



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103733274 B

(45) 授权公告日 2016.04.13

(21) 申请号 201280039129.2

CO8G 73/10(2006.01)

(22) 申请日 2012.08.03

H01L 31/0392(2006.01)

(30) 优先权数据

2011-173204 2011.08.08 JP

2012-019090 2012.01.31 JP

(56) 对比文件

CN 102791669 A, 2012.11.21,

CN 101003624 A, 2007.07.25,

JP 2010-184898 A, 2010.08.26,

CN 102906097 A, 2013.01.30,

Pyosuke KIMURA et al. Colorless

and Thermally Stable Polymer-An

Alicyclic Polyimide with Cyclopentanone

Bis-spirobornane Structure. 《Japanese

Journal of Polymer Science and

Technology》. 2011, 第68卷(第3期), 127-131.

Masatoshi Kusama et al. Soluble

Polyimides with Polyalicyclic Structure. 3. 1

Polyimides from (4a_H, 8a_CH)-Decahydro-1t

, 4t:5c, 8c-dimethanonaphthalene-2t, 3t, 6c,

7c-tetracarboxylic 2, 3:6, 7-Dianhydride.

《American Chemical Society》. 1994, 第27卷

(第3期), 1117-1123.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014.02.10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/069840 2012.08.03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/021942 JA 2013.02.14

(73) 专利权人 吉坤日矿日石能源株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 小松伸一 椎桥彬 藤代理惠子

上野龙一 松本隆也

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司

11322

代理人 龙淳

审查员 韩伟

(51) Int. Cl.

H01B 5/14(2006.01)

权利要求书2页 说明书40页 附图6页

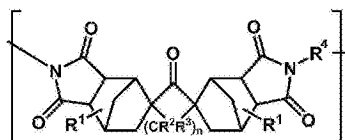
(54) 发明名称

透明薄膜、透明导电性层叠体、以及使用其的触摸屏、太阳能电池和显示装置

1~10的烷基以及氟原子中的1种, R⁴表示碳原子数为6~40的芳基, n表示0~12的整数]。

(57) 摘要

本发明涉及一种具备由聚酰亚胺构成的基板薄膜、和由层叠于该基板薄膜上的导电性材料构成的薄膜的透明导电性层叠体。所述聚酰亚胺含有至少1种的下述通式(1)所表示的重复单元,所述聚酰亚胺的玻璃化转变温度为350℃~450℃,并且在氮气氛下,在升温速度为5℃/分钟的条件测定50℃~200℃的温度范围内的长度变化而求得的线膨胀系数为30ppm/℃以下。



(1) [式(1)中,

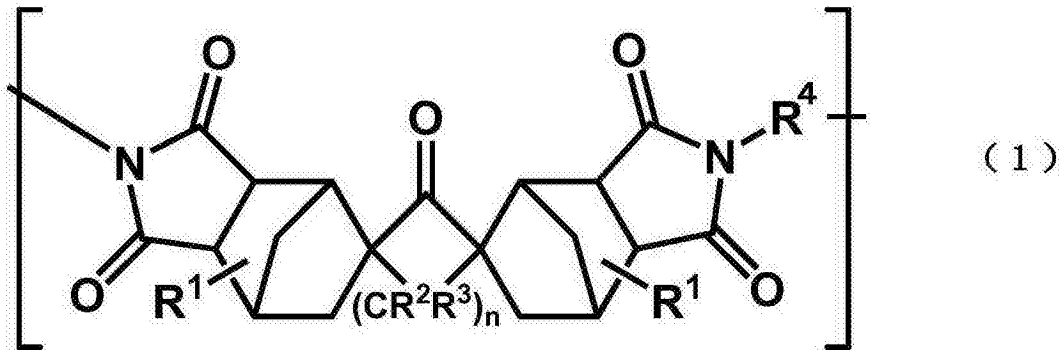
R¹、R²、R³各自独立地表示选自氢原子、碳原子数为

1. 一种透明导电性层叠体, 其中,
具备由聚酰亚胺构成的基板薄膜、和由层叠于该基板薄膜上的导电性材料构成的薄膜,

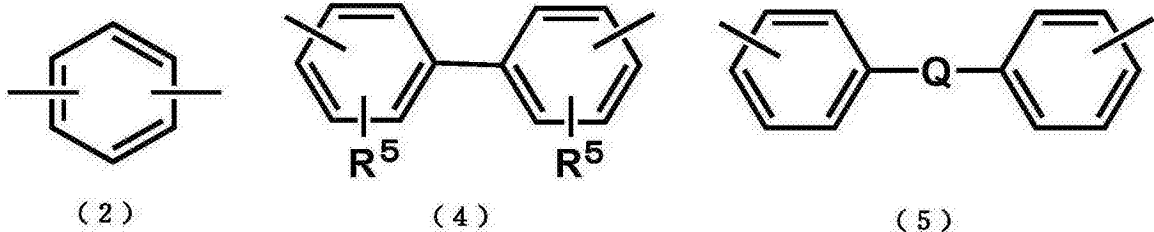
所述聚酰亚胺含有: 下述通式 (1) 所表示的, 并且所述通式 (1) 中的 R^4 为选自下述通式 (4) 所表示的基团、以及下述通式 (5) 所表示的基团中的 1 种基团的重复单元, 其中, 所述通式 (5) 中的 Q 为 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 所表示的基团中的 1 种; 和

下述通式 (1) 所表示的, 并且所述通式 (1) 中的 R^4 为选自下述通式 (2) 所表示的基团、以及下述通式 (5) 所表示的基团中的 1 种基团的重复单元, 其中, 所述通式 (5) 中的 Q 为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ 所表示的基团中的 1 种,

所述聚酰亚胺的玻璃化转变温度为 $350^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$, 并且在氮气氛下, 在升温速度为 $5^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 的条件下测定 $50^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 的温度范围内的长度变化而求得的线膨胀系数为 $30\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 以下,



式 (1) 中, R^1 、 R^2 、 R^3 各自独立地表示选自氢原子、碳原子数为 $1 \sim 10$ 的烷基以及氟原子中的 1 种, n 表示 $0 \sim 12$ 的整数,



式 (4) 中, R^5 表示选自氢原子、氟原子、甲基、乙基以及三氟甲基中的 1 种。

2. 如权利要求 1 所述的透明导电性层叠体, 其中,

所述聚酰亚胺含有:

所述通式 (1) 所表示的, 并且该式中的 R^4 为选自所述通式 (4) 所表示的基团、以及所述通式 (5) 所表示的基团中的 1 种基团的重复单元, 其中, 所述通式 (5) 中的所述 Q 为 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 所表示的基团中的 1 种;

和所述通式 (1) 所表示的, 并且该式中的 R^4 为选自所述通式 (5) 所表示的基团中的 1 种基团的重复单元而成, 其中, 所述通式 (5) 中的所述 Q 为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 所表示的基团中的 1 种。

3. 一种触摸屏, 其中,

具备权利要求 1 或 2 所述的透明导电性层叠体。

4. 一种太阳能电池, 其中,

具备权利要求 1 或 2 所述的透明导电性层叠体。

5. 一种显示装置, 其中,

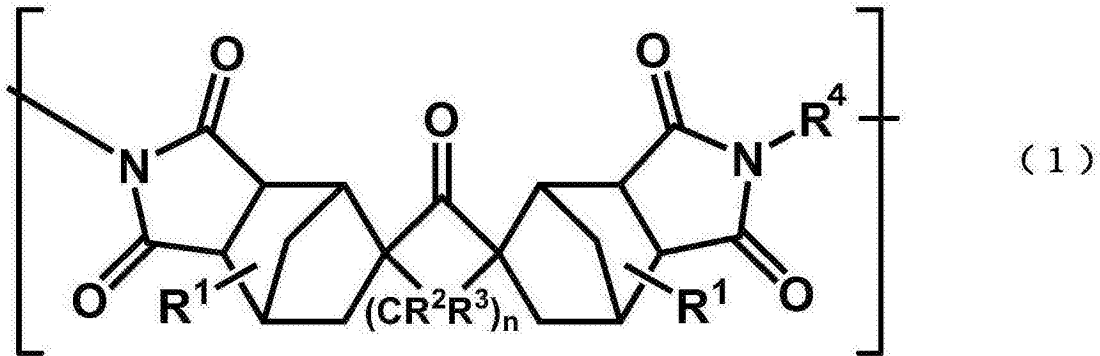
具备权利要求 1 或 2 所述的透明导电性层叠体。

6. 一种透明薄膜, 其中,

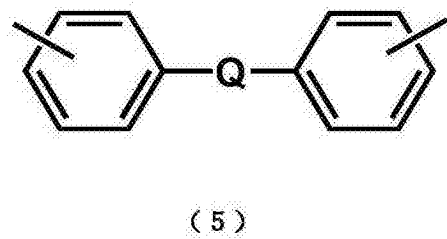
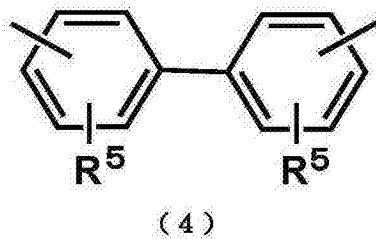
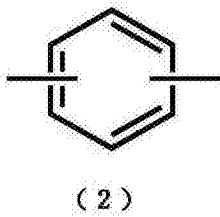
所述透明薄膜由聚酰亚胺构成, 所述聚酰亚胺含有: 下述通式 (1) 所表示的, 并且所述通式 (1) 中的 R^4 为选自下述通式 (4) 所表示的基团、以及下述通式 (5) 所表示的基团中的 1 种基团的重复单元, 其中, 所述通式 (5) 中的 Q 为 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 所表示的基团中的 1 种; 和

下述通式 (1) 所表示的, 并且所述通式 (1) 中的 R^4 为选自下述通式 (2) 所表示的基团、以及下述通式 (5) 所表示的基团中的 1 种基团的重复单元而成, 其中, 所述通式 (5) 中的 Q 为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ 所表示的基团中的 1 种,

所述聚酰亚胺的玻璃化转变温度为 $350^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$, 并且在氮气氛下、升温速度为 $5^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 的条件下 $50^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 的温度范围内测定长度的变化所求得的线膨胀系数为 $30\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 以下,



式 (1) 中, R^1 、 R^2 、 R^3 各自独立地表示选自氢原子、碳原子数为 $1 \sim 10$ 的烷基以及氟原子中的 1 种, n 表示 $0 \sim 12$ 的整数,



式 (4) 中, R^5 表示选自氢原子、氟原子、甲基、乙基以及三氟甲基中的 1 种。

透明薄膜、透明导电性层叠体、以及使用其的触摸屏、太阳能电池和显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及透明薄膜、透明导电性层叠体、以及使用其的触摸屏、太阳能电池和显示装置。

背景技术

[0002] 一直以来已知聚酰亚胺树脂为耐热性或尺寸稳定性优异的树脂。这样的聚酰亚胺树脂中,特别是由芳香族四羧酸二酐与芳香族二胺类的缩聚反应所得到的全芳香族聚酰亚胺树脂即使在 400℃ 以上的高温条件下也可以使用,并且线膨胀系数(CTE)为 12 ~ 32ppm 而尺寸稳定性优异,因此,能够作为薄膜、电线包覆层、粘合剂、涂料等应用于以航空航天工业、电子产业等为中心的各种领域中。然而,这样的全芳香族聚酰亚胺树脂因着色为淡黄色至红褐色,因此,不能应用于如需要透明性的电子·光学器件等材料等用途(例如,液晶显示装置、有机 EL 显示装置以及触摸屏等透明电极用的基板薄膜的材料等)。因此,欲使其也能够应用于如电子·光学器件等材料等的用途的需要透明性的用途中,进行着透明性优异的脂肪族聚酰亚胺的开发。而且,近年来,也在开发使用由脂肪族聚酰亚胺构成的基板薄膜的导电性层叠体等。例如,在日本特开 2004-111152 号公报(专利文献 1)中公开了由具备具有碳原子数为 4 ~ 39 的脂肪族基团的重复单元的脂肪族聚酰亚胺构成的基板薄膜上层叠有透明导电性薄膜的透明导电性层叠体。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献 1:日本特开 2004-111152 号公报

发明内容

[0006] 发明所要解决的技术问题

[0007] 然而,如专利文献 1 所记载的透明导电性层叠体用作太阳能电池或液晶显示装置的电极的情况下,由于太阳能电池或液晶显示装置的制造过程中所采用的加热工序(例如,在液晶显示装置中,制作 TFT[薄膜晶体管,Thin Film Transistor]的工序中的 400℃ 左右的加工温度等),由透明导电性材料构成的薄膜上有时会产生裂纹(龟裂)等,不一定能有效地制造太阳能电池或液晶显示装置等。这样,如专利文献 1 所记载的现有的透明导电性层叠体对于太阳能电池或液晶显示装置的制造过程中的加热等的热而产生的冲击(热冲击)不一定具有充分的耐性,在耐热冲击性方面不一定充分。因此,希望出现耐热冲击性充分优异的透明导电性层叠体或可适用于这样的透明导电性层叠体的基板薄膜等的由耐热性优异并且线膨胀系数充分低的聚酰亚胺构成的透明薄膜。

[0008] 本发明是鉴于上述现有技术所具有的技术问题而成的,其目的在于提供具有充分高的耐热冲击性,即使在如太阳能电池或液晶显示装置等制造过程中所采用的高温加热条件下也能够充分地抑制品质的劣化的透明导电性层叠体、以及使用其的触摸屏、太阳能电

池和显示装置。另外,本发明的目的在于提供可以作为所述透明导电性层叠体的基板薄膜等适用的,由耐热性优异并且线膨胀系数充分低的聚酰亚胺构成的透明薄膜。

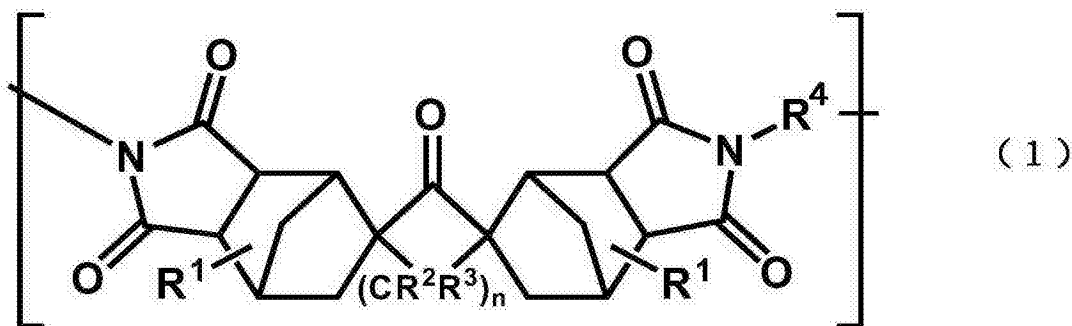
[0009] 解决技术问题的技术手段

[0010] 本发明者们为了达到上述目的而重复专心研究,其结果发现:在具备由聚酰亚胺构成的基板薄膜、和层叠于所述基板薄膜上的导电性材料而成的薄膜的透明导电性层叠体中,通过将所述聚酰亚胺制成含有至少一种下述通式(1)所表示的重复单元,且玻璃化转变温度为 $350^{\circ}\text{C}\sim 450^{\circ}\text{C}$,并且在氮气氛下、升温速度为 $5^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的条件下测定 $50^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内的长度变化而求得的线膨胀系数为 $30\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下的聚酰亚胺,可以具有充分高的耐热冲击性,即使在如太阳能电池或液晶显示装置等制造过程中所采用的高温加热条件下也能够充分抑制品质劣化,至此完成本发明。

[0011] 即,本发明的透明导电性层叠体具备由聚酰亚胺构成的基板薄膜、和层叠于该基板薄膜上的导电性材料而成的薄膜,

[0012] 所述聚酰亚胺含有至少1种的下述通式(1)所表示的重复单元,所述聚酰亚胺的玻璃化转变温度为 $350^{\circ}\text{C}\sim 450^{\circ}\text{C}$,并且在氮气氛下、在升温速度为 $5^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的条件下测定 $50^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内的长度变化而求得的线膨胀系数为 $30\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下。

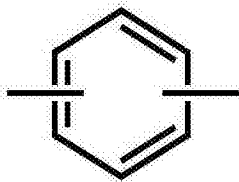
[0013]



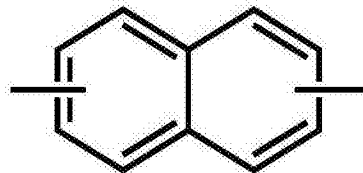
[0014] [式(1)中, R^1 、 R^2 、 R^3 各自独立地表示选自氢原子、碳原子数为 $1\sim 10$ 的烷基以及氟原子中的1种, R^4 表示碳原子数为 $6\sim 40$ 的芳基, n 表示 $0\sim 12$ 的整数。]

[0015] 另外,在上述本发明的透明导电性层叠体中,所述通式(1)中的 R^4 优选为下述通式(2)~(5)所表示的基团中的1种。

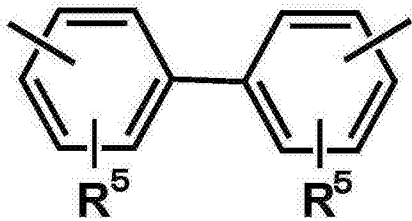
[0016]



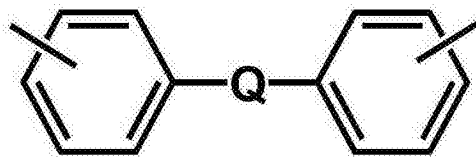
(2)



(3)



(4)



(5)

[0017] [式(4)中, R^5 表示选自氢原子、氟原子、甲基、乙基以及三氟甲基中的1种,式(5)中, Q 表示选自式: $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-C_6H_4-$ 、 $-COO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-$ 、 $-O-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-O-$ 、 $-C(CH_3)_2-C_6H_4-C(CH_3)_2-$ 、 $-O-C_6H_4-C_6H_4-O-$ 以及 $-O-C_6H_4-O-$ 所表示的基团中的1种。]

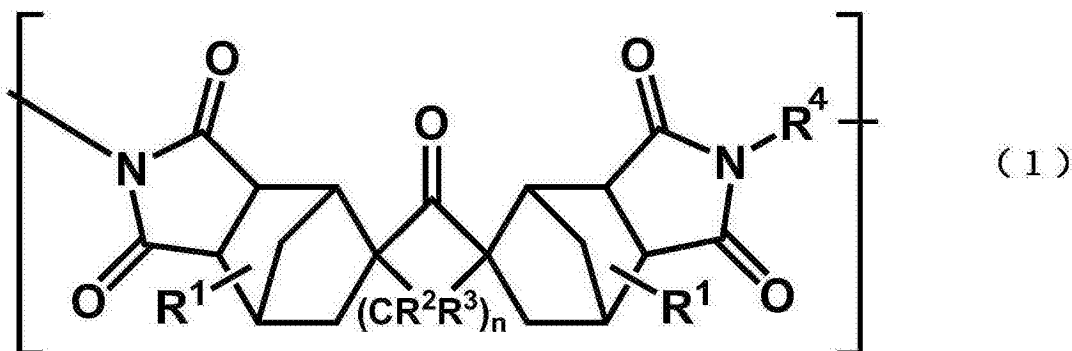
[0018] 进一步,在上述本发明的透明导电性层叠体中,所述聚酰亚胺优选含有所述通式(1)所表示的,并且该式中的 R^4 为选自所述通式(4)所表示的基团、以及所述 Q 为 $-CONH-$ 、 $-COO-$ 、 $-CO-$ 、 $-C_6H_4-$ 所表示的基团中的1种的所述通式(5)所表示的基团中的1种基团的重复单元;和所述通式(1)所表示的,并且该式中的 R^4 为选自所述通式(2)所表示的基团、以及所述 Q 为 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-O-C_6H_4-O-$ 所表示的基团中的1种的所述通式(5)所表示的基团中的1种基团的重复单元而成。

[0019] 另外,在上述本发明的透明导电性层叠体中,所述聚酰亚胺进一步优选含有所述通式(1)所表示的,并且该式中的 R^4 为选自所述通式(4)所表示的基团、以及所述 Q 为 $-CONH-$ 、 $-COO-$ 所表示的基团中的1种的所述通式(5)所表示的基团中的1种基团的重复单元;和所述通式(1)所表示的,并且该式中的 R^4 为选自所述 Q 为 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 所表示的基团中的1种的所述通式(5)所表示的基团中的1种基团的重复单元而成。

[0020] 另外,本发明的触摸屏、太阳能电池、显示装置分别具备上述本发明的透明导电性层叠体。

[0021] 进一步,本发明的透明薄膜为由聚酰亚胺构成的透明薄膜,所述聚酰亚胺含有至少一种下述通式(1)所表示的重复单元,其玻璃化转变温度为 $350^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$,并且在氮气氛下、升温速度为 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的条件下测定 $50^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 的温度范围内的长度变化所求得的线膨胀系数为 $30\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 以下。这样的本发明的透明薄膜能够适用于上述本发明的透明导电性层叠体所具备的基板薄膜等。

[0022]



[0023] [式(1)中, R^1 、 R^2 、 R^3 各自独立地表示选自氢原子、碳原子数为1~10的烷基以及氟原子中的1种, R^4 表示碳原子数为6~40的芳基, n 表示0~12的整数。]

[0024] 发明的效果

[0025] 根据本发明,可以提供具有充分高的耐热冲击性,即使在如太阳能电池或液晶显示装置等制造过程中所采用的高温加热条件下也能够充分抑制品质劣化的透明导电性层叠体、以及使用其的触摸屏、太阳能电池和显示装置。另外,根据本发明,可以提供能够适合作为所述透明导电性层叠体的基板薄膜等使用的,由耐热性优异且线膨胀系数充分低的聚酰亚胺构成的透明薄膜。

