下、进一步优选为10摩尔%以下。对其他成分的种类没有特别限定,可以为除具有通式(1)所示的重复单元的聚酰亚胺以外的聚酰亚胺。对该聚酰亚胺没有特别限定,可以适宜选择一种或二种以上公知的聚酰亚胺来使用。该聚酰亚胺可以为将后述的“其他二胺化合物”、后述的四羧酸二酐作为原料而合成的聚酰亚胺。

[0119] [有机EL用基板]

[0120] 本发明的有机EL用基板(以下,有时简称为“本发明的基板”)为本发明的聚酰亚胺树脂组合物的成形体。该聚酰亚胺成形体平衡良好地兼具透明性、耐有机溶剂性、耐热性、尺寸稳定性及机械强度,因此能够适于用作有机EL用基板。

[0121] 以往的聚酰亚胺通常溶解性低,因此在聚酰亚胺成形体的制作时,以作为聚酰亚胺前体的聚酰胺酸的状态涂布在支撑基板上后,在该支撑基材上通过基于加热的脱水环化反应进行聚酰亚胺化,制成聚酰亚胺成形体。因此,在支撑基材上由加热处理引起的分子结构的变化大,容易引起裂纹(crack)、缩孔,不容易制作平坦性高的均匀的基板。另一方面,在本发明的基板的制作时,能够以聚酰亚胺的状态形成于支撑基材上,因此在支撑基材上由加热处理引起的分子结构的变化小,不易引起裂纹(crack)、缩孔,容易得到期望的平坦性高、均匀状态的聚酰亚胺成形体(基板)。成形后透明性优异,兼具耐有机溶剂性、耐热性,在器件制作工艺中也不易产生基板的缺陷。

[0122] 本发明的基板可以适当地用于有机EL显示器用途。其中,在有机EL显示器为底部发光结构的情况下,可以适当地使用本发明的有机EL用基板,特别是可以适当地使用可见光区域的透光性高的有机EL用基板。

[0123] 以下,对本发明的基板即本发明的聚酰亚胺成形体的优选的物性及特性进行说明。

[0124] <透明性>

[0125] 本发明的聚酰亚胺成形体在420nm以上的高波长的整个可见光区域即420~780nm的波长区域的透射率(以下,有时记为T%)优选为60%以上、在将本发明的聚酰亚胺成形体用于有机EL显示器用的底部发光方式的基板的情况下,在400nm以上的高波长的整个可见光区域即400~780nm的波长区域的透射率特别优选为60%以上、进一步优选为70%以上。另外,截止频率优选为380nm以下的短波长。

[0126] <热膨胀系数(CTE)及玻璃化转变温度(Tg)>

[0127] 对本发明的聚酰亚胺成形体的热膨胀系数(以下,有时称为CTE),在30~250℃的范围,上限值优选50ppm/℃、更优选30ppm/℃。对下限值没有特别限定,优选0.5ppm/℃、更

优选1ppm/°C。优选1ppm/°C以上且50ppm/°C以下、更优选5ppm/°C以上且30ppm/°C以下。若大于50ppm/°C,则尺寸稳定性差,有时成为裂纹(crack)产生或不想要的基板的剥离等问题的原因。

[0128] 从耐热性的观点出发,本发明的聚酰亚胺成形体的玻璃化转变温度(以下,有时称为T_g)优选250°C以上,从即使工艺温度高也能够应对的观点出发,更优选300°C以上。此处,玻璃化转变温度(T_g)是指在升温速度10°C/分钟的条件测定时的值。需要说明的是,热膨胀系数(CTE)及玻璃化转变温度(T_g)可以通过热机械分析(TMA)等来测定。

[0129] <热分解温度(T_{d5})>

[0130] 本发明的聚酰亚胺成形体的分解温度以5%失重温度(以下,有时称为T_{d5})为指标,5%失重温度优选300°C以上、更优选350°C以上。若5%失重温度低于300°C,则成为器件制作工艺中基板劣化的原因。需要说明的是,5%失重温度是指,用热重量分析装置进行热重量测定,相对于初始的重量有5%的重量损失的重量。

[0131] <机械物性>

[0132] 本发明的聚酰亚胺成形体的弹性模量(拉伸模量)优选1.0GPa以上且6.0GPa以下、更优选1.5GPa以上且5.0GPa以下。若弹性模量大于6.0GPa,则有在固化后基板翘曲的倾向。

[0133] 最大应力(拉伸应力)优选70MPa以上、更优选100MPa以上。若拉伸强度小于70MPa,则较脆,在用作有机EL用基板的情况下变得难以处理。

[0134] 断裂伸长率优选5%以上、更优选10%以上。若断裂伸长率小于5%,则将聚酰亚胺成形体用作基板的情况下的弯曲应力弱、基板的可靠性会降低。

[0135] 需要说明的是,拉伸模量、拉伸应力、断裂伸长率等机械物性可以通过依据JIS K 7161(塑料-拉伸特性的求法-)进行拉伸试验来求出。

[0136] <耐有机溶剂性>

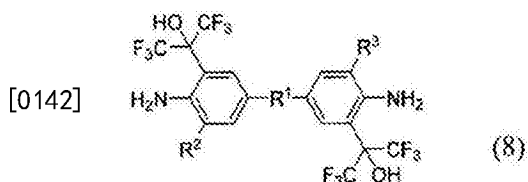
[0137] 有机EL用基板通常优选不易被作为有机EL显示器的制造工序中使用的有机溶剂的二甲基乙酰胺(DMAc)、四氢呋喃(THF)、丙酮(Acetone)、乙酸乙酯(EtOAc)、异丙醇(IPA)、甲苯(Toluene)及己烷(Hexane)等溶剂浸入。由后述的实施例可明确,本发明的聚酰亚胺在成形前的状态下对这些有机溶剂的溶解性优异,但成形后的状态即在本发明的基板中,耐有机溶剂性优异、不易被这些有机溶剂浸入。由此,本发明的聚酰亚胺能通过利用溶液进行的涂布而容易地实现基板成形,成形后的基板即本发明的基板具有耐有机溶剂性。

[0138] <膜厚>

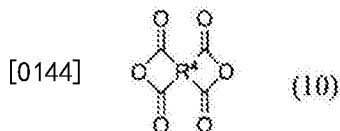
[0139] 对本发明的聚酰亚胺成形体的厚度没有特别限定,下限可以为0.5μm,优选1μm、特别优选10μm。上限可以为500μm,优选100μm、特别优选80μm。可以为0.5~500μm,优选1~100μm、特别优选10~80μm。

[0140] [聚酰亚胺的制造方法]

[0141] 对本发明的聚酰亚胺的制造方法没有特别限定。例如,可以依据专利文献6中记载的具有HFIP基的聚酰亚胺的合成方法,制造本发明的聚酰亚胺。作为具体例子,可列举出将下述通式(8)所示的具有HFIP基的二胺和下述通式(10)所示的四羧酸二酐作为必须原料,在150°C以上相互熔融的方法。作为其他例子,可列举出对将这些原料化合物在有机溶剂中进行缩聚而得到的聚酰胺酸进行脱水环化从而制造本发明的聚酰亚胺的方法。该缩聚反应优选在-20~80°C下进行,使前述二胺和前述四羧酸二酐以摩尔比表示为1:1来进行反应。



