



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0029827

(51)⁷ C08G 73/10

(13) B

(21) 1-2015-00252

(22) 30/07/2013

(86) PCT/JP2013/070610 30/07/2013

(87) WO/2014/021319 06/02/2014

(30) 2012-170829 01/08/2012 JP

(45) 25/10/2021 403

(43) 27/07/2015 328A

(73) TORAY INDUSTRIES, INC. (JP)

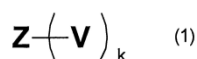
1-1, Nihonbashi-Muromachi 2-chome, Chuo-ku, Tokyo 1038666, Japan

(72) MIYAZAKI, Daichi (JP); TOMIKAWA, Masao (JP).

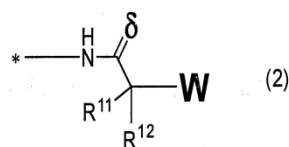
(74) Công ty TNHH Tầm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) CHẾ PHẨM NHỰA AXIT POLYAMIC, MÀNG POLYIMIT, PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT MÀNG POLYIMIT NÀY, NỀN THỦY TINH VÀ PHƯƠNG PHÁP TẠO RA NỀN THỦY TINH NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm nhựa axit polyamic chứa anhydrit axit có nhóm cuối mạch có khả năng phản ứng thấp với điamin và ít tạo kết tủa điamin trong vecni. Cụ thể là, chế phẩm nhựa axit polyamic theo sáng chế chứa: (a) axit polyamic và (b) hợp chất có công thức hóa học (1) sau:



trong đó Z là nhóm hữu cơ hóa trị bằng hoặc lớn hơn hai và có 2 nguyên tử cacbon hoặc nhiều hơn, V được biểu diễn bởi công thức hóa học (2) và k là một số nguyên bằng hoặc lớn hơn 2.



trong đó δ là nguyên tử oxy hoặc lưu huỳnh, W là nhóm rút điện tử và R¹¹ và R¹² độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm hydrocacbon có 1 đến 10 nguyên tử cacbon.

Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến màng polyimit, phương pháp sản xuất màng polyimit này, nền thủy tinh có lớp phủ chứa chế phẩm nêu trên, nền thủy tinh được phủ màng polyimit và phương pháp tạo ra nền thủy tinh này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chế phẩm nhựa axit polyamic. Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến chế phẩm nhựa axit polyamic có thể được sử dụng thuận lợi làm vật liệu cho màng bảo vệ bề mặt và màng ngăn cách giữa các lớp của phần tử bán dẫn, lớp ngăn cách và lớp đệm của phần tử điện phát quang hữu cơ (phần tử EL hữu cơ), màng tạo phẳng của nền tranzito màng mỏng, lớp ngăn cách của tranzito hữu cơ, bảng mạch in mềm, nền cho màn hình dẻo, nền cho giấy điện tử mềm, nền cho pin mặt trời mềm, nền cho bộ lọc màu mềm, chất gắn kết cho các điện cực của pin thứ cấp ion lithi, và keo dính cho chất bán dẫn.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Do có tính chất cách điện, độ bền nhiệt và đặc tính cơ học tốt, polyimit đã được sử dụng trong nhiều lĩnh vực kể cả lĩnh vực sản xuất chất bán dẫn. Polyimit thường không tan trong các dung môi và không nóng chảy bởi nhiệt, và do đó, khó đúc hoặc gia công trực tiếp. Do đó, để tạo màng, dung dịch (dưới đây, được gọi là vecni) chứa axit polyamic dưới dạng tiền chất của polyimit thường được sử dụng để tạo màng polyimit nhờ các bước phủ và hóa rắn để chuyển hóa. Vecni này có thể là dung dịch thu được từ việc polyme hoá axit polyamic hoặc có thể được điều chế bằng cách hoà tan axit polyamic trong dung môi.

Nói chung, các đặc tính cơ học (tỷ lệ phân trăm độ giãn và ứng suất tới hạn) của màng polyimit có thể được cải thiện có hiệu quả bằng cách tăng mức độ polyme hoá của polyimit. Tuy nhiên, khi mức độ polyme hoá của axit polyamic tăng thì độ nhớt của dung dịch polyme hoá tăng, thường gây ra các khó khăn trong quy trình polyme hoá.

Ngoài ra, sẽ khó điều chỉnh vecni đến độ nhớt thích hợp cho việc phủ. Độ nhớt của vecni có thể được điều chỉnh thích hợp bằng cách kiểm soát mức độ polyme hoá của axit polyamic bằng cách thay đổi tỷ lệ mol giữa nhóm anhydrit axit trong monome dianhydrit axit được sử dụng và nhóm amino trong hợp chất amin đa hóa trị hoặc hợp chất diamin khi polyme hóa axit polyamic. Tuy nhiên, polyimit được tạo ra từ vecni này có mức độ polyme hoá giống như mức độ polyme hoá của axit polyamic ban đầu, làm cho nó không thể đạt được các đặc tính cơ học cao.

Về vấn đề nêu trên, các tài liệu sáng chế 1 và 2 đã bộc lộ các phương pháp trong đó diamin được bổ sung vào vecni chứa axit polyamic có nhóm anhydrit axit ở đầu mạch sao cho tỷ lệ mol giữa nhóm anhydrit axit trong dianhydrit và nhóm amino trong hợp chất amin đa hóa trị hoặc hợp chất diamin được điều chỉnh bằng 1.

Theo các phương pháp được mô tả trong các tài liệu sáng chế 1 và 2, mức độ polyme hoá của axit polyamic được kiểm soát bằng cách thay đổi tỷ lệ mol giữa dianhydrit axit và hợp chất diamin để giúp độ nhớt của vecni được điều chỉnh thích hợp. Ngoài ra, diamin được bổ sung phản ứng với axit polyamic khi hóa rắn màng phủ, nhờ đó tạo ra polyimit có mức độ polyme hoá cao.

Danh mục tài liệu trích dẫn

Tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số 2001-31764

Tài liệu sáng chế 2: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số 2009-109588

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề cần được giải quyết bởi sáng chế

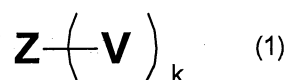
Tuy nhiên, các vấn đề được mô tả dưới đây sẽ vẫn không được giải quyết bởi các phương pháp được bộc lộ trong các tài liệu sáng chế 1 và 2. Trong tài liệu sáng chế 1, nhất thiết phải che đầu mạch của axit polyamic bằng cách cho phản ứng nhóm đầu cuối

của anhydrit axit với nước hoặc rượu, và cần có biện pháp ngăn ngừa phản ứng với diamine được bổ sung. Hơn nữa, trong tài liệu sáng chế 2, cần bảo vệ nhóm amino bằng nhóm t-butyloxycarbonyl, và có bất lợi là diamine được bảo vệ sẽ kết tủa trong vecni bởi vì nó chứa liên kết ure có lực cố kết cao.

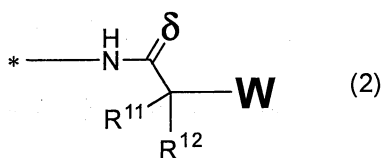
Mục đích của sáng chế là giải quyết vấn đề nêu trên. Cụ thể là, sáng chế đề xuất chế phẩm nhựa axit polyamic có thể tạo ra vecni có độ nhớt thấp và tạo ra, bằng cách hóa rắn, màng phủ có đặc tính cơ học tốt. Sáng chế còn đề xuất chế phẩm nhựa axit polyamic, trong đó nhóm đầu cuối của anhydrit axit có tính phản ứng thấp với diamine và có thể tạo ra vecni mà trong đó sự kết tủa của diamine là không đáng kể.

Cách thức giải quyết vấn đề

Sáng chế đề xuất chế phẩm nhựa axit polyamic chứa: (a) axit polyamic và (b) hợp chất được biểu diễn bởi công thức hóa học (1).



(Trong công thức hóa học (1), Z là nhóm hữu cơ hóa trị hai hoặc cao hơn chứa 2 nguyên tử cacbon hoặc nhiều hơn, V là cấu trúc được biểu diễn bởi công thức hóa học (2), và k là số nguyên bằng 2 hoặc lớn hơn).



(Trong công thức hóa học (2), δ là nguyên tử oxy hoặc lưu huỳnh và W là nhóm rút điện tử, và R^{11} và R^{12} độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm hydrocacbon có 1 đến 10 nguyên tử cacbon).

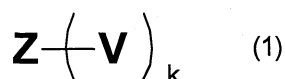
Hiệu quả có lợi của sáng chế

Sáng chế đề xuất chế phẩm nhựa axit polyamic có thể tạo ra vecni có độ nhớt thấp và tạo ra, bằng cách hóa rắn, màng phủ có đặc tính cơ học tốt. Sáng chế cũng đề

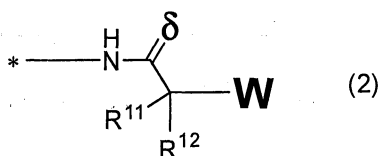
xuất chế phẩm nhựa axit polyamic trong đó nhóm anhydrit axit và nhóm tương tự ở đầu mạch của axit polyamic có tính phản ứng thấp với điamin và có thể tạo ra vecni mà trong đó sự kết tủa của điamin là không đáng kể.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế đề cập đến chế phẩm nhựa axit polyamic chứa: (a) axit polyamic và (b) hợp chất được biểu diễn bởi công thức hóa học (1).

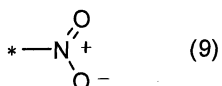
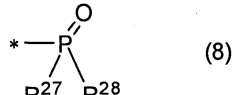
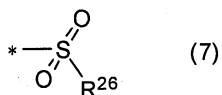
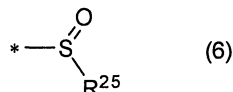
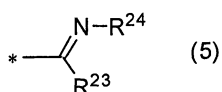
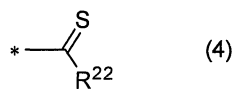
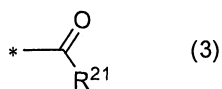


(Trong công thức hóa học (1), Z là nhóm hữu cơ hóa trị hai hoặc cao hơn chứa 2 nguyên tử cacbon hoặc nhiều hơn, V là cấu trúc được biểu diễn bởi công thức hóa học (2), và k là số nguyên bằng 2 hoặc lớn hơn).



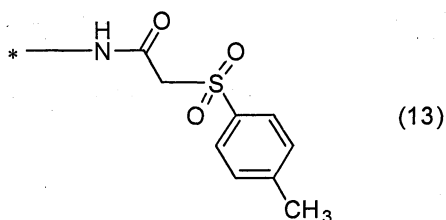
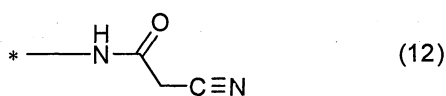
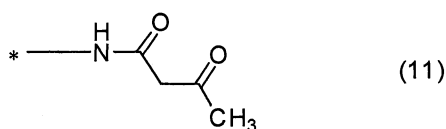
(Trong công thức hóa học (2), δ là nguyên tử oxy hoặc lưu huỳnh và W là nhóm rút điện tử, và R^{11} và R^{12} độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm hydrocacbon có 1 đến 10 nguyên tử cacbon).

Đối với chế phẩm nhựa axit polyamic, W trong công thức hóa học (2) nêu trên tốt hơn là được biểu diễn bởi công thức bất kỳ trong số các công thức hóa học từ (3) đến (10) được nêu dưới đây.

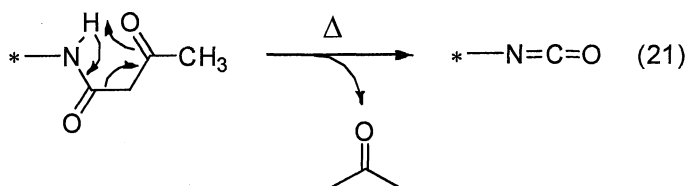


(Từ R^{21} đến R^{28} độc lập là nhóm hydrocacbon có 1 đến 10 nguyên tử cacbon hoặc nhóm hữu cơ có 1 đến 10 nguyên tử cacbon và bao gồm hydro và cacbon là các nguyên tố thiết yếu và từ 1 đến 10 nguyên tử khác trong số các nguyên tố được chọn từ nhóm gồm bo, oxy, lưu huỳnh, nitơ, phospho, silic, và halogen).

Đối với chế phẩm nhựa axit polyamic, V trong công thức hóa học (1) nêu trên tốt hơn là được biểu diễn bởi công thức bất kỳ trong số các công thức hóa học từ (11) đến (13) được nêu dưới đây.

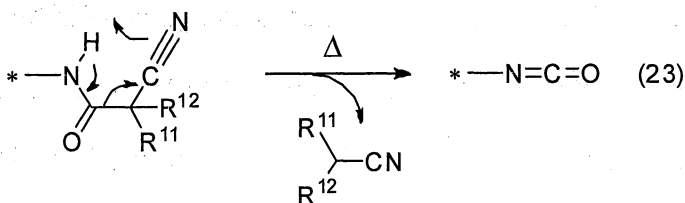
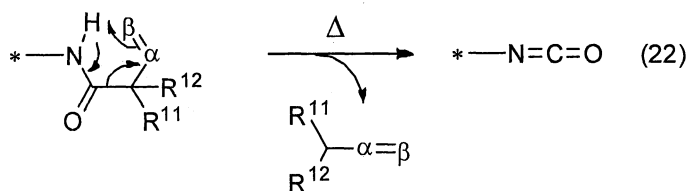


Người ta đã biết là cấu trúc được nêu bởi công thức hóa học (11) nêu trên có thể được chuyển hoá thành izoxyanat bằng cách gia nhiệt được biểu diễn bởi công thức hóa học (21), được báo cáo bởi, ví dụ, T. Mukaiyama, M. Tokizawa, H. Nohira, và H. Takei, J. Org. Chem., 26, 4381 (1961).



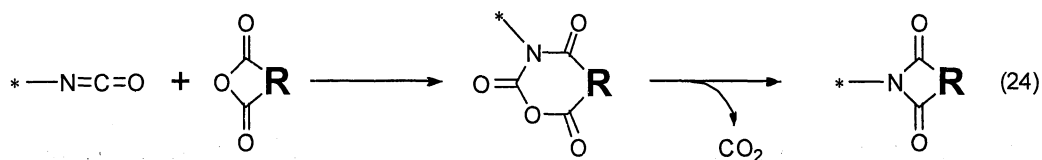
Hơn nữa, cũng trong trường hợp trong đó δ trong công thức hóa học (2) là oxy trong khi W là nhóm được biểu diễn bởi công thức bất kỳ trong số các công thức hóa học từ (3) đến (10), cấu trúc dự kiến sẽ được chuyển hóa thành izoxyanat khi được gia nhiệt,

như được thể hiện trong công thức hóa học (22) (khi W là nhóm được biểu diễn bởi công thức bất kỳ trong số các công thức hóa học từ (3) đến (9)) hoặc trong công thức hóa học (23) (khi W là nhóm được biểu diễn bởi công thức hóa học (10)), theo cách giống như trong công thức hóa học (21). (Ở đây, công thức hóa học (22) và công thức hóa học (23) thể hiện các phản ứng xảy ra khi δ là oxy, nhưng dự kiến là sự chuyển hoá do nhiệt thành isotioxyanat cũng có thể xảy ra nhờ phản ứng tương tự khi δ là lưu huỳnh).

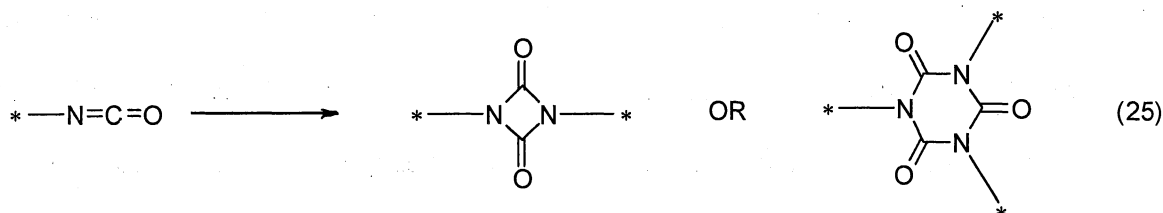


(Trong công thức hóa học (22), α là CR^{21} (trong công thức hóa học (3)), CR^{22} (trong công thức hóa học (4)), CR^{23} (trong công thức hóa học (5)), SR^{25} (trong công thức hóa học (6)), $\text{S(O)}\text{R}^{26}$ (trong công thức hóa học (7)), $\text{PR}^{27}\text{R}^{28}$ (trong công thức hóa học (8)), hoặc N^+O^- (trong công thức hóa học (9)). β là O (trong các công thức hóa học (3) và từ (6) đến (9)), S (trong công thức hóa học (4)), hoặc NR^{24} (trong công thức hóa học (5))).