附图说明

[0026] 图1是合成例1中得到的降冰片烷-2-螺-2'-环戊酮-5'-螺-2''-降冰片烷-5,5'',6,6''-四羧酸二酐的IR谱图。

[0027] 图2是合成例1中得到的降冰片烷-2-螺-2'-环戊酮-5'-螺-2''-降冰片烷-5,5'',6,6''-四羧酸二酐的 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d^6)谱图。

[0028] 图3是合成例1中得到的降冰片烷-2-螺-2'-环戊酮-5'-螺-2''-降冰片烷-5,5'',6,6''-四羧酸二酐的 $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d^6)谱图。

[0029] 图4是实施例1中得到的聚酰亚胺的IR谱图。

[0030] 图5是实施例2中得到的聚酰亚胺的IR谱图。

[0031] 图6是实施例3中得到的聚酰亚胺的IR谱图。

[0032] 图7是实施例4中得到的聚酰亚胺的IR谱图。

[0033] 图8是实施例5中得到的聚酰亚胺的IR谱图。

[0034] 图9是比较例1中得到的聚酰亚胺的IR谱图。

[0035] 图10是表示实施第一耐热冲击性的评价试验(测定温度条件:350℃)时的实施例1中得到的透明导电性层叠体中的由ITO构成的薄膜表面状态的显微镜照片。

[0036] 图11是表示实施第一耐热冲击性的评价试验(测定温度条件:350℃)时的比较例3中得到的导电性层叠体中的由ITO构成的薄膜表面状态的显微镜照片。

具体实施方式

[0037] 以下就其优选的实施方式来详细地说明本发明。

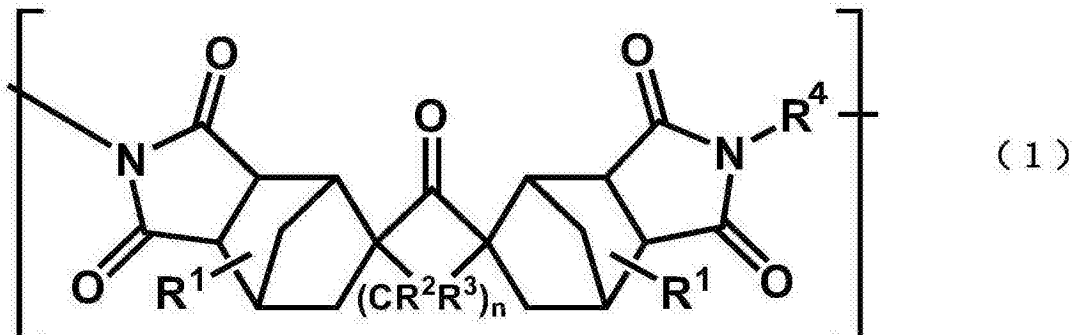
[0038] [透明导电性层叠体]

[0039] 首先,对于本发明的透明导电性层叠体进行说明。即,本发明的透明导电性层叠体

具备由聚酰亚胺构成的基板薄膜、和层叠于该基板薄膜上的导电性材料而成的薄膜，

[0040] 所述聚酰亚胺含有至少 1 种的下述通式(1)所表示的重复单元，所述聚酰亚胺的玻璃化转变温度为 350℃～450℃，并且在氮气氛下，在升温速度为 5℃/分钟 的条件下测定 50℃～200℃ 的温度范围内的长度变化而求得的线膨胀系数为 30ppm/℃ 以下。

[0041]



[0042] [式(1)中， R^1 、 R^2 、 R^3 各自独立地表示选自氢原子、碳原子数为 1～10 的烷基以及氟原子中的 1 种， R^4 表示碳原子数为 6～40 的芳基， n 表示 0～12 的整数。]

[0043] <由聚酰亚胺构成的基板薄膜>

[0044] 本发明所涉及的聚酰亚胺含有至少一种上述通式(1)所表示的重复单元。

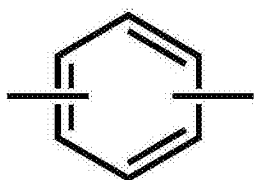
[0045] 作为这样的通式(1)中的 R^1 、 R^2 、 R^3 能够选择的烷基为碳原子数为 1～10 的烷基。如果这样的碳原子数超过 10，则玻璃化转变温度会降低，得到的基板薄膜无法得到充分的耐热冲击性。另外，作为能够选择为这样的 R^1 、 R^2 、 R^3 的烷基的碳原子数，从精制变得更容易的观点出发，优选为 1～6，进一步优选为 1～5，更加优选为 1～4，特别优选为 1～3。另外，作为这样的 R^1 、 R^2 、 R^3 能够选择的烷基可以为直链状，也可以为支链状。此外，作为这样的烷基，从精制的容易性的观点来看，更优选为甲基、乙基。

[0046] 作为所述通式(1)中的 R^1 、 R^2 、 R^3 ，从制造聚酰亚胺时，可以使玻璃化转变温度更有效地为 350℃～450℃，得到充分高的耐热性的观点来看，更优选各自独立地为氢原子或者碳原子数为 1～10 的烷基，其中从原料容易得到或较容易精制的观点来看，更优选各自独立地为氢原子、甲基、乙基、正丙基或异丙基，特别优选为氢原子或甲基。另外，从精制的容易性等观点来看，这样的式中的多个 R^1 、 R^2 、 R^3 特别优选相同。

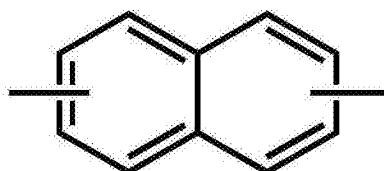
[0047] 另外，作为所述通式(1)中的 R^4 能够选择的芳基为碳原子数为 6～40 的芳基。另外，作为所述碳原子数，优选为 6～30，进一步优选为 12～20。如果所述碳原子数超过所述上限，则无法使玻璃化转变温度成为 350℃～450℃，有无法得到充分的耐热冲击性的倾向，另一方面，小于所述下限时，得到的聚酰亚胺对于溶剂的溶解性会降低，有难以形成基板薄膜的倾向。

[0048] 另外，作为所述通式(1)中的 R^4 ，从具有充分高的玻璃化转变温度和充分低的线膨胀系数，能平衡性良好地发挥这些特性的观点来看，优选为下述通式(2)～(5)所表示的基团中的 1 种。

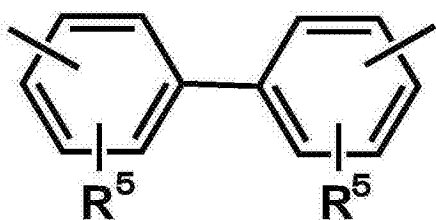
[0049]



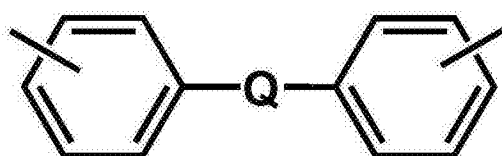
(2)



(3)



(4)



(5)

[0050] [式(4)中, R^5 表示选自氢原子、氟原子、甲基、乙基以及三氟甲基中的1种,式(5)中, Q 表示选自式: $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-C_6H_4-$ 、 $-COO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-$ 、 $-O-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-O-$ 、 $-C(CH_3)_2-C_6H_4-C(CH_3)_2-$ 、 $-O-C_6H_4-C_6H_4-O-$ 以及 $-O-C_6H_4-O-$ 所表示的基团中的1种。]

[0051] 作为这样的通式(4)中的 R^5 ,从使玻璃化转变温度和线膨胀系数平衡性良好地成为更高水平值的观点来看,进一步优选为氢原子、氟原子、甲基或乙基,特别优选为氢原子。

[0052] 另外,作为上述通式(5)中的 Q ,从使玻璃化转变温度和线膨胀系数平衡性良好地成为更高水平值的观点来看,优选为式: $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CONH-$ 、 $-COO-$ 、 $-CO-$ 、 $-C_6H_4-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-O-C_6H_4-O-$ 所表示的基团,更加优选为式: $-O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-COO-$ 、 $-CH_2-$ 所表示的基团,特别优选为式: $-O-$ 或 $-CONH-$ 所表示的基团。

[0053] 另外,作为能够选择为这样的 R^4 的通式(2)~(5)所表示的基团,从可以使玻璃化转变温度成为充分高的温度,并且可以使线膨胀系数成为充分低的值,提高这些特性的平衡,得到更高的耐热冲击性的观点来看,更优选为通式(4)或(5)所表示的基团。其中,从可以使线膨胀系数更低,进一步得到高的耐热冲击性的观点来看,优选 R^4 为通式(4)所表示的基团、或者通式(5)所表示的并且所述 Q 为 $-CONH-$ 、 $-COO-$ 、 $-CO-$ 、 $-C_6H_4-$ 所表示的基团(更优选 $-CONH-$ 或 $-COO-$ 所表示的基团,特别优选 $-CONH-$ 所表示的基团)中的至少1种。此外,作为 R^4 ,从可以赋予得到的聚酰亚胺构成的基板薄膜更高的可挠性(柔软性)的观点来看,优选通式(2)所表示的基团、或通式(5)所表示的并且所述 Q 为 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-O-C_6H_4-O-$ 所表示的基团中的至少1种(进一步优选 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 所表示的基团中的1种,更优选 $-O-$ 所表示的基团)的基团。

[0054] 另外,所述通式(1)中的 n 表示0~12的整数。如果所述 n 的值超过所述上限,则精制变得困难。另外,这样的通式(1)中的 n 的数值范围的上限值,从精制变得更容易的观点来看,更优选为5,特别优选为3。另外,该通式(1)中的 n 的数值范围的下限值,从用于聚酰亚胺的制造的单体(例如,后述的通式(6)所表示的四羧酸二酐类)的原料安定性的观点来看,更优选为1,特别优选为2。这样,作为通式(1)中的 n ,特别优选为2~3的整数。

[0055] 进一步,作为所述聚酰亚胺,从以更高的水平且平衡性良好地具有充分高的玻璃化转变温度、充分低的线膨胀系数、和得到的基板薄膜的充分的可挠性(柔软性)的观点来看,优选含有多种(2种以上)的所述通式(1)中的 R^4 的种类不同的重复单元。另外,从同样的观点来看,由于可以得到更高的效果,因此,作为含有所述多种重复单元的聚酰亚胺,更优选含有:所述通式(1)所表示的,并且该式中的 R^4 为选自所述通式(4)所表示的基团、以及所述Q为 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 所表示的基团中的1种(更优选为 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 所表示的基团、特别优选为 $-\text{CONH}-$ 所表示的基团)的所述通式(5)所表示的基团中的1种基团的重复单元(A);和所述通式(1)所表示的,并且该式中的 R^4 为选自所述通式(2)所表示的基团、以及所述Q为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ 所表示的基团中1种(进一步优选为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 所表示的基团中1种,更优选为 $-\text{O}-$ 所表示的基团)的所述通式(5)所表示的基团中的1种基团的重复单元(B)。另外,作为该重复单元(B),从制造时单体得到的容易性的观点来看,更优选所述通式(1)中的 R^4 为所述通式(5)所表示的基团,并且所述式(5)中的Q为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ 所表示的基团中的1种(进一步优选为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 所表示的基团中的1种,更优选为 $-\text{O}-$ 所表示的基团)。

[0056] 在含有这样的重复单元(A)和(B)的情况下,重复单元(A)与重复单元(B)的含量比率以摩尔比((A):(B))计优选为9:1~6:4(进一步优选为8:2~7:3)。在所述重复单元(A)的含量比率小于所述下限时,有难以得到线膨胀系数更低的聚酰亚胺的倾向,另一方面,若超过所述上限,则有得到的基板薄膜的可挠性降低的倾向。另外,在含有重复单元(A)和(B)的情况下,从可以更有效地调制聚酰亚胺的观点来看,优选所述通式(1)中的 R^4 以外的取代基的结构相同。

[0057] 另外,在本发明所涉及的聚酰亚胺中,如上所述,从可以使线膨胀系数更低,并且得到更高的耐热冲击性的观点来看,由于所述通式(1)中的 R^4 特别优选为通式(5)所表示的并且所述Q为 $-\text{CONH}-$ 所表示的基团,因此,作为重复单元,特别优选含有所述通式(1)所表示的并且该式中的 R^4 为所述通式(5)所表示的基团且其中所述Q为 $-\text{CONH}-$ 所表示的基团的重复单元(以下,方便起见,根据情况称为「重复单元(C)」)。另外,在聚酰亚胺含有重复单元(C)的情况下,由于可以具有充分的耐热性,能够使线膨胀系数以更高的水平降低(例如,可使线膨胀系数为20ppm/°C以下,进一步也可使其为10ppm/°C以下),因此,重复单元(C)的含量比率将聚酰亚胺中的通式(1)所表示的重复单元的总量作为基准,优选为60摩尔%以上,进一步优选为75摩尔%以上,更加优选为90摩尔%以上,特别优选为100摩尔%。

[0058] 本发明所涉及的聚酰亚胺的玻璃化转变温度为350°C~450°C。在该玻璃化转变温度小于所述下限时,基板薄膜的耐热冲击性不充分,在太阳能电池或液晶显示装置的制造过程中的加热工序中变得难以充分地抑制透明导电性层叠体的品质劣化(产生裂纹等),另一方面,若超过所述上限,则在制造聚酰亚胺时,有与聚酰胺酸进行热闭环缩合反应的同时,无法进行充分的固相聚合反应而成为脆的薄膜的倾向。另外,从同样观点来看,从得到更高的效果来看,所述聚酰亚胺的玻璃化转变温度进一步优选为360°C~420°C,更加优选为370~410°C。作为该聚酰亚胺的玻璃化转变温度,作为测定装置使用差示扫描量热计(例如SII NanoTechnology Inc. 制造的商品名“DSC7020”),可以采用在升温速度:10°C/分钟以及降温速度:30°C/分钟的条件在氮气氛下扫描30°C至440°C之间而求得的值。

另外,对于在扫描温度 30℃至 440℃之间不具有玻璃化转变温度的聚酰亚胺,将所述扫描温度由 30℃变更为 470℃,测定玻璃化转变温度。

[0059] 另外,本发明所涉及的聚酰亚胺的线膨胀系数为 30ppm/℃以下。若该线膨胀系数超过所述上限,则不能得到充分的耐热冲击性,在太阳能电池或液晶显示装置的制造过程中,由导电性材料构成的薄膜上产生裂纹等难以充分地抑制品质的劣化。另外,从同样的观点来看,所述线膨胀系数进一步优选为 25ppm/℃以下,更加优选为 20ppm/℃以下。另外,作为该线膨胀系数的下限值,从用于薄膜的导电性材料的线膨胀系数的观点来看,优选为 5ppm/℃,进一步优选为 10ppm/℃。另外,作为该聚酰亚胺的线膨胀系数,使用长 20mm、宽 5mm、厚度 0.05mm (50 μm) 的大小的样品,作为测定装置利用热机械分析装置(Rigaku 制造的商品名“TMA8310”),在氮气氛下,采用拉伸模式(49mN)、升温速度为 5℃/分钟的条件,测定 50℃~200℃中的所述样品的长度方向的长度变化,可以采用通过求得 50℃~200℃的温度范围中的每 1℃的长度变化的平均值而得到的值。另外,通过适当变更所述通式(1)中的 R¹~R⁴的种类等、或者含有多种(2种以上)的所述通式(1)所表示的重复单元,可以使该聚酰亚胺的玻璃化转变温度和线膨胀系数在所述数值范围内。进一步,即使拉伸聚酰亚胺膜(纵向拉伸、横向拉伸、斜拉伸、加压拉伸等),或在热处理前拉伸作为聚酰亚胺的前体的聚酰胺酸膜,或一边固定作为聚酰亚胺的前体的聚酰胺酸膜一边进行热处理,也可以将线膨胀系数微调节至所述数值范围内。

[0060] 另外,作为该聚酰亚胺,5%重量减少温度优选为 450℃以上,更加优选为 460~550℃。在该 5%重量减少温度小于所述下限时,有无法得到充分的耐热冲击性的倾向,另一方面,如果超过所述上限,则有难以制造具有所述特性的聚酰亚胺的倾向。另外,该 5%重量减少温度可以通过在氮气气氛下,一边流入氮气一边自室温(25℃)慢慢加热,测定使用的样品的重量减少 5%的温度而求得。

[0061] 进一步,关于该聚酰亚胺的分子量,因为有热酰亚胺化后的膜难以溶解于通用有机溶剂的情况,因此,该分子量的评价可以使用作为前体的聚酰胺酸的特性粘度[η]来进行测定。作为该聚酰胺酸的特性粘度[η],优选为 0.1~8.0,进一步优选为 0.1~6.0,更加优选为 0.1~3.0,特别优选为 0.4~2.0。在该特性粘度小于所述下限时,有难以达到充分的耐热冲击性的倾向,另一方面,如果超过所述上限,则有难以流延成膜(浇铸成膜)的倾向。该特性粘度[η]可以通过如下的方式进行测定。即,首先,作为溶剂使用 N,N-二甲基乙酰胺,在该 N,N-二甲基乙酰胺中溶解所述聚酰胺酸使浓度成为 0.5g/dL,得到测定样品(溶液)。其次,使用所述测定样品,在 30℃的温度条件下使用动粘度计,测定所述测定样品的粘度,采用求得的值作为特性粘度[η]。另外,作为所述动粘度计,使用离合公司制造的自动粘度测定装置(商品名“VMC-252”)。

[0062] 另外,作为该聚酰亚胺,更优选主要含有上述通式(1)所表示的重复单元(更优选上述通式(1)所表示的重复单元的总含量相对于全部重复单元为 50~100 摩尔%,特别优选为 80~100 摩尔%)。这样,在所述聚酰亚胺中,也可以在不损害本发明的效果的范围内含有其它重复单元。另外,作为这样的其它重复单元没有特别地限制,可以根据用途等适当选择利用来自公知的单体的其它重复单元。

[0063] 另外,作为由该聚酰亚胺构成的基板薄膜,其形状或大小可以根据用途等进行适当设计,没有特别地限制,基板薄膜的厚度优选为 1~200 μm,更优选为 5~100 μm。在该

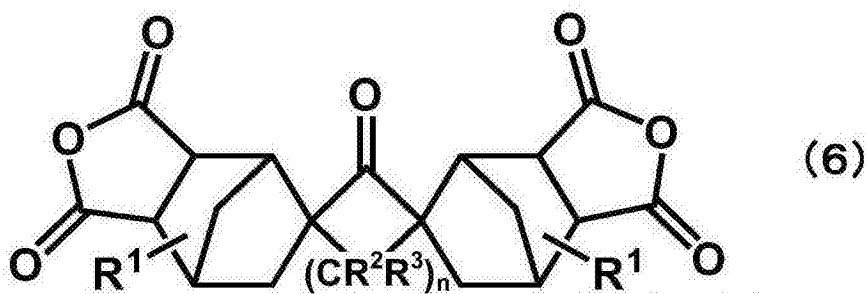
基板薄膜的厚度小于所述下限时,有机械强度降低变弱的倾向,另一方面,如果超过所述上限,则有成膜加工变困难的倾向。

[0064] 另外,作为由该聚酰亚胺构成的基板薄膜,从得到透明性更高的透明导电性层叠体的观点来看,优选透明性高的,进一步优选总透光率为80%以上(更加优选为85%以上,特别优选为87%以上)。所述总透光率可以通过适当选择基板薄膜的聚酰亚胺的种类等而容易地达成。另外,作为该总透光率,可以采用作为测定装置使用日本电色工业株式会社制造的商品名“雾度计 NDH-5000”测定得到的值。

[0065] 进一步,由该聚酰亚胺构成的基板薄膜的折射率优选为1.50~1.70,更加优选为1.55~1.65。在该折射率小于所述下限时,有聚酰亚胺与导电性薄膜的折射率差变大,总透光率降低的倾向,另一方面,如果超过所述上限,则会发现聚酰亚胺着色的倾向,并且有合成本身也变困难的倾向。另外,作为该折射率,可以采用使用折射率测定装置(ATAGO Co., Ltd. 制造的商品名“NAR-1T SOLID”),在589nm的光源下,在23℃的温度条件下测定的值。

[0066] 接着,对制造由这样的聚酰亚胺构成的基板薄膜的方法进行说明。作为制造由这样的聚酰亚胺构成的基板薄膜的方法,没有特别地限制,优选可以采用如下所示的基板薄膜的制造方法。即,作为该基板薄膜的制造方法,优选可以利用包括:在有机溶剂的存在下,使下述通式(6)所表示的降冰片烷-2-螺- α -环烷酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸二酐类与下述通式(7)所表示的芳香族二胺反应,调制含有至少一种的下述通式(8)所表示的重复单元的聚酰胺酸,得到聚酰胺酸的溶液的工序(工序(I));将所述聚酰胺酸的溶液涂布于基材上之后,将所述聚酰胺酸酰亚胺化,得到由具有上述通式(1)所表示的重复单元的聚酰亚胺构成的基板薄膜的工序(工序(II))的基板薄膜的制造方法。以下,分为工序(I)和工序(II)进行说明。

[0067]

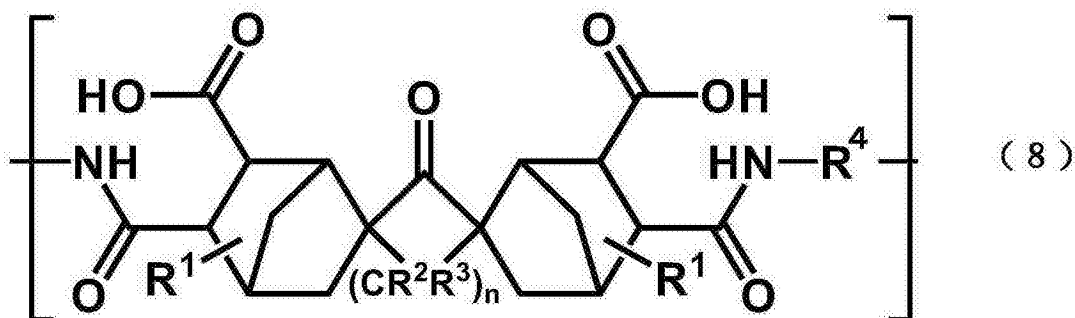


[0068] [式(6)中, R^1 、 R^2 、 R^3 各自独立地表示选自氢原子、碳原子数为1~10的烷基以及氟原子中的1种, n 表示0~12的整数。]