[0143] 通式(8)中, R^1 及 R^2 各自与通式(1)中的 R^1 及 R^2 同义。



[0145] 通式(10)中, R^4 与通式(1)中的 R^4 同义。

[0146] 前述缩聚反应中可以使用的有机溶剂只要能使原料化合物溶解,就没有特别限制,可以例示出N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基甲酰胺、六甲基磷酰三胺、N-甲基-2-吡咯烷酮等酰胺系溶剂;二乙醚、二丙醚、二异丙醚、二丁醚、环戊基甲醚、二苯醚、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、四氢呋喃、二噁烷、三噁烷等醚系溶剂;苯、苯甲醚、硝基苯、苯甲腈等芳香族性溶剂;氯仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷等卤素系溶剂; γ -丁内酯、 γ -戊内酯、 ϵ -戊内酯、 ϵ -己内酯、 γ -己内酯、 α -甲基- γ -丁内酯的内酯系溶剂。这些有机溶剂可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0147] 本发明的聚酰亚胺通过对通过缩聚反应得到的聚酰胺酸进一步进行脱水环化而酰亚胺化来获得。该脱水环化反应在促进环化的加热法、化学法等条件下进行。加热法为将刚刚聚合后的聚酰胺酸在150~250℃的高温加热下酰亚胺化,化学法为在室温(0~50℃)下相对于原料二胺分别添加2摩尔当量以上且小于10当量的吡啶或三乙胺等碱与乙酸酐而进行酰亚胺化,能够得到本发明的聚酰亚胺的溶液。该溶液中的聚酰亚胺的浓度优选5质量%以上且50质量%以下。若比5质量%少,则工业上不实用。若超过50质量%,则难以溶解。进而,优选为10质量%以上且40质量%以下。

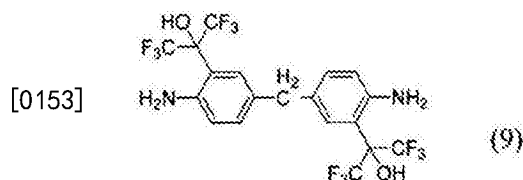
[0148] 这样操作得到的本发明的聚酰亚胺的溶液可以直接用于本发明的基板的制造即本发明的聚酰亚胺成形体的制造。另外,出于将本发明的聚酰亚胺的溶液中所含的残留单体、低分子量体去除的目的,可以在水或醇等不良溶剂中加入本发明的聚酰亚胺的溶液,使该聚酰亚胺沉淀、分离纯化后,重新以成为前述浓度的方式溶解于有机溶剂中而制备聚酰亚胺的溶液,将该制备的溶液用于本发明的聚酰亚胺成形体的制造。作为该有机溶剂,只要使本发明的聚酰亚胺溶解,就没有特别限制,例如,可以举出与前述缩聚反应中可以使用的有机溶剂中举出的物质同样种类的有机溶剂,可以单独使用,也可以使用两种以上的混合溶剂。

[0149] 以下,详细地对本发明的聚酰亚胺的制造中使用的原料进行说明。

[0150] <具有HFIP基的二胺>

[0151] 在本发明的聚酰亚胺的制造中,作为原料化合物之一,使用通式(8)所示的具有HFIP基的二胺。

[0152] 其中,从原料的获得容易性出发,式(9)所示(以下,有时称为HFIP-MDA。)的二胺特别优选。



[0154] 为了对制作有机EL用基板时重要的有机溶剂溶解性、成形性、及制成基板时的强度、表面特性(拒水性、拒油性)、耐性(耐候性、耐腐蚀性等)、其他特性(透明性、低折射性、低介电常数等)、耐热性进行调整,可以组合使用通式(8)所示的具有HFIP基的二胺和除此以外的二胺化合物(以下,有时称为其他二胺化合物)。作为其他二胺化合物的使用量,相对于全部二胺的重量,以质量%表示为5%以上且50%以下,优选为10%以上且30%以下。其他二胺化合物的含有比率小于5%的情况下,机械强度等的调整的效果变小,其他二胺化合物的含有比率大于50%时,有发生耐热性、尺寸稳定性、机械强度、或源自氟原子的物性、耐热性的降低的担心。

[0155] 若具体地例示可以组合使用的其他二胺化合物,则可以例示出联苯胺、2,2'-二甲氧基联苯胺、3,3'-二甲氧基联苯胺、2,2'-二甲基联苯胺、3,3'-二甲基联苯胺、2,2'-双(三氟甲基)联苯胺、3,3'-双(三氟甲基)联苯胺、邻苯二胺、间苯二胺、对苯二胺、2,4-二氨基甲苯、2,5-二氨基甲苯、2,4-二氨基间二甲苯、2,4-二氨基-1,3,5-三甲基苯、2,3,5,6-四甲基-1,4-苯二胺、4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯醚、4,4'-二氨基二苯基砜、4,4'-二氨基二苯甲酮、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、双(4-(3-氨基苯氧基)苯基)砜、双(4-(4-氨基苯氧基)苯基)砜、2,2-双(4-(4-氨基苯氧基)苯基)丙烷、2,2-双(4-(4-氨基苯氧基)苯基)六氟丙烷、2,2-双(4-(3-氨基苯氧基)苯基)丙烷、2,2-双(4-氨基苯基)六氟丙烷、2,2-双(3-氨基苯基)六氟丙烷、2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷、2,2-双(3-氨基-4-甲基苯基)六氟丙烷、4,4'-二氨基苯酰替苯胺、4,4'-二氨基联苄(ethylenedianiline)、1,1-双(4-氨基苯基)环己烷、9,9-双(4-氨基苯基)芴、2,7-二氨基芴、 α,α' -双(4-氨基苯基)-1,4-二异丙基苯、或1,3-双(1-(4-氨基苯基)-1-甲基乙基)苯等。上述二胺的芳香环的氢原子的一部分可以被氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、烷基、氟烷基、羧基、HFIP基、羟基、或氰基取代。另外,这些可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0156] 其中,从获得的容易性出发,邻苯二胺、间苯二胺、对苯二胺、2,4-二氨基甲苯、2,5-二氨基甲苯、4-二氨基间二甲苯、2,4-二氨基二甲苯、2,2-双(4-(4-氨基苯基)六氟丙烷、或2,2'-双(三氟甲基)联苯胺为宜,特别优选透明性的降低少的2,2-双(4-(4-氨基苯基)六氟丙烷。

[0157] <四羧酸二酐>

[0158] 在本发明的聚酰亚胺的制造中,作为原料化合物之一,使用通式(10)所示的四羧酸二酐。

[0159] 具体而言,可以例示出苯-1,2,4,5-四羧酸二酐(以下,有时称为PMDA)、3,6-双(三氟甲基)苯-1,2,4,5-四羧酸二酐、3,3',4,4'-联苯基四羧酸二酐(以下,有时称为BPDA)、4,4'-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸酐(以下,有时称为6FDA)、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(以下,有时称为BTDA)、4,4'-氧二邻苯二甲酸酐(以下,有时称为ODPA)、噻吩-2,3,4,5-四羧酸二酐等。这些可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0160] 其中,从获得的容易性出发,优选PMDA、BPDA、BTDA、6FDA或ODPA,从得到的聚酰亚胺的可见光区域的透明性高的方面出发,特别优选6FDA或ODPA。