Nếu izoxyanat được phản ứng với nhóm anhydrit axit, thì nhóm imit sẽ được tạo thành như được thể hiện bởi công thức hóa học (24). Do đó, polyimit có mức độ polyme hoá cao có thể được tạo ra nhờ phản ứng với axit polyamic có nhóm anhydrit axit ở, ví dụ, đầu mạch. Hơn nữa, polyimit có mức độ polyme hoá cao cũng có thể được tạo ra nếu đime hoặc trime được tạo thành nhờ phản ứng giữa các izoxyanat như được thể hiện bởi công thức hóa học (25). (Lưu ý là các phản ứng được nêu bởi công thức hóa học (24) và công thức hóa học (25) có thể xảy ra khi izoxyanat là isotioxyanat). Kết quả là, sẽ có thể thu được màng polyimit có đặc tính cơ học được cải thiện.



(Trong công thức hóa học (24), R chỉ nhóm hữu cơ hóa trị hai).



Hợp chất (b) được biểu diễn bởi công thức hóa học (1), có thể có nguồn gốc từ hợp chất amin đa hóa trị hoặc hợp chất điamin như được mô tả sau đây. Do đó, trong trường hợp này, Z trong công thức hóa học (1) của hợp chất (b) là nhóm có nguồn gốc từ gốc của hợp chất amin đa hóa trị hoặc hợp chất điamin. Z tốt hơn là nhóm hydrocacbon hóa trị hai hoặc cao hơn có 2 đến 80 nguyên tử cacbon và có thể là nhóm hữu cơ hóa trị hai hoặc cao hơn có 2 đến 80 nguyên tử cacbon và bao gồm hydro và cacbon là các nguyên tố thiết yếu và một hoặc hơn một nguyên tử khác trong số các nguyên tố được chọn từ nhóm gồm bo, oxy, lưu huỳnh, nitơ, phospho, silic, và halogen. Đối với mỗi nguyên tố trong số bo, oxy, lưu huỳnh, nitơ, phospho, silic, và halogen, số lượng nguyên tử được bao gồm tốt hơn là nằm trong khoảng bằng 20 hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng bằng 10 hoặc nhỏ hơn. Trong công thức hóa học (1), k tốt hơn là bằng 2 hoặc 3, và hợp chất có thể có nguồn gốc từ hợp chất điamin khi $k = 2$ trong khi nó có thể có nguồn gốc từ hợp chất triamin khi $k = 3$.

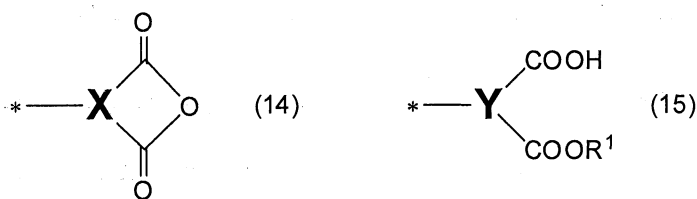
Hợp chất amin đa hóa trị và hợp chất điamin thường tạo ra hợp chất (b) được biểu diễn bởi công thức hóa học (1), được liệt kê dưới đây. Ví dụ về hợp chất amin đa hóa trị và hợp chất điamin chứa vòng thơm bao gồm hợp chất điamin thơm một vòng như m-phenylen điamin, p-phenylen điamin, và axit 3,5-điaminobenzoic; hợp chất naphtalen hoặc điamin thơm đa vòng như 1,5-naphtalen điamin, 2,6-naphtalen điamin, 9,10-antraxen điamin, và 2,7-điaminofloren; hợp chất bis(điaminophenyl) hoặc các dẫn

xuất khác của nó như 4,4'-điaminobenzanilit, 3,4'-điaminodiphenyl ete,
 4,4'-điaminodiphenyl ete, 3-carboxy-4,4'-điaminodiphenyl ete, 4,4'-điaminodiphenyl
 ete của axit 3-sulfonic, 3,4'-điaminodiphenyl metan, 4,4'-điaminodiphenyl metan,
 3,4'-điaminodiphenyl sulfon, 4,4'-điaminodiphenyl sulfon, 3,4'-điaminodiphenyl
 sulfua, 4,4'-điaminodiphenyl sulfua, 4-aminophenyl este của axit 4-aminobenzoic,
 9,9-bis(4-aminophenyl) floren, và 1,3-bis(4-anilino)tetrametylđisiloxan;
 4,4'-điaminobiphenyl hoặc các dẫn xuất khác của nó như 4,4'-điaminobiphenyl,
 2,2'-đimetyl-4,4'-điaminobiphenyl, 2,2'-đietyl-4,4'-điaminobiphenyl,
 3,3'-đimetyl-4,4'-điaminobiphenyl, 3,3'-đietyl-4,4'-điaminobiphenyl,
 2,2',3,3'-tetrametyl-4,4'-điaminobiphenyl, 3,3',4,4'-tetrametyl-4,4'-điaminobiphenyl,
 và 2,2'-đi(triflo metyl)-4,4'-điaminobiphenyl; hợp chất bis(aminophenoxy) như
 bis(4-aminophenoxy phenyl) sulfon, bis(3-aminophenoxy phenyl) sulfon,
 bis(4-aminophenoxy) biphenyl, bis[4-(4-aminophenoxy) phenyl] ete,
 2,2-bis[4-(4-aminophenoxy) phenyl] propan, 2,2-bis[4-(4-aminophenoxy) phenyl]
 hexaflopropan, 1,4-bis(4-aminophenoxy) benzen, 1,3-bis(3-aminophenoxy) benzen, và
 1,3-bis(4-aminophenoxy) benzen; hợp chất bis(3-amino-4-hydroxyphenyl) như
 bis(3-amino-4-hydroxyphenyl) hexaflopropan, bis(3-amino-4-hydroxyphenyl) sulfon,
 bis(3-amino-4-hydroxyphenyl) propan, bis(3-amino-4-hydroxyphenyl) metylen,
 bis(3-amino-4-hydroxyphenyl) ete, bis(3-amino-4-hydroxy) biphenyl, và
 9,9-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl) floren; hợp chất bis(aminobenzoyl) như
 2,2'-bis[N-(3-aminobenzoyl)-3-amino-4-hydroxyphenyl] hexaflopropan,
 2,2'-bis[N-(4-aminobenzoyl)-3-amino-4-hydroxyphenyl] hexaflopropan,
 2,2'-bis[N-(3-aminobenzoyl)-3-amino-4-hydroxyphenyl] propan,
 2,2'-bis[N-(4-aminobenzoyl)-3-amino-4-hydroxyphenyl] propan,
 bis[N-(3-aminobenzoyl)-3-amino-4-hydroxyphenyl] sulfon,
 bis[N-(4-aminobenzoyl)-3-amino-4-hydroxyphenyl] sulfon,
 9,9-bis[N-(3-aminobenzoyl)-3-amino-4-hydroxyphenyl] floren,

9,9-bis[N-(4-aminobenzoyl)-3-amino-4-hydroxyphenyl] floren, N,
 N'-bis(3-aminobenzoyl)-2,5-diamino-1,4-dihydroxy benzen, N,
 N'-bis(4-aminobenzoyl)-2,5-diamino-1,4-dihydroxy benzen, N,
 N'-bis(3-aminobenzoyl)-4,4'-diamino-3,3-dihydroxy biphenyl, N,
 N'-bis(4-aminobenzoyl)-4,4'-diamino-3,3-dihydroxy biphenyl, N,
 N'-bis(3-aminobenzoyl)-3,3'-diamino-4,4-dihydroxy biphenyl, và N,
 N'-bis(4-aminobenzoyl)-3,3'-diamino-4,4-dihydroxy biphenyl; hợp chất điamin chứa
 dị vòng như 2-(4-aminophenyl)-5-aminobenzoxazol,
 2-(3-aminophenyl)-5-aminobenzoxazol, 2-(4-aminophenyl)-6-aminobenzoxazol,
 2-(3-aminophenyl)-6-aminobenzoxazol, 1,4-bis(5-amino-2-benzoxazolyl) benzen,
 1,4-bis(6-amino-2-benzoxazolyl) benzen, 1,3-bis(5-amino-2-benzoxazolyl) benzen,
 1,3-bis(6-amino-2-benzoxazolyl) benzen, 2,6-bis(4-aminophenyl) benzobisoxazol,
 2,6-bis(3-aminophenyl) benzobisoxazol, 2,2'-bis[(3-aminophenyl)-5-benzoxazolyl]
 hexaflopropan, 2,2'-bis[(4-aminophenyl)-5-benzoxazolyl] hexaflopropan,
 bis[(3-aminophenyl)-5-benzoxazolyl], bis[(4-aminophenyl)-5-benzoxazolyl],
 bis[(3-aminophenyl)-6-benzoxazolyl], và bis[(4-aminophenyl)-6-benzoxazolyl]; hợp
 chất triamin thơm như 1,3,5-triamino benzen, tris(3-aminophenyl) metan,
 tris(4-aminophenyl) metan, tris(3-aminophenyl) amin, tris(4-aminophenyl) amin,
 tris(3-aminophenyl) benzen, tris(4-aminophenyl) benzen, 1,3,5-tris(3-aminophenoxy)
 benzen, 1,3,5-tris(4-aminophenoxy) benzen, 1,3,5-tris(4-aminophenoxy) triazin,
 melamin, 2,4,6-triamino pyrimidin, và 3,5-bis(4-aminophenyl) anilin; hợp chất
 tetraamin thơm như 1,2,4,5-tetraaminobenzen, 3,3',4,4'-tetraaminobiphenyl,
 3,3',4,4'-tetraaminodiphenyl sulfon, 3,3',4,4'-tetraaminodiphenyl sulfua,
 2,3,6,7-tetraaminonaphtalen, và 1,2,5,6-tetraaminonaphtalen; và hợp chất được tạo ra từ
 hợp chất amin đa hóa trị này hoặc hợp chất điamin bằng cách thay thế một hoặc hơn một
 nguyên tử hydro liên kết với vòng thơm của nó bằng hydrocacbon hoặc nguyên tử
 halogen. Ví dụ về hợp chất amin đa hóa trị béo bao gồm hợp chất điamin béo như etylen

điamin, propylen điamin, butan điamin, pentan điamin, hexan điamin, octan điamin, nonan điamin, decan điamin, undecan điamin, đodecan điamin, tetrametyl hexan điamin, 1,12-(4,9-đioxa) đodecan điamin, 1,8-(3,6-đioxa) octan điamin, và 1,3-bis(3-aminopropyl) tetrametylđisiloxan; hợp chất điamin vòng béo như xyclohexan điamin, 4,4'-metylen bis(xyclohexyl amin), và isophoron điamin; sản phẩm polyoxyetylen amin và polyoxypropylen amin dưới tên thương mại là Jeffamine (sản xuất bởi Huntsman Corporation) và các hợp chất copolyme của chúng.

Axit polyamic (a) nằm trong chế phẩm nhựa axit polyamic theo sáng chế, tốt hơn là chứa cấu trúc được biểu diễn bởi công thức hóa học (14) hoặc (15). Nếu axit polyamic chứa cấu trúc được biểu diễn bởi công thức hóa học (14), thì nó sẽ phản ứng, khi được hóa rắn, với hợp chất được biểu diễn bởi công thức hóa học (1) để tạo thành liên kết imit như được mô tả ở trên, nhờ đó tạo ra polyimit có mức độ polyme hoá cao. Mặt khác, cấu trúc được biểu diễn bởi công thức hóa học (15), được chuyển hóa thành nhóm anhydrit axit khi được hóa rắn, và do đó, nó sẽ phản ứng với hợp chất được biểu diễn bởi công thức hóa học (1) để tạo thành liên kết imit, nhờ đó tạo ra polyimit có mức độ polyme hoá cao.

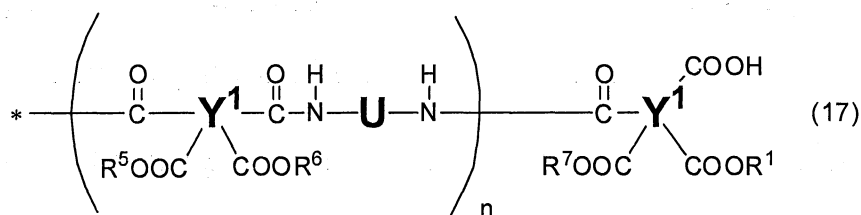
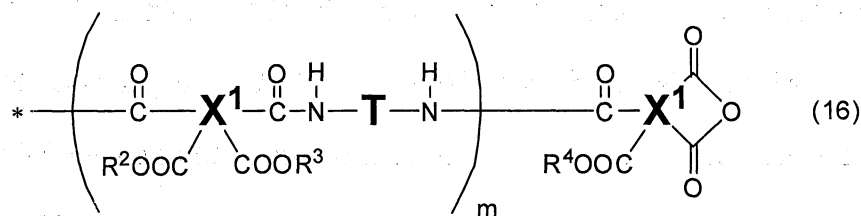


(Trong công thức hóa học (14), X chỉ nhóm hữu cơ hóa trị ba hoặc cao hơn chứa 2 nguyên tử cacbon hoặc nhiều hơn. Trong công thức hóa học (15), Y chỉ nhóm hữu cơ hóa trị ba hoặc cao hơn chứa 2 nguyên tử cacbon hoặc nhiều hơn, và R¹ chỉ nguyên tử hydro, nhóm hydrocacbon có 1 đến 10 nguyên tử cacbon, hoặc nhóm alkylsilyl có 1 đến 10 nguyên tử cacbon).

X và Y tốt hơn là nhóm hydrocacbon hóa trị bốn có 2 đến 80 nguyên tử cacbon

và có thể là nhóm hữu cơ hóa trị bốn có 2 đến 80 nguyên tử cacbon và bao gồm hydro và cacbon là các nguyên tố thiết yếu và một hoặc hơn một nguyên tử khác trong số các nguyên tố được chọn từ nhóm gồm bo, oxy, lưu huỳnh, nitơ, phospho, silic, và halogen. Đối với mỗi nguyên tố trong số bo, oxy, lưu huỳnh, nitơ, phospho, silic, và halogen, số lượng nguyên tử được bao gồm tốt hơn là nằm trong khoảng bằng 20 hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng bằng 10 hoặc nhỏ hơn.

Hơn nữa, axit polyamic tốt hơn là có cấu trúc được biểu diễn bởi công thức hóa học (16) hoặc (17). Cụ thể là, tốt hơn là X trong công thức hóa học (14) và Y trong công thức hóa học (15) là gốc của axit tetracarboxylic được biểu diễn bởi X¹ và Y¹, một cách tương ứng, và gốc của axit tetracarboxylic nằm ở đầu mạch của axit polyamic.



(Trong công thức hóa học (16), X¹ chỉ gốc của axit tetracarboxylic chứa 2 nguyên tử cacbon hoặc nhiều hơn, T chỉ gốc của điamin chứa 2 nguyên tử cacbon hoặc nhiều hơn, và m là số nguyên dương). (Trong công thức hóa học (17), Y¹ chỉ gốc của axit tetracarboxylic chứa 2 nguyên tử cacbon hoặc nhiều hơn, U chỉ gốc của điamin chứa 2 nguyên tử cacbon hoặc nhiều hơn, n là số nguyên dương, và từ R¹ đến R⁷ độc lập chỉ nguyên tử hydro, nhóm hydrocacbon có 1 đến 10 nguyên tử cacbon, hoặc nhóm alkylsilyl có 1 đến 10 nguyên tử cacbon).