[0069] $H_2N-R^4-NH_2$ (7)

[0070] [式(7)中, R^4 表示碳原子数为6~40的芳基。]

[0071]



[0072] [式(8)中, R^1 、 R^2 、 R^3 各自独立地表示选自氢原子、碳原子数为1~10的烷基以及氟原子中的1种, R^4 表示碳原子数为6~40的芳基, n 表示0~12的整数。]

[0073] (工序(I))

[0074] 工序(I)为在有机溶剂的存在下,使上述通式(6)所表示的降冰片烷-2-螺- α -环戊酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸二酐类(以下根据情况简称为“通式(6)所表示的化合物”或“通式(6)所表示的四羧酸二酐类”)与上述通式(7)所表示的芳香族二胺反应,调制具有上述通式(8)所表示的重复单元的聚酰胺酸,得到聚酰胺酸的溶液的工序。

[0075] 该通式(6)中的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 n 为与上述通式(1)中的 R^1 、 R^2 、 R^3 以及 n 相同的意思,其优选情况也与上述通式(1)中的 R^1 、 R^2 、 R^3 以及 n 的优选情况相同。该通式(6)中的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 n 可以根据作为目的的聚酰亚胺的构成进行适当变更。

[0076] 作为该通式(6)所表示的四羧酸二酐类,例如可以列举降冰片烷-2-螺- α -环戊酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸二酐(别名“降冰片烷-2-螺-2'-环戊酮-5'-螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸二酐”)、甲基降冰片烷-2-螺- α -环戊酮- α' -螺-2"- (甲基降冰片烷)-5,5",6,6"-四羧酸二酐、降冰片烷-2-螺- α -环己酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸二酐(别名“降冰片烷-2-螺-2'-环己酮-6'-螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸二酐”)、甲基降冰片烷-2-螺- α -环己酮- α' -螺-2"- (甲基降冰片烷)-5,5",6,6"-四羧酸二酐、降冰片烷-2-螺- α -环丙酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸二酐、降冰片烷-2-螺- α -环丁酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸二酐、降冰片烷-2-螺- α -环庚酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸二酐、降冰片烷-2-螺- α -环辛酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸二酐、降冰片烷-2-螺- α -环壬酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸二酐、降冰片烷-2-螺- α -环癸酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸二酐、降冰片烷-2-螺- α -环十一酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸二酐、降冰片烷-2-螺- α -环十二酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸二酐、降冰片烷-2-螺- α -环十三酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸二酐、降冰片烷-2-螺- α -环十四酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸二酐、降冰片烷-2-螺- α -环十五酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸二酐、降冰片烷-2-螺- α - (甲基环戊酮)- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸二酐、降冰片烷-2-螺- α - (甲基环己酮)- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸二酐等。作为该通式(6)所表示的四羧酸二酐类,可以根据由聚酰亚胺构成的基板薄膜的设计单独使用1种,也可以组合使用2种

以上。在使用多种通式(6)所表示的四羧酸二酐类的情况下,通过适当变更其种类,也可以将得到的聚酰亚胺的玻璃化转变温度和线膨胀系数适当调节为所述数值范围内的数值。另外,制造该通式(6)所表示的四羧酸二酐类的方法如后所述。

[0077] 另外,用于所述工序(I)的上述通式(7)所表示的二胺化合物中,该式(7)中的 R^4 为与上述通式(1)中的 R^4 相同的意思,其优选的情况也与上述通式(1)中的 R^4 的优选情况相同。该通式(7)中的 R^4 可以根据作为目的的聚酰亚胺的构成而适当变更。

[0078] 作为该通式(7)所表示的芳香族二胺,例如可以列举4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4''-二氨基对三联苯、3,3'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基乙烷、3,3'-二氨基二苯基乙烷、4,4'-二氨基联苯、3,3'-二氨基联苯、4,4'-二氨基二苯基醚、3,3'-二氨基二苯基醚、2,2'-双(4-氨基苯氧基苯基)丙烷、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]砒、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]砒、2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯、3,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基二苯甲酮、3,3'-二氨基二苯甲酮、9,9'-双(4-氨基苯基)芴、对二氨基苯(别名:对苯二胺)、间二氨基苯、邻二氨基苯、4,4'-二氨基联苯、3,3'-二氨基联苯、2,2'-二氨基联苯、3,4'-二氨基联苯、2,6-二氨基萘、1,4-二氨基萘、1,5-二氨基萘、4,4'-[1,3-亚苯基双(1-甲基-亚乙基)]二苯胺、4,4'-[1,4-亚苯基双(1-甲基-亚乙基)]二苯胺、2,2'-二甲基-4,4'-二氨基联苯(别名:邻联甲苯胺)、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二氨基二苯基砒、4,4'-二氨基二苯基砒、4,4'-二氨基二苯基硫醚、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、4,4'-二氨基苯甲酰苯胺、4,4'-二氨基苯基苯甲酸酯(别名:4,4'-二氨基二苯基酯)、9,9'-双(4-氨基苯基)芴、邻联甲苯胺砒、1,3'-双(4-氨基苯氧基)-2,2-二甲基丙烷、2,3,5,6-四甲基-1,4-苯二胺、3,3',5,5'-四甲基联苯胺、1,5-双(4-氨基苯氧基)戊烷、二乙基甲苯二胺、氨基苄胺、二苯胺M、二苯胺P等。作为制造这样的芳香族二胺的方法,没有特别地限制,可以适当采用公知的方法。另外,作为这样的芳香族二胺也可以使用市售品。

[0079] 另外,从可以使得到的聚酰亚胺的线膨胀系数成为在所述数值范围内的更低值出发,通式(7)所表示的芳香族二胺的 R^4 进一步优选为通式(4)或(5)所表示的基团,其中优选为通式(4)所表示的基团、以及通式(5)所表示的并且所述Q为 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 所表示的基团中的至少1种(更优选为 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 所表示的基团,特别优选为 $-\text{CONH}-$ 所表示的基团)的基团。另外,从还一并赋予得到的由聚酰亚胺构成的基板薄膜更高的可挠性的观点来看,优选通式(7)所表示的芳香族二胺的 R^4 为从所述通式(2)所表示的基团、以及所述Q为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ 所表示的基团中的1种的所述通式(5)所表示的基团中选择的1种基团。另外,从得到容易性的观点来看,通式(7)所表示的芳香族二胺的 R^4 优选为所述Q为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ 所表示的基团中的1种(进一步优选为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 所表示的基团中的1种,更加优选为 $-\text{O}-$ 所表示的基团)的所述通式(5)所表示的基团。

[0080] 进一步,作为所述通式(7)所表示的芳香族二胺,从玻璃化转变温度和线膨胀系数在所述数值范围内,并且能更确实地调制可以以更高的水准平衡性良好地发挥玻璃化转变温度、线膨胀系数、和得到的基板薄膜的可挠性的聚酰亚胺的观点来看,优选将所述通式(7)中的 R^4 的种类不同的多种(2种以上)的芳香族二胺组合使用。另外,从同样的

观点来看,从得到更高的效果出发,作为所述 R^4 的种类不同的多种(2种以上)的芳香族二胺,更优选至少含有:所述通式(7)中的 R^4 为选自所述通式(4)所表示的基团、以及所述 Q 为 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 所表示的基团中的至少 1 种(进一步优选为 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 所表示的基团,特别优选为 $-\text{CONH}-$ 所表示的基团)的所述通式(5)所表示的基团中的 1 种基团的芳香族二胺;和所述通式(7)中的 R^4 为选自所述通式(2)所表示的基团、以及所述 Q 为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ 所表示的基团中的 1 种(进一步优选为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 所表示的基团中的 1 种,更加优选为 $-\text{O}-$ 所表示的基团)的所述通式(5)所表示的基团中的 1 种基团的芳香族二胺。

[0081] 另外,作为工序(I)中所使用的有机溶剂,优选为能够溶解上述通式(6)所表示的四羧酸二酐类和上述通式(7)所表示的芳香族二胺两者的有机溶剂。作为这样的有机溶剂,例如可以列举 N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、 γ -丁内酯、亚丙基碳酸酯、四甲基脲、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、六甲基磷酰三胺、吡啶等非质子类极性溶剂;间甲酚、二甲酚、苯酚、卤化酚等酚类溶剂;四氢呋喃、二恶烷、溶纤剂、甘醇二甲醚(Glyme)等醚类溶剂;苯、甲苯、二甲苯、2-氯-4-羟基甲苯等芳香族类溶剂等。这样的有机溶剂可以单独使用 1 种或也可以混合 2 种以上使用。

[0082] 另外,在工序(I)中,上述通式(6)所表示的四羧酸二酐类与上述通式(7)所表示的芳香族二胺的使用比例相对于上述通式(7)所表示的芳香族二胺所具有的氨基为 1 当量,优选使上述通式(6)所表示的四羧酸二酐类的酸酐基为 0.2 ~ 2 当量,更优选为 0.3 ~ 1.2 当量。在该使用比例小于所述下限时,聚合反应无法有效地进行,有不能得到高分子量的聚酰胺酸的倾向,另一方面,如果超过所述上限,则与上述同样地有不能得到高分子量的聚酰胺酸的倾向。

[0083] 进一步,作为工序(I)中的所述有机溶剂的使用量,上述通式(6)所表示的四羧酸二酐类和上述通式(7)所表示的芳香族二胺的总量相对于反应溶液的总量,优选为成为 0.1 ~ 50 质量% (进一步优选为 10 ~ 30 质量%) 的量。该有机溶剂的使用量小于所述下限时,有不能有效地得到聚酰胺酸的倾向,另一方面,如果超过所述上限,则有由于高粘度化而变得难以搅拌的倾向。

[0084] 另外,在工序(I)中,在使上述通式(6)所表示的四羧酸二酐类与上述通式(7)所表示的芳香族二胺反应时,从提高反应速度和得到高聚合度的聚酰胺酸的观点来看,也可以进一步在所述有机溶剂中添加碱化合物。作为这样的碱性化合物没有特别地限制,例如可以列举三乙基胺、四丁基胺、四己基胺、1,8-二氮杂二环[5.4.0]-十一烯-7、吡啶、异喹啉、N-甲基哌啶、 α -甲基吡啶等。另外,该碱化合物的使用量相对于 1 当量的上述通式(6)所表示的四羧酸二酐类,优选为 0.001 ~ 10 当量,更加优选为 0.01 ~ 0.1 当量。在该碱化合物的使用量小于所述下限时,有未见到添加效果的倾向,另一方面,若超过所述上限,则有成为着色等原因的倾向。

[0085] 另外,在工序(I)中,使上述通式(6)所表示的四羧酸二酐类与上述通式(7)所表示的芳香族二胺反应时的反应温度可以适当调节至能够使这些化合物反应的温度,没有特别地限制,优选为 80℃ 以下,更优选为 -30 ~ 30℃。另外,作为该工序(I)中能够采用的使上述通式(6)所表示的四羧酸二酐类与上述通式(7)所表示的芳香族二胺进行反应的方法,可以适当使用能够进行四羧酸二酐与芳香族二胺的聚合反应的方法,没有特别地限制,

例如也可以采用以下的方法,在大气压中,在氮、氦、氩等惰性气氛下,将芳香族二胺类溶解于溶剂中之后,在所述反应温度下添加上述通式(6)所表示的四羧酸二酐类,然后,使之反应 10 ~ 48 小时。在该反应温度或反应时间小于所述下限时,有难以充分地反应的倾向,另一方面,若超过所述上限,则有使聚合物劣化的物质(氧等)的混入几率提高从而分子量降低的倾向。

[0086] 由此,通过使上述通式(6)所表示的四羧酸二酐类与上述通式(7)所表示的芳香族二胺反应,可以得到具有至少 1 种的上述通式(8)所表示的重复单元的聚酰胺酸。另外,由此得到的具有上述通式(8)所表示的重复单元的聚酰胺酸,也可以在将其分离之后,再次溶解于溶剂(例如所述有机溶剂等)中作为工序(II)所使用的聚酰胺酸的溶液,或者,也可以不分离具有上述通式(8)所表示的重复单元的聚酰胺酸,将在有机溶剂中使上述通式(6)所表示的四羧酸二酐类与上述通式(7)所表示的芳香族二胺反应所得到的反应液(含有具有上述通式(8)所表示的重复单元的聚酰胺酸的反应液)直接作为工序(II)中使用的聚酰胺酸的溶液。另外,在从所述反应液中分离具有上述通式(8)所表示的重复单元的聚酰胺酸来利用的情况下,作为该分离方法,没有特别限制,可以适当采用能够分离聚酰胺酸的公知的方法,例如也可以采用作为再沉淀物分离的方法等。

[0087] 另外,所述通式(8)中的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 以及 n 与通式(1)中的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 以及 n 相同,其优选的也与上述通式(1)中的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 以及 n 相同。

[0088] 另外,作为这样的具有通式(8)所表示的重复单元的聚酰胺酸,特性粘度 $[\eta]$ 优选为 0.1 ~ 8.0,进一步优选为 0.1 ~ 6.0,更加优选为 0.1 ~ 3.0 dL/g,特别优选为 0.4 ~ 2.0 dL/g。若该特性粘度 $[\eta]$ 小于 0.1 dL/g,则在使用其制造薄膜状的聚酰胺酸时,得到的薄膜会有变脆的倾向,另一方面,若超过 8.0 dL/g,则粘度过高而使加工性降低,例如在制造薄膜的情况下得到均匀的薄膜变得困难。另外,该特性粘度 $[\eta]$ 可以如下进行测定。即,首先使用 N,N-二甲基乙酰胺作为溶剂,在该 N,N-二甲基乙酰胺中溶解所述聚酰胺酸使其浓度成为 0.5 g/dL,得到测定样品(溶液)。接着,使用所述测定样品,在 30°C 的温度条件下使用粘度计测定所述测定样品的粘度,将求得的价值作为特性粘度 $[\eta]$ 采用。另外,作为该粘度计,使用日立公司制造的自动粘度测定装置(商品名“VMC-252”)。

[0089] 进一步,在使通过本发明得到的聚酰胺酸成为含有上述通式(1)所表示的重复单元,并且含有其它重复单元的物质(溶液)的情况下,例如,在上述工序(I)中,也可以采用使用上述通式(6)所表示的四羧酸二酐类并且使用其它四羧酸二酐的方法,另外,也可以采用使用上述通式(7)所表示的芳香族二胺并且使用其它二胺化合物的方法,进一步,也可以同时采用这些方法。

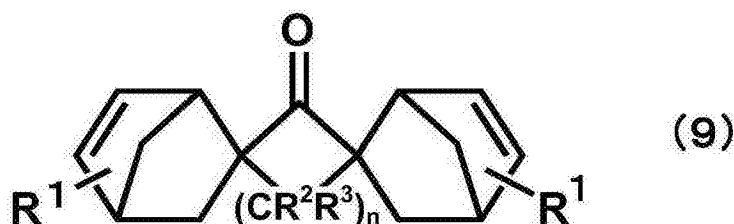
[0090] 作为这样的上述通式(6)所表示的四羧酸二酐类以外的其它四羧酸二酐,可以列举丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-环戊烷四羧酸二酐、1,2,4,5-环己烷四羧酸二酐、2,3,5-三羧基环戊基乙酸二酐、3,5,6-三羧基降冰片烷-2-乙酸二酐、2,3,4,5-四氢呋喃四羧酸二酐、1,3,3a,4,5,9b-六氢-5-(四氢-2,5-二氧基-3-呋喃基)-萘并[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氢-5-甲基-5-(四氢-2,5-二氧基-3-呋喃基)-萘并[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、1,3,3a,4,5,9b-六氢-8-甲基-5-(四氢-2,5-二氧基-3-呋喃基)-萘并[1,2-c]-呋喃-1,3-二酮、5-(2,5-二氧基四氢呋喃基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二羧酸二酐、双环[2,2,2]-辛-7-烯-2,3,5,6-四

羧酸二酐等脂肪族或脂环式四羧酸二酐；均苯四酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-联苯基砷四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、3,3',4,4'-联苯基醚四羧酸二酐、3,3',4,4'-二甲基二苯基硅烷四羧酸二酐、3,3',4,4'-四苯基硅烷四羧酸二酐、1,2,3,4-呋喃四羧酸二酐、4,4'-双(3,4-二羧基苯氧基)二苯基硫醚二酐、4,4'-双(3,4-二羧基苯氧基)二苯基砷二酐、4,4'-双(3,4-二羧基苯氧基)二苯基丙烷二酐、3,3',4,4'-全氟异亚丙基二邻苯二甲酸二酐、4,4'-(2,2-六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸二酐、3,3',4,4'-联苯基四羧酸二酐、2,3,3',4'-联苯基四羧酸二酐、双(邻苯二甲酸)苯基氧化膦二酐、对亚苯基-双(三苯基邻苯二甲酸)二酐、间亚苯基-双(三苯基邻苯二甲酸)二酐、双(三苯基邻苯二甲酸)-4,4'-二苯基醚二酐、双(三苯基邻苯二甲酸)-4,4'-二苯基甲烷二酐等芳香族四羧酸二酐等。另外,在使用芳香族四羧酸的情况下,为了防止分子内 CT 所引起的着色,其使用量优选在可使得到的聚酰亚胺具有充分的透明性的范围内适当改变。

[0091] 另外,作为所述芳香族类二胺以外的其它二胺化合物,没有特别限制,可以适宜地使用聚酰亚胺或聚酰胺酸的制造中能够使用的公知的二胺化合物,例如可以适当使用脂肪族类二胺、脂环式类二胺等。作为这样的脂肪族类二胺,可以列举乙二胺、丙二胺、三亚甲基二胺、四亚甲基二胺、六亚甲基二胺、聚氧化烯二胺等。另外,作为所述脂环式类二胺,可以列举 4,4'-二氨基-二环己基甲烷、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基-二环己基甲烷、3,3'-二乙基-4,4'-二氨基-二环己基甲烷、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二氨基-二环己基甲烷、3,3',5,5'-四乙基-4,4'-二氨基-二环己基甲烷、3,5-二乙基-3',5'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷、双(氨基甲基)环己烷、1,4-二氨基环己烷、1,3-二氨基环己烷、双环[2.2.1]庚烷二甲胺、降冰片烷二胺等。

[0092] 在此,对制造用于工序(I)中的通式(6)所表示的四羧酸二酐类的方法进行说明。作为制造该通式(6)所表示的四羧酸二酐类的方法,没有特别限制,例如,也可以利用以下的方法,通过适当利用公知的方法等将下述通式(9)所表示的5-降冰片烯-2-螺- α -环烷酮- α' -螺-2"-5"-降冰片烯类(以下,根据情况简称为“通式(9)所表示的化合物”)四羧酸二酐化,得到上述通式(6)所表示的四羧酸二酐类。作为将该通式(9)所表示的化合物四羧酸二酐化的方法,没有特别限制,可以适宜地利用公知的方法,例如,也可以采用如 1994 年发行的 *Macromolecules* (第 27 卷) 的第 1117 页所记载的方法。即,作为该四羧酸二酐化的方法,也可以采用在 Pd 催化剂和氯化铜(II) 以及乙酸钠的存在下,将上述通式(9)所表示的化合物用一氧化碳和甲醇等醇进行四酯化,在对甲苯磺酸等酸催化剂的存在下使得到的四甲酯与甲酸进行酯交换反应,得到四羧酸,然后,在该酯交换反应的反应体系中使乙酸酐共存,将所述四羧酸用乙酸酐进行四羧酸二酐化的方法;也可以采用将所述四羧酸一旦分离之后,在升华精制装置中在真空条件下使其进行热脱水反应的方法。

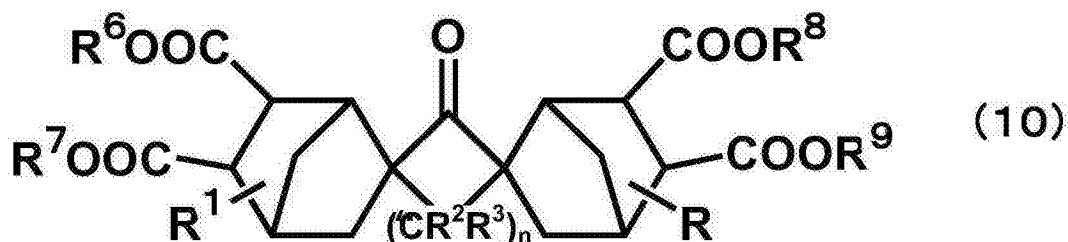
[0093]



[0094] [式(9)中, R^1 、 R^2 、 R^3 各自独立地表示选自氢原子、碳原子数为1~10的烷基以及氟原子中的1种, n 表示0~12的整数。]

[0095] 另外,作为制造通式(6)所表示的四羧酸二酐类的优选的方法,可以利用包括以下的工序的方法(以下,根据情况称为“四羧酸二酐类的制造方法(A)”),在钨催化剂以及氧化剂的存在下,使上述通式(9)所表示的化合物与醇和一氧化碳进行反应,得到下述通式(10)所表示的降冰片烷-2-螺- α -环烷酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸及其酯类(以下,根据情况简称为“通式(10)所表示的化合物”)中的至少1种的化合物的工序(第1工序);和使用低级羧酸(甲酸、乙酸、丙酸等)、酸催化剂和乙酸酐,由所述化合物得到上述通式(6)所表示的降冰片烷-2-螺- α -环烷酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸二酐类的工序(第2工序)。

[0096]