[0161] <本发明的聚酰亚胺成形体的制造方法>

[0162] 本发明的聚酰亚胺成形体是通过对本发明的组合物进行加热处理而获得的。具体而言,可以经如下工序而获得:将包含本发明的组合物的溶液(使本发明的组合物溶解于前述有机溶剂而成的溶液)涂布在支撑基材上的工序(涂布工序)、将溶剂去除/干燥的工序(溶剂去除工序)、进而对所得树脂膜进行加热处理的工序(加热工序)。

[0163] 对涂布工序中使用的涂布方法没有特别限制,可以采用公知的方法。可以根据期望的涂布厚度、树脂粘度等适宜使用旋涂器(spin coater)、棒涂机、刮刀涂布机、气刀涂布机、辊涂机、旋转涂布机(rotary coater)、流涂机、模涂机、唇口涂布机等公知涂布装置。

[0164] 对前述支撑基材没有特别限定。例如可以例示出:玻璃、硅晶圆、不锈钢、氧化铝、铜、镍等无机基材;聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate)、聚乙二醇对苯二甲酸酯(polyethylene glycol terephthalate)、聚萘二甲酸乙二醇酯(polyethylene glycol naphthalate)、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚醚醚酮、聚丙烯、聚醚砜、聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate)、聚苯砜、聚苯硫醚等有机基材。从耐热性的观点出发,优选使用玻璃、硅晶圆、不锈钢等无机基材。

[0165] 在支撑基材上涂布时,包含本发明的组合物的涂膜的厚度可以通过包含本发明的组合物的溶液中的树脂聚酰亚胺成分的浓度来进行适宜调整,通常为1 μ m以上且1000 μ m以下、优选5 μ m以上且500 μ m以下。若涂膜比1 μ m薄,则成形后的基板无法获得足够的强度,若比1000 μ m厚,则有时会产生基板的缩孔、凹陷、裂纹等缺陷,成为无法获得均匀的基板的原因。

[0166] 通过前述涂布工序得到涂膜后,进而经由从涂膜中将溶剂去除/干燥的溶剂去除工序和对干燥后的涂膜(树脂膜)进行热处理使其固化而得到聚酰亚胺成形体的加热工序,从而能获得本发明的聚酰亚胺成形体。

[0167] 通过溶剂去除工序对溶剂进行去除/干燥时的温度根据使本发明的组合物溶解的有机溶剂的种类而不同,优选50 $^{\circ}$ C以上且220 $^{\circ}$ C以下、更优选80 $^{\circ}$ C以上且200 $^{\circ}$ C以下。若低于50 $^{\circ}$ C,则干燥变得不充分,若高于220 $^{\circ}$ C,则引起急剧的溶剂蒸发,导致缩孔、凹陷、裂纹等缺陷,不会形成均匀的膜。

[0168] 在溶剂去除工序后的加热工序中,通过对树脂膜在高温下进行热处理而使其固化,可得到本发明的聚酰亚胺成形体。通过该工序,也可以期待将在溶剂去除工序中不能去除的残留溶剂去除、提高酰亚胺化率、改善物理特性。

[0169] 在加热工序中,对树脂膜进行加热处理进行固化时的温度优选150 $^{\circ}$ C以上且400 $^{\circ}$ C以下、更优选200 $^{\circ}$ C以上且300 $^{\circ}$ C以下。若低于150 $^{\circ}$ C,则有溶剂残留的担心,若高于400 $^{\circ}$ C,则会成为在所得有机EL用基板上产生龟裂等缺陷的原因。

[0170] 加热工序优选使用惰性气体炉、加热板、箱型干燥机、传输带型干燥机的装置进行,但不限于于这些装置的使用。

[0171] 从防止树脂膜的氧化、去除溶剂的观点出发,加热工序优选在非活性气体气流下进行。作为非活性气体,可以举出氮气、氩气等。非活性气体的流速理想的是1L/分钟以上且5L/分钟以下。若非活性气体的流速比1L/分钟慢,则有时溶剂去除/树脂膜的固化不充分,若比5L/分钟快,则有时仅树脂膜表面干燥,成为裂纹等产生的原因。

[0172] 溶剂去除工序、加热工序中的加热时间通常为0.5小时以上且3小时以下,各工序也可以连续或分开进行

[0173] 本发明的基板也可以从支撑基材剥离而制作器件,但为了固定于新的支撑基板上,需要高度的技术,工序数也增加,因此理想的是不从支撑基材剥离而以直接固定于支撑基材上的成形体的状态制成有机EL用基板,接着制作器件。

[0174] [有机EL元件]

[0175] 本发明的有机EL元件至少具备本发明的基板,对除其以外的构成等没有特别限定。本发明的有机EL元件可以为在至少具备有机发光层、电极层和基板的有机EL元件中使用本发明的基板作为该基板的有机EL元件。

[0176] 作为其他构成,本发明的有机EL元件可以具备空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层、干燥剂、密封材料、金属板、滤光层、色彩转换荧光体层(CCM层)、钝化层、平坦化层等。

[0177] [有机EL显示器]

[0178] 本发明的有机EL显示器至少具备本发明的基板,对除其以外的构成等没有特别限定。本发明的有机EL显示器可以具备本发明的有机EL元件。

[0179] 实施例

[0180] 以下,通过实施例详细地对本发明进行说明,但本发明不限于所述实施例。

[0181] 首先,对用于基板的评价的测定项目及其测定及评价方法进行说明。

[0182] [测定项目]

[0183] <透明性>

[0184] 对于透明性,用株式会社岛津制作所制紫外可见近红外分光光度计(UV-VIS-NIR SPECTROMETER、机种名‘UV-3150’)进行测定。另外,将透射率为1%以下的波长的最大值作为截止波长(nm)。

[0185] <热膨胀系数及玻璃化转变温度>

[0186] 对于热膨胀系数及玻璃化转变温度(以下,有时称为T_g),进行使用了Rigaku Corporation制、机种名‘Thermo Plus EvoII TMA8310’的拉伸试验来求出。

[0187] <热分解温度>

[0188] 对于热分解温度,用Rigaku Corporation制、机种名‘RIGAKU Thermo Plus TG8310’进行测定。

[0189] <机械物性>

[0190] 对于弹性模量、应力、断裂伸长率等机械物性,通过株式会社岛津制作所制的精密万能试验机‘Autograph AG-IS’进行拉伸试验来求出。

[0191] <溶剂溶解性>

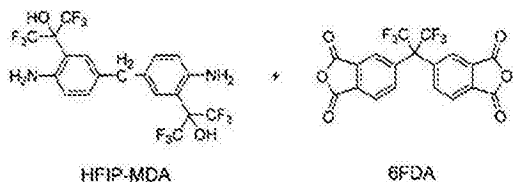
[0192] 对于溶剂溶解性,用作为东京理化器械株式会社制的恒温振荡水槽的机种名‘UNITHERMO SHAKER NTS-1300’,边在水浴下恒温边以100rpm的振荡速度进行下述时间的振动搅拌后,通过目视观察固体物质的有无来进行确认。将在30℃下在1小时以内溶解的情况记为良好、将在70℃下在1小时以内溶解的情况记为可溶、将在70℃下在1小时以内未溶解的情况记为不溶。