Ví dụ về axit tetracarboxylic có thể tạo ra X hoặc Y như sau. Ví dụ về axit tetracarboxylic thơm này bao gồm hợp chất axit tetracarboxylic thơm một vòng như axit

pyromelitic và axit 2,3,5,6-pyridin tetracarboxylic; các đồng phân khác của axit biphenyl tetracarboxylic như axit 3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic, axit 2,3,3',4'-biphenyl tetracarboxylic, axit 2,2',3,3'-biphenyl tetracarboxylic, axit 3,3',4,4'-benzophenon tetracarboxylic, và axit 2,2',3,3'-benzophenon tetracarboxylic; hợp chất bis(đicarboxyphenyl) như 2,2-bis(3,4-đicarboxyphenyl) hexaflopropan, 2,2-bis(2,3-đicarboxyphenyl) hexaflopropan, 2,2-bis(3,4-đicarboxyphenyl) propan, 2,2-bis(2,3-đicarboxyphenyl) propan, 1,1-bis(3,4-đicarboxyphenyl) etan, 1,1-bis(2,3-đicarboxyphenyl) etan, bis(3,4-đicarboxyphenyl) metan, bis(2,3-đicarboxyphenyl) metan, bis(3,4-đicarboxyphenyl) sulfon, và bis(3,4-đicarboxyphenyl) ete; hợp chất bis(đicarboxyphenoxy phenyl) như 2,2-bis[4-(3,4-đicarboxyphenoxy) phenyl] hexaflopropan, 2,2-bis[4-(2,3-đicarboxyphenoxy) phenyl] hexaflopropan, 2,2-bis[4-(3,4-đicarboxyphenoxy) phenyl] propan, 2,2-bis[4-(2,3-đicarboxyphenoxy) phenyl] propan, 2,2-bis[4-(3,4-đicarboxyphenoxy) phenyl] sulfon, và 2,2-bis[4-(3,4-đicarboxyphenoxy) phenyl] ete; các đồng phân khác của naphtalen hoặc axit tetracarboxylic thơm đa vòng như axit 1,2,5,6-naphtalen tetracarboxylic, axit 1,4,5,8-naphtalen tetracarboxylic, axit 2,3,6,7-naphtalen tetracarboxylic, và axit 3,4,9,10-perylen tetracarboxylic; và hợp chất bis(anhydrit monoeste axit của axit trimelitic) như p-phenylen bis(anhydrit monoeste axit của axit trimelitic), p-biphenylen bis(anhydrit monoeste axit của axit trimelitic), etylen bis(anhydrit monoeste axit của axit trimelitic), và bisphenol A bis(anhydrit monoeste axit của axit trimelitic). Ví dụ về axit tetracarboxylic béo này bao gồm hợp chất axit tetracarboxylic mạch béo như axit butan tetracarboxylic; và hợp chất axit tetracarboxylic vòng béo như axit xyclobutan tetracarboxylic, axit 1,2,3,4-xyclopentan tetracarboxylic, axit 1,2,4,5-xyclohexan tetracarboxylic, axit bixyclo[2.2.1.]heptan tetracarboxylic, axit bixyclo[3.3.1.]tetracarboxylic, axit bixyclo[3.1.1.]hept-2-en tetracarboxylic, axit bixyclo[2.2.2.]octan tetracarboxylic, và axit adamantan tetracarboxylic.

Các axit nêu trên có thể được sử dụng khi chúng ở dạng anhydrit axit, este hoạt tính, hoặc amit hoạt tính. Hai hoặc hơn hai axit có thể được sử dụng kết hợp. Đối với mục đích sử dụng trong đó độ bền nhiệt là cần thiết, tốt hơn là axit tetracarboxylic thơm chiếm 50% mol hoặc lớn hơn trong tổng lượng axit tetracarboxylic.

Việc sử dụng axit tetracarboxylic chứa nguyên tử silic như axit dimethylsilan diphtalic và 1,3-bis(axit phtalic)tetrametyl disiloxan có thể làm tăng độ kết dính với lớp lót và độ bền với plasma oxy được sử dụng để làm sạch và tương tự và xử lý ozon UV. Tốt hơn là axit tetracarboxylic này chứa nguyên tử silic chiếm từ 1 đến 30% mol trong tổng lượng axit tetracarboxylic.

Đối với axit tetracarboxylic được nêu ở trên làm ví dụ, một hoặc hơn một nguyên tử hydro nằm trong gốc axit tetracarboxylic có thể được thay thế bằng nhóm hydrocacbon có 1 đến 10 nguyên tử cacbon như nhóm methyl và nhóm ethyl; nhóm floalkyl có 1 đến 10 nguyên tử cacbon như nhóm triflometyl; hoặc các nhóm khác như F, Cl, Br, và I. Hơn nữa, nếu nó được thay thế bằng nhóm axit như OH, COOH, SO₃H, CONH₂, và SO₂NH₂, thì nó được ưu tiên trong trường hợp sử dụng làm chế phẩm nhựa nhạy quang như được mô tả sau đây bởi vì nó cải thiện độ hoà tan của nhựa trong dung dịch kiềm có nước.

T và U tốt hơn là nhóm hydrocacbon hóa trị hai có 2 đến 80 nguyên tử cacbon và có thể là nhóm hữu cơ hóa trị hai có 2 đến 80 nguyên tử cacbon và bao gồm hydro và cacbon là các nguyên tố thiết yếu và một hoặc hơn một nguyên tử khác trong số các nguyên tố được chọn từ nhóm gồm bo, oxy, lưu huỳnh, nitơ, phospho, silic, và halogen. Đối với mỗi nguyên tố trong số bo, oxy, lưu huỳnh, nitơ, phospho, silic, và halogen, số lượng nguyên tử được bao gồm tốt hơn là nằm trong khoảng bằng 20 hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng bằng 10 hoặc nhỏ hơn.

Ví dụ về hợp chất diamin tạo ra T hoặc U bao gồm hợp chất diamin nằm trong danh sách nêu trên của hợp chất amin đa hóa trị và hợp chất diamin tạo ra hợp chất (b)

được biểu diễn bởi công thức hóa học (1) (sau đây thường được gọi là hợp chất điamin tạo ra hợp chất (b) được biểu diễn bởi công thức hóa học (1)).

Điamin nêu trên có thể được sử dụng ở dạng thông thường của nó hoặc ở dạng điamin trimethylsilyl hóa tương ứng. Hai hoặc hơn hai điamin có thể được sử dụng kết hợp. Đối với mục đích sử dụng trong đó độ bền nhiệt là cần thiết, tốt hơn là hợp chất điamin thơm chiếm 50% mol hoặc lớn hơn trong tổng hợp chất điamin.

Việc sử dụng điamin chứa silic, như 1,3-bis(3-aminopropyl)tetrametyl đisiloxan và 1,3-bis(4-anilino)tetrametyl đisiloxan, làm thành phần điamin có thể làm tăng tiếp xúc với lớp lót và độ bền với plazma oxy được sử dụng để làm sạch và tương tự và xử lý ozon UV. Tốt hơn là hợp chất điamin chứa silic này chiếm từ 1 đến 30% mol trong tổng lượng hợp chất điamin.

Ngoài các hợp chất liệt kê ở trên, hợp chất điamin tạo ra T hoặc U cũng bao gồm hợp chất điamin tạo ra hợp chất (b) được biểu diễn bởi công thức hóa học (1), trong đó một hoặc hơn một nguyên tử hydro có trong đó được thay thế bằng nhóm hydrocacbon có 1 đến 10 nguyên tử cacbon như nhóm methyl và nhóm ethyl, nhóm floalkyl có 1 đến 10 nguyên tử cacbon như nhóm triflometyl, hoặc các nhóm khác như F, Cl, Br, và I. Hơn nữa, nếu nó được thay thế bằng nhóm axit như OH, COOH, SO₃H, CONH₂, và SO₂NH₂, nó được ưu tiên trong trường hợp sử dụng làm chế phẩm nhựa nhạy quang như được mô tả sau đây bởi vì nó cải thiện độ hoà tan của nhựa trong dung dịch kiềm có nước.

Đối với hợp chất axit polyamic chứa cấu trúc được biểu diễn bởi công thức hóa học (16) hoặc công thức hóa học (17), số lần lặp của đơn vị axit polyamic tốt hơn là bằng 5 hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là 10 hoặc lớn hơn. Ngoài ra, số lần lặp tốt hơn là bằng 500 hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là 200 hoặc nhỏ hơn. Nếu số lần lặp nằm trong khoảng này, thì phân tử lượng có thể được kiểm soát trong khoảng ưu tiên. Đối với m trong công thức hóa học (16) và n trong công thức hóa học (17), nó chỉ cần đáp ứng yêu cầu về số lần lặp ưu tiên của các đơn vị axit polyamic theo sáng chế. Do đó, m và n tốt hơn là bằng 5 hoặc

lớn hơn, tốt hơn nữa là 10 hoặc lớn hơn. Ngoài ra, số lần lặp tốt hơn là bằng 500 hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là 200 hoặc nhỏ hơn.

Sau khi bổ sung dung môi, chế phẩm nhựa axit polyamic theo sáng chế có thể được sử dụng làm vecni. Như được mô tả sau đây, màng chứa axit polyamic có thể được tạo ra bằng cách rải vecni này trên bề mặt của các lớp lót khác nhau. Màng polyimit có thể được tạo ra bằng cách imit hóa axit polyamic trong màng này. Dung môi hữu hiệu bao gồm dung môi phân cực không proton như N-metyl-2-pyrrolidon, γ -butyrolacton, N,N-đimetyl formamit, N,N-đimetyl axetamit, và đimetyl sulfoxit; ete như tetrahydrofuran, dioxan, propylen glycol monometyl ete, propylen glycol monoetyl ete, dietylen glycol monometyl ete, dietylen glycol monoetyl ete, dietylen glycol etyl metyl ete, và dietylen glycol đimetyl ete; keton như axeton, metyl etyl keton, diisobutyl keton, rượu điaxeton, và xyclohexanon; este như etyl axetat, propylen glycol monometyl ete axetat, và etyl lactat; và hydrocacbon thơm như toluen, xylen, chúng có thể được sử dụng riêng rẽ hoặc kết hợp dưới dạng hỗn hợp của hai hoặc hơn hai chất.

Vecni có độ nhớt thấp có thể thu được ngay cả khi nó chứa chế phẩm nhựa axit polyamic theo sáng chế với nồng độ cao. Do đó, không có giới hạn cụ thể về hàm lượng ưu tiên của dung môi, nhưng nó tốt hơn là bằng 50 phần khối lượng hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là 100 phần khối lượng hoặc lớn hơn, và tốt hơn là 2000 phần khối lượng hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là 1500 phần khối lượng hoặc nhỏ hơn, trên 100 phần khối lượng axit polyamic (a). Nếu nó nằm trong khoảng trong đó các yêu cầu này được đáp ứng, thì độ nhớt thích hợp để phủ có thể được bảo đảm để giúp dễ tạo ra lớp phủ có độ dày được kiểm soát thích hợp. Đối với sáng chế, nên được phủ bằng màng chứa chế phẩm nhựa axit polyamic được tạo ra bằng cách phủ nền bằng vecni chứa chế phẩm nhựa axit polyamic và sấy để loại bỏ dung môi được gọi là nền phủ màng.

Axit polyamic theo sáng chế có khối lượng phân tử trung bình theo khối lượng gốc polystyren tốt hơn là 100000 hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là 80000 hoặc nhỏ hơn, và

còn tốt hơn nữa là 50000 hoặc nhỏ hơn, khi được xác định bằng phép sắc ký thẩm gel. Nếu nó nằm trong khoảng này, thì sự tăng độ nhớt của vecni có thể được ngăn chặn có hiệu quả hơn ngay cả khi vecni có nồng độ cao. Hơn nữa, khối lượng phân tử trung bình theo khối lượng tốt hơn là 2000 hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là 3000 hoặc lớn hơn, và còn tốt hơn nữa là 5000 hoặc lớn hơn. Nếu khối lượng phân tử trung bình theo khối lượng bằng 2000 hoặc lớn hơn, có thể tránh được việc thu được vecni có độ nhớt thấp quá mức và bảo đảm khả năng phủ tốt.

Chế phẩm nhựa axit polyamic theo sáng chế có thể được chuyển hoá thành chế phẩm nhựa nhạy quang bằng cách bổ sung chất tạo axit quang hoạt. Việc sử dụng chất tạo axit quang hoạt để tạo ra axit trong phần được chiếu xạ sao cho phần được chiếu xạ có độ hòa tan tăng trong dung dịch kiềm có nước, giúp cho mẫu in dương tính được tạo thành sau khi hòa tan phần được chiếu xạ. Việc sử dụng hợp chất epoxy hoặc chất tạo liên kết ngang bằng nhiệt như được mô tả sau đây cùng với chất tạo axit quang hoạt giúp axit được tạo thành trong phần được chiếu xạ thúc đẩy phản ứng tạo liên kết ngang của hợp chất epoxy và chất tạo liên kết ngang bằng nhiệt, dẫn đến sự tạo thành mẫu in âm tính do sự không hòa tan của phần được chiếu xạ.

Ví dụ về chất tạo axit quang hoạt nêu trên bao gồm hợp chất quinon diazit, muối sulfoni, muối phosphoni, muối diazoni, và muối iodon. Hai hoặc hơn hai chất này có thể được bổ sung để thu được chế phẩm nhựa nhạy quang có độ nhạy cao.

Ví dụ về hợp chất quinon diazit nêu trên bao gồm hợp chất polyhydroxy liên kết với axit sulfonic của quinon diazit nhờ liên kết este, hợp chất polyamino liên kết với axit sulfonic của quinon diazit nhờ liên kết sulfonamid, và hợp chất polyhydroxypolyaminno liên kết với axit sulfonic của quinon diazit nhờ liên kết este và/hoặc liên kết sulfonamid. Tốt hơn là 50% mol hoặc lớn hơn trong số các nhóm chức trong hợp chất polyhydroxy và hợp chất polyamino được thay thế bằng quinon diazit.

Đối với quinon diazit được sử dụng cho sáng chế, cả hai nhóm 5-naphtoquinon

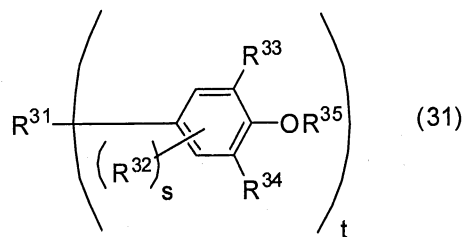
điazit sulfonyl và nhóm 4-naphtoquinon điazit sulfonyl được ưu tiên. Hợp chất este 4-naphtoquinon điazitsulfonyl hấp thụ ánh sáng trong khoảng vạch i của đèn thủy ngân, và do đó, nó thích hợp cho sự phơi sáng vạch i. Hợp chất este 5-naphtoquinon điazit sulfonyl hấp thụ ánh sáng trong miền bao gồm vạch g của đèn thủy ngân, và do đó, nó thích hợp cho sự phơi sáng vạch g. Đối với sáng chế, tốt hơn là sử dụng hoặc hợp chất este 4-naphtoquinon điazit sulfonyl hoặc hợp chất este 5-naphtoquinon điazit sulfonyl tùy thuộc vào bước sóng của ánh sáng được sử dụng để phơi sáng. Hơn nữa, chất có thể chứa hợp chất este naphtoquinon điazit sulfonyl có cả hai nhóm 4-naphtoquinon điazit sulfonyl và nhóm 5-naphtoquinon điazit sulfonyl trong một phân tử, hoặc chế phẩm nhựa được sử dụng có thể chứa cả hai hợp chất este 4-naphtoquinon điazit sulfonyl và hợp chất este 5-naphtoquinon điazit sulfonyl.

Trong số các ví dụ về chất tạo axit quang hoạt, thì muối sulfoni, muối phosphoni, và muối điazoni được ưu tiên bởi vì chúng có thể ổn định vừa phải thành phần axit được tạo ra bởi sự phơi sáng. Muối sulfoni được ưu tiên đặc biệt. Ngoài ra, chất tăng nhạy và chất tương tự cũng có thể được sử dụng khi cần.

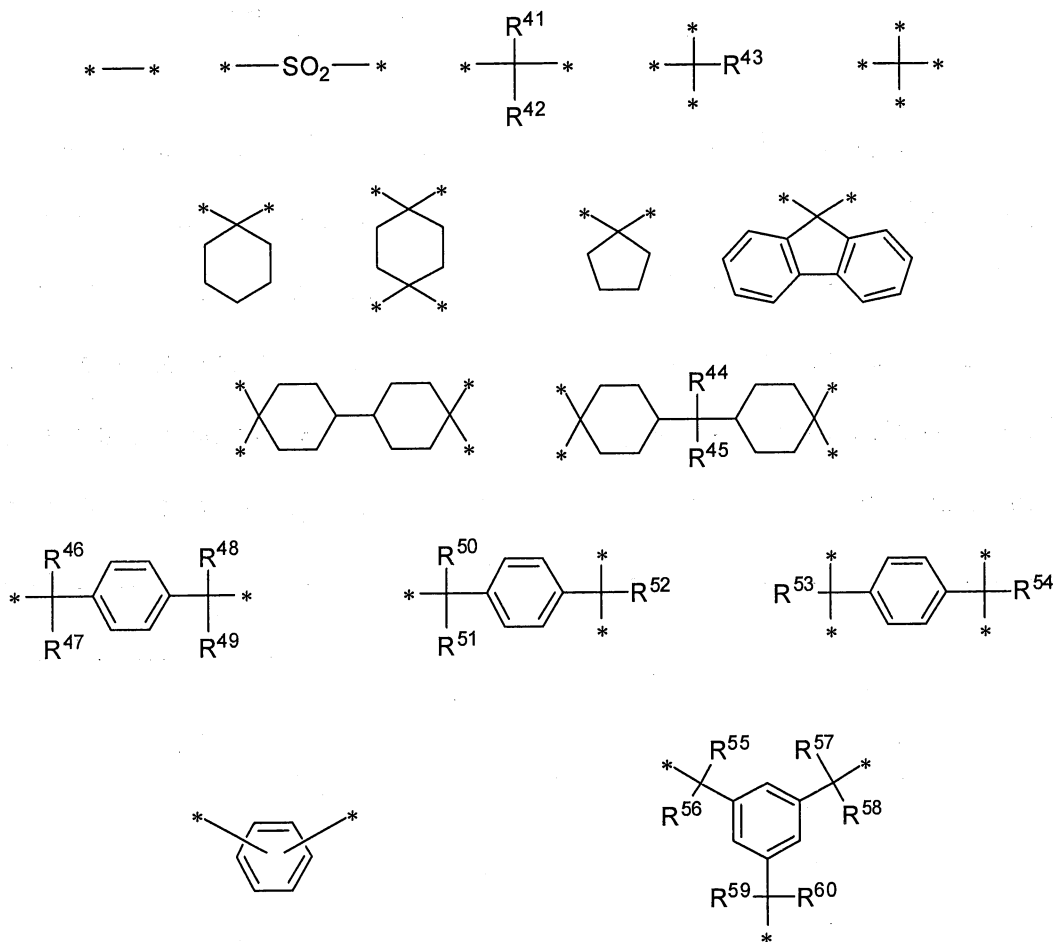
Đối với sáng chế, hàm lượng chất tạo axit quang hoạt tốt hơn là từ 0,01 đến 50 phần khối lượng trên 100 phần khối lượng axit polyamic (a) trên quan điểm tăng độ nhạy. Trong các chất này, hợp chất quinon điazit tốt hơn là chiếm từ 3 đến 40 phần khối lượng. Tổng hàm lượng muối sulfoni, muối phosphoni, và muối điazoni tốt hơn là từ 0,5 đến 20 phần khối lượng.