[0097] [式(10)中, R^1 、 R^2 、 R^3 各自独立地表示选自氢原子、碳原子数为1~10的烷基以及氟原子中的1种, R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 各自独立地表示选自氢原子、碳原子数为1~10的烷基、碳原子数为3~10的环烷基、碳原子数为2~10的烯基、碳原子数为6~20的芳基以及碳原子数为7~20的芳烷基中的1种, n 表示0~12的整数。]

[0098] 在所述通式(9)所表示的化合物中,该通式(9)中的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 n 与通式(6)中的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 n 相同,其优选的也与上述通式(6)中的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 n 相同。

[0099] 另外,作为所述通式(9)所表示的化合物,例如可以列举5-降冰片烯-2-螺- α -环戊酮- α' -螺-2"-5"-降冰片烯(别名“5-降冰片烯-2-螺-2'-环戊酮-5'-螺-2"-5"-降冰片烯”)、甲基-5-降冰片烯-2-螺- α -环戊酮- α' -螺-2"- (甲基-5"-降冰片烯)、5-降冰片烯-2-螺- α -环己酮- α' -螺-2"-5"-降冰片烯(别名“5-降冰片烯-2-螺-2'-环己酮-6'-螺-2"-5"-降冰片烯”)、甲基-5-降冰片烯-2-螺- α -环己酮- α' -螺-2"- (甲基-5"-降冰片烯)、5-降冰片烯-2-螺- α -环丙酮- α' -螺-2"-5"-降冰片烯、5-降冰片烯-2-螺- α -环丁酮- α' -螺-2"-5"-降冰片烯、5-降冰片烯-2-螺- α -环庚酮- α' -螺-2"-5"-降冰片烯、5-降冰片烯-2-螺- α -环辛酮- α' -螺-2"-5"-降冰片烯、5-降冰片烯-2-螺- α -环壬酮- α' -螺-2"-5"-降冰片烯、5-降冰片烯-2-螺- α -环癸酮- α' -螺-2"-5"-降冰片烯、5-降冰片烯-2-螺- α -环十一酮- α' -螺-2"-5"-降冰片烯、5-降冰片烯-2-螺- α -环十二酮- α' -螺-2"-5"-降冰片烯、5-降冰片烯-2-螺- α -环十三酮- α' -螺-2"-5"-降冰片烯、5-降冰片烯-2-螺- α -环十四酮- α' -螺-2"-5"-降冰片烯、5-降冰片烯-2-螺- α -环十五酮- α' -螺-2"-5"-降冰片烯、5-降冰片烯-2-螺- α - (甲基环戊酮)- α' -螺-2"-5"-降冰片烯、5-降冰片烯-2-螺- α - (甲基环己酮)- α' -螺-2"-5"-降冰片烯等。制造该通式(9)所表示的化合物的方法如后所述。

[0100] 另外,在所述通式(10)所表示的化合物中,所述通式(10)中的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 n 为与上

述通式(6)中的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 n 相同的意思,其优选的也与上述通式(6)中的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 n 相同。

[0101] 另外,在所述通式(10)所表示的化合物中,作为该所述通式(10)中的 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 能够选择的烷基为碳原子数为1~10的烷基。如果该烷基的碳原子数超过10,则精制变得困难。另外,作为能够选择为该 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 的烷基的碳原子数,从精制变得更容易的观点来看,进一步优选为1~5,更加优选为1~3。另外,能够选择为该 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 的烷基可以为直链状,也可以为支链状。

[0102] 另外,作为所述通式(10)中的 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 能够选择的环烷基为碳原子数为3~10的环烷基。如果该环烷基的碳原子数超过10,则精制变困难。另外,作为能够选择为该 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 的环烷基的碳原子数,从精制变得更容易的观点来看,进一步优选为3~8,更加优选为5~6。

[0103] 进一步,作为所述通式(10)中的 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 能够选择的烯基为碳原子数为2~10的烯基。若该烯基的碳原子数超过10,则精制变得困难。另外,作为能够选择为所述 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 的烯基的碳原子数,从精制变得更容易的观点来看,进一步优选为2~5,更加优选为2~3。

[0104] 另外,作为所述通式(10)中的 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 能够选择的芳基为碳原子数为6~20的芳基。如果该芳基的碳原子数超过20,则精制变困难。另外,作为能够选择作为该 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 的芳基的碳原子数,从精制变得更容易的观点来看,进一步优选为6~10,更加优选为6~8。

[0105] 另外,作为所述通式(10)中的 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 能够选择的芳烷基为碳原子数为7~20的芳烷基。如果该芳烷基的碳原子数超过20,则精制变得困难。另外,作为能够选择作为该 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 的芳烷基的碳原子数,从精制变得更容易的观点来看,进一步优选为7~10,更加优选为7~9。

[0106] 进一步,作为所述通式(10)中的 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 ,从精制变得更容易的观点来看,优选各自独立地为氢原子、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-乙基己基、环己基、烯丙基、苯基或苄基,特别优选为甲基。另外,所述通式(10)中的 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 可为相同,也可以不同,从合成上的观点来看,更优选相同。

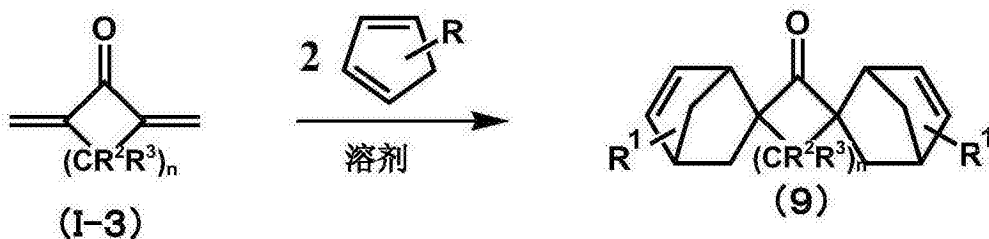
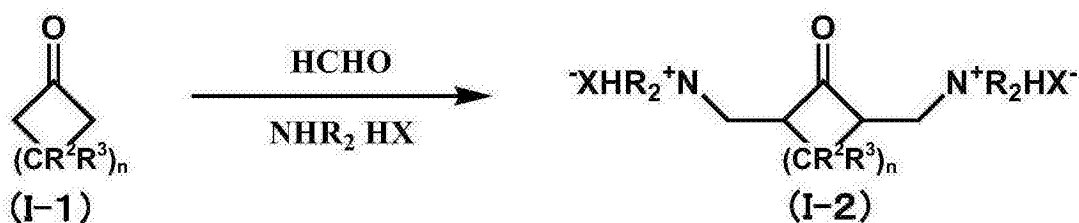
[0107] 作为这样的通式(10)所表示的化合物,例如可以列举降冰片烷-2-螺- α -环戊酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸四甲酯、降冰片烷-2-螺- α -环戊酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸四乙酯、降冰片烷-2-螺- α -环戊酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸四丙酯、降冰片烷-2-螺- α -环戊酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸四丁酯、降冰片烷-2-螺- α -环戊酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸四(2-乙基己基)酯、降冰片烷-2-螺- α -环戊酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸四烯丙基酯、降冰片烷-2-螺- α -环戊酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸四环己基酯、降冰片烷-2-螺- α -环戊酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸四苯基酯、降冰片烷-2-螺- α -环戊酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸四苄基酯、降冰片烷-2-螺- α -环戊酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸、甲基降冰片烷-2-螺- α -环戊酮- α' -螺-2"- (甲基降冰片烷)-5,5",6,6"-四羧酸四甲酯、降冰片烷-2-螺- α -环己酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸四甲酯、降

冰片烷-2-螺- α -环己酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸四乙酯、降冰片烷-2-螺- α -环己酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸四丙酯、降冰片烷-2-螺- α -环己酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸四丁酯、降冰片烷-2-螺- α -环己酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸四(2-乙基己基)酯、降冰片烷-2-螺- α -环己酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸四烯丙基酯、降冰片烷-2-螺- α -环己酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸四环己基酯、降冰片烷-2-螺- α -环己酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸四苯基酯、降冰片烷-2-螺- α -环己酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸四苄基酯、降冰片烷-2-螺- α -环己酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸、甲基降冰片烷-2-螺- α -环己酮- α' -螺-2"- (甲基降冰片烷)-5,5",6,6"-四羧酸四甲酯、降冰片烷-2-螺- α -环丙酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸四甲酯、降冰片烷-2-螺- α -环丁酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸四甲酯、降冰片烷-2-螺- α -环庚酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸四甲酯、降冰片烷-2-螺- α -环辛酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸四甲酯、降冰片烷-2-螺- α -环壬酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸四甲酯、降冰片烷-2-螺- α -环癸酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸四甲酯、降冰片烷-2-螺- α -环十一酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸四甲酯、降冰片烷-2-螺- α -环十二酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸四甲酯、降冰片烷-2-螺- α -环十三酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸四甲酯、降冰片烷-2-螺- α -环十四酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸四甲酯、降冰片烷-2-螺- α -环十五酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸四甲酯、降冰片烷-2-螺- α -环戊酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸、降冰片烷-2-螺- α -环己酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸等。

[0108] 另外,制造上述通式(9)所表示的化合物的方法没有特别限制,例如,可以采用通过利用如下述反应式(I)所表示的反应,制造通式(9)所表示的化合物的方法。

[0109] [反应式(I)]

[0110]



[0111] [反应式(I)中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 n 与上述通式(6)中的 R^1 、 R^2 、 R^3 、 n 意思相同, R 各自独立

地表示能够形成胺的一价有机基团(例如,碳原子数 1 ~ 20 的直链状的饱和烃基等),X⁻ 表示能够与胺形成铵盐的一价离子(例如,卤素离子、硫酸氢根离子、乙酸离子等)。

[0112] 该反应式(I)所表示的方法为使用通式(I-1)所表示的环烷酮(环戊酮或环己酮等)、相对于所述环烷酮为 2 当量以上的仲胺的铵盐(例如,盐酸盐、硫酸盐、乙酸盐等:反应式(I)中的式:NHR₂HX 所表示的化合物)、甲醛衍生物和酸(盐酸、硫酸、乙酸等)得到酸性的反应液之后,将所述反应液在惰性气体气氛下在 30 ~ 180℃下加热 0.5 ~ 10 小时,在反应液中进行羰基两邻具有活性 α 氢的环状酮类、甲醛类与仲胺类的曼尼希反应,合成通式(I-2)所表示的曼尼希碱,接着,不分离得到的曼尼希碱,在该反应液中添加有机溶剂(能够用于狄尔斯-阿尔德反应的有机溶剂即可,优选为四氢呋喃、甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、乙腈、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、乙二醇、丙二醇单甲基醚、丙二醇等有机溶剂)、和可以具有与作为上述通式(6)中的 R¹能够选择的基团相同的基团作为取代基的环戊二烯(相对于所述曼尼希碱为 2 当量以上)制成混合物之后,在所述混合物中导入碱成为中性或碱性,在 0 ~ 150℃(优选为 60℃左右)的条件下将所述混合物搅拌 0.1 ~ 48 小时,由此在混合物中由通式(I-2)所表示的曼尼希碱合成通式(I-3)所表示的二乙烯基酮之后,使该通式(I-3)所表示的二乙烯基酮与可以具有上述取代基的环戊二烯进行反应(狄尔斯-阿尔德反应),制造所述通式(9)所表示的化合物的方法。另外,作为所述甲醛衍生物,可以适当利用曼尼希碱的制造中所用的公知的甲醛的衍生物,例如可以适当使用福尔马林、多聚甲醛、三聚甲醛、1,3-二氧戊环等。另外,在所述混合物的 0 ~ 150℃的条件下搅拌中胺化合物从所述曼尼希碱中脱离而合成所述二乙烯基酮。

[0113] 另外,该反应式(I)中,作为通式(I-1)所表示的环烷酮,例如可以列举环丙酮、环丁酮、环戊酮、环己酮、环庚酮、环辛酮、环壬酮、环癸酮、环十一酮、环十二酮、环十三酮、环十四酮、环十五酮、3-甲基环丁酮、3-甲基环戊酮、3-甲基环己酮、3-甲基环庚酮、3-甲基环辛酮、3-甲基环壬酮、3-甲基环癸酮、3-甲基环十一酮、3-甲基环十二酮、3-甲基环十三酮、3-甲基环十四酮、3-甲基环十五酮等。另外,作为所述仲胺的铵盐,例如可以列举二甲基胺、二乙基胺、二正丙基胺、二异丙基胺、二正丁基胺、二异丁基胺、二仲丁基胺、二叔丁基胺、二戊基胺、二环戊基胺、二己基胺、二环己基胺、二庚基胺、二辛基胺、二(2-乙基己基)胺、二壬基胺、二癸基胺、双十一烷基胺、双十二烷基胺、双十三烷基胺、双十四烷基胺、双十五烷基胺、双十六烷基胺、双十七烷基胺、双十八烷基胺、双十九烷基胺、吗啉、二乙醇胺、氮丙啶、氮杂环丁烷、吡咯烷、哌啶、吡啶、异吡啶、异吡啶等仲胺的盐(上述 X⁻ 为作为平衡阴离子(counter anion)的仲胺的盐)。另外,反应式(I)中,X⁻ 为所谓的平衡阴离子,例如可以列举 F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、CH₃COO⁻、CF₃COO⁻、CH₃SO₃⁻、CF₃SO₃⁻、C₆H₅SO₃⁻、CH₃C₆H₄SO₃⁻、HOSO₃⁻ 和 H₂PO₄⁻ 等。此外,所述二乙烯基酮为在所述混合物的 0 ~ 150℃的条件下在搅拌中胺化合物从所述曼尼希碱中脱离而合成。

[0114] 另外,在所述四羧酸二酐类的制造方法(A)中,作为所述第 1 工序中使用的醇,优选为下述通式(11)所表示的醇。即,作为这样的醇,优选使用碳原子数为 1 ~ 10 的烷基醇、碳原子数为 3 ~ 10 的环烷基醇、碳原子数为 2 ~ 10 的烯基醇、碳原子数为 6 ~ 20 的芳基醇、碳原子数为 7 ~ 20 的芳烷基醇。作为这样的醇,具体来说,可以列举甲醇、乙醇、丁醇、烯丙基醇、环己醇、苄醇等,其中,从得到的化合物的精制变得更容易的观点来看,更优选为甲醇、乙醇,特别优选为甲醇。另外,这样的醇可以单独使用 1 种或混合 2 种以上使用。

[0115] $R^{10}OH$ (11)

[0116] [式(11)中, R^{10} 为作为所述通式(10)中的 R^6 、 R^7 、 R^8 或 R^9 能够选择的原子和基团中的除氢原子以外的原子或基团。]

[0117] 使用这样的醇的第1工序中的反应为在钯催化剂和氧化剂的存在下,使所述醇($R^{10}OH$)和一氧化碳(CO)与所述通式(9)所表示的化合物反应,在所述通式(9)所表示的化合物中的烯烃部位分别导入下述通式(12)所表示的酯基(导入所述酯基的各位置上 R^{10} 可以相同也可以不同),得到所述通式(10)所表示的降冰片烷-2-螺- α -环烷酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸酯类的反应(酯化反应)。

[0118] $-COOR^{10}$ (12)

[0119] [式(12)中, R^{10} 为作为所述通式(10)中的 R^6 、 R^7 、 R^8 或 R^9 能够选择的原子和基团中的除氢原子以外的原子或基团。]

[0120] 该酯化反应中的醇的使用量可以为能够得到所述通式(10)所表示的化合物的量,没有特别限制,例如,以为了得到所述通式(10)所表示的化合物理论上需要的量(理论量)以上加入所述醇,剩余的醇可以直接用作溶剂。

[0121] 另外,在所述酯化反应中,可以将必要量的所述一氧化碳提供给反应体系中。因此,作为供给所述一氧化碳的气体,不需要使用一氧化碳的高纯度气体,可以使用混合有对所述酯化反应惰性的气体(例如氮)和一氧化碳的混合气体,另外,也可以使用合成气体或煤气等。另外,该一氧化碳的压力没有特别限制,优选为常压(约0.1MPa[1atm])以上且10MPa以下。

[0122] 另外,作为所述第1工序中使用的所述钯催化剂没有特别限制,可以适当使用含有钯的公知的催化剂,例如可以列举钯的无机酸盐、钯的有机酸盐、载体上承载有钯的催化剂等。作为这样的钯催化剂,具体来说,可以列举氯化钯、硝酸钯、硫酸钯、乙酸钯、乙酸钯三聚体、丙酸钯、钯碳、钯氧化铝、钯黑以及具有各种配体的Pd配合物等。作为该钯催化剂的使用量,所述钯催化剂中的钯的摩尔量相对于所述通式(9)所表示的化合物,优选为0.001~0.1倍摩尔的量。

[0123] 进一步,作为所述第1工序中使用的氧化剂,在所述酯化反应中,在所述钯催化剂中的 Pd^{2+} 被还原为 Pd^0 的情况下,只要能够将该 Pd^0 氧化为 Pd^{2+} 的即可,没有特别限制,例如可以列举铜化合物、铁化合物、氧、空气、过氧化氢等。作为这样的氧化剂,具体来说,可以列举氯化铜、硝酸铜、硫酸铜、乙酸铜、氯化铁、硝酸铁、硫酸铁、乙酸铁、二氧化锰、乙酸锰等。该氧化剂的使用量相对于通式(9)所表示的5-降冰片烯-2-螺- α -环烷酮- α' -螺-2"-5"-降冰片烯类,优选为2~16倍摩尔(更优选为8倍摩尔左右)。

[0124] 另外,优选在所述通式(9)所表示的化合物与醇和一氧化碳的反应(酯化反应)中使用溶剂。作为这样的溶剂,没有特别限制,例如可以列举正己烷、环己烷、庚烷、戊烷、甲苯等烃类溶剂。

[0125] 进一步,在所述酯化反应中,由于由所述氧化剂等会副生成酸,因此,为了除去所述酸,可以添加碱。作为这样的碱,优选乙酸钠、丙酸钠、丁酸钠等脂肪酸盐。另外,这样的碱的使用量可以根据酸的产生量等进行适当调节。

[0126] 另外,作为所述酯化反应时的反应温度条件,没有特别限制,优选为0℃~100℃{更优选为常温(25℃)左右}。如果反应温度超过所述上限,则有产量降低的倾向,

在反应温度小于所述下限时,有反应速度降低的倾向。另外,所述酯化反应的反应时间没有特别限定,优选为 30 分钟~24 小时左右。

[0127] 另外,为了使通式(10)中的 R^6 、 R^7 、 R^8 或 R^9 为氢原子,可以通过所述酯化反应导入上述式 $:-COOR^{10}$ 所表示的基团之后,进行水解处理或与羧酸的酯交换反应。该反应的方法没有特别限制,可以适当采用能够使式 $:-COOR^{10}$ 所表示的基团成为式 $:-COOH$ 的公知的方法。

[0128] 另外,由此进行酯化反应或水解等之后,为了得到纯度更高的化合物,可以适宜地实施再结晶等精制工序。该精制的方法没有特别限制,可以适当采用公知的方法。而且,通过这样的第 1 工序,可以有效率地得到所述通式(10)所表示的上述本发明的降冰片烷-2-螺- α -环烷酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸酯类。

[0129] 接着,对所述四羧酸二酐类的制造方法(A)的第 2 工序进行说明。该第 2 工序为使用低级羧酸(甲酸、乙酸、丙酸等)、酸催化剂和乙酸酐,由所述降冰片烷-2-螺- α -环烷酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸及其酯类中的至少 1 种化合物得到所述通式(6)所表示的降冰片烷-2-螺- α -环烷酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸二酐类的工序。

[0130] 作为该第 2 工序中使用的酸催化剂,没有特别限制,从酸强度的观点来看,优选为对甲苯磺酸、苯磺酸、盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、甲磺酸、三氟乙酸、AMBERLYST、Amberlite,更优选为对甲苯磺酸。作为该第 2 工序中使用的酸催化剂的使用量,相对于所述通式(10)所表示的化合物优选为 0.01~0.2 倍摩尔。在该酸催化剂的使用量小于所述下限时,有反应速度降低的倾向,另一方面,如果超过所述上限,则有产量降低的倾向。

[0131] 另外,作为第 2 工序中使用的低级羧酸(例如,甲酸、乙酸、丙酸)的使用量,没有特别限制,相对于所述通式(10)所表示的化合物优选为 4~100 倍摩尔。在该低级羧酸(甲酸、乙酸、丙酸等)的使用量小于所述下限时,有反应速度降低的倾向,另一方面,如果超过所述上限,则会有产量降低的倾向。

[0132] 进一步,作为第 2 工序中使用的乙酸酐的使用量,没有特别限制,相对于所述通式(10)所表示的化合物优选为 4~100 倍摩尔。在该乙酸酐的使用量小于所述下限时,会有反应速度降低的倾向,另一方面,若超过所述上限,则会有产量降低的倾向。

[0133] 另外,该第 2 工序没有特别限制,例如,优选包括以下所示的工序(A)~(C)。即,作为这样的第 2 工序,优选包括以下的工序(A)~(C),调制所述通式(10)所表示的化合物、低级羧酸(甲酸、乙酸、丙酸等)和酸催化剂的混合液,将所述混合液加热回流的工序(A);减压馏去所述混合液中的一部分液体,浓缩所述混合液,在得到的浓缩液中再次添加低级羧酸(甲酸等)进行加热回流之后,减压馏去得到的混合液中的一部分液体再次进行浓缩,由此得到浓缩液的工序(B);通过在所述浓缩液中加入低级羧酸(甲酸、乙酸、丙酸等)和乙酸酐进行加热回流,得到所述通式(6)所表示的化合物的工序(C)。通过采用这样的方法,能够更有效率地由所述通式(10)所表示的化合物得到所述通式(6)所表示的化合物。

[0134] 另外,在采用这样的方法的情况下,在工序(B)中,优选对于所述浓缩液,重复实施进行甲酸、乙酸、丙酸等低级羧酸的添加·浓缩的工序(优选重复实施 1~5 次),或者,在工序(B)中,优选将所生成的羧酸甲酯或水与低级羧酸一起馏去之后,连续追加减少的低级羧酸。在工序(B)中,通过对于浓缩液重复实施进行甲酸、乙酸、丙酸等低级羧酸的添加·浓缩