[0193] [聚酰亚胺溶液的制备和基板的制作]

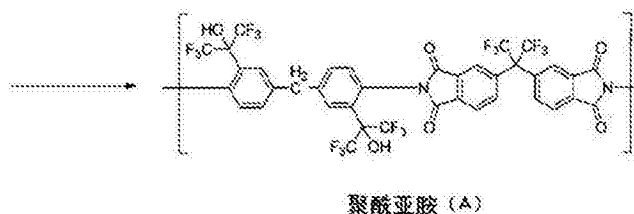
[0194] 通过以下的[实施例1~5]及[比较例1~3],对聚酰亚胺基板(聚酰亚胺的成形体)的制法进行说明。需要说明的是,在本制法中,为了对机械强度等物性进行测定,将聚酰亚胺基板从支撑基材剥离,但可以不进行剥离而直接在基板上制作器件。

[0195] [实施例1]

[0196] 在具备氮气导入管及搅拌叶片的容量500mL的三口烧瓶中,加入各自的化学结构示于下述反应式中的HFIP-MDA 58.3g (110mmol)、6FDA 48.9g (110mmol)、二甲基乙酰胺(以下,有时称为DMAc) 220g,在氮气气氛下、20℃下进行搅拌,进行以下所示的反应。向所得反应液中依次加入吡啶34.8g (440mmol)、乙酸酐44.9g (440mmol),进而搅拌24小时,进行酰亚胺化后,进行加压过滤,从而制作聚酰亚胺的DMAc溶液。反应液中的聚酰亚胺(A)的DMAc溶液的通过凝胶渗透色谱法(以下有时称为GPC。TOSOH CORPORATION制、机种名‘HLC-8320GPC’、柱:TSKgeI SuperHBM-H、溶剂:四氢呋喃(以下,有时称为THF)得到的测定结果为 $M_w=96400$ 、 $M_w/M_n=1.98$ 。将聚酰亚胺(A)的DMAc溶液的一部分用于溶剂溶解性试验用样品的制作、将剩余部分用于聚酰亚胺(A)基板(聚酰亚胺(A)的成形体)的制作。



[0197]



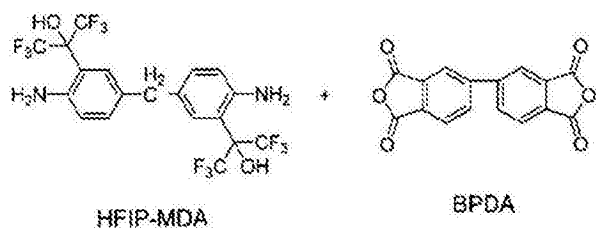
[0198] 聚酰亚胺(A)基板(聚酰亚胺(A)的成形体)是通过将聚酰亚胺(A)的DMAc溶液涂布在玻璃基材上后进行干燥、加热处理而制作的。首先,将聚酰亚胺(A)的DMAc溶液滴在玻璃基材上,使用旋涂器经10秒使旋转速度上升至600rpm后,在旋转速度600rpm下保持10秒钟,均匀地涂布聚酰亚胺(A)的DMAc溶液。在氮气气氛下、180℃下干燥30分钟而去除溶剂,进而在250℃下进行2小时热处理后,冷却,从玻璃基材剥离聚酰亚胺膜,从而得到聚酰亚胺(A)基板(聚酰亚胺(A)的成形体)。用膜厚计(Nikon Corporation制、机种名‘DIGIMICRO MH-15’)对厚度进行测定后,结果为50μm。

[0199] 溶剂溶解性试验用样品(实施例1中的沉淀物)如下来制作:将前述的聚酰亚胺(A)的DMAc溶液30g缓慢注入到水90g、甲醇30g的混合溶液中而使聚酰亚胺(A)沉淀,对由此得到的物质在氮气气氛下、100℃下进行8小时干燥。

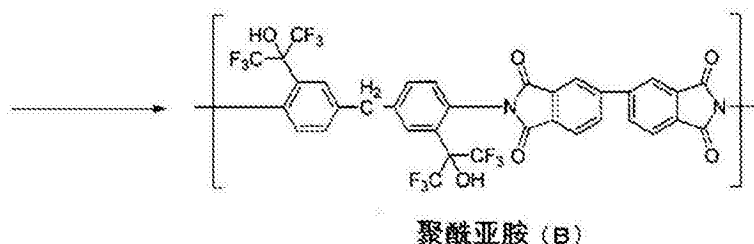
[0200] [实施例2]

[0201] 在具备氮气导入管及搅拌叶片的500mL三口烧瓶中,加入各自的化学结构示于下述反应式中的HFIP-MDA 58.3g (110mmol)、BPDA、32.4g (110mmol)、作为溶剂的DMAc 220g,在氮气气氛下、20℃下进行搅拌,进行以下所示的反应。向所得反应液中依次加入吡啶34.8g (440mmol)、乙酸酐44.9g (440mmol),进而搅拌24小时,进行酰亚胺化后,进行加压过滤,从而制备反应式中的聚酰亚胺(B)的DMAc溶液。聚酰亚胺(B)的DMAc溶液的通过前述GPC得到的分子量的测定结果为 $M_w=91600$ 、 $M_w/M_n=1.84$ 。将聚酰亚胺(B)的DMAc溶液的一部分

用于溶剂溶解性试验用样品的制作、将剩余部分用于聚酰亚胺(B)基板(聚酰亚胺(B)的成形体)的制作。



[0202]

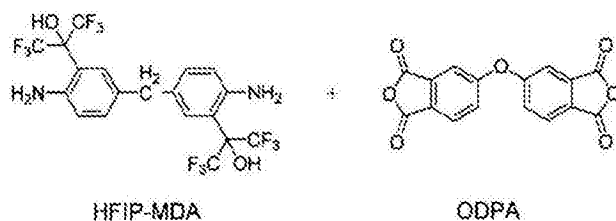


[0203] 聚酰亚胺(B)基板(聚酰亚胺(B)的成形体)是通过将聚酰亚胺(B)的DMAc溶液涂布在玻璃基材上后进行干燥、加热处理而制作的。首先,将聚酰亚胺(B)的DMAc溶液滴在玻璃基材上,使用旋涂器经10秒使旋转速度上升至800rpm后,在旋转速度800rpm下保持10秒钟,均匀地涂布聚酰亚胺(B)的DMAc溶液。在氮气气氛下、180℃下干燥30分钟而去除溶剂,进而在200℃下进行2小时热处理后,冷却,从玻璃基材剥离聚酰亚胺膜,从而得到聚酰亚胺(B)基板(聚酰亚胺(B)的成形体)。用前述膜厚计对厚度进行测定后,结果为50μm。