Chế phẩm nhựa nhạy quang theo sáng chế có thể chứa chất tạo liên kết ngang bằng nhiệt như được thể hiện bởi công thức hóa học (31) được nêu dưới đây hoặc chất tạo liên kết ngang bằng nhiệt có cấu trúc được thể hiện bởi công thức hóa học (32) được nêu dưới đây (sau đây, cả hai đều được gọi là chất tạo liên kết ngang bằng nhiệt). Chất tạo liên kết ngang bằng nhiệt này có thể tạo liên kết ngang giữa các hợp chất là axit polyamic (a) hoặc với các thành phần phụ gia khác, nhờ đó để tạo ra màng polyimide có

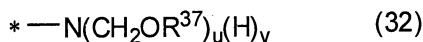
độ bền hóa học và độ cứng cao.



(Trong công thức hóa học (31) nêu trên, R^{31} chỉ nhóm liên kết hóa trị từ hai đến bốn. R^{32} chỉ nhóm hydrocacbon hóa trị một có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, Cl, Br, I, hoặc F. R^{33} và R^{34} độc lập chỉ $\text{CH}_2\text{OR}^{36}$ (trong đó R^{36} là nguyên tử hydro hoặc hydrocacbon hóa trị một có 1 đến 6 nguyên tử cacbon). R^{35} là nguyên tử hydro, nhóm methyl, hoặc nhóm ethyl. Hơn nữa, s là một số nguyên từ 0 đến 2, và t là một số nguyên từ 2 đến 4. Nếu có nhiều R^{32} , thì chúng có thể giống hoặc khác nhau. Nếu có nhiều R^{33} và R^{34} , thì chúng có thể giống hoặc khác nhau. Nếu có nhiều R^{35} , thì chúng có thể giống hoặc khác nhau. Ví dụ về nhóm liên kết R^{31} được liệt kê dưới đây).



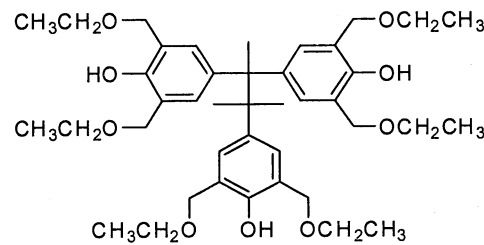
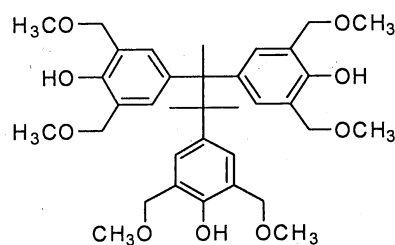
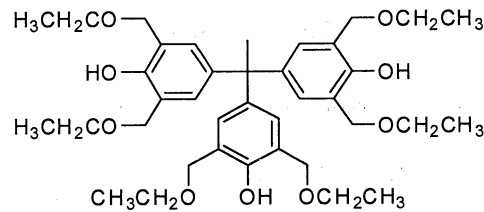
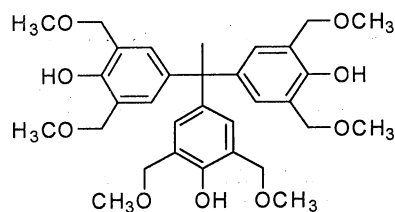
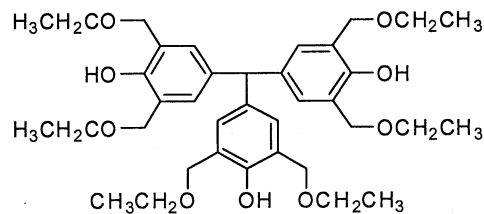
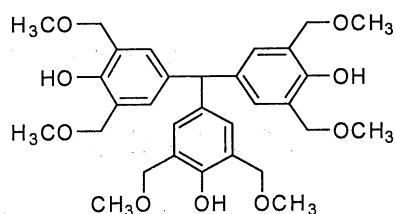
(Trong công thức hóa học nêu trên, từ R^{41} đến R^{60} chỉ nguyên tử hydro hoặc nhóm hydrocacbon hóa trị một có 1 đến 20 nguyên tử cacbon trong đó một hoặc hơn một nguyên tử hydro có thể được thay thế bằng Cl, Br, I, hoặc F).



(Trong công thức hóa học (32) nêu trên, R^{37} chỉ nguyên tử hydro hoặc hydrocacbon hóa trị một có 1 đến 6 nguyên tử cacbon. Hơn nữa, u bằng 1 hoặc 2 và v bằng 0 hoặc 1. Ở đây, u + v bằng 1 hoặc 2)).

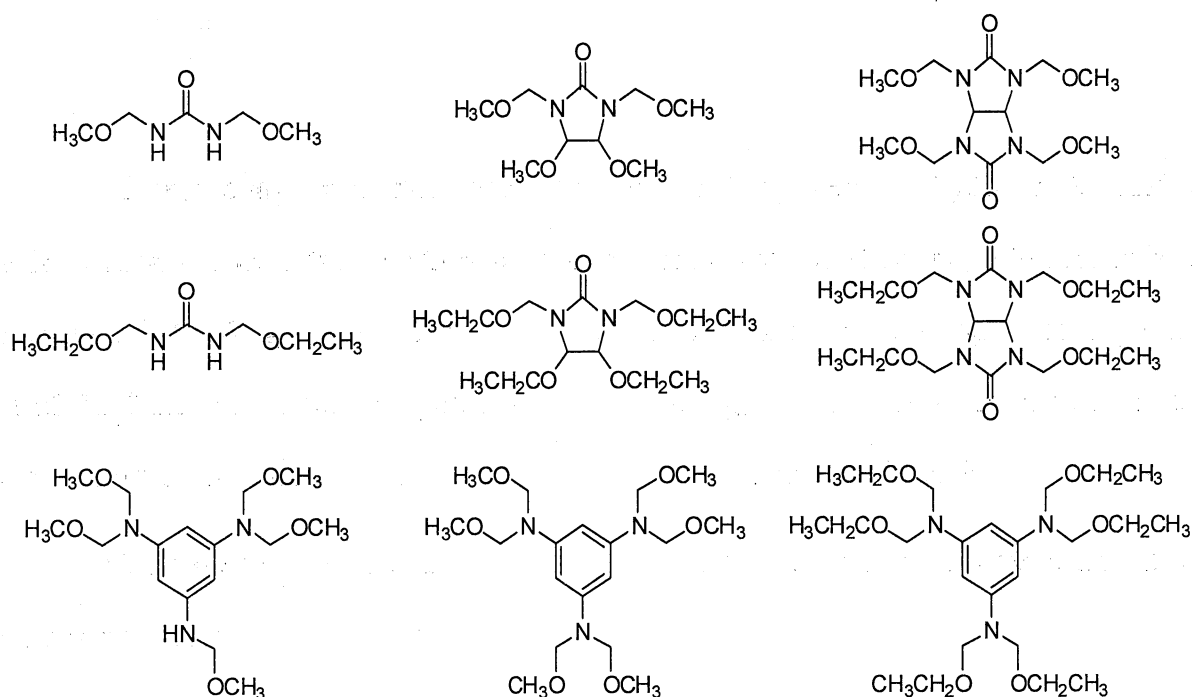
Trong công thức (31) nêu trên, R^{33} và R^{34} chỉ CH_2OR^{36} (trong đó R^{36} là nguyên tử hydro hoặc hydrocacbon hóa trị một có 1 đến 6 nguyên tử cacbon) là nhóm có thể tạo liên kết ngang bằng nhiệt. R^{36} tốt hơn là nhóm hydrocacbon hóa trị một có 1 đến 4 nguyên tử cacbon, tốt hơn nữa là nhóm metyl hoặc nhóm etyl, giúp chất tạo liên kết ngang bằng nhiệt có công thức hóa học (31) duy trì mức độ phản ứng vừa phải và độ ổn định lưu trữ cao.

Ví dụ ưu tiên về chất tạo liên kết ngang bằng nhiệt chứa cấu trúc được biểu diễn bởi công thức hóa học (31) được liệt kê dưới đây.



Trong công thức hóa học (32), R^{37} chỉ nguyên tử hydro hoặc nhóm hydrocacbon hóa trị một có 1 đến 6 nguyên tử cacbon, tốt hơn là nhóm hydrocacbon hóa trị một có 1 đến 4 nguyên tử cacbon. Hơn nữa, trên quan điểm độ ổn định của hợp chất và độ ổn định lưu trữ của chế phẩm nhựa nhạy quang, R^{37} tốt hơn là nhóm methyl hoặc nhóm etyl và hợp chất tốt hơn là chứa 8 hoặc nhỏ hơn 8 nhóm (CH_2OR^{37}).

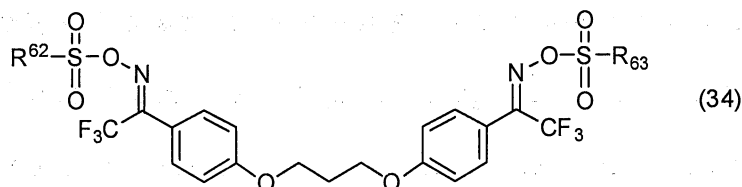
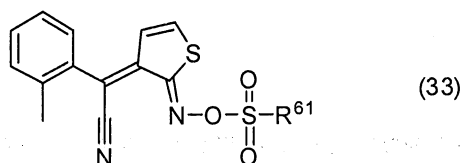
Ví dụ ưu tiên về chất tạo liên kết ngang bằng nhiệt chứa nhóm được biểu diễn bởi công thức hóa học (32) được liệt kê dưới đây.



Hàm lượng chất tạo liên kết ngang bằng nhiệt tốt hơn là 10 phần khối lượng hoặc lớn hơn và 100 phần khối lượng hoặc nhỏ hơn trên 100 phần khối lượng axit polyamic (a). Nếu hàm lượng chất tạo liên kết ngang bằng nhiệt bằng 10 phần khối lượng hoặc lớn hơn và 100 phần khối lượng hoặc nhỏ hơn, màng polyimide có độ bền cao và chế phẩm nhựa nhạy quang có độ ổn định lưu trữ cao sẽ thu được.

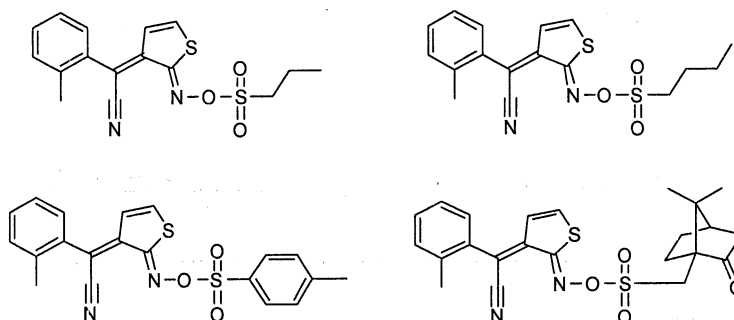
Chế phẩm nhựa axit polyamic theo sáng chế còn có thể chứa chất tạo axit bằng nhiệt. Chất tạo axit bằng nhiệt sẽ tạo ra axit khi được gia nhiệt sau khi hiện hình như được mô tả sau đây, thúc đẩy phản ứng tạo liên kết ngang giữa axit polyamic (a) và chất

tạo liên kết ngang bằng nhiệt, và cũng thúc đẩy sự tạo vòng của vòng imit trong axit polyamic (a). Điều này sẽ tạo ra màng polyimit có độ bền hóa học được cải thiện và tổn thất màng giảm. Axit được tạo ra bởi chất tạo axit bằng nhiệt tốt hơn là axit mạnh, nó tốt hơn là axit aryl sulfonic như axit p-toluen sulfonic và axit benzen sulfonic hoặc axit alkyl sulfonic như axit metan sulfonic, axit etan sulfonic, và axit butan sulfonic. Đối với sáng chế, chất tạo axit bằng nhiệt tốt hơn là hợp chất axit sulfonic béo được biểu diễn bởi công thức hóa học (33) hoặc (34), và hai hoặc hơn hai trong số các hợp chất này có thể được sử dụng.

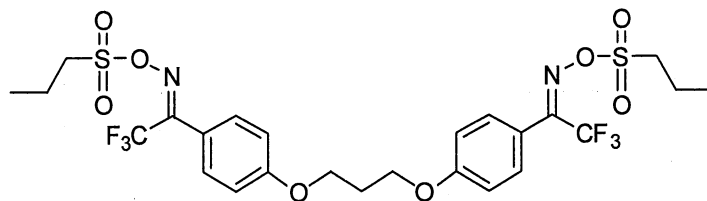


Trong các công thức hóa học (33) và (34), từ R^{61} đến R^{63} có thể giống hoặc khác nhau và có thể có nhóm hữu cơ có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, tốt hơn là nhóm hydrocacbon có 1 đến 20 nguyên tử cacbon. Chúng có thể là nhóm hữu cơ có 1 đến 20 nguyên tử cacbon và bao gồm hydro và cacbon là các nguyên tố thiết yếu và một hoặc hơn một nguyên tử trong số các nguyên tố được chọn từ nhóm gồm bo, oxy, lưu huỳnh, nitơ, phospho, silic và halogen.

Ví dụ cụ thể về hợp chất được biểu diễn bởi công thức hóa học (33) được liệt kê dưới đây.



Ví dụ cụ thể về hợp chất được biểu diễn bởi công thức hóa học (34) được liệt kê dưới đây.