的工序,在通式(10)中的 R^6 、 R^7 、 R^8 或 R^9 为氢原子以外的基团的情况下,能够使四酯完全成为四羧酸,通过其后实施的工序(C),能够更有效率地得到所述通式(6)所表示的化合物。另外,在所述工序(A)中制造混合液时的低级羧酸(甲酸、乙酸、丙酸等)的使用量相对于所述通式(10)所表示的化合物优选为50倍摩尔左右。另外,在工序(B)和(C)中添加于浓缩液中的低级羧酸(甲酸等)的量优选与浓缩时馏去的液体的量相同程度。

[0135] 另外,所述工序(B)中的混合液的浓缩(减压馏去)的方法没有特别限制,可以适当采用公知的方法。另外,作为所述工序(A)~(C)中的加热回流的温度条件,优选为 100°C ~ 180°C ,更加优选为 100°C ~ 140°C 。该加热回流的温度小于所述下限时,会有产量降低的倾向,另一方面,若超过所述上限,则有副产物增加,并且会着色而使透明性降低的倾向。另外,作为该加热回流的时间,优选为30分钟至24小时左右。

[0136] 进一步,在该第2工序中,由所述通式(10)所表示的化合物得到所述通式(6)所表示的化合物的粗产物之后,对于该粗产物可以适宜地实施再结晶、升华等精制工序。通过这样的精制工序,可以得到更高纯度的通式(6)所表示的化合物。作为这样的精制方法,没有特别限制,可以适宜地采用公知的方法。另外,在作为酸催化剂使用Amberlite等固体酸的情况下,也可以仅通过过滤除去酸催化剂,通过浓缩得到的滤液,与浓缩同时实施再结晶精制。

[0137] 通过这样实施第2工序,可以以高收率得到所述通式(6)所表示的上述本发明的降冰片烷-2-螺- α -环烷酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸二酐类。

[0138] 另外,作为制造通式(6)所表示的四羧酸二酐类的优选的其它方法,可以列举实施所述第1工序得到所述通式(10)所表示的降冰片烷-2-螺- α -环烷酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸酯类之后,在酸催化剂或碱催化剂的存在下将所述降冰片烷-2-螺- α -环烷酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸酯类水解,制造降冰片烷-2-螺- α -环烷酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸,其后将得到的降冰片烷-2-螺- α -环烷酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸通过加热或者通过使用脱水剂使其脱水闭环,制造所述通式(6)所表示的降冰片烷-2-螺- α -环烷酮- α' -螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸二酐类的方法。

[0139] (工序(II))

[0140] 接着,对工序(II)进行说明。工序(II)为将由工序(I)得到的具有上述通式(8)所表示的重复单元的聚酰胺酸的溶液涂布于基材上之后,将所述聚酰胺酸酰亚胺化,得到具有上述通式(1)所表示的重复单元的聚酰亚胺构成的基板薄膜的工序(工序(II))。

[0141] 作为用于涂布该聚酰胺酸的溶液的基材,没有特别限制,可以根据作为目的的聚酰亚胺构成的基板薄膜的形状等,适宜地使用由聚合物构成的基板薄膜的形成中能够使用的公知的材料构成的基材(例如,玻璃板或金属板)。

[0142] 另外,作为在所述基材上涂布所述聚酰胺酸的溶液的方法,没有特别限制,例如可以适宜地采用旋涂法、喷雾涂布法、浸渍涂布法、滴落法、凹版印刷法、丝网印刷法、凸版印刷法、模具式涂布法、帘式涂布法、喷墨法等公知的方法。

[0143] 另外,作为基材上所形成的所述聚酰胺酸的涂膜厚度,优选使干燥后的涂膜厚度成为 $1\sim 200\mu\text{m}$,更优选为 $5\sim 100\mu\text{m}$ 。该厚度小于所述下限时,有机械强度降低变弱的倾向,另一方面,若超过所述上限,则会有成膜加工变得困难的倾向。

[0144] 另外,在所述基材上涂布所述聚酰胺酸的溶液形成涂膜之后,优选实施干燥处理。作为该干燥处理的方法中的温度条件,优选为 $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$,更优选为 $20 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 。在该干燥处理中的温度条件小于所述下限时,有溶剂不会干燥的倾向,另一方面,若超过所述上限,则有溶剂沸腾而成为含有气泡或空洞的薄膜的倾向。另外,作为该干燥处理方法中的气氛,优选为惰性气体气氛(例如氮气气氛)。另外,从更有效率地进行干燥的观点来看,作为该干燥处理中的压力条件,优选为 $1 \sim 200\text{mmHg}$ 。通过该干燥处理,可以将具有上述通式(8)所表示的重复单元的聚酰胺酸作为薄膜状等形态分离,其后能实施加热处理等。

[0145] 进一步,作为该聚酰胺酸的酰亚胺化的方法,只要是能够将聚酰胺酸酰亚胺化的方法即可,没有特别限制,可以适当采用公知的方法,例如,优选采用对于具有上述通式(8)所表示的重复单元的聚酰胺酸通过进行加热处理并进行脱水反应来进行酰亚胺化的方法,或使用所谓的“酰亚胺化剂”进行酰亚胺化的方法。

[0146] 这样,在作为聚酰胺酸的酰亚胺化的方法实施加热处理并进行脱水反应的情况下,优选在 $200 \sim 450^{\circ}\text{C}$ (优选为 $250 \sim 440^{\circ}\text{C}$,进一步优选为 $300 \sim 430^{\circ}\text{C}$,更加优选为 $350 \sim 420^{\circ}\text{C}$,特别优选为 $360^{\circ}\text{C} \sim 410^{\circ}\text{C}$)的温度条件下实施加热处理。在采用通过实施这样的加热处理进行脱水反应来进行酰亚胺化的方法的情况下,在所述加热温度小于 200°C 时,倾向于相比聚酰胺酸脱水闭环成为聚酰亚胺的反应,有利于分解为酸二酐和胺的平衡反应,另一方面,若超过所述上限,则倾向于着色、或由于热分解引起分子量降低等。

[0147] 另外,在采用通过实施加热处理来进行酰亚胺化的方法的情况下,优选采用在工序(I)中,不分离具有上述通式(8)所表示的重复单元的聚酰胺酸,将在有机溶剂中使上述通式(6)所表示的四羧酸二酐类与上述通式(7)所表示的芳香族二胺反应所得到的反应液(含有具有上述通式(8)所表示的重复单元的聚酰胺酸的反应液)直接用作所述聚酰胺酸的溶液,对于所述聚酰胺酸的溶液(反应液)实施如上所述的干燥处理,除去溶剂之后,在所述温度范围内实施加热处理由此进行酰亚胺化的方法。这样,通过将工序(I)得到的反应液直接涂布于基材(例如玻璃板)上,实施所述干燥处理以及加热处理的方法,能够以简便的方法制造由聚酰亚胺构成的基板薄膜。

[0148] 另外,在采用利用所谓的“酰亚胺化剂”进行酰亚胺化的方法的情况下,优选在酰亚胺化剂的存在下在具有上述通式(8)所表示的重复单元的聚酰胺酸的溶液中进行酰亚胺化。作为该溶液的溶剂,可以优选使用在工序(I)中说明的有机溶剂。因此,在采用利用酰亚胺化剂进行酰亚胺化的方法的情况下,更优选采用以下的方法,所述方法为不分离具有上述通式(8)所表示的重复单元的聚酰胺酸,在有机溶剂中使上述通式(6)所表示的四羧酸二酐类与上述通式(7)所表示的芳香族二胺反应所得到的反应液(含有具有上述通式(8)所表示的重复单元的聚酰胺酸的反应液)直接用作所述聚酰胺酸的溶液,在所述聚酰胺酸的溶液(反应液)中添加酰亚胺化剂进行酰亚胺化。

[0149] 作为这样的酰亚胺化剂,可以适宜地利用公知的酰亚胺化剂,例如可以列举乙酸酐、丙酸酐、三氟乙酸酐等酸酐;吡啶、三甲基吡啶(collidine)、二甲基吡啶(lutidine)、三乙基胺、N-甲基哌啶、 β -甲基吡啶等叔胺等。

[0150] 另外,添加酰亚胺化剂进行酰亚胺化的情况下酰亚胺化时的反应温度优选为 $0 \sim 180^{\circ}\text{C}$,更优选为 $60 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 。另外,反应时间优选为 $0.1 \sim 48$ 小时。该反应温度或时间小于所述下限时,有难以充分地进行酰亚胺化的倾向,另一方面,若超过所述上限,则有使聚

合物劣化的物质(氧等)混入几率提高,分子量降低的倾向。另外,作为该酰亚胺化剂的使用量,没有特别限制,相对于聚酰胺酸中的上述通式(8)所表示的重复单元 1 摩尔,只要为数毫摩尔~数摩尔(优选为 0.05 ~ 1.0 摩尔左右)即可。

[0151] 通过这样将所述聚酰胺酸酰亚胺化,可以得到含有至少 1 种的上述通式(1)所表示的重复单元的聚酰亚胺。而且,作为得到由这样的聚酰亚胺构成的基板薄膜的方法,可以采用通过将如上所述作为基材上的干燥涂膜得到的聚酰胺酸直接加热固化,从而得到具有上述通式(1)所表示的重复单元的聚酰亚胺构成的基板薄膜的方法(a);或者,也可以采用使用如上所述作为基材上的干燥涂膜得到的聚酰亚胺或者如上所述添加酰亚胺化剂进行了酰亚胺化的聚酰亚胺溶液,将此添加于对于该聚酰亚胺缺乏溶解性的溶剂中,通过适宜地进行过滤、清洗、干燥等,分离含有上述通式(1)所表示的重复单元的聚酰亚胺,将该分离的聚酰亚胺溶解于有机溶剂中调制聚酰亚胺的溶液,将所述的聚酰亚胺的溶液涂布于所述基材上将涂膜干燥,将含有上述通式(1)所表示的重复单元的聚酰亚胺的干燥涂膜加热固化,得到具有上述通式(1)所表示的重复单元的聚酰亚胺构成的基板薄膜的方法(b)。

[0152] 作为所述方法(a)和(b)所采用的聚酰亚胺的干燥涂膜的加热固化方法,没有特别限制,优选采用在该聚酰亚胺的玻璃化转变温度附近的温度(进一步优选为玻璃化转变温度 $\pm 40^{\circ}\text{C}$,更加优选为玻璃化转变温度 $\pm 20^{\circ}\text{C}$,特别优选为玻璃化转变温度 $\pm 10^{\circ}\text{C}$)下加热 0.1 ~ 10 小时(优选为 0.5 ~ 2 小时)的方法。该加热温度和时间小于所述下限时,倾向于无法充分进行固相聚合反应,成为脆且弱的膜,另一方面,超过所述上限,则倾向于着色或由于热分解引起分子量降低等。另外,作为该干燥涂膜的加热固化时的气氛,优选为惰性气体气氛(例如氮气气氛),作为加热固化时的压力条件,优选为 0.01 ~ 760mmHg,更优选为 0.01 ~ 200mmHg。另外,在采用该方法(a)的情况下,也可以同时一连串地进行用于酰亚胺化的加热处理和其后用于加热固化的加热处理,在该情况下,优选使所述的酰亚胺化时的加热温度为所述加热固化时所采用的温度范围内的温度,在一定的温度下连续地实施加热处理。即,在采用方法(a)的情况下,也可以通过一连串的加热处理(将酰亚胺化和加热固化作为一次加热处理),在酰亚胺化后直接使涂膜固化得到基板薄膜。

[0153] 另外,在所述方法(b)中,作为分离含有上述通式(1)所表示的重复单元的聚酰亚胺时所使用的对该聚酰亚胺缺乏溶解性的溶剂,没有特别限制,例如可以使用甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、乙酸乙酯、己烷、甲苯等。另外,作为所述方法(b)中的聚酰亚胺溶液的溶剂,可以使用与上述聚酰胺酸溶液的溶剂相同的溶剂,另外,作为所述方法(b)中所采用的使聚酰亚胺溶液的涂膜干燥的方法,可以采用与上述聚酰胺酸溶液的涂膜的干燥处理方法相同的方法。

[0154] 由此,通过实施上述工序(I)和工序(II),可以得到含有至少 1 种的上述通式(1)所表示的重复单元的聚酰亚胺构成的基板薄膜,且所述聚酰亚胺的所述玻璃化转变温度为 $350^{\circ}\text{C} \sim 450^{\circ}\text{C}$ 并且所述线膨胀系数为 $30\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下。由此得到的所述聚酰亚胺构成的基板薄膜的耐热性充分高,并且其线膨胀系数充分低,对热产生的冲击(周围温度的变化)具有充分高的耐性。

[0155] < 由导电性材料构成的薄膜 >

[0156] 本发明所涉及的导电性材料构成的薄膜层叠于所述聚酰亚胺构成的基板薄膜上。

[0157] 作为该导电性材料,只要是具有导电性的材料即可,没有特别限制,可以适当利用

能够用于太阳能电池或有机 EL 元件、液晶显示装置的透明电极等的公知的导电性材料,例如可以列举金、银、铬、铜、钨等金属;锡、铟、锌、镉、钛等金属氧化物中掺杂有其它元素(例如,锡、碲、镉、钼、钨、氟、铟、锗、铝等)的复合体(例如,氧化铟锡(Indium Tin Oxide)(ITO($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$))、氟掺杂氧化锡(Fluorine doped Tin Oxide)(FTO($\text{SnO}_2:\text{F}$))、铝掺杂氧化锌(Aluminum doped Zinc Oxide)(AZO($\text{ZnO}:\text{Al}$))、铟掺杂氧化锌(Indium doped Zinc Oxide)(IZO($\text{ZnO}:\text{I}$))、锗掺杂氧化锌(Germanium doped Zinc Oxide)(GZO($\text{ZnO}:\text{Ge}$))等)等。另外,该导电性材料中,从可以更高水平且平衡性良好地发挥透明性和导电性来看,优选使用 ITO(特别优选为含有 3~15 质量%的锡的 ITO)。

[0158] 作为由该导电性材料构成的薄膜(导电性薄膜)的膜厚,可以根据用途等适当变更设计,没有特别限制,优选为 1~2000nm,进一步优选为 10nm~1000nm,更加优选为 20~500nm,特别优选为 20~200nm。该导电性薄膜的厚度小于所述下限时,表面电阻值不会充分低,在用于太阳能电池中的情况下等,有光电转换效率降低的倾向,另一方面,若超过所述上限,则有透过率降低或成膜时间过长而使生产效率降低的倾向。

[0159] 作为将由该导电性材料构成的薄膜层叠于所述基板薄膜上的方法,没有特别限制,可以适宜地利用公知的方法,例如,可以采用在所述基板薄膜上通过溅镀法、真空蒸镀法、离子镀法、等离子体 CVD 法等气相堆积法形成所述导电性材料的薄膜,由此将所述薄膜层叠于所述基板薄膜上的方法。另外,在该基板薄膜上层叠所述薄膜时,也可以预先在所述基板薄膜上形成阻气性膜,通过该阻气性膜在基板薄膜上层叠所述薄膜。另外,作为这样的阻气性膜,没有特别限制,可以适当利用能够用于太阳能电池或有机 EL 元件、液晶显示装置的透明电极等的公知的膜,其形成方法也可以适宜地利用公知的方法。

[0160] 另外,在本发明中,所述基板薄膜由于是由所述玻璃化转变温度为 $350^\circ\text{C}\sim 450^\circ\text{C}$ 并且所述线膨胀系数为 $30\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 以下的聚酰亚胺构成的,因此,耐热性与线膨胀系数的平衡性高,在使用现有的 ITO 玻璃基板的制造用的溅射装置等制造所述薄膜的情况下(例如,使用通过电子束加热法的真空蒸镀法或 DC 磁控溅射法等中使用的现有的 ITO 玻璃基板制造用的溅射装置,在薄膜的形成过程中采用通常的温度条件(例如 $250\sim 350^\circ\text{C}$)制造薄膜的情况),得到的导电性材料构成的薄膜上也不会产生裂纹(龟裂),可以得到充分高品质的导电性层叠体。由此,对于本发明的透明导电性层叠体,不一定需要利用如低能离子镀膜法、或强磁场施加、DC·RF 重叠型磁控溅射法的 PET 薄膜等塑料基板上形成金属薄膜所要使用的特殊的无损伤溅射装置,使用对于玻璃基板制造金属薄膜时可以利用的现有的设备,作为玻璃基板的代替品也可以使用由所述聚酰亚胺构成的基板薄膜来制造透明导电性层叠体,从包括设备投资等的制造成本的观点等来看,也可以说是有用性高的。进一步,在 PET 薄膜等塑料基板上在常温附近的低温过程中形成 ITO 等金属薄膜的情况下,为了提高得到的非晶膜的导电性和可靠性,必须进行退火处理使其结晶化的工序,也可以去掉该工序。另外,在作为玻璃基板的代替品使用由所述聚酰亚胺构成的基板薄膜来制造透明导电性层叠体的情况下,因为由聚酰亚胺构成的基板薄膜轻量,因此,也能够实现利用其的最终制品(例如,平板终端(tablet terminal)的触摸屏等)的轻量化。

[0161] <透明导电性层叠体>

[0162] 本发明的透明导电性层叠体为在由所述聚酰亚胺构成的基板薄膜上层叠由所述导电性材料构成的薄膜而成的。该透明导电性层叠体中的“透明”是指总透光率为 78% 以

上(进一步优选为 80% 以上,更加优选为 82% 以上)。该总透光率可以通过适当选择由上述本发明所涉及的聚酰亚胺构成的基板薄膜的聚酰亚胺的种类或层叠于该基板薄膜上的作为薄膜材料的所述导电性材料的种类等而容易地达成。另外,作为该总透光率,可以采用作为测定装置使用日本电色工业株式会社制造的商品名“雾度计 NDH-5000”测定得到的值。

[0163] 另外,对于本发明的透明导电性层叠体,由所述导电性材料构成的薄膜的表面电阻率(薄片电阻)优选为 $1 \sim 100 \Omega / \square$ (更优选为 $10 \sim 70 \Omega / \square$)。该表面电阻率小于所述下限时,有由导电性材料构成的薄膜变厚,总透光率降低的倾向,另一方面,若超过所述上限,则有由导电性材料构成的薄膜变薄,虽然总透光率提高,但无法达到太阳能电池或有机 EL 元件、液晶显示装置、平板终端的触摸屏的透明电极所要求的表面电阻率(薄片电阻)的倾向。另外,通过对本发明的聚酰亚胺,使用现有的 ITO 玻璃基板制造用的溅射装置在通常的温度条件(例如 $250 \sim 350^\circ\text{C}$)下层叠导电性薄膜,可以容易地达成这样的表面电阻率。另外,作为该表面电阻率,可以采用使用表面电阻计(例如,三菱油化株式会社制造的商品名“Loresta 表面电阻计 MCP-TESTER Loresta-FP”)作为测定装置,样品尺寸没有特别限制以外,采用依据 JIS K7194 (1994 年)的四探针法测定得到的值。另外,通过该四探针法的表面电阻的测定中求得的电阻率的值由于不管样品形状或尺寸为固定值,因此,样品尺寸可以适宜地变更,例如也可以为长 40mm、宽 40mm、厚度 0.05mm。

[0164] 这样的本发明的透明导电性层叠体由于所述聚酰亚胺构成的基板薄膜而可以得到充分高的耐热冲击性,因此,即使在太阳能电池或显示装置的制造过程中在高温下曝晒,也可以充分抑制由导电性材料构成的薄膜上产生裂纹或龟裂,因此,作为例如太阳能电池的透明电极、显示装置(有机 EL 显示装置、液晶显示装置等)的透明电极等特别有用。

[0165] [触摸屏、太阳能电池、显示装置]

[0166] 本发明的触摸屏、太阳能电池、显示装置分别具备上述本发明的透明导电性层叠体。

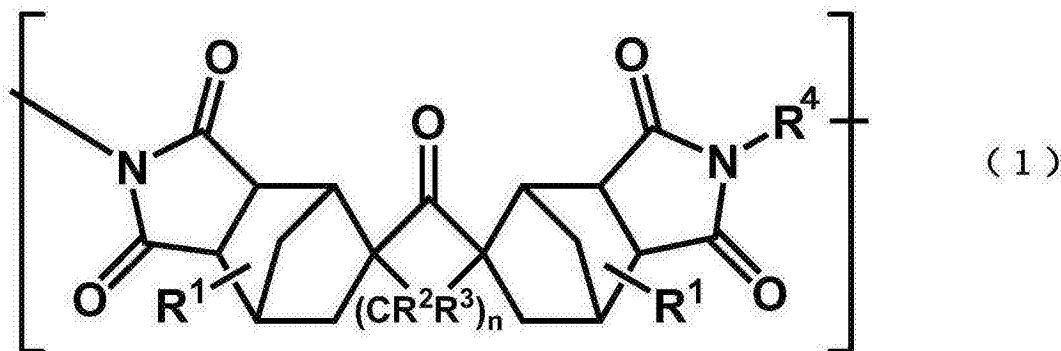
[0167] 作为这里所说的“显示装置”,只要是能够利用透明导电性层叠体的即可,没有特别限制,可以列举液晶显示装置、有机 EL 显示装置。另外,作为所述触摸屏、太阳能电池、显示装置,除了分别具备上述本发明的透明导电性层叠体以外,其它构成没有特别限制,可以根据作为目的的设计适宜地采用公知的构成。作为这样的构成,例如,作为触摸屏,可以列举如包含透明电极和隔着空隙配置的其它透明电极的构成;作为太阳能电池,可以列举如包含透明电极、半导体层以及对电极用导电层的构成;作为有机 EL 显示装置,可以列举如包含透明电极、有机层以及对电极用导电层的构成;作为液晶显示装置,可以列举如包含透明电极、液晶层以及对电极用导电层的构成。另外,作为所述有机层或液晶层或半导体层等各层的材料,没有特别限制,可以适宜地利用公知的材料。另外,在本发明的触摸屏、太阳能电池、显示装置中,优选分别将上述本发明的透明导电性层叠体作为所述透明电极利用。由此,通过将上述本发明的透明导电性层叠体用作所述透明电极,在触摸屏、太阳能电池、显示装置(液晶显示装置、有机 EL 显示装置)的制造过程中即使在如通常采用的高温条件下曝晒,也可以充分抑制透明电极层(由导电性材料构成的薄膜)上产生裂纹等,因此,能够产率良好地制造品质充分高的触摸屏、太阳能电池、显示装置。