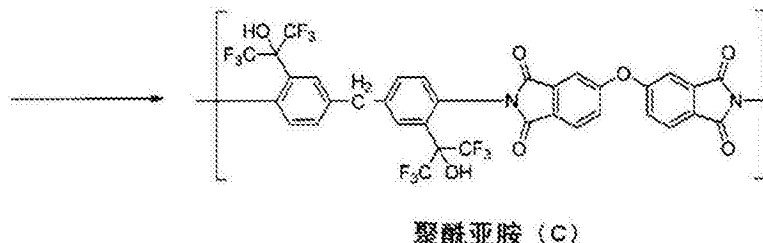
[0204] 溶剂溶解性试验用样品(实施例2中的沉淀物)如下来制作:将前述的聚酰亚胺(B)的DMAc溶液30g缓慢注入到水90g、甲醇30g的混合溶液中而使聚酰亚胺(B)沉淀,对由此得到的物质在氮气气氛下、100℃下进行8小时干燥。

[0205] [实施例3]

[0206] 在具备氮气导入管及搅拌叶片的容量500mL的三口烧瓶中,加入各自的化学结构示于下述反应式中的HFIP-MDA 58.3g (110mmol)、ODPA、34.1g (110mmol)、DMAc 160g,在氮气气氛下、20℃下进行搅拌,进行以下所示的反应。向所得反应液中依次加入吡啶34.8g (440mmol)、乙酸酐44.9g (440mmol),进而搅拌24小时,进行酰亚胺化。然后,进行加压过滤,从而制作聚酰亚胺(C)的DMAc溶液。反应液中的聚酰亚胺(C)的DMAc溶液的通过前述GPC得到的分子量的测定结果为 $M_w=82300$ 、 $M_w/M_n=2.08$ 。将聚酰亚胺(C)的DMAc溶液的一部分用于溶剂溶解性试验用样品的制作、将剩余部分用于聚酰亚胺(C)基板(聚酰亚胺(C)的成形体)的制作。



[0207]

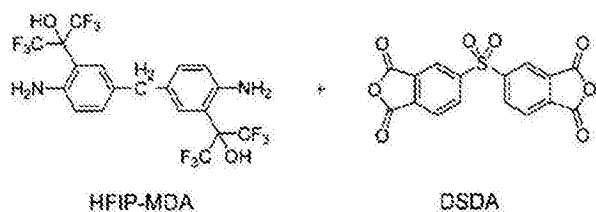


[0208] 聚酰亚胺 (C) 基板 (聚酰亚胺 (C) 的成形体) 是通过将聚酰亚胺 (C) 的DMAc溶液涂布在玻璃基材上后进行干燥、加热处理而制作的。首先,将聚酰亚胺 (C) 的DMAc溶液滴在玻璃基材上,使用旋涂器经10秒使旋转速度上升至700rpm后,在旋转速度700rpm下保持10秒,均匀地涂布聚酰亚胺 (C) 的DMAc溶液。在氮气气氛下、180℃下干燥30分钟而去除溶剂,进而在200℃下进行2小时热处理后,冷却,从玻璃基材剥离聚酰亚胺膜,从而得到聚酰亚胺 (C) 基板 (聚酰亚胺 (C) 的成形体)。用前述膜厚计对厚度进行测定后,结果为49μm。

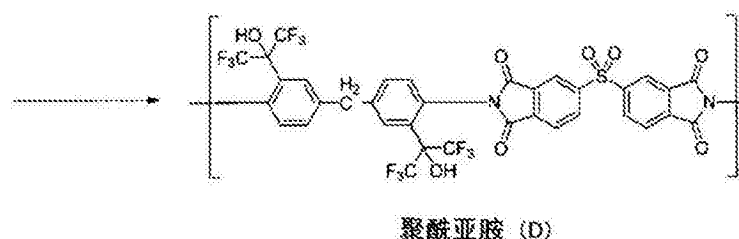
[0209] 溶剂溶解性试验用样品 (实施例3中的沉淀物) 如下来制作:将前述的聚酰亚胺 (C) 的DMAc溶液30g缓慢注入到水90g、甲醇30g的混合溶液中而使聚酰亚胺 (C) 沉淀,对由此得到的物质在氮气气氛下、100℃下进行8小时干燥。

[0210] [比较例1]

[0211] 在具备氮气导入管及搅拌叶片的容量500mL的三口烧瓶中,加入各自的化学结构示于下述反应式中的HFIP-MDA 58.3g (110mmol)、DSDA 39.1g (110mmol)、DMAc 220g,在氮气气氛下、20℃下进行搅拌,进行以下所示的反应。向所得反应液中依次加入吡啶34.8g (440mmol)、乙酸酐44.9g (440mmol),进而搅拌24小时,进行酰亚胺化。然后,进行加压过滤,从而制作聚酰亚胺 (D) 的DMAc溶液。反应液中的聚酰亚胺 (D) 的DMAc溶液的通过前述GPC得到的分子量的测定结果为 $M_w = 85100$ 、 $M_w/M_n = 1.97$ 。将聚酰亚胺 (D) 的DMAc溶液的一部分用于溶剂溶解性试验用样品的制作、将剩余部分用于聚酰亚胺 (D) 基板 (聚酰亚胺 (D) 的成形体) 的制作。



[0212]

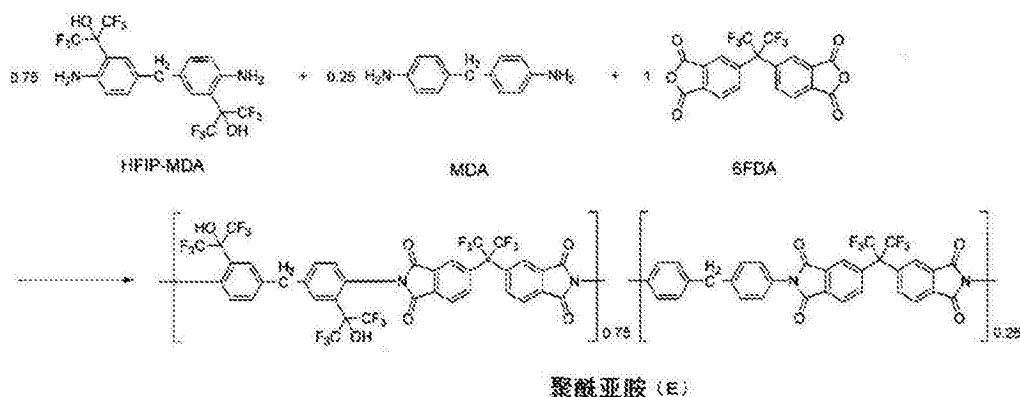


[0213] 聚酰亚胺(D)基板(聚酰亚胺(D)的成形体)是通过将聚酰亚胺(D)的DMAc溶液涂布在玻璃基材上后进行干燥、加热处理而制作的。首先,将聚酰亚胺(D)的DMAc溶液滴在玻璃基材上,使用旋涂器经10秒使旋转速度上升至400rpm后,在旋转速度300rpm下保持40秒,均匀地涂布聚酰亚胺(D)的DMAc溶液。在氮气气氛下、180℃下干燥30分钟而去除溶剂,进而在200℃下进行2小时热处理后,冷却,从玻璃基材剥离聚酰亚胺膜,从而得到聚酰亚胺(D)基板(聚酰亚胺(D)的成形体)。用前述膜厚计对厚度进行测定后,结果为51μm。