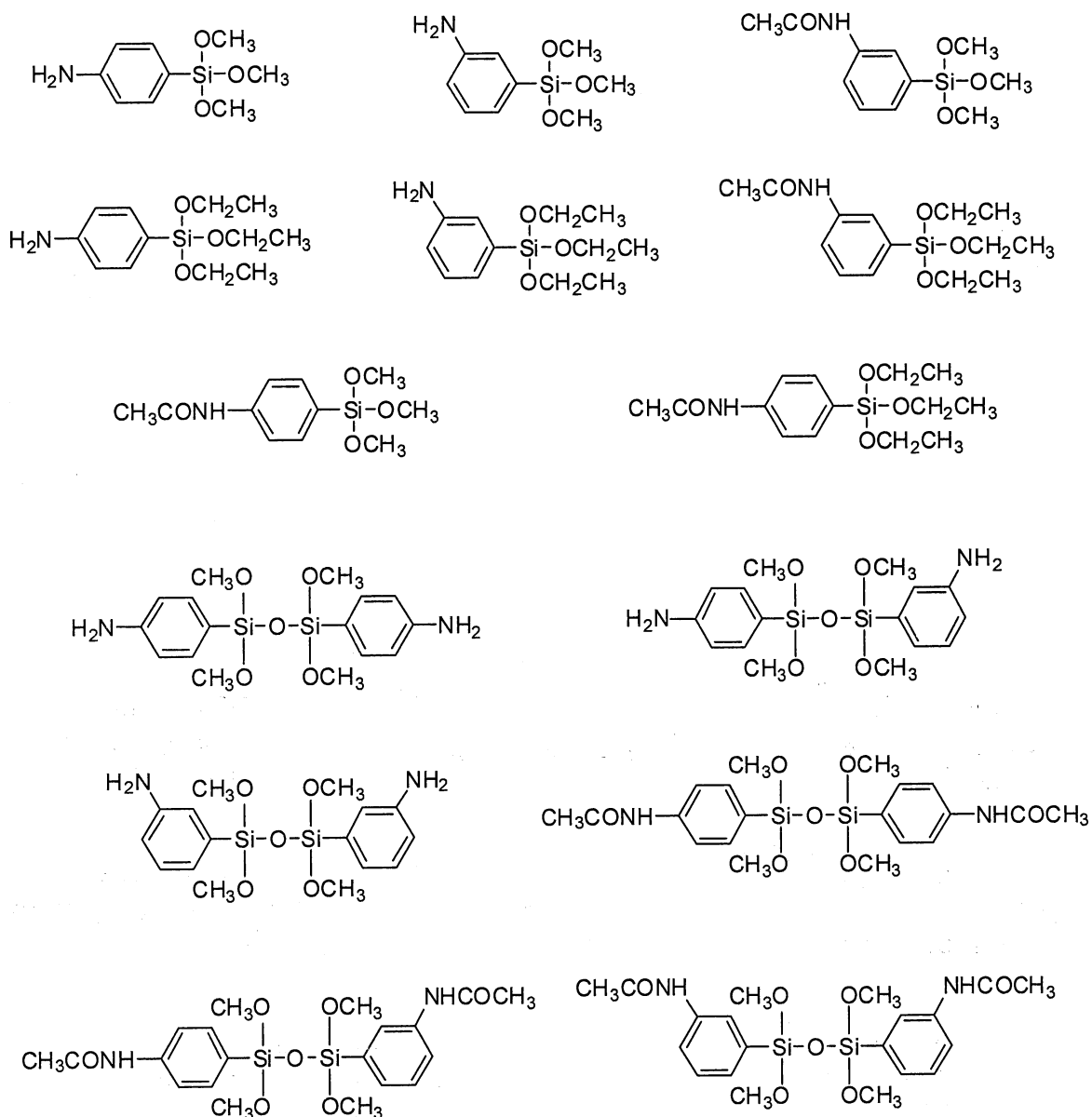
Hàm lượng chất tạo axit bằng nhiệt tốt hơn là bằng 0,5 phần khối lượng hoặc lớn hơn và 10 phần khối lượng hoặc nhỏ hơn trên 100 phần khối lượng axit polyamic (a) trên quan điểm thúc đẩy phản ứng tạo liên kết ngang.

Nó có thể chứa hợp chất có nhóm phenolic hydroxyl khi cần để giúp chất hiện hình kiềm khi hiện hình chế phẩm nhựa nhạy quang. Ví dụ về hợp chất có nhóm phenolic hydroxyl bao gồm, ví dụ, các sản phẩm có thể mua được từ Honshu Chemical Industry Co., Ltd., với các tên thương mại sau đây: Bis-Z, BisOC-Z, BisOPP-Z, BisP-CP, Bis26X-Z, BisOTBP-Z, BisOCHP-Z, BisOCR-CP, BisP-MZ, BisP-EZ, Bis26X-CP, BisP-PZ, BisP-IPZ, BisCR-IPZ, BisOCP-IPZ, BisOIPP-CP, Bis26X-IPZ, BisOTBP-CP, TekP-4HBPA (tetrakis P-DO-BPA), TrisP-HAP, TrisP-PA, TrisP-PHBA, TrisP-SA, TrisOCR-PA, BisOFP-Z, BisRS-2P, BisPG-26X, BisRS-3P, BisOC-OCHP, BisPC-OCHP, Bis25X-OCHP, Bis26X-OCHP, BisOCHP-OC, Bis236T-OCHP, metylen tris-FR-CR, BisRS-26X, và BisRS-OCHP; các sản phẩm có thể mua được từ Asahi Organic Chemicals Industry Co., Ltd., với các tên thương mại sau đây: BIR-OC, BIP-PC, BIR-PC, BIR-PTBP, BIR-PCHP, BIP-BIOC-F, 4PC, BIR-BIPC-F, và TEP-BIP-A; và các sản phẩm khác bao gồm 1,4-dihydroxy naphtalen, 1,5-dihydroxy naphtalen, 1,6-dihydroxy naphtalen, 1,7-dihydroxy naphtalen, 2,3-dihydroxy naphtalen, 2,6-dihydroxy naphtalen, 2,7-dihydroxy naphtalen, 2,4-dihydroxy quinolin, 2,6-dihydroxy quinolin, 2,3-dihydroxy quinoxalin, antraxen-1,2,10-triol, antraxen-1,8,9-triol, và 8-quinolinol. Nếu hợp chất này có nhóm phenolic hydroxyl được sử dụng, thì chế phẩm nhựa nhạy quang thu được sẽ gần như không hòa tan trong

chất hiện hình kiềm trước khi phơi sáng, nhưng sẽ dễ hòa tan trong chất hiện hình kiềm sau khi phơi sáng, dẫn đến tổn thất màng giảm khi hiện hình và bảo đảm sự hiện hình nhanh và dễ dàng. Do đó, độ nhạy sẽ được cải thiện dễ dàng.

Hợp chất có nhóm phenolic hydroxyl nêu trên tốt hơn là chiếm 3 phần khối lượng hoặc lớn hơn và 40 phần khối lượng hoặc nhỏ hơn trên 100 phần khối lượng axit polyamic (a).

Chế phẩm nhựa nhạy quang theo sáng chế có thể chứa chất cải thiện tiếp xúc. Ví dụ về chất cải thiện tiếp xúc này bao gồm chất kết hợp silan như vinyl trimetoxysilan, vinyl trietoxysilan, epoxy xyclohexyl etyl trimetoxysilan, 3-glyxidoxy propyl trimetoxysilan, 3-glyxidoxy propyl trietoxysilan, p-styryl trimetoxysilan, 3-aminopropyl trimetoxysilan, 3-aminopropyl trietoxysilan, và N-phenyl-3-aminopropyl trimetoxysilan, cũng như chất chelat titan và chất chelat nhôm. Các chất khác bao gồm hợp chất amin thơm chứa alkoxysilan và hợp chất amit thơm chứa alkoxysilan như liệt kê dưới đây.



Ngoài ra, hợp chất được tạo ra nhờ phản ứng giữa hợp chất amin thơm và hợp chất silic chứa alkoxy cũng có thể được sử dụng. Hợp chất này bao gồm, ví dụ, hợp chất được tạo ra bằng cách phản ứng hợp chất amin thơm với hợp chất alkoxy silan có nhóm phản ứng với nhóm amino như nhóm epoxy và nhóm clometyl. Hai hoặc hơn hai trong số các chất cải thiện tiếp xúc nêu trên có thể được sử dụng. Nếu chất cải thiện tiếp xúc này được sử dụng, thì màng nhựa nhạy quang có thể tiếp xúc tốt hơn với vật liệu nền như lát silic, ITO, SiO₂, và nitrua silic trong bước hiện hình. Ngoài ra, sự tiếp xúc được cải thiện giữa màng polyimide và vật liệu nền có thể tăng độ bền với plasma oxy và xử lý ozon UV được thực hiện để làm sạch. Hàm lượng chất cải thiện tiếp xúc tốt hơn là bằng từ 0,01 đến 10 phần khối lượng trên 100 phần khối lượng axit polyamic (a).

Chế phẩm nhựa axit polyamic theo sáng chế có thể chứa hạt vô cơ với mục đích cải thiện độ bền nhiệt. Nguyên liệu của hạt vô cơ được sử dụng cho mục đích này bao gồm kim loại như platin, vàng, paladi, bạc, đồng, niken, kẽm, nhôm, sắt, coban, rodi, ruteni, thiếc, chì, bitmut, và vonfram và oxit kim loại như silic oxit (silica), titan oxit, nhôm oxit, kẽm oxit, thiếc oxit, vonfram oxit, ziriconi oxit, canxi cacbonat, và bari sulfat. Không có giới hạn cụ thể về hình dạng của hạt vô cơ này, và nó có thể là hình cầu, hình elip, hình dẹt, hình que, hoặc dạng sợi. Để ngăn ngừa sự tăng độ nhám bề mặt của màng polyimit được tạo ra từ chế phẩm nhựa axit polyamic chứa hạt vô cơ này, đường kính hạt trung bình của hạt vô cơ tốt hơn là bằng 1 nm hoặc lớn hơn và 100 nm hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là 1 nm hoặc lớn hơn và 50 nm hoặc nhỏ hơn, và còn tốt hơn nữa là 1 nm hoặc lớn hơn và 30 nm hoặc nhỏ hơn.

Hàm lượng hạt vô cơ tốt hơn là bằng 3 phần khối lượng hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là 5 phần khối lượng hoặc lớn hơn, và còn tốt hơn nữa là 10 phần khối lượng hoặc lớn hơn, và tốt hơn là 100 phần khối lượng hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là 80 phần khối lượng hoặc nhỏ hơn, và còn tốt hơn nữa là 50 phần khối lượng hoặc nhỏ hơn, trên 100 phần khối lượng axit polyamic (a). Độ bền nhiệt sẽ đủ cao nếu hàm lượng hạt vô cơ bằng 3 phần khối lượng hoặc lớn hơn, và màng hóa rắn thu được sẽ có độ bền đủ cao nếu nó bằng 100 phần khối lượng hoặc nhỏ hơn.

Chế phẩm nhựa axit polyamic theo sáng chế có thể chứa chất hoạt động bề mặt để cải thiện khả năng phủ. Chất hoạt động bề mặt hữu hiệu bao gồm chất hoạt động bề mặt hóa học chứa flo như Fluorad (nhãn hiệu đăng ký) sản xuất bởi Sumitomo 3M, Megafac (nhãn hiệu đăng ký) sản xuất bởi DIC, Surflon (nhãn hiệu đăng ký) sản xuất bởi Asahi Glass Co., Ltd.; chất hoạt động bề mặt siloxan hữu cơ như KP341 sản xuất bởi Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. DBE sản xuất bởi Chisso Corporation, Polyflow (nhãn hiệu đăng ký) và Glanol (nhãn hiệu đăng ký) sản xuất bởi Kyoeisha Chemical Co., Ltd., và BYK sản xuất bởi BYK-Chemie; và chất hoạt động bề mặt polyme acrylic như

Polyflow sản xuất bởi Kyoisha Chemical Co., Ltd. Hàm lượng các chất hoạt động bề mặt này tốt hơn là bằng từ 0,01 đến 10 phần khối lượng trên 100 phần khối lượng axit polyamic (a).

Được mô tả dưới đây là phương pháp tạo ra chế phẩm nhựa axit polyamic theo sáng chế.

Axit polyamic (a) có thể được polyme hóa bằng phương pháp đã biết. Cụ thể là, nó có thể được tạo ra bằng cách polyme hóa thành phần axit như axit tetracarboxylic và dianhydrit axit tương ứng, este hoạt tính, và amit hoạt tính với thành phần diamine như diamine và diamine được trimethylsilyl hóa tương ứng trong dung môi phản ứng. Hơn nữa, hợp chất axit polyamic có cấu trúc được biểu diễn bởi công thức hóa học (14) hoặc (15) ở đầu mạch có thể thu được bằng cách điều chỉnh tỷ lệ mol giữa thành phần axit và thành phần diamine bằng lớn hơn một.

Dung môi phản ứng hữu hiệu bao gồm dung môi phân cực không proton như N-metyl-2-pyrrolidon, γ -butyrolacton, N,N-dimetyl formamit, N,N-dimetyl axetamit, và dimetyl sulfoxit; ete như tetrahydrofuran, dioxan, ete propylen glycol monometyl, ete propylen glycol monoetyl, ete dietylen glycol monometyl, ete dietylen glycol monoetyl, ete dietylen glycol etyl metyl, và ete dietylen glycol dimetyl; keton như axeton, metyl etyl keton, diisobutyl keton, rượu diaxeton, và cyclohexanon; este như etyl axetat, propylen glycol monometyl ete axetat, và etyl lactat; và hydrocacbon thơm như toluen, xylen, chúng có thể được sử dụng riêng rẽ hoặc kết hợp một hoặc hơn một chất. Hơn nữa, dung môi được sử dụng để chuẩn bị vecni dự kiến có thể được sử dụng trong bản mô tả này để tạo ra vecni mà không cần phân tách nhựa sau bước tạo ra.

Hơn nữa, nhóm carboxyl trong axit polyamic được sử dụng cho sáng chế có thể được este hóa bằng nhóm hydrocacbon có 1 đến 10 nguyên tử cacbon hoặc nhóm alkylsilyl có 1 đến 10 nguyên tử cacbon.

Hợp chất (b) được biểu diễn bởi công thức hóa học (1), có thể có nguồn gốc từ

hợp chất amin đa hóa trị hoặc hợp chất điamin. Cụ thể là, nó có thể thu được bằng cách cho phản ứng nhóm amino trong hợp chất amin đa hóa trị hoặc hợp chất điamin với hợp chất tạo ra cấu trúc có công thức hóa học (2) nhờ phản ứng với nhóm amino. Ví dụ về hợp chất này phản ứng với nhóm amino để tạo thành cấu trúc được thể hiện bởi công thức hóa học (1) bao gồm điketen, axit β -keto, axit β -tioketo, axit β -ketimino, axit α -sulfinyl carboxylic, axit α -sulfonyl carboxylic, axit α -phosphinoyl carboxylic, axit α -nitro carboxylic, axit α -xyano carboxylic, và các dẫn xuất của chúng. Cụ thể hơn, hợp chất này bao gồm điketen, axit axetoaxetic, dime tioketen, axit 1,2-benzo isoxazol-3-axetic, axit metan sulfinyl axetic, axit metan sulfonyl axetic, axit 2-(p-toluensulfonyl) axetic, axit diphenyl phosphinoyl axetic, axit nitro axetic, và axit xyanoaxetic. Trong các chất này, điketen, axit axetoaxetic, axit 2-(p-toluensulfonyl) axetic, và axit xyano axetic được ưu tiên.

Tiếp theo, phương pháp tạo ra vecni từ chế phẩm nhựa axit polyamic theo sáng chế được giải thích dưới đây. Ví dụ, vecni có thể được tạo ra bằng cách hoà tan axit polyamic (a) và hợp chất (b) được biểu diễn bởi công thức hóa học (1) trong dung môi, cùng với chất tạo axit quang hoạt, chất điều chỉnh hòa tan, chất cải thiện tiếp xúc, hạt vô cơ, chất hoạt động bề mặt, v.v., khi cần. Sự hòa tan này có thể được thực hiện bằng cách khuấy, gia nhiệt, v.v. Nếu chất tạo axit quang hoạt được sử dụng, thì nhiệt độ gia nhiệt thích hợp được sử dụng nằm trong khoảng, thường là từ nhiệt độ trong phòng đến 80°C, trong đó chế phẩm nhựa nhạy quang có hiệu suất không thay đổi thu được. Không có giới hạn cụ thể về thứ tự hòa tan các thành phần này, và ví dụ, hợp chất có độ hoà tan thấp nhất có thể được hòa tan đầu tiên tiếp theo là các chất khác theo thứ tự độ hoà tan. Hoặc, sự hòa tan các thành phần để tạo thành bột khí khi được hòa tan bằng cách khuấy, như chất hoạt động bề mặt và một số chất cải thiện tiếp xúc, có thể để sau các thành phần khác sao cho sự hòa tan các chất xếp sau sẽ không bị cản trở bởi sự tạo bột khí.

Vecni thu được tốt hơn là được lọc bằng bộ lọc để loại bỏ bụi và hạt. Bộ lọc có

kích thước lỗ bằng, ví dụ, 10 μm , 3 μm , 1 μm , 0,5 μm , 0,2 μm , 0,1 μm , 0,07 μm , hoặc 0,05 μm có thể sử dụng được, mặc dù không có giới hạn cụ thể về kích thước. Bộ lọc sử dụng để lọc có thể được làm từ vật liệu polypropylen (PP), polyetylen (PE), nylon (NY), và polytetrafloetylen (PTFE), trong đó polyetylen và nylon được ưu tiên.

Tiếp theo, phương pháp tạo ra màng polyimide bằng cách sử dụng vecni được điều chế từ chế phẩm nhựa axit polyamic theo sáng chế được giải thích dưới đây.