[0168] [透明薄膜]

[0169] 本发明的透明薄膜是由含有至少 1 种的下述通式(1)所表示的重复单元的聚酰亚

胺构成的透明薄膜,所述聚酰亚胺的玻璃化转变温度为 350℃~450℃,并且在氮气氛下,在升温速度 5℃/分钟 的条件下测定 50℃~200℃ 的温度范围中的长度变化所求得的线膨胀系数为 30ppm/℃ 以下。

[0170]



[0171] [式(1)中, R^1 、 R^2 、 R^3 各自独立地表示选自氢原子、碳原子数为 1~10 的烷基以及氟原子中的 1 种, R^4 表示碳原子数为 6~40 的芳基, n 表示 0~12 的整数。]

[0172] 本发明的透明薄膜中的“透明”是指总透光率为 80% 以上(更加优选为 85% 以上,特别优选为 87% 以上)。另外,形成所述本发明的透明薄膜的聚酰亚胺与形成上述本发明的透明导电性层叠体所具备的基板薄膜的聚酰亚胺中所说明的相同。因此,本发明的透明薄膜具有充分高的耐热性和极低的线膨胀系数,可适用于透明导电性层叠体所具备的基板薄膜。这样,本发明的透明薄膜基本上与上述基板薄膜相同,可采用与上述基板薄膜的制造方法相同的方法进行制造。另外,本发明的透明薄膜可以由所述聚酰亚胺构成的透明薄膜,可以根据用途等适当变更其适宜的厚度或大小等设计。

[0173] 所述本发明的透明薄膜由于不仅透明性充分高,还具有充分高的耐热性和极低的线膨胀系数,因此,在太阳能电池或显示装置等的制造过程中即使在高温下曝晒,也可以充分抑制裂纹或龟裂产生,所以,例如,除了用于使触摸屏或太阳能电池的透明电极层叠的基板薄膜、用于层叠显示装置(有机 EL 显示装置、液晶显示装置等)的透明电极的基板薄膜以外,作为用于 FPC、光导管、图像传感器、LED 反射板、LED 照明用罩、骨架型 FPC、覆盖膜、覆晶薄膜(Chip on Film)、高延性复合体基板、液晶取向膜、聚酰亚胺涂布材料(DRAM、闪速存储器、新一代 LSI 等缓冲涂层材料)、半导体用抗蚀剂、各种电材料等用途中的薄膜等特别有用。

[0174] 实施例

[0175] 以下基于实施例及比较例对本发明更具体地说明,但本发明并未受限制于以下的实施例。

[0176] 首先,对于各合成例、各实施例、各比较例中得到的化合物或基板薄膜等的特性的评估方法进行说明。

[0177] <分子结构的鉴定>

[0178] 各合成例、各实施例等中得到的化合物的分子结构的鉴定通过使用红外分光分析装置(日本分光株式会社制造、FT/IR-460、FT/IR-4100, Thermo Fisher Scientific K. K.、NICOLET380FT-IR)和 NMR 测定机(VARIAN 公司制造、商品名:UNITY INOVA-600 和日本电子株式会社制造 JNM-Lambda500),测定 IR 和 NMR 光谱来进行。

[0179] < 玻璃化转变温度(Tg)的测定 >

[0180] 各实施例和比较例中得到的基板薄膜等的玻璃化转变温度(Tg)通过使用差示扫描量热计(SII NanoTechnology Inc. 制造的商品名“DSC7020”),在升温速度:10℃/分钟和降温速度:30℃/分钟条件下,在氮气氛下扫描 30℃至 440℃的范围来进行测定。

[0181] < 5%重量减少温度的测定 >

[0182] 构成各实施例及各比较例中得到的基板薄膜等的化合物的 5%重量减少温度通过使用 TG/DTA7200 热重分析装置(SII NanoTechnology Inc. 制造)作为测定装置,一边流入氮气,一边在室温(25℃)至 600℃的范围内以 10℃/分钟的条件进行加热,测定使用的样品的重量减少 5%时的温度而求得。

[0183] < 特性粘度[η]的测定 >

[0184] 作为在各实施例及比较例 1 中制造基板薄膜等时的中间体得到的聚酰胺酸的特性粘度[η]使用离合公司制造的自动粘度测定装置(商品名“VMC-252”),将 N,N-二甲基乙酰胺作为溶剂,调制浓度为 0.5g/dL 的聚酰胺酸的测定样品,在 30℃的温度条件下进行测定。

[0185] < 基板薄膜等的线膨胀系数的测定 >

[0186] 实施例 1~7 及比较例 1~2 中得到的基板薄膜等的线膨胀系数可通过使用长 20mm、宽 5mm、厚度 0.05mm (50 μm) 大小的样品,作为测定装置利用热机械的分析装置(Rigaku 制造的商品名“TMA8310”),在氮气氛下采用拉伸模式(49mN)、升温速度 5℃/分钟的条件,测定在 50℃~200℃下的所述样品的长度变化,求得 50℃~200℃的温度范围中的每 1℃的长度变化的平均值来进行测定。另外,对于比较例 3 中使用的基板薄膜,除将样品的厚度设定为 0.1mm (100 μm) 以外,与实施例 1 同样地测定线膨胀系数。

[0187] < 基板薄膜等的折射率的测定 >

[0188] 各实施例及各比较例中得到的基板薄膜等的折射率,使用折射率测定装置(ATAGO Co., Ltd. 制造的商品名“NAR-1T SOLID”)作为测定装置,在 589nm 的光源下,在 23℃的温度条件下进行测定。

[0189] < 总透光率的测定 >

[0190] 各实施例及各比较例中得到的基板薄膜等和各实施例及各比较例中得到的导电性层叠体的总透光率,分别使用日本电色工业株式会社制造的商品名“雾度计 NDH-5000”作为测定装置,依据 JIS K7361-1 进行测定。

[0191] < 导电性层叠体的表面电阻率(薄片电阻)的测定 >

[0192] 作为测定装置使用表面电阻计(三菱油化株式会社制造的商品名“Loresta 表面电阻计 MCP-TESTER Loresta-FP”),将由实施例 1~2、实施例 8~12 及各比较例中得到的导电性层叠体分别制得的长:40mm、宽:40mm 大小的样品(样品的厚度即为各实施例及各比较例中得到的导电性层叠体的厚度)作为测定用样品使用以外,采用依据 JIS K7194 (1994 年)的四探针法,测定各导电性层叠体的表面电阻率(薄片电阻)。

[0193] < 基板薄膜和导电性层叠体对热冲击的耐性(耐热冲击性)的评价试验 >

[0194] 实施例 1~12 及比较例 1、3 中得到的薄膜(基板薄膜等)以及导电性层叠体的耐热冲击性的评价试验通过将各实施例等中得到的薄膜(基板薄膜等)和导电性层叠体放入 350℃的真空烤箱中,放置 1 小时后冷却至 100℃,恢复至常压后取出,分别确认该基板薄膜

和导电性层叠体的表面状态来进行(第一耐热冲击性的评价试验(测定温度条件:350℃))。另外,对于各实施例及比较例3中得到的导电性层叠体,除了将所述真空烤箱的温度条件设定为400℃以外,采用与第一耐热冲击性的评估试验同样的方法,也测定第二耐热冲击性(第二耐热冲击性的评价试验(测定温度条件:400℃))。

[0195] (合成例1:四羧酸二酐的合成)

[0196] 首先,在100ml的二口烧瓶中添加6.83g(二甲基胺:75.9mmol)50质量%的二甲基胺水溶液。接着,在100ml的滴液漏斗中添加8.19g(氯化氢:78.9mmol)35质量%的盐酸水溶液。接着,在所述二口烧瓶上装上所述滴液漏斗,在冰冷下在所述二甲基胺水溶液中滴加所述盐酸水溶液,在所述二口烧瓶中调制二甲基胺盐酸盐。接着,在所述二口烧瓶中进一步添加2.78g(92.4mmol)多聚甲醛和2.59g(30.8mmol)环戊酮。接着,在所述二口烧瓶上装上球型冷凝器之后,将所述二口烧瓶的内部用氮气置换。其后,将所述二口烧瓶沈入90℃的油浴中,进行3小时加热搅拌,得到含有上述通式(I-2)所表示的化合物且式中的n为2、R²和R³都为氢原子、并且R都为甲基的曼尼希碱的反应液。另外,对于由此得到的反应液进行气相色谱分析(GC分析:作为检测器使用Agilent Technologies公司制造的商品名“6890N”),其结果确认环戊酮的转化率为99%。

[0197] 接着,将所述二口烧瓶中的所述反应液冷却至50℃之后,相对于所述二口烧瓶中的所述反应液添加甲基溶纤剂(50ml)、1.12g(12.4mmol)50质量%的二甲基胺水溶液、和7.13g(108mmol)环戊二烯,得到混合液。接着,将所述二口烧瓶的内部氮置换,将所述二口烧瓶沈入120℃的油浴中,将所述混合液加热90分钟。

[0198] 将所述加热后的混合液冷却至室温(25℃)之后,转移至200ml的分液漏斗中,添加正庚烷(80ml)之后,回收正庚烷层,进行第1次的提取操作。接着,相对于剩余的甲基溶纤剂层,添加正庚烷(40ml),回收正庚烷层,进行第2次提取操作。然后,混合由第1次及第2次的提取操作得到的正庚烷层,得到正庚烷提取液。

[0199] 接着,将所述正庚烷提取液以5质量%的氢氧化钠(NaOH)水溶液(25ml)1次清洗之后,以5质量%的盐酸水(25ml)进行1次清洗。接着,将用所述盐酸水清洗后的所述正庚烷提取液,以5质量%的碳酸氢钠水(25ml)进行1次清洗之后,进一步用饱和食盐水(25ml)进行1次清洗。接着,将由此清洗过的正庚烷提取液用无水硫酸镁干燥,过滤无水硫酸镁,由此得到滤液。接着,使用蒸发器将得到的滤液浓缩,馏去正庚烷,得到7.4g粗产物(5-降冰片烯-2-螺-2'-环戊酮-5'-螺-2"-5"-降冰片烯)(粗产率99%)。接着,对于由此得到的粗产物,进行Kugelrohr蒸馏(沸点:105℃/0.1mmHg),得到4.5g5-降冰片烯-2-螺-2'-环戊酮-5'-螺-2"-5"-降冰片烯(产率61%)。

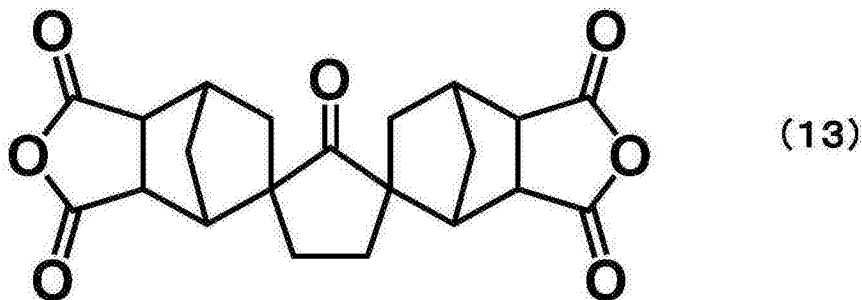
[0200] 接着,使用由此得到的5-降冰片烯-2-螺-2'-环戊酮-5'-螺-2"-5"-降冰片烯,依据1994年发行的Macromolecules(第27卷)的第1117页所记载的方法,制造四羧酸二酐。

[0201] 这样制造四羧酸二酐之后,进行得到的化合物的IR和NMR(¹H-NMR和¹³C-NMR)测定。将由此得到的化合物的IR光谱表示于图1中,将¹H-NMR(DMSO-d⁶)光谱表示于图2中,将¹³C-NMR(DMSO-d⁶)光谱表示于图3中。

[0202] 由图1~3所示的结果可知,合成例1中得到的四羧酸二酐被确认为下述通式(13)所表示的降冰片烷-2-螺-2'-环戊酮-5'-螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸

二酐。另外,该降冰片烷-2-螺-2'-环戊酮-5'-螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸二酐的总产率为88%。

[0203]



[0204] (实施例1)

[0205] 首先,将30ml的三口烧瓶用热风枪进行加热,使其充分干燥。接着,将充分干燥后的所述三口烧瓶内的气氛气体置换为氮气,将所述三口烧瓶内成为氮气气氛。接着,在所述三口烧瓶内导入0.1337g(0.63mmol;东京化成工业株式会社制造:OTD)邻联甲苯胺和0.0541g(0.27mmol;和歌山精化工业株式会社制造:DDE)4,4'-二氨基二苯基醚之后,进一步添加2.7g N,N-二甲基乙酰胺,通过搅拌,在所述N,N-二甲基乙酰胺中溶解芳香族二胺化合物(邻联甲苯胺(OTD)及4,4'-二氨基二苯基醚(DDE)),得到溶解液。接着,将含有所述溶解液的三口烧瓶沈入干冰-丙酮浴中,进行冷却,使所述溶解液固化。

[0206] 接着,在含有该固化后的溶解液的三口烧瓶内,在氮气气氛下添加0.3459g(0.90mmol)合成例1中得到的降冰片烷-2-螺-2'-环戊酮-5'-螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸二酐之后,将所述溶解液的温度恢复至室温(25℃),在氮气气氛下,在室温(25℃)下进行12小时搅拌,得到反应液。在该反应液中形成聚酰胺酸。另外,利用一部分该反应液(聚酰胺酸的二甲基乙酰胺溶液),调制聚酰胺酸的浓度为0.5g/dL的二甲基乙酰胺溶液,测定作为反应中间体的聚酰胺酸的特性粘度 $[\eta]$ 。将该聚酰胺酸的特性粘度表示于表1中。

[0207] 接着,在玻璃板(长:200mm、宽:200mm)上,将如上所述得到的反应液流延使加热固化后的涂膜的厚度成为50 μ m,在玻璃板上形成涂膜。其后,将形成有所述涂膜的玻璃板投入减压烤箱中,在100mmHg的压力下,在40℃的温度条件下进行12小时加热后,进一步在1mmHg的压力下,在400℃的温度条件下进行1小时加热,使涂膜固化,在玻璃板上形成由聚酰亚胺构成的薄膜。接着,将形成有由所述聚酰亚胺构成的薄膜的玻璃板从减压烤箱中取出,在25℃的水中浸渍12小时,从玻璃板上回收由聚酰亚胺构成的薄膜,将端部切下,得到由聚酰亚胺构成的无色透明的基板薄膜(长100mm、宽100mm、厚度50 μ m)。

[0208] 测定形成由此得到的基板薄膜的化合物的IR光谱。将得到的化合物的IR光谱示于图4中。也可由图4所示的结果得知,得到的化合物在1699.0 cm^{-1} 确认有酰亚胺羰基的C=O伸缩振动,确认得到的基板薄膜由聚酰亚胺构成。另外,根据使用的单体(合成例1中得到的四羧酸二酐及芳香族二胺化合物(OTD、DDE))的种类和IR光谱的测定结果,可知形成得到的基板薄膜的聚酰亚胺含有上述通式(1)所表示的重复单元。即,可知所述聚酰亚胺为含有所述通式(1)所表示的并且式(1)中的 R^1 为所述通式(4)所表示的基团(式(4)中的 R^5 为甲基。)的重复单元、和所述通式(1)所表示的并且式(1)中的 R^1 为所述通式(5)所表

示的基团(式(5)中的 Q 为 -O- 所表示的基团)的重复单元的聚酰亚胺。

[0209] 接着,在由所述聚酰亚胺构成的基板薄膜的表面上,作为溅射装置使用“神港精机株式会社制造的 SRV4320 型溅射装置”,使用由氧化铟·锡(ITO、In:Sn=9:1)构成的标靶,采用压力:0.12Pa、基板薄膜的温度:300℃、氩流量:18sccm、氧流量:2sccm、成膜时间:11分30秒、RF 电源:VDC·130W 的条件,通过溅射法层叠由厚度为 102nm 的氧化铟·锡(ITO、In:Sn=9:1)构成的透明的薄膜。由此得到在由所述聚酰亚胺构成的基板薄膜上层叠有由 ITO 构成的薄膜而成的透明导电性层叠体。

[0210] (实施例 2)

[0211] 首先,将 30ml 的三口烧瓶用热风枪进行加热,使其充分干燥。接着,将充分干燥后的所述三口烧瓶内的气氛气体置换为氮,将所述三口烧瓶内成为氮气气氛。接着,在所述三口烧瓶内导入 0.1432g (0.63mmol:东京化成工业株式会社制造:DBA)4,4'-二氨基苯甲酰苯胺和 0.0541 (0.27mmol:和歌山精工工业株式会社制造:DDE)4,4'-二氨基二苯基醚之后,进一步添加 2.7g N,N-二甲基乙酰胺,通过搅拌,在所述 N,N-二甲基乙酰胺中溶解芳香族二胺化合物(4,4'-二氨基苯甲酰苯胺(DBA)及 4,4'-二氨基二苯基醚(DDE)),得到溶解液(DBA 部分溶解)。接着,将含有所述溶解液的三口烧瓶沉入干冰-丙酮浴中进行冷却,使所述溶解液固化。

[0212] 接着,在含有该固化后的溶解液的三口烧瓶内,在氮气气氛下添加 0.3459g (0.90mmol)合成例 1 中得到的降冰片烷-2-螺-2'-环戊酮-5'-螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸二酐之后,将所述溶解液的温度恢复至室温(25℃),在氮气气氛下,在室温(25℃)下进行 12 小时搅拌,得到反应液。在该反应液中形成聚酰胺酸。另外,利用一部分该反应液(聚酰胺酸的二甲基乙酰胺溶液),调制聚酰胺酸的浓度为 0.5g/dL 的二甲基乙酰胺溶液,测定作为反应中间体的聚酰胺酸的特性粘度 $[\eta]$ 。将该聚酰胺酸的特性粘度示于表 1 中。

[0213] 接着,将如上所述得到的反应液在玻璃板(长:200mm、宽:200mm)上流延使加热固化后的涂膜的厚度成为 50 μm ,在玻璃板上形成涂膜。其后,将形成有所述涂膜的玻璃板投入减压烤箱中,在 100mmHg 的压力下,在 40℃ 的温度条件下进行 12 小时加热后,进一步在 1mmHg 的压力下,在 400℃ 的温度条件下进行 1 小时加热,使涂膜固化,在玻璃板上形成由聚酰亚胺构成的薄膜。接着,将形成有由所述聚酰亚胺构成的薄膜的玻璃板从减压烤箱中取出,在 25℃ 的水中浸渍 12 小时,从玻璃板上回收由聚酰亚胺构成的薄膜,将端部切下,得到由聚酰亚胺构成的无色透明的基板薄膜(长 100mm、宽 100mm、厚度 50 μm)。

[0214] 测定形成这样得到的基板薄膜的化合物的 IR 光谱。将得到的化合物的 IR 光谱示于图 5 中。由图 5 所示的结果可知,得到的化合物在 1696.8 cm^{-1} 确认有酰亚胺羰基的 C=O 伸缩振动,确认得到的基板薄膜由聚酰亚胺构成。另外,根据使用的单体(合成例 1 中得到的四羧酸二酐及芳香族二胺化合物(DBA、DDE))的种类和 IR 光谱的测定结果可知,得到的形成基板薄膜的聚酰亚胺含有上述通式(1)所表示的重复单元。即,可知所述聚酰亚胺为含有所述通式(1)所表示的并且式(1)中的 R^4 为所述通式(5)所表示的基团(式(5)中的 Q 为 -CONH- 所表示的基团)的重复单元、和所述通式(1)所表示的并且式(1)中的 R^4 为所述通式(5)所表示的基团(式(5)中的 Q 为 -O- 所表示的基团)的重复单元的聚酰亚胺。

[0215] 接着,在由所述聚酰亚胺构成的基板薄膜的表面上,使用作为溅射装置的“神港精

机株式会社制造的 SRV4320 型溅射装置”,使用由氧化铟·锡(ITO、In:Sn=9:1)构成的标靶,通过采用压力:0.12Pa、基板薄膜的温度:300°C、氩流量:18sccm、氧流量:2sccm、成膜时间:11分30秒、RF电源:VDC·130W的条件,以溅射法层叠厚度为102nm的氧化铟·锡(ITO、In:Sn=9:1)构成的透明的薄膜。由此得到在由所述聚酰亚胺构成的基板薄膜上层叠有由ITO构成的薄膜的透明导电性层叠体。

[0216] (实施例3)

[0217] 首先,将30ml的三口烧瓶用热风枪进行加热,使其充分干燥。接着,将充分干燥后的所述三口烧瓶内的气氛气体置换为氮,将所述三口烧瓶内成为氮气气氛。接着,在所述三口烧瓶内导入0.2045g(0.90mmol:东京化成工业株式会社制造:DBA)4,4'-二氨基苯甲酰苯胺后,进一步添加2.7g N,N-二甲基乙酰胺,通过搅拌,在所述N,N-二甲基乙酰胺中溶解芳香族二胺化合物(4,4'-二氨基苯甲酰苯胺(DBA)),得到溶解液(DBA部分溶解)。