[0214] 溶剂溶解性试验用样品(实施例4中的沉淀物)如下来制作:将前述的聚酰亚胺(D)的DMAc溶液30g缓慢注入到水90g、甲醇30g的混合溶液中而使聚酰亚胺(D)沉淀,对由此得到的物质在氮气气氛下、100℃下进行8小时干燥。

[0215] [实施例4]

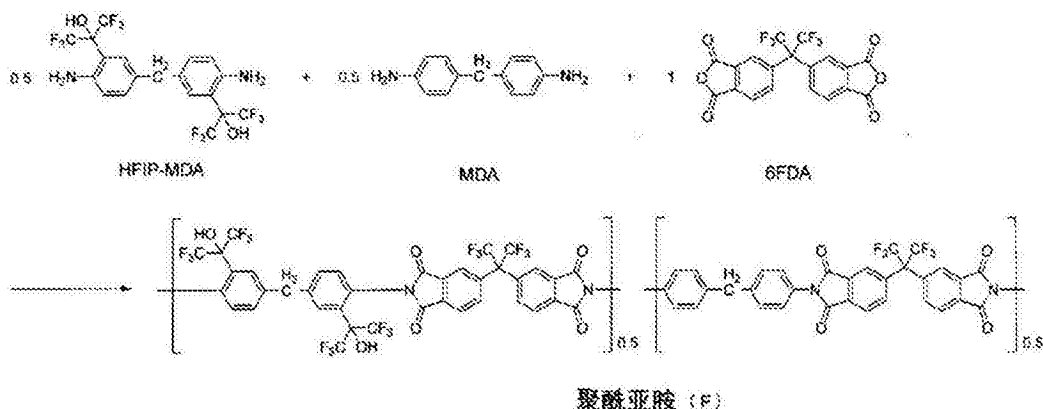
[0216] 在具备氮气导入管及搅拌叶片的容量500mL的三口烧瓶中,加入各自的化学结构示于下述反应式中的HFIP-MDA 43.8g(82.5mmol)、MDA 5.5g(27.5mmol)、6FDA 48.9g(110mmol)、DMAc 220g,在氮气气氛下、20℃下进行搅拌,进行以下所示的反应。向所得反应液中依次加入吡啶34.8g(440mmol)、乙酸酐44.9g(440mmol),进而搅拌24小时,进行酰亚胺化后,进行加压过滤,从而制作聚酰亚胺的DMAc溶液。反应液中的聚酰亚胺(E)的DMAc溶液的通过前述GPC得到的分子量的测定结果为 $M_w=102800$ 、 $M_w/M_n=1.83$ 。



[0218] 聚酰亚胺(E)基板(聚酰亚胺(E)的成形体)是通过将聚酰亚胺(E)的DMAc溶液涂布在玻璃基材上后进行干燥、加热处理而制作的。首先,将聚酰亚胺(E)的DMAc溶液滴在玻璃基材上,使用旋涂器经10秒使旋转速度上升至550rpm后,在旋转速度550rpm下保持10秒钟,均匀地涂布聚酰亚胺(E)的DMAc溶液。在氮气气氛下、180℃下干燥30分钟而去除溶剂,进而在250℃下进行2小时热处理后,冷却,从玻璃基材剥离聚酰亚胺膜,从而得到聚酰亚胺(E)基板(聚酰亚胺(E)的成形体)。用前述膜厚计对厚度进行测定后,结果为49μm。

[0219] [实施例5]

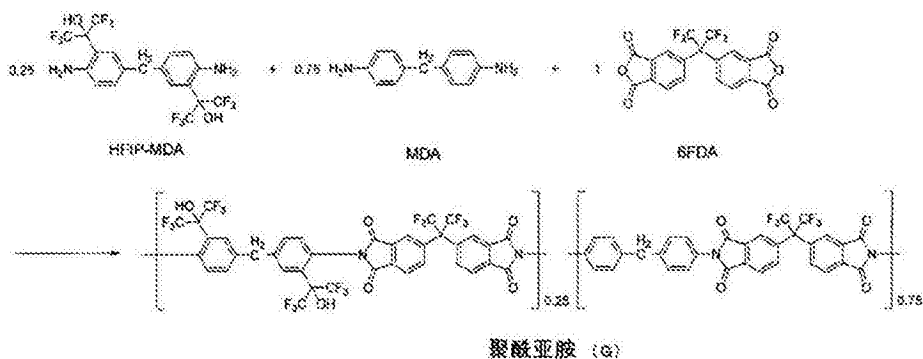
[0220] 在具备氮气导入管及搅拌叶片的容量500mL的三口烧瓶中,加入各自的化学结构示于下述反应式中的HFIP-MDA 29.2g(55.0mmol)、MDA 10.9g(55.0mmol)、6FDA 48.9g(110mmol)、DMAc 220g,在氮气气氛下、20℃下进行搅拌,进行以下所示的反应。向所得反应液中依次加入吡啶34.8g(440mmol)、乙酸酐44.9g(440mmol),进而搅拌24小时,进行酰亚胺化后,进行加压过滤,从而制作聚酰亚胺的DMAc溶液。反应液中的聚酰亚胺(F)的DMAc溶液的通过前述GPC得到的分子量的测定结果为 $M_w=77800$ 、 $M_w/M_n=1.65$ 。



[0222] 聚酰亚胺(F)基板(聚酰亚胺(F)的成形体)是通过将聚酰亚胺(F)的DMAc溶液涂布在玻璃基材上后进行干燥、加热处理而制作的。首先,将聚酰亚胺(F)的DMAc溶液滴在玻璃基材上,使用旋涂器经10秒使旋转速度上升至650rpm后,在旋转速度650rpm下保持10秒钟,均匀地涂布聚酰亚胺(F)的DMAc溶液。在氮气气氛下、180℃下干燥30分钟而去除溶剂,进而在250℃下进行2小时热处理后,冷却,从玻璃基材剥离聚酰亚胺膜,从而得到聚酰亚胺(F)基板(聚酰亚胺(F)的成形体)。用前述膜厚计对膜厚进行测定后,结果为38μm。

[0223] [比较例2]

[0224] 在具备氮气导入管及搅拌叶片的容量500mL的三口烧瓶中,加入各自的化学结构示于下述反应式中的HFIP-MDA 14.6g (27.5mmol)、MDA 16.4g (82.5mmol)、6FDA 48.9g (110mmol)、DMAc 220g,在氮气气氛下、20℃下进行搅拌,进行以下所示的反应。向所得反应液中依次加入吡啶34.8g (440mmol)、乙酸酐44.9g (440mmol),进而搅拌24小时,进行酰亚胺化后,进行加压过滤,从而制作聚酰亚胺的DMAc溶液。反应液中的聚酰亚胺(G)的DMAc溶液的通过前述GPC得到的分子量的测定结果为 $M_w=55800$ 、 $M_w/M_n=1.74$ 。