Trước tiên, vecni được rải trên lớp lót. Lớp lót hữu hiệu bao gồm lát nền bằng silic, gali asenua, hoặc chất tương tự; nền thủy tinh từ thủy tinh saphia, thủy tinh vôi natri cacbonat, thủy tinh không có kiềm, hoặc tương tự; nền kim loại từ thép không gỉ, đồng, hoặc tương tự, và các chất khác như lá kim loại và nền gốm, trong đó việc sử dụng nền thủy tinh được ưu tiên. Phương pháp phủ vecni hữu hiệu bao gồm phủ ly tâm, phủ khe, phủ nhúng, phủ phun, và in, các phương pháp này có thể được sử dụng kết hợp.

Trước bước phủ, lớp lót có thể được xử lý sơ bộ bằng chất cải thiện tiếp xúc như được mô tả ở trên. Ví dụ, chất cải thiện tiếp xúc có thể được hòa tan bằng từ 0,5 đến 20% khối lượng trong dung môi như isopropanol, etanol, metanol, nước, tetrahydrofuran, propylen glycol monometyl ete axetat, propylen glycol monometyl ete, etyl lactat, và dietyl adipat để chuẩn bị dung dịch, sau đó dung dịch này được sử dụng để xử lý bề mặt lớp lót bằng kỹ thuật thích hợp như phủ ly tâm, phủ bằng khuôn khe, phủ bằng thanh gạt, phủ nhúng, phủ phun, và xử lý hơi nước. Việc sấy chân không có thể được thực hiện khi cần, tiếp theo là xử lý nhiệt ở nhiệt độ từ 50°C đến 300°C để tăng tốc phản ứng giữa nền và chất cải thiện tiếp xúc.

Bước phủ thường được tiếp theo bởi bước sấy màng phủ vecni. Phương pháp sấy hữu dụng bao gồm phương pháp sấy giảm áp, phương pháp sấy nhiệt, và sự kết hợp của chúng. Phương pháp sấy giảm áp bao gồm, ví dụ, quy trình trong đó lớp lót có màng phủ được tạo thành trên bề mặt của nó được đặt trong buồng chân không, tiếp theo là giảm áp suất trong buồng chân không. Bước sấy nhiệt được thực hiện bằng cách sử dụng

dụng cụ như bếp điện, lò sấy, và tia hồng ngoại. Khi sử dụng bếp điện, màng phủ được đặt ngay trên bếp hoặc được giữ bằng bộ gá như kẹp đỡ được cố định trên bếp trong khi sấy bằng cách gia nhiệt.

Có các kẹp đỡ khác nhau từ các vật liệu khác nhau bao gồm kim loại như nhôm và thép không gỉ và nhựa tổng hợp như nhựa polyimide và Teflon (nhãn hiệu đăng ký), nhưng kiểu kẹp đỡ bất kỳ có thể làm việc có hiệu quả nếu chúng có độ bền nhiệt. Chiều cao kẹp đỡ thích hợp có thể được sử dụng tùy thuộc vào kích thước lớp lót, kiểu dung môi được sử dụng trong vecni, phương pháp sấy được sử dụng, v.v., nhưng nó tốt hơn là từ khoảng 0,1 đến 10 mm.

Tùy thuộc vào kiểu và mục đích của dung môi được sử dụng trong vecni, việc gia nhiệt được thực hiện tốt hơn là ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ nhiệt độ trong phòng đến 180°C trong từ 1 phút đến vài giờ.

Khi chế phẩm nhựa axit polyamic theo sáng chế chứa chất tạo axit quang hoạt, mẫu có thể được tạo thành bằng cách xử lý màng phủ khô bằng phương pháp được mô tả dưới đây. Tia quang hóa tác dụng vào màng phủ nhờ màn chắn của mẫu dự kiến. Tia quang hóa có khả năng phơi sáng bao gồm tia cực tím, ánh sáng nhìn thấy, chùm electron, và tia X, trong đó vạch i (365 nm), vạch h (405 nm), và vạch g (436 nm) của đèn thủy ngân được ưu tiên đối với sáng chế. Nếu màng nhạy quang dương, các phần phơi sáng bị hòa tan bằng chất hiện hình. Nếu màng nhạy quang âm, các phần phơi sáng cứng lại và sẽ không tan trong chất hiện hình.

Sau bước phơi sáng, chất hiện hình được sử dụng để loại bỏ phần phơi sáng của màng dương hoặc phần không phơi sáng của màng âm để tạo thành mẫu dự kiến. Không cần quan tâm đến màng là dương hay âm, chất hiện hình ưu tiên bao gồm dung dịch nước của hợp chất kiềm như tetrametyl amoni, dietanol amin, dietyl aminoetanol, natri hydroxit, kali hydroxit, natri cacbonat, kali cacbonat, trimetyl amin, dietyl amin, metyl amin, dimetyl amin, dimethylaminoetyl axetat, dimetyl aminoetanol, dimethylaminoetyl

metacrylat, xyclohexyl amin, etylen điamin, và hexametylen điamin. Trong một số trường hợp, dung môi phân cực như N-metyl-2-pyrrolidôn, N,N-đimetyl formamit, N,N-đimetyl axetamit, đimetyl sulfoxit, γ -butyrolacton, và đimetyl acrylamit; rượu như metanol, etanol và isopropanol; este như etyl lactat và propylen glycol monometyl ete axetat; và keton như xyclopentanon, xyclohexaon, isobutyl keton, và metyl isobutyl keton có thể được bổ sung riêng rẽ hoặc kết hợp vào các dung dịch kiềm có nước này. Đối với màng âm, cũng có thể sử dụng dung môi phân cực ở trên không chứa dung dịch kiềm có nước, hoặc rượu, este, hoặc keton có thể được bổ sung riêng rẽ hoặc kết hợp. Thường thì, việc rửa trong nước được thực hiện sau bước hiện hình. Thêm lần nữa, nước được sử dụng để rửa có thể chứa rượu như etanol và rượu isopropylic, và este như etyl lactat và propylen glycol monometyl ete axetat.

Cuối cùng, việc xử lý nhiệt được thực hiện trong khoảng nhiệt độ từ 180°C hoặc cao hơn đến 600°C hoặc thấp hơn để hóa rắn màng phủ. Axit polyamic nằm trong màng nhựa chứa axit polyamic được imit hóa trong bước hóa rắn này để tạo ra màng polyimit. Màng polyimit này được tạo ra nhờ bước imit hóa có thể được sử dụng thuận lợi làm vật liệu cho màng bảo vệ bề mặt và màng ngăn cách giữa các lớp của các phần tử bán dẫn, lớp ngăn cách và lớp đệm của các phần tử điện phát quang hữu cơ (phần tử EL hữu cơ), màng tạo phẳng của các nền tranzito màng mỏng, các lớp ngăn cách của tranzito hữu cơ, bảng mạch in mềm, nền cho màn hình dẻo, nền cho giấy điện tử mềm, nền cho các pin mặt trời mềm, nền cho các bộ lọc màu mềm, chất gắn kết cho các điện cực của pin thứ cấp ion lithi, và keo dính cho chất bán dẫn.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế sẽ được minh họa dưới đây một cách chi tiết hơn dựa vào các ví dụ, nhưng cần hiểu rằng sáng chế sẽ không được hiểu là bị giới hạn ở các ví dụ này. Đối với số lần đo n, thì $n = 1$ trừ phi được quy định khác.

(1) Đo độ nhót

Vecni được điều chế được hòa tan trong N-metyl-2-pyrrolidon để chuẩn bị dung dịch có hàm lượng chất rắn bằng 10% khối lượng và việc đo được thực hiện ở nhiệt độ 25°C bằng cách sử dụng máy đo độ nhớt (TVE-22H, sản xuất bởi Toki Sangyo Co., Ltd.).

(2) Đo khối lượng phân tử trung bình theo khối lượng

Khối lượng phân tử trung bình theo khối lượng dựa trên polystyren được đo bằng cách sử dụng phép sắc ký thẩm gel (Waters 2690, sản xuất bởi Nihon Waters K. K.). Các cột TOSOH TXK-GEL α -2500 và α -4000 được cung cấp bởi Tosoh Corporation được sử dụng cùng với lớp di động N-metyl-2-pyrrolidon.

(3) Tạo màng polyimit

Vecni được lọc dưới áp suất bằng cách sử dụng bộ lọc 1 μ m để loại bỏ các vật lạ. Bằng cách sử dụng thiết bị phủ - hiện hình Mark-7 (sản xuất bởi Tokyo Electron Ltd.), quá trình phủ quay được thực hiện trên lát silic 6 inso theo cách sao cho chiều dày màng sau khi xử lý nhiệt sơ bộ trong 4 phút ở nhiệt độ 140°C bằng 15 μ m, và sau đó việc xử lý nhiệt sơ bộ này được thực hiện. Màng đã xử lý nhiệt sơ bộ được xử lý nhiệt ở nhiệt độ 350°C trong 30 phút trong dòng khí nitơ (nồng độ oxy bằng 20 phần triệu hoặc nhỏ hơn) trong lò sấy khí trơ (INH-21CD, sản xuất bởi Koyo Thermo Systems Co., Ltd.) để tạo ra màng polyimit. Sau đó, màng polyimit này được tách khỏi nền lát silic bằng cách nhúng trong axit flohydric trong 4 phút và sau đó màng được sấy bằng không khí. Màng polyimit thu được theo cách này được sử dụng để đo trong các mục từ (4) đến (7).

(4) Đo độ giãn kéo sau cùng, ứng suất kéo sau cùng, mô đun Young

Việc đo được thực hiện bằng cách sử dụng máy thử nghiệm vạn năng Tensilon (RTM-100, sản xuất bởi Orientec Co., Ltd). theo tiêu chuẩn công nghiệp Nhật Bản (Japanese Industrial Standard: JIS K 7127: 1999).

Điều kiện đo như sau: chiều rộng của mẫu thử nghiệm bằng 10 mm, khoảng

cách cặp bằng 50 mm, tốc độ thử nghiệm bằng 50 mm/phút, số lần đo $n = 10$.

(5) Đo nhiệt độ chuyển hoá thủy tinh (T_g)

Việc đo được thực hiện trong dòng khí nitơ bằng cách sử dụng thiết bị phân tích nhiệt cơ (EXSTAR6000 TMA/SS6100, sản xuất bởi SII NanoTechnology Inc). Việc gia nhiệt được thực hiện trong điều kiện sau. Mẫu được gia nhiệt đến nhiệt độ 200°C trong giai đoạn thứ nhất để loại bỏ nước hấp phụ và được làm mát xuống nhiệt độ trong phòng trong giai đoạn thứ hai. Trong giai đoạn thứ ba, việc đo được thực hiện với tốc độ gia nhiệt bằng $5^\circ\text{C}/\text{phút}$ để xác định nhiệt độ chuyển hoá thủy tinh.

(6) Đo hệ số giãn nở nhiệt (coefficient of thermal expansion: CTE)

Việc đo được thực hiện bằng cách sử dụng cùng thiết bị và cùng trong điều kiện như được sử dụng để đo nhiệt độ chuyển hoá thủy tinh để xác định hệ số giãn nở dài trung bình trong khoảng nhiệt độ từ 50 đến 200°C .

(7) Đo nhiệt độ giảm khối lượng 5% (T_{d5})

Thiết bị đo khối lượng tác dụng nhiệt (TGA-50, sản xuất bởi Shimadzu Corporation) được sử dụng để đo trong dòng khí nitơ. Việc gia nhiệt được thực hiện trong điều kiện sau. Mẫu được gia nhiệt đến nhiệt độ 150°C trong giai đoạn thứ nhất để loại bỏ nước hấp phụ và được làm mát xuống nhiệt độ trong phòng trong giai đoạn thứ hai. Trong giai đoạn thứ ba, việc đo được thực hiện với tốc độ gia nhiệt bằng $10^\circ\text{C}/\text{phút}$ để xác định nhiệt độ giảm khối lượng 5%.

(8) Đo $^1\text{H-NMR}$

Thiết bị cộng hưởng từ hạt nhân (EX-270, sản xuất bởi JEOL Ltd.) được sử dụng cùng với dimethyl sulfoxit được đơteri hóa làm dung môi được đơteri hóa để đo phổ $^1\text{H-NMR}$.

Được liệt kê dưới đây là từ viết tắt của các hợp chất được sử dụng trong các ví dụ tổng hợp, ví dụ polyme hoá, ví dụ, và ví dụ so sánh.

CHDA: trans-1,4-xyclohexan điamin

DAE: 4,4'-điaminodiphenyl ete

p-PDA: p-phenylen điamin

m-PDA: m-phenylen điamin

TAM: tris(4-aminophenyl) metan

TAB: 1,3,5-tris(4-aminophenoxy) benzen

BPDA: 3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic đianhydrit

ODPA: bis(3,4-đicarboxyphenyl) ete đianhydrit

PMDA: pyromelitic đianhydrit

DIBOC: di-tert-butyl dicacbonat

DMAP: N,N-đimetyl-4-aminopyridin

CPME: xyclopentyl metyl ete

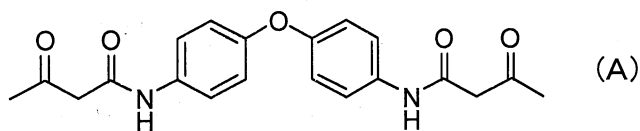
NMP: N-metyl-2-pyrolidon

THF: tetrahydrofuran

Ví dụ tổng hợp 1: hợp chất A

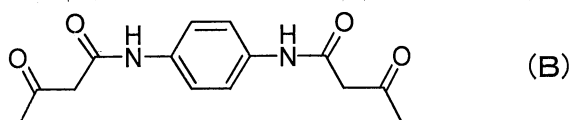
Nhiệt kế và que khuấy có cánh khuấy được lắp vào bình bốn cổ có thể tích 300 ml. Sau đó, 100 g THF được bổ sung trong dòng nitơ khô và được khuấy ở nhiệt độ trong phòng. Sau đó, 10,00 g (49,94 mmol) DAE và 61,01 mg (499,4 μ mol) DMAP được bổ sung và việc rửa được thực hiện bằng 10 g THF. Sau khi làm nguội xuống nhiệt độ 10°C hoặc thấp hơn, 8,607 g (102,4 mmol) diketen được pha loãng bằng 10 g THF được nhỏ giọt vào. Sau khi kết thúc việc nhỏ giọt, nhiệt độ được nâng lên 30°C và việc khuấy được thực hiện trong 1 giờ. Sau khi làm mát, cặn được thu hồi bằng cách lọc. Nó được sấy để tạo ra hợp chất A được biểu diễn bởi công thức hóa học (A). Lượng thu

được bằng 12,03 g (phần trăm hiệu suất bằng 65%).



Ví dụ tổng hợp 2: hợp chất B

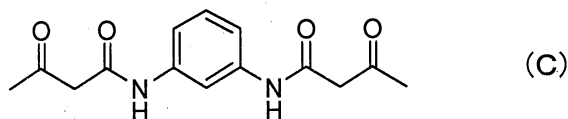
Nhiệt kế và que khuấy có cánh khuấy được lắp vào bình bốn cổ có thể tích 300 ml. Sau đó, 100 g THF được bổ sung trong dòng nitơ khô và được khuấy ở nhiệt độ trong phòng. Sau đó, 10,00 g (92,47 mmol) p-PDA và 113,0 mg (924,7 μ mol) DMAP được bổ sung và việc rửa được thực hiện bằng 10 g THF. Sau khi làm nguội xuống nhiệt độ 10°C hoặc thấp hơn, 15,94 g (189,6 mmol) diketen được pha loãng bằng 10 g THF được nhỏ giọt vào. Sau khi kết thúc việc nhỏ giọt, nhiệt độ được nâng lên 30°C và việc khuấy được thực hiện trong 1 giờ. Sau khi làm mát, cặn được thu hồi bằng cách lọc. Việc kết tinh lại được thực hiện bằng etanol, tiếp theo là việc sấy để tạo ra hợp chất B được biểu diễn bởi công thức hóa học (B) được nêu dưới đây. Lượng thu được bằng 19,99 g (phần trăm hiệu suất bằng 78%).



Ví dụ tổng hợp 3: hợp chất C

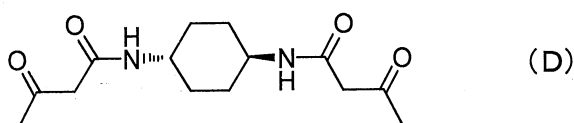
Nhiệt kế và que khuấy có cánh khuấy được lắp vào bình bốn cổ có thể tích 300 ml. Sau đó, 100 g CPME được bổ sung trong dòng nitơ khô và được khuấy ở nhiệt độ trong phòng. Sau đó, 10,00 g (92,47 mmol) m-PDA và 113,0 mg (924,7 μ mol) DMAP được bổ sung và việc rửa được thực hiện bằng 10 g CPME. Sau khi làm nguội xuống nhiệt độ 10°C hoặc thấp hơn, 15,94 g (189,6 mmol) diketen được pha loãng bằng 10 g CPME được nhỏ giọt vào. Sau khi kết thúc việc nhỏ giọt, nhiệt độ được nâng lên 30°C và việc khuấy được thực hiện trong 1 giờ. Sau khi làm mát, cặn được thu hồi bằng cách lọc. Việc kết tinh lại được thực hiện bằng etanol, tiếp theo là sấy để tạo ra hợp chất C

được biểu diễn bởi công thức hóa học (C) được nêu dưới đây. Lượng thu được bằng 14,48 g (phần trăm hiệu suất bằng 57%).