[0218] 接着,在含有所述溶解液的三口烧瓶内,在氮气气氛下添加0.3459g(0.90mmol)合成例1中得到的降冰片烷-2-螺-2'-环戊酮-5'-螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸二酐后,在氮气气氛下,在室温(25°C)下进行12小时搅拌,得到反应液。在该反应液中形成聚酰胺酸。另外,利用一部分该反应液(聚酰胺酸的二甲基乙酰胺溶液),调制聚酰胺酸的浓度为0.5g/dL的二甲基乙酰胺溶液,测定作为反应中间体的聚酰胺酸的特性粘度 $[\eta]$ 。将该聚酰胺酸的特性粘度示于表2中。

[0219] 接着,将如上所述得到的反应液在玻璃板(长:200mm、宽200mm)上流延使加热固化后的涂膜的厚度成为50 μ m,在玻璃板上形成涂膜。其后,将形成有所述涂膜的玻璃板投入减压烤箱中,在100mmHg的压力下,在40°C的温度条件下进行12小时加热后,进一步在1mmHg的压力下,在400°C的温度条件下进行1小时加热使涂膜固化,在玻璃板上形成由聚酰亚胺构成的薄膜。接着,将形成有由所述聚酰亚胺构成的薄膜的玻璃板从减压烤箱中取出,在25°C的水中浸渍12小时,从玻璃板上回收由聚酰亚胺构成的薄膜,切下端部,得到由聚酰亚胺构成的无色透明的薄膜(长100mm、宽100mm、厚度50 μ m)。

[0220] 测定由此得到的薄膜的IR光谱。将得到的化合物的IR光谱示于图6中。也由图6所示的结果可知,得到的化合物在1697.6 cm^{-1} 处确认有酰亚胺羰基的C=O伸缩振动,确认得到的薄膜由聚酰亚胺构成。另外,根据该IR光谱的测定结果和使用的单体的种类等,可知所述聚酰亚胺含有上述通式(1)所表示的重复单元。即,可知所述聚酰亚胺为含有所述通式(1)所表示的且式(1)中的 R^4 为所述通式(5)所表示的基团(式(5)中的Q为-CONH-所表示的基团)的重复单元的聚酰亚胺。

[0221] (实施例4)

[0222] 首先,将30ml的三口烧瓶用热风枪进行加热,使其充分干燥。接着,将充分干燥后的所述三口烧瓶内的气氛气体置换为氮,将所述三口烧瓶内成为氮气气氛。接着,在所述三口烧瓶内导入0.1528g(0.72mmol:东京化成工业株式会社制造:OTD)邻联甲苯胺和0.0360g(0.18mmol:和歌山精化工业株式会社制造:DDE)4,4'-二氨基二苯基醚后,进一步添加2.7g N,N-二甲基乙酰胺,通过搅拌,在所述N,N-二甲基乙酰胺中溶解芳香族二胺化合物(邻联甲苯胺(OTD)及4,4'-二氨基二苯基醚(DDE)),得到溶解液。

[0223] 接着,在含有所述溶解液的三口烧瓶内,在氮气气氛下,添加0.3459g(0.90mmol)合成例1中得到的降冰片烷-2-螺-2'-环戊酮-5'-螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四

羧酸二酐后,在氮气气氛下,在室温(25℃)下进行 12 小时搅拌,得到反应液。在该反应液中形成聚酰胺酸。另外,利用该反应液(聚酰胺酸的二甲基乙酰胺溶液)的一部分,调制聚酰胺酸的浓度为 0.5g/dL 的二甲基乙酰胺溶液,测定作为反应中间体的聚酰胺酸的特性粘度 $[\eta]$ 。将该聚酰胺酸的特性粘度示于表 2 中。

[0224] 接着,将如上所述得到的反应液在玻璃板(长:200mm、宽 200mm)上流延使加热固化后的涂膜的厚度成为 50 μm ,在玻璃板上形成涂膜。其后,将形成有所述涂膜的玻璃板投入减压烤箱中,在 100mmHg 的压力下,在 40℃ 的温度条件下进行 12 小时加热后,进一步在 1mmHg 的压力下,在 400℃ 的温度条件下进行 1 小时加热使涂膜固化,在玻璃板上形成由聚酰亚胺构成的薄膜。接着,将形成有由所述聚酰亚胺构成的薄膜的玻璃板从减压烤箱中取出,在 25℃ 的水中浸渍 12 小时,从玻璃板上回收由聚酰亚胺构成的薄膜,切下端部,得到由聚酰亚胺构成的无色透明的薄膜(长 100mm、宽 100mm、厚度 50 μm)。

[0225] 测定形成该得到的薄膜的化合物的 IR 光谱。将得到的化合物的 IR 光谱示于图 7 中。由图 7 所示的结果可知,得到的化合物在 1700.5 cm^{-1} 处确认有酰亚胺羰基的 C=O 伸缩振动,确认得到的薄膜由聚酰亚胺构成。另外,根据使用的单体(合成例 1 中得到的四羧酸二酐及芳香族二胺化合物(OTD、DDE))的种类和 IR 光谱的测定结果,可知形成得到的薄膜的聚酰亚胺含有上述通式(1)所表示的重复单元。即,可知所述聚酰亚胺为含有所述通式(1)所表示的且式(1)中的 R^1 为所述通式(4)所表示的基团(式(4)中的 R^5 为甲基)的重复单元、和所述通式(1)所表示的且该式中的 R^1 为所述通式(5)所表示的基团(式(5)中的 Q 为 -O- 所表示的基团)的重复单元的聚酰亚胺。

[0226] (实施例 5)

[0227] 首先,将 30ml 的三口烧瓶用热风枪进行加热,使其充分干燥。接着,将充分干燥后的所述三口烧瓶内的气氛气体置换为氮,将所述三口烧瓶内成为氮气气氛。接着,在所述三口烧瓶内导入 0.0876g(0.81mmol :Aldrich 公司制造 :PPD)对苯二胺和 0.018g(0.09mmol :和歌山精化工业株式会社制造 :DDE)4,4'-二氨基二苯基醚后,进一步添加 2.7g N,N-二甲基乙酰胺,通过搅拌,在所述 N,N-二甲基乙酰胺中溶解芳香族二胺化合物(对苯二胺(PPD)和 4,4'-二氨基二苯基醚(DDE)),得到溶解液。

[0228] 接着,在含有所述溶解液的三口烧瓶内,在氮气气氛下添加 0.3459g (0.90mmol)合成例 1 中得到的降冰片烷-2-螺-2'-环戊酮-5'-螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸二酐后,在氮气气氛下,在室温(25℃)下进行 12 小时搅拌,得到反应液。在该反应液中形成聚酰胺酸。另外,利用该反应液(聚酰胺酸的二甲基乙酰胺溶液)的一部分,调制聚酰胺酸的浓度为 0.5g/dL 的二甲基乙酰胺溶液,测定作为反应中间体的聚酰胺酸的特性粘度 $[\eta]$ 。将该聚酰胺酸的特性粘度示于表 2 中。

[0229] 接着,将如上所述得到的反应液在玻璃板(长:200mm、宽 200mm)上流延使加热固化后的涂膜的厚度成为 50 μm ,在玻璃板上形成涂膜。其后,将形成有所述涂膜的玻璃板投入减压烤箱中,在 100mmHg 的压力下,在 40℃ 的温度条件下进行 12 小时加热后,进一步在 1mmHg 的压力下,在 400℃ 的温度条件下进行 1 小时加热使涂膜固化,在玻璃板上形成由聚酰亚胺构成的薄膜。接着,将形成有由所述聚酰亚胺构成的薄膜的玻璃板从减压烤箱中取出,在 25℃ 的水中浸渍 12 小时,从玻璃板上回收由聚酰亚胺构成的薄膜,切下端部,得到由聚酰亚胺构成的无色透明的薄膜(长 100mm、宽 100mm、厚度 50 μm)。

[0230] 测定形成该得到的薄膜的化合物的 IR 光谱。将得到的化合物的 IR 光谱示于图 8 中。由图 8 所示的结果可知,得到的化合物在 1699.0cm^{-1} 处确认有酰亚胺羰基的 C=O 伸缩振动,确认得到的薄膜由聚酰亚胺构成。另外,由使用的单体(合成例 1 中得到的四羧酸二酐及芳香族二胺化合物(PPD、DDE))的种类和 IR 光谱的测定结果可知,形成得到的薄膜的聚酰亚胺含有上述通式(1)所表示的重复单元。即,可知所述聚酰亚胺为含有所述通式(1)所表示的且该式中的 R^4 为所述通式(2)所表示的基团的重复单元、和所述通式(1)所表示的且式(1)中的 R^4 为所述通式(5)所表示的基团(式(5)中的 Q 为 -O- 所表示的基团)的重复单元的聚酰亚胺。

[0231] (实施例 6)

[0232] 首先,将 30ml 的三口烧瓶用热风枪进行加热,使其充分干燥。接着,将充分干燥后的所述三口烧瓶内的气氛气体置换为氮,将所述三口烧瓶内成为氮气气氛。接着,在所述三口烧瓶内导入 0.1841g (0.81mmol : 东京化成工业株式会社制造 : DBA) 4,4'-二氨基苯甲酰苯胺和 0.0180 (0.09mmol : 和歌山精化工业株式会社制造 : DDE) 4,4'-二氨基二苯基醚后,进一步添加 2.7g N,N-二甲基乙酰胺,通过搅拌,在所述 N,N-二甲基乙酰胺中溶解芳香族二胺化合物(4,4'-二氨基苯甲酰苯胺(DBA)及 4,4'-二氨基二苯基醚(DDE)),得到溶解液(DBA 部分溶解)。

[0233] 接着,在含有溶解液的三口烧瓶内,在氮气气氛下添加 0.3459g (0.90mmol) 合成例 1 中得到的降冰片烷 -2- 螺 -2'- 环戊酮 -5'- 螺 -2"- 降冰片烷 -5,5",6,6"- 四羧酸二酐后,在氮气气氛下,在室温(25℃)下进行 12 小时搅拌,得到反应液。在该反应液中形成聚酰胺酸。另外,利用该反应液(聚酰胺酸的二甲基乙酰胺溶液)的一部分,调制聚酰胺酸的浓度为 0.5g/dL 的二甲基乙酰胺溶液,测定作为反应中间体的聚酰胺酸的特性粘度 $[\eta]$ 。将该聚酰胺酸的特性粘度示于表 2 中。

[0234] 接着,将如上所述得到的反应液在玻璃板(长 : 200mm、宽 200mm)上流延使加热固化后的涂膜的厚度成为 $50\ \mu\text{m}$,在玻璃板上形成涂膜。其后,将形成有所述涂膜的玻璃板投入减压烤箱中,在 100mmHg 的压力下,在 40℃ 的温度条件下进行 12 小时加热后,进一步在 1mmHg 的压力下,在 400℃ 的温度条件下进行 1 小时加热使涂膜固化,在玻璃板上形成由聚酰亚胺构成的薄膜。接着,将形成有由所述聚酰亚胺构成的薄膜的玻璃板从减压烤箱中取出,在 25℃ 的水中浸渍 12 小时,从玻璃板上回收由聚酰亚胺构成的薄膜,切下端部,得到由聚酰亚胺构成的无色透明的薄膜(长 100mm、宽 100mm、厚度 $50\ \mu\text{m}$)。

[0235] 测定这样得到的形成薄膜的化合物的 IR 光谱,得到的化合物在 1698.9cm^{-1} 处确认有酰亚胺羰基的 C=O 伸缩振动,确认得到的薄膜由聚酰亚胺构成。另外,由使用的单体(合成例 1 中得到的四羧酸二酐及芳香族二胺化合物(DBA、DDE))的种类和 IR 光谱的测定结果可知,得到的形成薄膜的聚酰亚胺含有上述通式(1)所表示的重复单元。即,可知所述聚酰亚胺为含有所述通式(1)所表示的且式(1)中的 R^4 为所述通式(5)所表示的基团(式(5)中的 Q 为 -CONH- 所表示的基团)的重复单元、和所述通式(1)所表示的且式(1)中的 R^4 为所述通式(5)所表示的基团(式(5)中的 Q 为 -O- 所表示的基团)的重复单元的聚酰亚胺。

[0236] (实施例 7)

[0237] 首先,将 30ml 的三口烧瓶用热风枪进行加热,使其充分干燥。接着,将充分干燥后的所述三口烧瓶内的气氛气体置换为氮,将所述三口烧瓶内成为氮气气氛。接着,在所述三

口烧瓶内导入 0.1636g (0.72mmol : 东京化成工业株式会社制造 : DBA) 4,4'-二氨基苯甲酰苯胺和 0.0360 (0.18mmol : 和歌山精化工业株式会社制造 : DDE) 4,4'-二氨基二苯基醚后,进一步添加 2.7g N,N-二甲基乙酰胺,通过搅拌,在所述 N,N-二甲基乙酰胺中溶解芳香族二胺化合物(4,4'-二氨基苯甲酰苯胺(DBA)及 4,4'-二氨基二苯基醚(DDE)),得到溶解液(DBA 部分溶解)。

[0238] 接着,在含有溶解液的三口烧瓶内,在氮气气氛下添加 0.3459g (0.90mmol) 合成例 1 中得到的降冰片烷-2-螺-2'-环戊酮-5'-螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸二酐后,在氮气气氛下,在室温(25℃)下进行 12 小时搅拌,得到反应液。在该反应液中形成聚酰胺酸。另外,利用该反应液(聚酰胺酸的二甲基乙酰胺溶液)的一部分,调制聚酰胺酸的浓度为 0.5g/dL 的二甲基乙酰胺溶液,测定作为反应中间体的聚酰胺酸的特性粘度 $[\eta]$ 。将该聚酰胺酸的特性粘度示于表 2 中。

[0239] 接着,将如上所述得到的反应液在玻璃板(长:200mm、宽 200mm)上流延使加热固化后的涂膜的厚度成为 50 μm ,在玻璃板上形成涂膜。其后,将形成有所述涂膜的玻璃板投入减压烤箱中,在 100mmHg 的压力下,在 40℃ 的温度条件下进行 12 小时加热后,进一步在 1mmHg 的压力下,在 400℃ 的温度条件下进行 1 小时加热使涂膜固化,在玻璃板上形成由聚酰亚胺构成的薄膜。接着,将形成有由所述聚酰亚胺构成的薄膜的玻璃板从减压烤箱中取出,在 25℃ 的水中浸渍 12 小时,从玻璃板上回收由聚酰亚胺构成的薄膜,切下端部,得到由聚酰亚胺构成的无色透明的薄膜(长 100mm、宽 100mm、厚度 50 μm)。

[0240] 测定该得到的形成薄膜的化合物的 IR 光谱,得到的化合物在 1699.1 cm^{-1} 处确认有酰亚胺羰基的 C=O 伸缩振动,确认得到的薄膜由聚酰亚胺构成。另外,由使用的单体(合成例 1 中得到的四羧酸二酐及芳香族二胺化合物(DBA、DDE))的种类和 IR 光谱的测定结果可知,得到的形成薄膜的聚酰亚胺含有上述通式(1)所表示的重复单元。即,可知所述聚酰亚胺为含有所述通式(1)所表示的且式(1)中的 R^4 为所述通式(5)所表示的基团(式(5)中的 Q 为 -CONH- 所表示的基团)的重复单元、和所述通式(1)所表示的且式(1)中的 R^4 为所述通式(5)所表示的基团(式(5)中的 Q 为 -O- 所表示的基团)的重复单元的聚酰亚胺。

[0241] (比较例 1)

[0242] 将 30ml 的三口烧瓶用热风枪进行加热,使其充分干燥。接着,将充分干燥后的所述三口烧瓶内的气氛气体置换为氮,将所述三口烧瓶内成为氮气气氛。接着,在所述三口烧瓶内加入 0.1802g (0.90mmol : 和歌山精化工业株式会社制造 : DDE) 4,4'-二氨基二苯基醚后,添加 2.7g N,N-二甲基乙酰胺,通过搅拌,在所述 N,N-二甲基乙酰胺中溶解 4,4'-二氨基二苯基醚(DDE),得到溶解液。接着,将含有所述溶解液的三口烧瓶沈入干冰-丙酮浴中进行冷却,使所述溶解液固化。

[0243] 接着,在含有该固化后的溶解液的三口烧瓶内,在氮气气氛下添加 0.1963g (0.90mmol : 东京化成工业株式会社制造) 均苯四酸酐,将所述溶解液的温度恢复至室温(25℃),在氮气气氛下,在室温(25℃)下进行 12 小时搅拌,得到反应液。另外,因为在由此得到的反应液中形成有聚酰胺酸,因此,利用该反应液(聚酰胺酸的二甲基乙酰胺溶液)的一部分,调制聚酰胺酸的浓度为 0.5g/dL 的二甲基乙酰胺溶液,测定作为反应中间体的聚酰胺酸的特性粘度 $[\eta]$ 。将该聚酰胺酸的特性粘度示于表 1 中。

[0244] 接着,将如上所述得到的反应液在玻璃板(长:200mm、宽 200mm)上流延使加热固

化后的涂膜的厚度成为 50 μm , 在玻璃板上形成涂膜。其后, 将形成有所述涂膜的玻璃板投入减压烤箱中, 在 100mmHg 的压力下, 在 40 $^{\circ}\text{C}$ 的温度条件下进行 12 小时加热后, 进一步在 1mmHg 的压力下, 在 400 $^{\circ}\text{C}$ 的温度条件下进行 1 小时加热使涂膜固化, 在玻璃板上形成由聚酰亚胺构成的薄膜。接着, 将形成有由所述聚酰亚胺构成的薄膜的玻璃板从减压烤箱中取出, 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 的水中浸渍 12 小时, 从玻璃板上回收由聚酰亚胺构成的薄膜, 切下端部, 得到由聚酰亚胺构成的褐色的基板薄膜(长 80mm、宽 80mm、厚度 50 μm)。另外, 由此得到的聚酰亚胺是由芳香族四羧酸二酐的均苯四酸酐与芳香族二胺化合物的 4, 4'-二氨基二苯基醚的聚缩反应而得到的芳香族类的聚酰亚胺。

[0245] 测定由该芳香族类的聚酰亚胺构成的基板薄膜的 IR 光谱。将由得到的聚酰亚胺构成的基板薄膜的 IR 光谱示于图 9 中。由图 9 所示的结果可知, 由得到的聚酰亚胺构成的基板薄膜在 1712.7 cm^{-1} 处确认有酰亚胺羰基的 C=O 伸缩振动, 确认得到的基板薄膜由聚酰亚胺构成。

[0246] 接着, 在由所述芳香族类的聚酰亚胺构成的基板薄膜的表面上, 使用作为溅射装置的“神港精机株式会社制造的 SRV4320 型溅射装置”, 使用由氧化铟·锡(ITO、In :Sn=9:1) 构成的标靶, 通过采用压力 :0.12Pa、基板薄膜的温度 :300 $^{\circ}\text{C}$ 、氩流量 :18sccm、氧流量 :2sccm、成膜时间 :11 分 30 秒、RF 电源 :VDC·130W 的条件, 以溅射法层叠厚度为 102nm 的氧化铟·锡(ITO、In :Sn=9:1) 构成的透明的薄膜。由此得到在由所述芳香族类的聚酰亚胺构成的基板薄膜上层叠有由 ITO 构成的薄膜的用于比较的导电性层叠体。

[0247] (比较例 2)

[0248] 没有制造含有上述通式(1)所表示的重复单元的聚酰亚胺构成的基板薄膜, 替代该基板薄膜使用市售的 PET 薄膜(Teijin DuPont Films Ltd. 制造的商品名“Tetoron Film G2”, 长 :40mm、宽 40mm、厚度 50 μm) 作为基板薄膜, 将溅射法中的基板薄膜的温度从 300 $^{\circ}\text{C}$ 变更为 150 $^{\circ}\text{C}$ 以外, 与实施例 1 同样地得到在基板薄膜(PET)上层叠由 ITO 构成的薄膜的用于比较的导电性层叠体。

[0249] (比较例 3)

[0250] 未制造含有上述通式(1)所表示的重复单元的聚酰亚胺构成的基板薄膜, 代替该基板薄膜使用市售的聚酰亚胺薄膜(三菱瓦斯化学株式会社制造的商品名“NEOPURIMU L-3430”, 长 :40mm、宽 40mm、厚度 100 μm) 作为基板薄膜以外, 与实施例 1 同样地得到在基板薄膜(NEOPURIMU)上层叠由 ITO 构成的薄膜的用于比较的导电性层叠体。

[0251] 将实施例 1~2 中得到的基板薄膜以及实施例 1~2 中得到的透明导电性层叠体的特性的测定结果示于表 1 中。另外, 将比较例 1~3 中使用的基板薄膜及比较例 1~3 中得到的导电性层叠体的特性的测定结果示于表 1 中。另外, 表 1 中, SBNA 表示降冰片烷-2-螺-2'-环戊酮-5'-螺-2"-降冰片烷-5, 5", 6, 6"-四羧酸二酐, DDE 表示 4, 4'-二氨基二苯基醚, OTD 表示邻联甲苯胺, DBA 表示 4, 4'-二氨基苯甲酰苯胺, PMDA 表示均苯四酸酐。另外, 进行第一耐热冲击性的评价试验(测定温度条件 :350 $^{\circ}\text{C}$) 的实施例 1 和比较例 3 中得到的透明导电性层叠体的由 ITO 构成的薄膜的表面状态的显微镜(20 倍) 照片分别示于图 10 (实施例 1) 和图 11 (比较例 3) 中。

[0252] [表 1]

[0253]