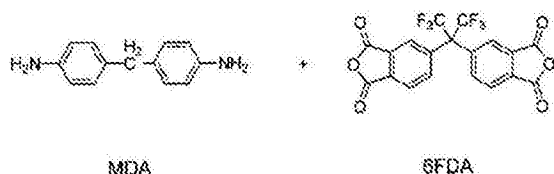


[0226] 聚酰亚胺(G)基板(聚酰亚胺(G)的成形体)是通过将聚酰亚胺(G)的DMAc溶液涂布在玻璃基材上后进行干燥、加热处理而制作的。首先,将聚酰亚胺(G)的DMAc溶液滴在玻璃基材上,使用旋涂器经10秒使旋转速度上升至400rpm后,在旋转速度400rpm下保持10秒钟,均匀地涂布聚酰亚胺(G)的DMAc溶液。在氮气气氛下、180℃下干燥30分钟而去除溶剂,进而在250℃下进行2小时热处理后,冷却,从玻璃基材剥离聚酰亚胺膜,从而得到聚酰亚胺(G)基板(聚酰亚胺(G)的成形体)。用前述膜厚计对厚度进行测定后,结果为52μm。

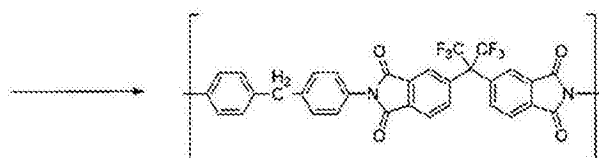
[0227] [比较例3]

[0228] 在具备氮气导入管及搅拌叶片的容量500mL的三口烧瓶中,加入各自的化学结构示于下述反应式中的MDA 21.8 (110mmol)、6FDA 48.9g (110mmol)、DMAc 220g,在氮气气氛

下、20℃下进行搅拌,进行以下所示的反应。向所得反应液中依次加入吡啶34.8g(440mmol)、乙酸酐44.9g(440mmol),进而搅拌24小时,进行酰亚胺化后,进行加压过滤,从而制作聚酰亚胺(H)的DMAc溶液。反应液中的聚酰亚胺(H)的DMAc溶液的通过前述GPC得到的分子量的测定结果为 $M_w=83800$ 、 $M_w/M_n=1.73$ 。



[0229]



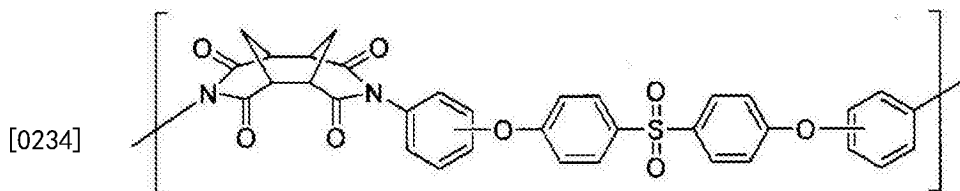
聚酰亚胺 (H)

[0230] 聚酰亚胺(H)基板(聚酰亚胺(H)的成形体)是通过将聚酰亚胺(H)的DMAc溶液涂布在玻璃基材上后进行干燥、加热处理而制作的。首先,将聚酰亚胺(H)的DMAc溶液滴在玻璃基材上,使用旋涂器经10秒使旋转速度上升至700rpm后,在旋转速度700rpm下保持10秒钟,均匀地涂布聚酰亚胺(H)的DMAc溶液。在氮气气氛下、180℃下干燥30分钟而去除溶剂,进而在250℃下进行2小时热处理后,冷却,从玻璃基材剥离聚酰亚胺膜,从而得到聚酰亚胺(H)基板(聚酰亚胺(H)的成形体)。用前述膜厚计对厚度进行测定,结果为51μm。

[0231] [参考例1]

[0232] 在表1中,作为参考例,记载了专利文献1的实施例1中记载的聚酰亚胺的物性测定及评价结果。

[0233] 以下,示出参考例1的聚酰亚胺(聚酰亚胺(I))的结构式。



聚酰亚胺 (I)

[0235] [基板的物性评价]

[0236] 将上述实施例1~5、比较例1~3及参考例1的基板的物性评价结果示于表1。

[0237] [表1]

[0238]

	实施例					比较例			参考例
	1	2	3	4	5	1	2	3	
聚酰亚胺	(A)	(B)	(C)	(E)	(F)	(D)	(G)	(H)	(I)
膜厚 [μm]	50	48	49	49	38	51	52	51	43
截止波长 [nm]	372	367	360	362	361	375	377	380	304
T_{450} [%]	86.6	87.9	89.4	83.2	80.6	82.7	64.2	60.5	—
T_{400} [%]	81.3	80.4	87.0	69.0	58.7	62.1	25.6	19.6	81.8
CTE [$\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$]	33.5	38.0	49.9	42.3	45.9	55.2	47.0	37.4	55
T_g [$^{\circ}\text{C}$]	384	380	315	291	286	299	283	287	307
T_d_5 [$^{\circ}\text{C}$]	343	337	323	374	384	303	390	>500	439
拉伸应力 [MPa]	186	112	112	98.8	80.5	92.9	102	97.7	134
断裂伸长率 [%]	12.6	10.4	19.0	7.2	11.0	4.3	21.1	22.1	70
弹性模量 [GPa]	1.98	1.86	2.40	2.17	1.65	2.50	2.19	1.77	2.06

 T_{450} ：在420nm的透光率 T_{400} ：在400nm的透光率

CTE：热膨胀系数

 T_g ：玻璃化转变温度 T_d_5 ：5%失重温度

参考例中的“—”表示未记载。

[0239] 以下,对表1所示的结果进行说明。

[0240] 本发明的实施例1、4~5及比较例2~3虽然聚酰亚胺的主链骨架相同,但原料中使用的二胺不同。即,以下如所示,实施例1中仅使用具有HFIP基的二胺(HFIP-MDA),实施例4~5及比较例2中将具有HFIP基的二胺(HFIP-MDA)和没有HFIP基的二胺(MDA)以规定的摩尔比组合使用,比较例3中仅使用没有HFIP基的二胺(MDA)：

[0241] 实施例1 (HFIP-MDA:MDA=100:0)、

[0242] 实施例4 (HFIP-MDA:MDA=75:25)、

[0243] 实施例5 (HFIP-MDA:MDA=50:50)、

[0244] 比较例2 (HFIP-MDA:MDA=25:75)、

[0245] 比较例3 (HFIP-MDA:MDA=0:100)。

[0246] 对于实施例1、4~5及比较例2~3在400nm及420nm的透光率, HFIP基的含量越多其越高, 原料的二胺仅使用了具有HFIP基的HFIP-MDA的实施例1最高。

[0247] 原料中使用的二胺中的具有HFIP基的二胺(HFIP-MDA)的比率大的实施例1、4~5的截止波长比具有HFIP基的二胺(HFIP-MDA)的比率少的比较例2~3的截止波长短。

[0248] 如上所述, 由实施例1、4~5及比较例2~3的透光率的比较, 也可看出HFIP基对提高聚酰亚胺的可见光区域的透光性有效。

[0249] 实施例1~2的基板具有与参考例1的基板同等程度的在400nm的透光率。

[0250] 与参考例1的基板相比, 实施例3的基板在400nm的透光率优异。

[0251] 与参考例1的基板相比, 实施例4~5的基板在400nm的透光率低, 但对于作为有机EL用基板使用而言具有充分的透明性。

[0252] 实施例1~5的基板的截止波长比参考例1的截止波长高, 但在400nm以上的可见光区域具有高的透明性, 因此对于作为有机EL显示器用的基板使用而言具有充分的透明性。