Ví dụ tổng hợp 4: hợp chất D

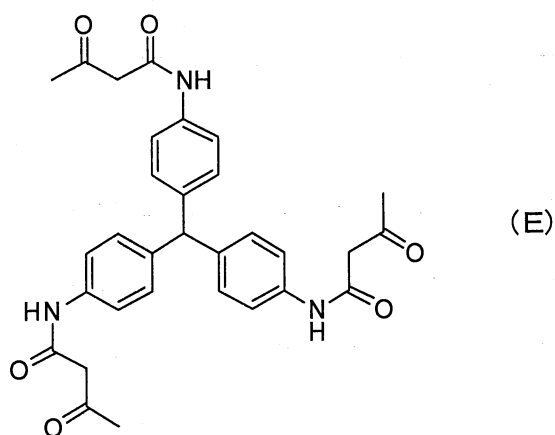
Nhiệt kế và que khuấy có cánh khuấy được lắp vào bình bốn cổ có thể tích 300 ml. Sau đó, 100 g CPME được bổ sung trong dòng nitơ khô và được khuấy ở nhiệt độ trong phòng. Sau đó, 10,00 g (87,57 mmol) CHDA được bổ sung và việc rửa được thực hiện bằng 10 g CPME. Sau khi làm nguội xuống nhiệt độ 10°C hoặc thấp hơn, 15,09 g (179,5 mmol) diketen được pha loãng bằng 10 g CPME được nhỏ giọt vào. Sau khi kết thúc việc nhỏ giọt, nhiệt độ được nâng lên 30°C và việc khuấy được thực hiện trong 1 giờ. Sau khi làm mát, cặn được thu hồi bằng cách lọc. Việc kết tinh lại được thực hiện bằng etanol, tiếp theo là việc sấy để tạo ra hợp chất D được biểu diễn bởi công thức hóa học (D) được nêu dưới đây. Lượng thu được bằng 16,24 g (hiệu suất bằng 66%).



Ví dụ tổng hợp 5: hợp chất E

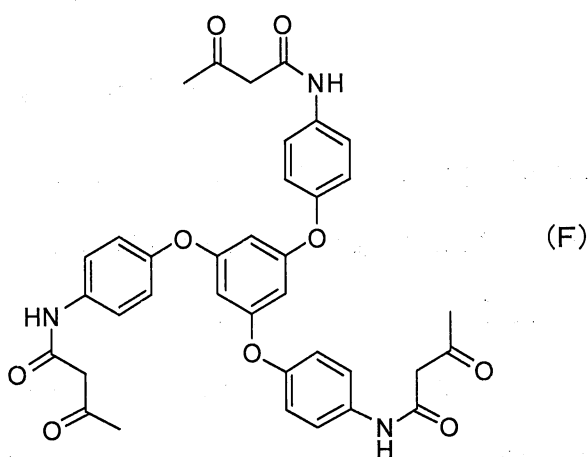
Nhiệt kế và que khuấy có cánh khuấy được lắp vào bình bốn cổ có thể tích 300 ml. Sau đó, 80 g THF được bổ sung trong dòng nitơ khô và được khuấy ở nhiệt độ trong phòng. Sau đó, 10,00 g (34,56 mmol) TAM và 63,33 mg (518,4 µmol) DMAP được bổ sung và việc rửa được thực hiện bằng 10 g THF. Sau khi làm nguội xuống nhiệt độ 10°C hoặc thấp hơn, 9,152 g (108,9 mmol) diketen được pha loãng bằng 10 g THF được nhỏ giọt vào. Sau khi kết thúc việc nhỏ giọt, nhiệt độ được nâng lên 30°C và việc khuấy được thực hiện trong 1 giờ. Sau khi làm mát, cặn được thu hồi bằng cách lọc. Nó được sấy để tạo ra hợp chất E được biểu diễn bởi công thức hóa học (E). Lượng thu được bằng 16,66

g (hiệu suất bằng 89%).



Ví dụ tổng hợp 6: hợp chất F

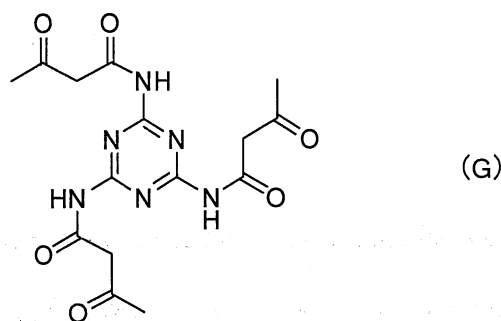
Nhiệt kế và que khuấy có cánh khuấy được lắp vào bình bốn cổ có thể tích 300 ml. Sau đó, 80 g NMP được bổ sung trong dòng nitơ khô và việc khuấy được thực hiện ở nhiệt độ trong phòng. Sau đó, 10,00 g (25,04 mmol) TAB được bổ sung và việc rửa được thực hiện bằng 10 g NMP. Sau khi làm nguội xuống nhiệt độ 10°C hoặc thấp hơn, 6,31 g (75,11 mmol) diketen được pha loãng bằng 10 g NMP được nhỏ giọt vào. Sau khi kết thúc việc nhỏ giọt, nhiệt độ được nâng lên 40°C và việc khuấy được thực hiện trong 1 giờ. Sau khi làm mát, dung dịch phản ứng được sử dụng làm dung dịch NMP của hợp chất F được biểu diễn bởi công thức hóa học (F).



Ví dụ tổng hợp 7: hợp chất G

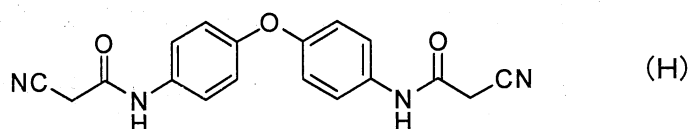
Nhiệt kế và que khuấy có cánh khuấy được lắp vào bình bốn cổ có thể tích 300

ml. Sau đó, 130 g NMP được bổ sung trong dòng nitơ khô và việc khuấy được thực hiện ở nhiệt độ trong phòng. Sau đó, 10,00 g (79,29 mmol) melamin được bổ sung và việc rửa được thực hiện bằng 10 g NMP. Sau khi làm nguội xuống nhiệt độ 10°C hoặc thấp hơn, 20,00 g (237,9 mmol) diketen được pha loãng bằng 10 g NMP được nhỏ giọt vào. Sau khi kết thúc việc nhỏ giọt, nhiệt độ được nâng lên 60°C và việc khuấy được thực hiện trong 2 giờ. Sau khi làm mát, dung dịch phản ứng được sử dụng làm dung dịch NMP của hợp chất G được biểu diễn bởi công thức hóa học (G).



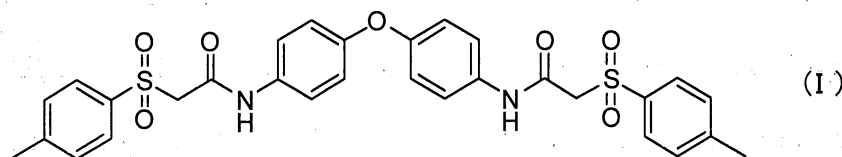
Ví dụ tổng hợp 8: hợp chất H

Nhiệt kế và que khuấy có cánh khuấy được lắp vào bình bốn cổ có thể tích 300 ml. Sau đó, 70 g NMP được bổ sung trong dòng nitơ khô. Sau đó, trong khi việc khuấy được thực hiện ở nhiệt độ trong phòng, 8,496 g (99,88 mmol) axit xyanoaxetic được bổ sung và việc rửa được thực hiện bằng 10 g NMP. Sau khi xác nhận được sự hòa tan của axit xyanoaxetic, dung dịch được làm mát xuống nhiệt độ 10°C hoặc thấp hơn. Sau khi làm mát, 16,60 g (102,4 mmol) carbonyl diimidazol được bổ sung và việc rửa được thực hiện bằng 10 g NMP. Sau khi bổ sung, việc khuấy được tiếp tục qua đêm ở nhiệt độ trong phòng. Trong ngày tiếp theo, 10,00 g (49,94 mmol) DAE được bổ sung và việc rửa được thực hiện bằng 10 g NMP. Sau khi bổ sung, việc khuấy được tiếp tục thêm qua đêm ở nhiệt độ trong phòng. Dung dịch phản ứng được sử dụng làm dung dịch NMP của hợp chất H được biểu diễn bởi công thức hóa học (H).



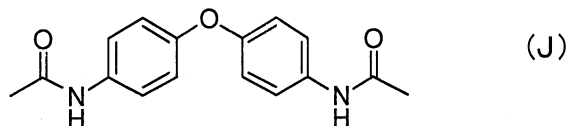
Ví dụ tổng hợp 9: hợp chất I

Nhiệt kế và que khuấy có cánh khuấy được lắp vào bình bốn cổ có thể tích 300 ml. Sau đó, 70 g NMP được bổ sung trong dòng nitơ khô. Sau đó, trong khi việc khuấy được thực hiện ở nhiệt độ trong phòng, 21,40 g (99,88 mmol) axit 2-(p-toluensulfonyl) axetic được bổ sung và việc rửa được thực hiện bằng 10 g NMP. Sau khi xác nhận được sự hòa tan của axit xyanoaxetic, dung dịch được làm mát xuống nhiệt độ 10°C hoặc thấp hơn. Sau khi làm mát, 16,60 g (102,4 mmol) carbonyl diimidazol được bổ sung và việc rửa được thực hiện bằng 10 g NMP. Sau khi bổ sung, việc khuấy được tiếp tục qua đêm ở nhiệt độ trong phòng. Trong ngày tiếp theo, 10,00 g (49,94 mmol) DAE được bổ sung và việc rửa được thực hiện bằng 10 g NMP. Sau khi bổ sung, việc khuấy được tiếp tục thêm qua đêm ở nhiệt độ trong phòng. Dung dịch phản ứng được sử dụng làm dung dịch NMP của hợp chất I được biểu diễn bởi công thức hóa học (I).



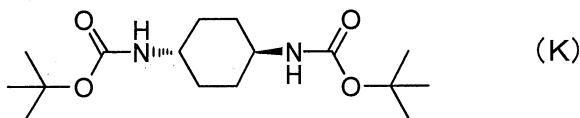
Ví dụ tổng hợp 10: hợp chất J

Nhiệt kế và que khuấy có cánh khuấy được lắp vào bình bốn cổ có thể tích 300 ml. Sau đó, 100 g THF được bổ sung trong dòng nitơ khô và được khuấy ở nhiệt độ trong phòng. Sau đó, 10,00 g (49,94 mmol) DAE, 11,12 g (109,9 mmol) triethyl amin, và 61,01 mg (49,94 µmol) DMAP được bổ sung và việc rửa được thực hiện bằng 10 g THF. Sau khi làm nguội xuống nhiệt độ 10°C hoặc thấp hơn, 10,71 g (104,9 mmol) anhydrit axetic được pha loãng bằng 10 g THF được nhỏ giọt vào. Sau khi kết thúc việc nhỏ giọt, nhiệt độ được nâng lên 40°C và việc khuấy được thực hiện trong 1 giờ. Sau khi làm mát, cặn được thu hồi bằng cách lọc. Nó được sấy để tạo ra hợp chất J được biểu diễn bởi công thức hóa học (J). Lượng thu được bằng 9,120 g (hiệu suất bằng 55%).



Ví dụ tổng hợp 11: hợp chất K

Nhiệt kế và que khuấy có cánh khuấy được lắp vào bình bốn cổ có thể tích 300 ml. Sau đó, 100 g THF được bổ sung trong dòng nitơ khô và được khuấy ở nhiệt độ trong phòng. Sau đó, 10,00 g (87,57 mmol) CHDA được bổ sung và việc rửa được thực hiện bằng 10 g THF. Sau khi làm nguội xuống nhiệt độ 10°C hoặc thấp hơn, 39,18 g (179,5 mmol) DIBOC được pha loãng bằng 10 g THF được nhỏ giọt vào. Sau khi bổ sung, dung dịch được gia nhiệt lên nhiệt độ trong phòng. Sau một tuần, cặn được thu hồi bằng cách lọc. Nó được sấy để tạo ra hợp chất K được biểu diễn bởi công thức hóa học (K). Lượng thu được bằng 17,90 g (hiệu suất bằng 90%).



Ví dụ polyme hóa 1: nhựa a (ví dụ từ 1 đến 3 và từ 5 đến 8 và ví dụ so sánh 2 và 3)

Nhiệt kế và que khuấy có cánh khuấy được lắp vào bình bốn cổ có thể tích 200 ml. Sau đó, 85 g NMP được bổ sung trong dòng nitơ khô, và nhiệt độ được nâng lên 40°C. Sau khi nâng nhiệt độ, trong khi việc khuấy được tiếp tục ở nhiệt độ trong phòng, 11,41 g (57,00 mmol) DAE được bổ sung và việc rửa được thực hiện bằng 10 g NMP. Sau khi xác nhận được sự hòa tan của DAE, 13,09 g (60,00 mmol) PMDA được bổ sung và việc rửa được thực hiện bằng 10 g NMP. Sau 2 giờ, dung dịch được làm mát.

Ví dụ polyme hóa 2: nhựa b (ví dụ so sánh 1)

Nhiệt kế và que khuấy có cánh khuấy được lắp vào bình bốn cổ có thể tích 200 ml. Sau đó, 85 g NMP được bổ sung trong dòng nitơ khô, và nhiệt độ được nâng lên 40°C. Sau khi nâng nhiệt độ, trong khi việc khuấy thực hiện ở nhiệt độ trong phòng,

6,007 g (30,00 mmol) DAE được bổ sung và việc rửa được thực hiện bằng 10 g NMP. Sau khi xác nhận được sự hòa tan của DAE, 6,544 g (30,00 mmol) PMDA được bổ sung và việc rửa được thực hiện bằng 10 g NMP. Sau 2 giờ, dung dịch được làm mát.

Ví dụ polyme hóa 3: nhựa c (ví dụ 4 và ví dụ so sánh 4)

Nhiệt kế và que khuấy có cánh khuấy được lắp vào bình bốn cổ có thể tích 200 ml. Sau đó, 85 g NMP được bổ sung trong dòng nitơ khô, và nhiệt độ được nâng lên 40°C. Sau khi nâng nhiệt độ, trong khi việc khuấy thực hiện ở nhiệt độ trong phòng, 11,41 g (57,00 mmol) DAE được bổ sung và việc rửa được thực hiện bằng 10 g NMP. Sau khi xác nhận được sự hòa tan của DAE, 13,09 g (60,00 mmol) PMDA được bổ sung và việc rửa được thực hiện bằng 10 g NMP. Sau 2 giờ, 1-hexanol (6,000 mmol) được bổ sung và việc rửa được thực hiện bằng 5 g NMP. Sau một giờ, dung dịch được làm mát.

Ví dụ polyme hóa 4: nhựa d (ví dụ 9 và 10 và ví dụ so sánh 8)

Nhiệt kế và que khuấy có cánh khuấy được lắp vào bình bốn cổ có thể tích 200 ml. Sau đó, 100 g NMP được bổ sung trong dòng nitơ khô, và nhiệt độ được nâng lên 60°C. Sau khi nâng nhiệt độ, trong khi việc khuấy thực hiện ở nhiệt độ trong phòng, 6,164 g (57,00 mmol) p-PDA được bổ sung và việc rửa được thực hiện bằng 10 g NMP. Sau khi xác nhận được sự hòa tan của p-PDA, 17,65 g (60,00 mmol) BPDA được bổ sung và việc rửa được thực hiện bằng 10 g NMP. Sau 4 giờ, dung dịch được làm mát.

Ví dụ polyme hóa 5: nhựa e (ví dụ so sánh 7)

Nhiệt kế và que khuấy có cánh khuấy được lắp vào bình bốn cổ có thể tích 200 ml. Sau đó, 85 g NMP được bổ sung trong dòng nitơ khô, và nhiệt độ được nâng lên 60°C. Sau khi nâng nhiệt độ, trong khi việc khuấy thực hiện ở nhiệt độ trong phòng, 3,244 g (30,00 mmol) p-PDA được bổ sung và việc rửa được thực hiện bằng 10 g NMP. Sau khi xác nhận được sự hòa tan của p-PDA, 8,827 g (30,00 mmol) BPDA được bổ sung và việc rửa được thực hiện bằng 10 g NMP. Sau một khoảng thời gian, độ nhớt của

dung dịch polyme hoá tăng, làm cho không thể tiếp tục khuấy được nữa.

Ví dụ polyme hóa 6: nhựa f (ví dụ 11 và ví dụ so sánh 10 và 11)

Nhiệt kế và que khuấy có cánh khuấy được lắp vào bình bốn cổ có thể tích 200 ml. Sau đó, 75 g NMP được bổ sung trong dòng nitơ khô, và nhiệt độ được nâng lên 60°C. Sau khi nâng nhiệt độ, trong khi việc khuấy được tiếp tục ở nhiệt độ trong phòng, 5,424 g (47,50 mmol) CHDA được bổ sung và việc rửa được thực hiện bằng 10 g NMP. Sau khi xác nhận được sự hòa tan của CHDA, 10,30 g (35,00 mmol) BPDA và 4,653 g (15,00 mmol) ODPDA được bổ sung và việc rửa được thực hiện bằng 10 g NMP. Sau 4 giờ, dung dịch được làm mát.

Ví dụ polyme hóa 7: nhựa g (ví dụ so sánh 5)

Nhiệt kế và que khuấy có cánh khuấy được lắp vào bình bốn cổ có thể tích 200 ml. Sau đó, 85 g NMP được bổ sung trong dòng nitơ khô, và nhiệt độ được nâng lên 40°C. Sau khi nâng nhiệt độ, trong khi việc khuấy được tiếp tục ở nhiệt độ trong phòng, 11,41 g (57,00 mmol) DAE và 868,1 mg (2,000 mmol) TAM được bổ sung và việc rửa được thực hiện bằng 10 g NMP. Sau khi xác nhận được sự hòa tan của DAE và TAM, 13,09 g (60,00 mmol) PMDA được bổ sung và việc rửa được thực hiện bằng 10 g NMP. Sau một khoảng thời gian, dung dịch polyme hoá được tạo gel, làm cho không thể tiếp tục khuấy được nữa.

Ví dụ polyme hóa 8: nhựa h (ví dụ so sánh 6)

Nhiệt kế và que khuấy có cánh khuấy được lắp vào bình bốn cổ có thể tích 200 ml. Sau đó, 85 g NMP được bổ sung trong dòng nitơ khô, và nhiệt độ được nâng lên 40°C. Sau khi nâng nhiệt độ, trong khi việc khuấy được tiếp tục ở nhiệt độ trong phòng, 11,41 g (57,00 mmol) DAE và 1,198 g (2,000 mmol) TAB được bổ sung và việc rửa được thực hiện bằng 10 g NMP. Sau khi xác nhận được sự hòa tan của DAE và TAB, 13,09 g (60,00 mmol) PMDA được bổ sung và việc rửa được thực hiện bằng 10 g NMP.

Sau một khoảng thời gian, dung dịch polyme hoá được tạo gel, làm cho không thể tiếp tục khuấy được nữa.

Ví dụ polyme hóa 9: nhựa i (ví dụ so sánh 9)

Nhiệt kế và que khuấy có cánh khuấy được lắp vào bình bốn cổ có thể tích 200 ml. Sau đó, 100 g NMP được bổ sung trong dòng nitơ khô, và nhiệt độ được nâng lên 60°C. Sau khi nâng nhiệt độ, trong khi việc khuấy được thực hiện ở nhiệt độ trong phòng, 6,164 g (57,00 mmol) p-PDA và 378,4 mg (2,000 mmol) melamin được bổ sung và việc rửa được thực hiện bằng 10 g NMP. Sau đó, 17,65 g (60,00 mmol) BPDA được bổ sung và việc rửa được thực hiện bằng 10 g NMP. Sau 4 giờ, dung dịch được làm mát, nhưng melamin được phát hiện là kết tủa mà không trải qua phản ứng.

Ví dụ từ 1 đến 11 và ví dụ so sánh từ 1 đến 11

Hợp chất từ A đến K thu được trong ví dụ tổng hợp từ 1 đến 11 và dung dịch nhựa từ a đến i thu được trong ví dụ polyme hoá từ 1 đến 9 được sử dụng để chuẩn bị mẫu vecni có tỷ lệ mol được nêu trong bảng 1 và 2.

Bảng 1 và 2 thể hiện kết quả đánh giá của mẫu vecni được điều chế trong ví dụ từ 1 đến 11 và ví dụ so sánh từ 1 đến 11 và kết quả đo độ giãn kéo sau cùng, ứng suất kéo sau cùng, mô đun Young, hệ số giãn nở nhiệt, nhiệt độ chuyển hoá thủy tinh, và nhiệt độ giảm khối lượng tác dụng nhiệt 5% của màng polyimit được tạo ra từ mẫu vecni.

Bảng 1

Ví dụ			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Tỷ lệ mol	Nhựa	Điệnhydrit axit	PMDA	100	100	100	100	100	100	100				
			BPDA									100	100	70
			ODPA											30
		Hợp chất diamin	DAE	95	95	95	95	95	95	95				
	p-PDA											95	95	
	CHDA													95
	Chất phụ gia	Chất che đầu	l-hexano I				10							
		Hợp chất A		5			5							
		Hợp chất B			5							5		
		Hợp chất C				5								
Hợp chất D													5	
Hợp chất E														
Mục đánh giá	Hợp chất F						3,33							
	Hợp chất G											3,33		
	Hợp chất H								5					
	Hợp chất I									5				
Khối lượng phân tử trung bình theo khối lượng của nhựa		Đơn vị	69900	69900	69900	82000	69900	69900	69900	69900	26000	26000	29200	
Độ nhớt của vecni (10% khối lượng NMP)		Pa.s	0,585	0,672	0,449	0,823	0,545	0,511	0,578	0,554	0,105	0,084	0,055	
Độ giãn kéo sau cùng		MPa	93	106	96	94	76	72	101	98	16	28	12	
Ứng suất kéo sau cùng		%	238	232	200	211	205	192	233	229	293	255	209	
Mô đun Young		GPa	1,5	2,0	2,0	2,0	1,7	2,4	1,6	1,5	7,3	7,1	5,1	
Hệ số giãn nở nhiệt		phần triệu/°C	36	37	37	36	35	34	37	36	7,5	10,3	26	
Nhiệt độ chuyển hoá thủy tinh		°C	371	367	368	362	365	364	370	368	358	355	259	
Nhiệt độ giảm khối lượng tác dụng nhiệt 5%		°C	580	580	578	578	572	579	580	579	> 600	> 600	500	

Bảng 2

Ví dụ so sánh												
Tỷ lệ mol	Điệnhydrit axit	PMDA	100	100	100	100	100					11
		BPDA						100	100	100	70	70
		ODPA									30	30
		Hợp chất diamin	DAE	100	95	95	95	95				
	p-PDA							100	95	95		
	CHDA										95	95
	TAM					3,33						
	TAB					3,33						
	melamin								3,33			
	1-hexanol			5		10						
	Chất phụ gia	Hợp chất J										5
Hợp chất K												
Mục đánh giá		đơn vị										
Khối lượng phân tử trung bình theo khối lượng của nhựa			89600	69900	69900	82000	N.D.*1	N.D.*1	102600	26000	N.D.*3	29200
Độ nhớt của vecni (10% khối lượng NMP)			2,819	0,844	0,529	1,038	N.D.*1	N.D.*1	> 40	0,122	N.D.*3	N.D.*5
Độ giãn kéo sau cùng			101	52	60	79	N.D.*1	N.D.*1	N.D.*2	8	N.D.*3	N.D.*5
Ứng suất kéo sau cùng			228	128	135	141	N.D.*1	N.D.*1	N.D.*2	230	N.D.*3	N.D.*5
Mô đun Young			1,6	2,0	2,6	2,0	N.D.*1	N.D.*1	N.D.*2	6,8	N.D.*3	N.D.*5
Hệ số giãn nở nhiệt			32	35	36	34	N.D.*1	N.D.*1	N.D.*2	6,3	N.D.*3	N.D.*5
Nhiệt độ chuyển hoá thủy tinh			372	366	369	366	N.D.*1	N.D.*1	N.D.*2	364	N.D.*3	N.D.*5
Nhiệt độ giảm khối lượng tác dụng nhiệt 5%			590	589	598	587	N.D.*1	N.D.*1	N.D.*2	> 600	N.D.*3	N.D.*5

*1: Không có dữ liệu (sự gelatin hóa xảy ra khi polyme hoá).

*2: Không có dữ liệu (độ nhớt vecni quá cao cho việc phủ).

*3: Không có dữ liệu (melamin không hòa tan).

*4: Không có dữ liệu (màng hóa rắn quá giòn nên nó bị vỡ khi bóc khỏi chất nền).

*5: Không có dữ liệu (hợp chất K không hòa tan và không thể điều chế được vecni).

Ví dụ 12

Mẫu vecni có độ nhớt bằng khoảng $2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (độ nhớt thực tế bằng $1,97 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) được điều chế từ nhựa và hợp chất A với tỷ lệ giống như được sử dụng trong ví dụ 1. Sau khi lưu trữ ở nhiệt độ 23°C trong 1 tuần, vecni có độ nhớt bằng $1,94 \text{ Pa}\cdot\text{s}$.

Ví dụ so sánh 12

Ngoại trừ việc sử dụng DAE thay cho hợp chất A, quy trình giống như trong ví dụ 12 được thực hiện để chuẩn bị vecni có độ nhớt bằng khoảng $2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (độ nhớt thực tế bằng $2,01 \text{ Pa}\cdot\text{s}$). Sau khi lưu trữ ở nhiệt độ 23°C trong 1 tuần, vecni có độ nhớt tăng mạnh đến $2,92 \text{ Pa}\cdot\text{s}$.

Ví dụ 13

Vecni có hàm lượng chất rắn bằng 15% được điều chế từ nhựa a và hợp chất A với tỷ lệ mol được sử dụng trong ví dụ 1 được rải trên nền thủy tinh có chiều dày bằng $0,7 \text{ mm}$ bằng cách phủ khe để tạo thành màng lỏng có chiều dày bằng $200 \mu\text{m}$. Nó được sấy ở nhiệt độ 140°C trong 10 phút, và nền thủy tinh có màng phủ dày $30 \mu\text{m}$ thu được sau bước sấy.

Sau đó, nền thủy tinh trên được gia nhiệt trong nitơ ở nhiệt độ 350°C trong 30 phút để tạo ra nền thủy tinh phủ bằng màng polyimide có chiều dày màng bằng $20 \mu\text{m}$.

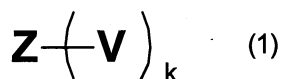
Khả năng ứng dụng công nghiệp

Sáng chế đề cập đến chế phẩm nhựa axit polyamic có thể tạo ra dung dịch có độ nhớt thấp. Sau khi được hóa rắn, màng phủ có tính chất vật lý tốt và có thể được sử dụng thuận lợi làm vật liệu cho màng bảo vệ bề mặt và màng ngăn cách giữa các lớp của phần tử bán dẫn, lớp ngăn cách và lớp đệm của phần tử điện phát quang hữu cơ (phần tử EL hữu cơ), lớp tạo phẳng của nền tranzito màng mỏng, lớp ngăn cách của tranzito hữu cơ, bảng mạch in mềm, nền cho màn hình dẻo, nền cho giấy điện tử mềm, nền cho pin mặt

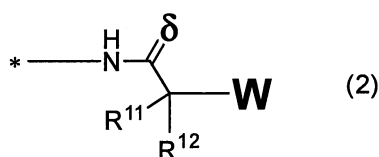
trời mềm, nền cho bộ lọc màu mềm, chất gắn kết cho các điện cực của pin thứ cấp ion lithi, và keo dính cho chất bán dẫn.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm nhựa axit polyamic bao gồm (a) axit polyamic và (b) hợp chất được biểu diễn bởi công thức hóa học (1):

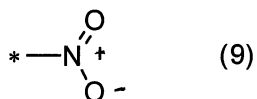
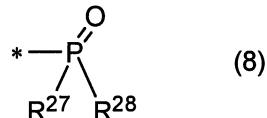
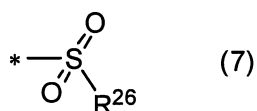
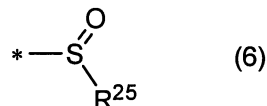
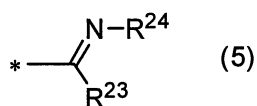
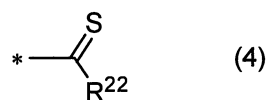
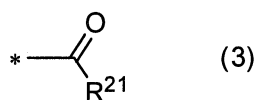


trong đó Z là nhóm hữu cơ hóa trị hai hoặc cao hơn có 2 nguyên tử cacbon hoặc nhiều hơn, V là cấu trúc được biểu diễn bởi công thức hóa học (2), và k là một số nguyên bằng hoặc lớn hơn 2.



trong đó δ là nguyên tử oxy hoặc lưu huỳnh và W là nhóm rút điện tử, và R^{11} và R^{12} độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm hydrocacbon có 1 đến 10 nguyên tử cacbon.

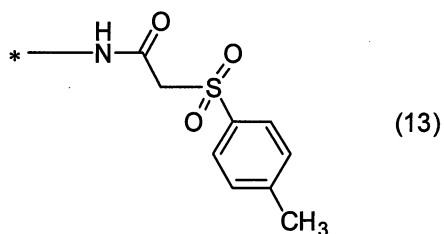
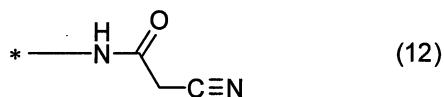
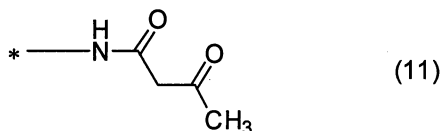
2. Chế phẩm nhựa axit polyamic theo điểm 1, trong đó W trong công thức hóa học (2) được biểu diễn bởi một công thức bất kỳ trong số các công thức hóa học từ (3) đến (10):



trong đó từ R^{21} đến R^{28} độc lập là nhóm hydrocacbon có 1 đến 10 nguyên tử

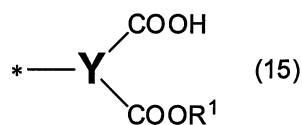
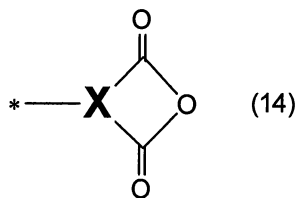
cacbon hoặc nhóm hữu cơ có 1 đến 10 nguyên tử cacbon, và bao gồm hydro và cacbon là các nguyên tố thiết yếu và từ 1 đến 10 nguyên tử khác trong số các nguyên tố được chọn từ nhóm gồm bo, oxy, lưu huỳnh, nitơ, phospho, silic và halogen.

3. Chế phẩm nhựa axit polyamic theo điểm 1 hoặc 2, trong đó V trong công thức hóa học (1) được biểu diễn bởi một công thức bất kỳ trong số các công thức hóa học từ (11) đến (13):



4. Chế phẩm nhựa axit polyamic theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó k trong công thức hóa học (1) là một số nguyên bằng 2 hoặc 3.

5. Chế phẩm nhựa axit polyamic theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó “(a) axit polyamic” chứa cấu trúc được biểu diễn bởi công thức hóa học (14) hoặc (15):



trong đó X trong công thức hóa học (14) chỉ nhóm hữu cơ hóa trị ba hoặc cao hơn có 2 nguyên tử cacbon hoặc nhiều hơn; Y trong công thức hóa học (15) là nhóm hữu cơ hóa trị ba hoặc cao hơn có 2 nguyên tử cacbon hoặc nhiều hơn; và R¹ là nguyên tử hydro, nhóm hydrocacbon có 1 đến 10 nguyên tử cacbon, hoặc nhóm alkylsilyl có 1 đến

10 nguyên tử cacbon.

6. Màng polyimit bao gồm polyimit được tạo ra bằng cách imit hóa chế phẩm nhựa axit polyamic theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5.

7. Phương pháp sản xuất màng polyimit bao gồm bước imit hóa chế phẩm nhựa axit polyamic theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5.

8. Nền thủy tinh được phủ được tạo ra bằng cách phủ nền thủy tinh bằng vecni chứa chế phẩm nhựa axit polyamic theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5 và loại bỏ dung môi bằng cách sấy.

9. Nền thủy tinh được phủ bằng màng polyimit được tạo ra bằng cách gia nhiệt nền thủy tinh được phủ theo điểm 8 ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 180°C đến 600°C.

10. Phương pháp tạo ra nền thủy tinh được phủ bằng màng polyimit bao gồm bước imit hóa, bằng cách gia nhiệt, nền thủy tinh được phủ theo điểm 8.