[0253] 与参考例1的基板相比, 实施例1~3的基板显示出高的T_g, 其中, 实施例1~2的基板显示出特别高的T_g。与参考例1的基板相比, 实施例4~5的基板显示出低的T_g, 但对于作为有机EL用基板使用而言具有充分的耐热性。实施例1~5的基板的T_{d5}为比参考例1的基板的T_{d5}更低的值, 但对于作为有机EL用基板使用而言具有充分的耐热性。

[0254] 另一方面, 与参考例1的基板相比, 实施例1~5的基板的CTE较低, 但对温度变化的尺寸稳定性优异。比较例1的基板显示出与参考例1的基板同程度的高CTE。

[0255] 另外, 实施例1的基板比参考例1的基板的拉伸应力高。与参考例1的基板相比, 实施例2~5的基板的拉伸应力较低, 但对于作为有机EL用基板使用而言具有充分的机械强度。实施例1~2及4的基板的弹性模量显示出与参考例1的基板的弹性模量同等的值, 但实施例3的基板的弹性模量比参考例1的基板的弹性模量优异。与参考例1的基板相比, 实施例1~5的基板的断裂伸长率较低, 但对于作为有机EL用基板使用而言具有充分的拉伸强度。

[0256] 另外, 图1中示出实施例1、4~5及比较例2~3中制作的基板的透射光谱的测定结果。

[0257] [溶剂溶解性试验]

[0258] 对于溶剂溶解性试验, 对上述的实施例1~3及比较例1中制备的聚酰亚胺(A)~(D)的溶剂溶解性试验用样品(成形前的聚酰亚胺(A)~(D))及基板(成形后的聚酰亚胺(A)~(D))这8种进行。

[0259] 在带有螺纹盖的瓶中加入试验体和表2中示出的溶剂(DMAc、THF、丙酮、乙酸乙酯、异丙醇、甲苯或己烷), 溶解后以成为10质量%的浓度的方式进行调整, 拧紧, 用振动搅拌机进行搅拌, 对溶解性进行评价。

[0260] 将溶剂溶解试验的结果示于表2。将在30℃的水浴温度下在1小时以内溶解的情况记为易溶、将在70℃的水浴温度下在1小时以内溶解的情况记为可溶、将在70℃的水浴温度下在1小时以内未溶解的情况记为不溶。

[0261] [表2]

[0262]

聚酰亚胺	成形前 (沉淀样品)				成形后 (基板样品)			
	(A)	(B)	(C)	(D)	(A)	(B)	(C)	(D)
DMAc	易溶	易溶	易溶	易溶	不溶	不溶	不溶	不溶
THF	易溶	易溶	易溶	易溶	不溶	不溶	不溶	不溶
Acetone	易溶	易溶	易溶	易溶	不溶	不溶	不溶	不溶
EtOAc	易溶	易溶	易溶	易溶	不溶	不溶	不溶	不溶
IPA	可溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶
Toluene	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶
Hexane	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶

DMAc : 二甲基乙酰胺 THF : 四氢呋喃 Acetone : 丙酮 EtOAc : 乙酸乙酯

IPA : 异丙醇 Toluene : 甲苯 Hexane : 己烷

易溶: 30℃下1小时以内溶解

可溶: 70℃下1小时以内溶解

不溶: 70℃下1小时以内未溶解

[0263] 如表2所示,对DMAc、THF、丙酮、乙酸乙酯那样的非质子性极性溶剂,成形前的聚酰亚胺(A)~(D)显示出良好的溶解性,但成形后的聚酰亚胺(A)~(D)不溶。另外,对异丙醇那样的质子性极性溶剂,成形前的聚酰亚胺(B)~(D)及成形后的聚酰亚胺(A)~(D)不溶,然

而成形前的聚酰亚胺(A)显示出溶解性。对甲苯、己烷那样的非极性溶剂,聚酰亚胺(A)～(D)均不溶。这样,聚酰亚胺(A)～(D)在成形前溶解于非质子性极性溶剂,但在成形后不溶,因此表现出在成形前具有优异的成形加工性,在成形后具有耐有机溶剂性。聚酰亚胺(A)对质子性极性溶剂也溶解,因此表现出具有更优异的成形加工性。

[0264] 成形后的聚酰亚胺(A)～(D)对进行了试验的所有溶剂不溶,因此具有在有机EL元件制作工艺中不损伤的程度的耐溶剂性。

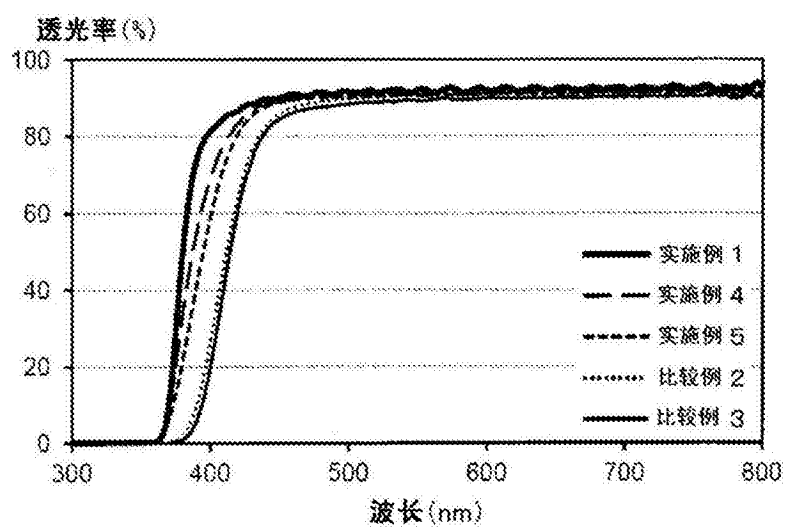


图1

专利名称(译)	有机电致发光用基板及使用其的有机电致发光显示器		
公开(公告)号	CN106797683A	公开(公告)日	2017-05-31
申请号	CN201580053679.3	申请日	2015-09-25
[标]申请(专利权)人(译)	中央硝子株式会社		
申请(专利权)人(译)	中央硝子株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	中央硝子株式会社		
[标]发明人	鱼山大树 情野真		
发明人	鱼山大树 情野真		
IPC分类号	H05B33/02 C08G73/10 H01L51/50		
CPC分类号	C08G73/1039 C08J5/18 C08L79/08 H01L51/0096 H01L51/50		
代理人(译)	刘新宇		
优先权	2014203766 2014-10-02 JP 2015180594 2015-09-14 JP		
其他公开文献	CN106797683B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明的有机电致发光用基板的特征在于，包含聚酰亚胺树脂组合物的成形体，所述聚酰亚胺树脂组合物至少包含含有50摩尔%以上通式(1)所示的重复单元的聚酰亚胺。式(I)(式中，R1为醚键、硫醚键、亚砷键、亚甲基或亚乙基，R2及R3各自独立地为氢原子、甲基或三氟甲基，R4为包含芳香环的4价有机基团且由以下任一结构表示。)式(II)该基板在通过利用溶液进行的涂布而容易地实现基板成形的基础上，在基板成形后表面缺陷少、透明性优异，平衡良好地兼具耐有机溶剂性、耐热性、尺寸稳定性及机械强度。