	实施例1	实施例2	比较例1	比较例2	比较例3
基板薄膜的组成或种类 (数值为组成比[摩尔比])	SBNA/OTD/DDE (10:7:3)	SBNA/DBA/DDE (10:7:3)	PMDA/DDE (10:10)	PET薄膜 (商品名: Tetoron G2)	聚酰亚胺薄膜 (商品名: NEOPURIMU)
聚酰胺酸的粘度(η) (单位: dL/g)	0.49	0.49	0.42	—	—
基板薄膜的总透光率(%)	88	87	57 (褐色;不透明)	87	89
基板薄膜的折射率	1.621	1.629	1.784	1.655	1.608
玻璃化转变温度 (单位: $^{\circ}\text{C}$)	401	366	368	83	294
5%重量减少温度 (单位: $^{\circ}\text{C}$)	491	496	501	403	489
线膨胀系数 (单位: ppm/ $^{\circ}\text{C}$)	20.1	27.7	29.5	26.0	58.0
基板薄膜的厚度(μm)	50	50	50	50	100
ITO膜厚(nm)	102	102	102	105	102
ITO溅射时的基板薄膜温度 (单位: $^{\circ}\text{C}$)	300	300	300	150	300
导电性层叠体的总透光率(%)	84	80	56 (褐色;不透明)	83	83
薄片电阻 (单位: Ω/\square)	39.0	38.5	38.0	38.5	38.5
对导电性层叠体的第一耐热冲击性的评价试验 (测定温度条件: 350 $^{\circ}\text{C}$)	没有变化 (无色透明)	没有变化 (无色透明)	未实施 (由于不透明)	未实施	白浊 (严重裂纹)
对导电性层叠体的第二耐热冲击性的评价试验 (测定温度条件: 400 $^{\circ}\text{C}$)	没有变化 (无色透明)	没有变化 (无色透明)	未实施 (由于不透明)	未实施	白浊 (严重裂纹)
对基板薄膜的第一耐热冲击性的评价试验 (测定温度条件: 350 $^{\circ}\text{C}$)	没有变化 (无色透明)	没有变化 (无色透明)	没有变化 (不透明)	未实施	出现海带状的凹凸

[0254] 由表 1 所示的结果可知,本发明的透明导电性层叠体(实施例 1~2)中,基板薄膜本身也具有非常优异的耐热冲击性(对周围温度变化的耐性)。对于该结果本发明者们推测,起因于形成基板薄膜的聚酰亚胺都是上述通式(1)所表示的,其线膨胀系数为 30ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 以下且玻璃化转变温度(T_g)为 350 $^{\circ}\text{C}$ 以上的聚酰亚胺,并且其线形膨胀系数与玻璃化转变温度(T_g)在高水平下平衡性良好。另外,也由表 1 所示的结果以及图 10 所示的结果可知,本发明的透明导电性层叠体(实施例 1~2)都透明性充分高,而且在实施第一耐热冲击性的评价试验(测定温度条件:350 $^{\circ}\text{C}$)以及第二耐热冲击性的评价试验(测定温度条件:400 $^{\circ}\text{C}$)后由 ITO 构成的薄膜的表面状态也没有变化,确认具有非常高的耐热冲击性。对于该结果本发明者们推测,起因于实施例 1~2 所使用的形成基板薄膜的聚酰亚胺都以高水平且平衡性良好地具有线膨胀系数与玻璃化转变温度(T_g),即使周围有高温的温度变化(即使在高的温度下暴晒的情况下),层叠体中由导电性材料构成的薄膜上也不会产生裂纹等,是由于对于周围高温的温度变化,可发挥能够充分地维持层叠体的品质地非常高的耐热冲击性。另外,确认本发明的透明导电性层叠体(实施例 1~2)其薄片电阻都充分低。由该结果可知,本发明的透明导电性层叠体(实施例 1~2)可有效地利用于太阳能电池或

显示装置等的透明电极等。

[0255] 相对于此,可知比较例 1 中得到的导电性层叠体,基板薄膜本身为褐色,总透光率为 56%,在透明性的方面不充分,作为太阳能电池等的透明电极不能充分地发挥作用。另外,可知比较例 2 中得到的导电性层叠体,基板薄膜为 PET 薄膜, T_g 低至 83°C ,因此,不用实施第一耐热冲击性的评价试验,在耐热冲击性的方面不充分。此外,比较例 3 中得到的导电性层叠体,也由表 1 及图 11 所示的结果可知,第一及第二耐热冲击性的评价试验中都看到白浊,确认由 ITO 构成的薄膜上有严重的裂纹。另外,由对于比较例 3 所使用的基板薄膜的耐热冲击性的评价试验的结果可知,基板薄膜由于 350°C 左右的加热而会变形。由此,可知比较例 3 中得到的导电性层叠体在耐热冲击性方面不充分,在高温条件下由 ITO 构成的薄膜上会产生裂纹等。

[0256] 由如上所述的结果(特别是图 10 和图 11 所示的结果)可知,相对于用于比较的导电性层叠体(比较例 1~3),本发明的透明导电性层叠体(实施例 1~2)具有非常高的耐热冲击性,是可适用于如制造过程中采用 400°C 左右的加工温度的有机 EL 元件或太阳能电池的制造中的材料。

[0257] 另外,将实施例 3~7 中得到的薄膜的特性的测定结果示于表 2 中。另外,表 2 中,SBNA 表示降冰片烷-2-螺-2'-环戊酮-5'-螺-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸二酐,DDE 表示 4,4'-二氨基二苯基醚,OTD 表示邻联甲苯胺,DBA 表示 4,4'-二氨基苯甲酰苯胺,PPD 表示对苯二胺。

[0258] [表 2]

[0259]

	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7
薄膜的组成 (数值为组成比[摩尔比])	SBNA/DBA (10:10)	SBNA/OTD/ DDE (10:8:2)	SBNA/PPD/D DE (10:9:1)	SBNA/DBA/ DDE (10:9:1)	SBNA/DBA/ DDE (10:8:2)
聚酰胺酸的粘度(η) (单位: dL/g)	0.67	0.72	0.77	0.94	0.53
薄膜的总透光率(%)	87	87	87	87	86
薄膜的折射率	1.632	1.625	1.602	1.631	1.630
玻璃化转变温度 (单位: $^\circ\text{C}$)	369	409	390	365	364
5%重量减少温度 (单位: $^\circ\text{C}$)	481	486	498	492	496
线膨胀系数 (单位: ppm/ $^\circ\text{C}$)	6.0	14.9	27.9	7.3	15.4
薄膜的厚度(μm)	50	50	50	50	50
对薄膜的第一耐热冲击性的 评价试验 (测定温度条件: 350°C)	没有变化 (无色透明)	没有变化 (无色透明)	没有变化 (无色透明)	没有变化 (无色透明)	没有变化 (无色透明)

[0260] 由表 2 所示的薄膜的特性的结果可知,实施例 3~7 中得到的薄膜都由含有上述

通式(1)所表示的重复单元,且线形膨胀系数为 30ppm/°C 以下且玻璃化转变温度(Tg)为 350°C 以上的聚酰亚胺构成,其透明性也充分高。如果一并考虑该表 2 所示的结果和表 1 所示的结果(例如,如果一并考虑比较例 1 中得到的薄膜为褐色,总透光率为 56% 等),则可知实施例 3 ~ 7 中得到的薄膜(本发明的透明薄膜)不仅透明性充分高,而且线形膨胀系数与玻璃化转变温度(Tg)在充分高的水平下平衡性良好。特别是实施例 3 ~ 4 及 6 ~ 7 中得到的薄膜,确认其线膨胀系数为 15.4ppm/°C 以下,具有更低的线膨胀系数。另外,还可知本发明的透明薄膜(实施例 3 ~ 7)都具有充分优异的耐热冲击性(对于周围温度变化的耐性)。这样的结果本发明者们推测,起因于形成本发明的透明薄膜(实施例 3 ~ 7)的聚酰亚胺都是上述通式(1)所表示的,线形膨胀系数为 30ppm/°C 以下且玻璃化转变温度(Tg)为 350°C 以上的聚酰亚胺,线形膨胀系数与玻璃化转变温度(Tg)在高的水平下平衡性良好。而且,如果考虑到该表 1 ~ 2 所示的结果,可知本发明的透明薄膜(实施例 3 ~ 7)都与实施例 1 ~ 2 中得到的基板薄膜同样地,作为用于透明导电性层叠体的基板薄膜非常有用,可以发挥充分高的耐热冲击性。

[0261] (实施例 8 ~ 12)

[0262] 作为由聚酰亚胺构成的无色透明的基板薄膜,分别使用实施例 3 ~ 7 中得到的聚酰亚胺构成的无色透明的薄膜(长 100mm、宽 100mm、厚度 50 μm)以外,与实施例 1 同样地分别制造在由聚酰亚胺构成的基板薄膜上层叠有由 ITO 构成的薄膜的透明导电性层叠体。

[0263] 即,分别将由实施例 3 ~ 7 中得到的聚酰亚胺构成的无色透明的薄膜(长 100mm、宽 100mm、厚度 50 μm)作为基板薄膜使用,在由所述聚酰亚胺构成的基板薄膜表面上,使用作为溅射装置的“神港精机株式会社制造的 SRV4320 型溅射装置”,使用由氧化铟·锡(ITO、In :Sn=9:1)构成的标靶,通过采用压力 :0.12Pa、基板薄膜的温度 :300°C、氩流量 :18sccm、氧流量 :2sccm、成膜时间 :11 分 30 秒、RF 电源 :VDC • 130W 的条件,以溅射法层叠由厚度为 102nm 的氧化铟·锡(ITO、In :Sn=9:1)构成的透明的薄膜。由此,分别得到在由实施例 3 ~ 7 中得到的各聚酰亚胺构成的薄膜(基板薄膜)上层叠有由 ITO 构成的薄膜的透明导电性层叠体。由此得到的实施例 8 ~ 12 中得到的透明导电性层叠体的特性的测定结果示于表 3 中。

[0264] [表 3]

	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12
基板薄膜的种类	实施例3中得到的薄膜	实施例4中得到的薄膜	实施例5中得到的薄膜	实施例6中得到的薄膜	实施例7中得到的薄膜
基板薄膜的厚度(μm)	50	50	50	50	50
ITO膜厚(nm)	102	102	102	102	102
ITO溅射时的基板薄膜温度 (单位: $^{\circ}\text{C}$)	300	300	300	300	300
导电性层叠体的总透光率(%)	83	84	84	84	83
薄片电阻 (单位: Ω/\square)	38.5	38.5	38.5	38.5	38.5
对导电性层叠体的第一耐热冲击性的评价 试验 (测定温度条件: 350°C)	没有变化 (无色透明)	没有变化 (无色透明)	没有变化 (无色透明)	没有变化 (无色透明)	没有变化 (无色透明)
对导电性层叠体的第二耐热冲击性的评价 试验 (测定温度条件: 400°C)	没有变化 (无色透明)	没有变化 (无色透明)	没有变化 (无色透明)	没有变化 (无色透明)	没有变化 (无色透明)

[0266] 由表 3 所示的结果确认,将实施例 3 ~ 7 中得到的薄膜用作基板薄膜的本发明的透明导电性层叠体(实施例 8 ~ 12)都透明性充分高,而且在实施第一耐热冲击性的评价试验(测定温度条件: 350°C)及第二耐热冲击性的评价试验(测定温度条件: 400°C)后,由 ITO 构成的薄膜的表面状态也没有变化,具有非常高的耐热冲击性。由该结果可知,本发明的透明导电性层叠体(实施例 8 ~ 12)具有非常高的耐热冲击性,可适用于如在制造过程中采用 400°C 左右的加工温度的有机 EL 元件或太阳能电池的制造中的材料。另外,本发明者们推测该结果是由于,起因于形成作为基板薄膜利用的实施例 3 ~ 7 中得到的薄膜的聚酰亚胺都在高水平下平衡性良好地具有线膨胀系数和玻璃化转变温度(T_g),即使周围有高温的温度变化(即使在高的温度下暴晒的情况下),层叠体中由导电性材料构成的薄膜上也不会产生裂纹等,对于周围高温的温度变化,可发挥能够充分地维持层叠体的品质地非常高的耐热冲击性。另外,确认本发明的透明导电性层叠体(实施例 8 ~ 12)都薄片电阻充分低。由该结果可知,本发明的透明导电性层叠体(实施例 8 ~ 12)可有效地利用于太阳能电池或显示装置等的透明电极等。

[0267] 产业上利用的可能性

[0268] 如以上所说明的,根据本发明,可以提供具有充分高的耐热冲击性,如太阳能电池或液晶显示装置等制造过程中采用的高温加热条件下也能够充分抑制品质的劣化的透明导电性层叠体、以及使用其的触摸屏、太阳能电池和显示装置。另外,根据本发明,可以提供能够优选用作所述透明导电性层叠体的基板薄膜等的,由耐热性优异且线膨胀系数充分低的聚酰亚胺构成的透明薄膜。

[0269] 这样的本发明的透明导电性层叠体由于其透明性及耐热冲击性优异,因此,作为液晶显示装置或有机 EL 显示装置等显示装置、太阳能电池、触摸屏等的透明电极的材料等特别有用。

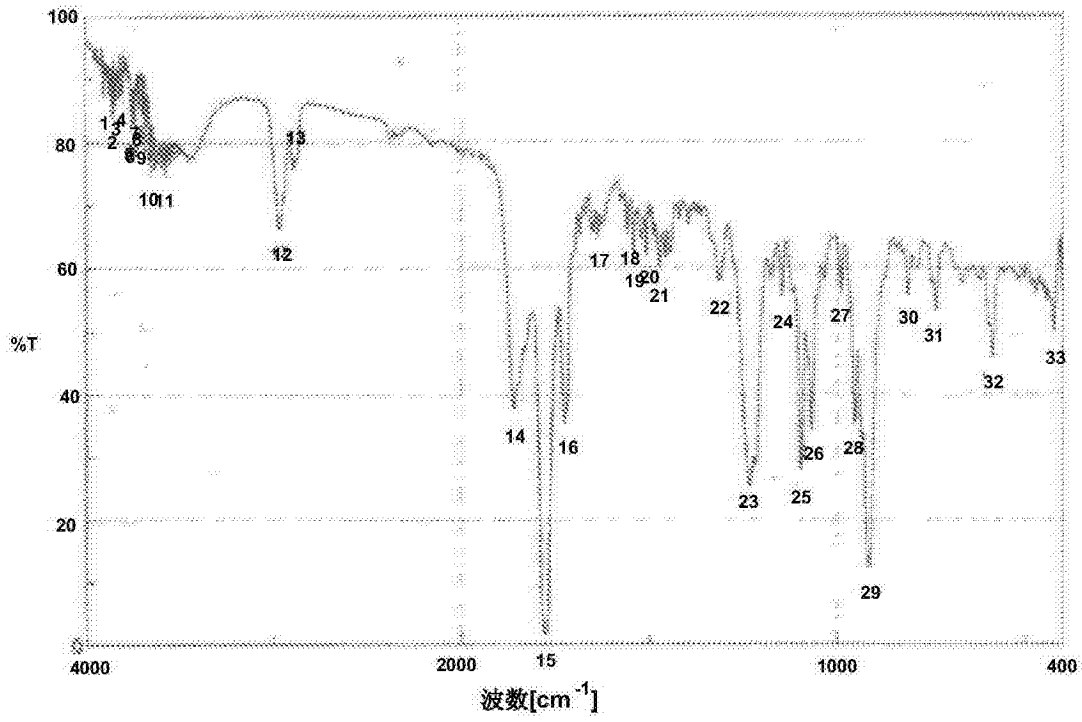


图 1

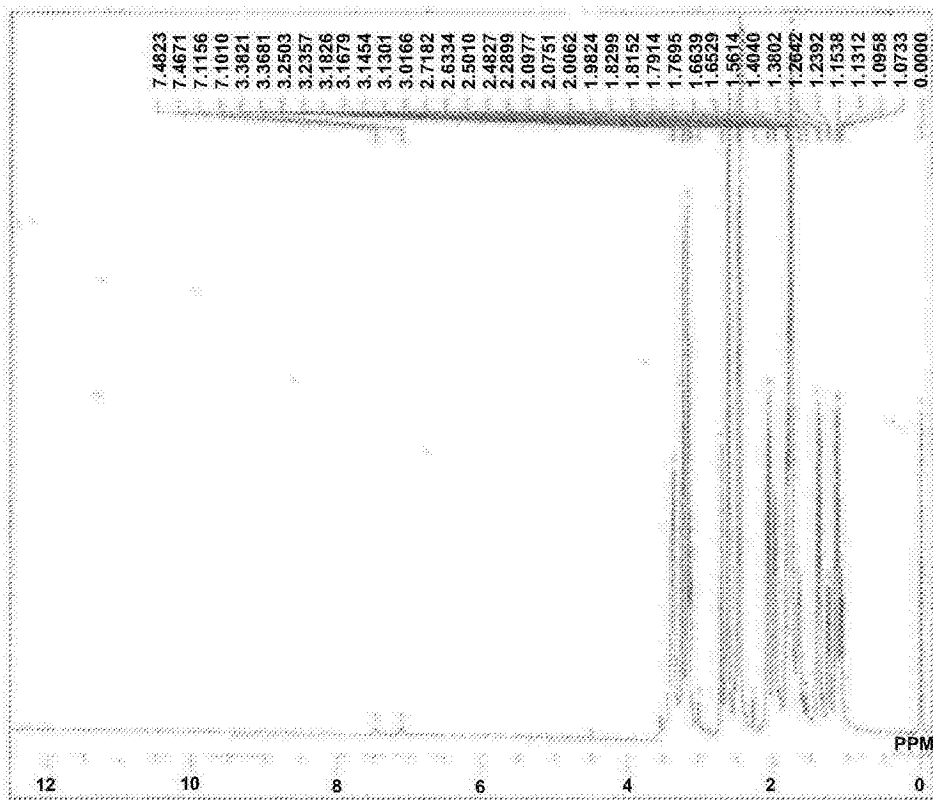


图 2

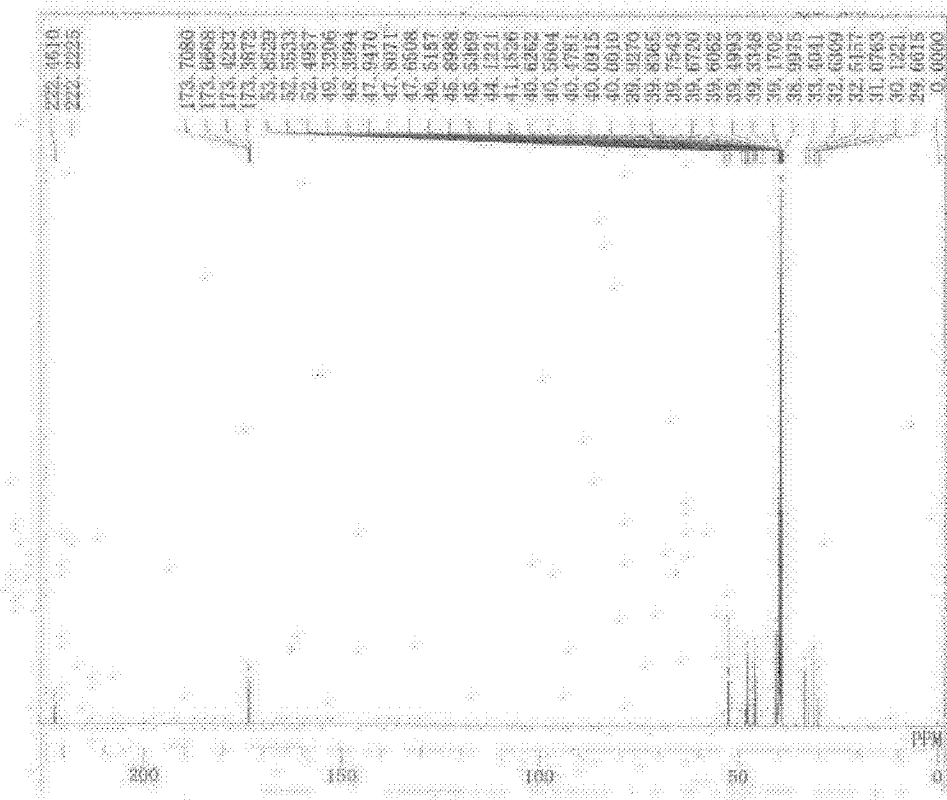


图 3

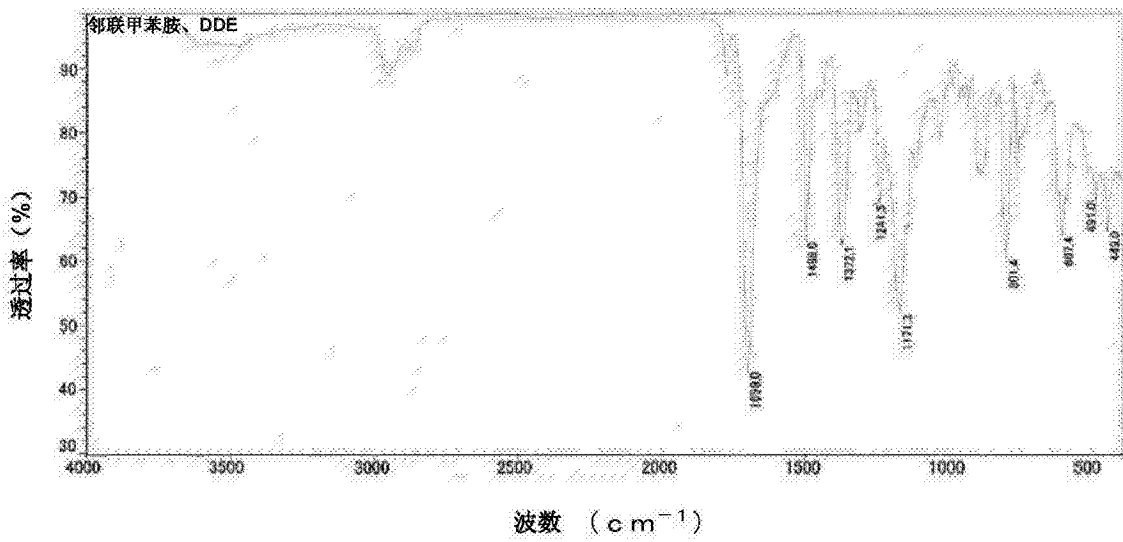


图 4

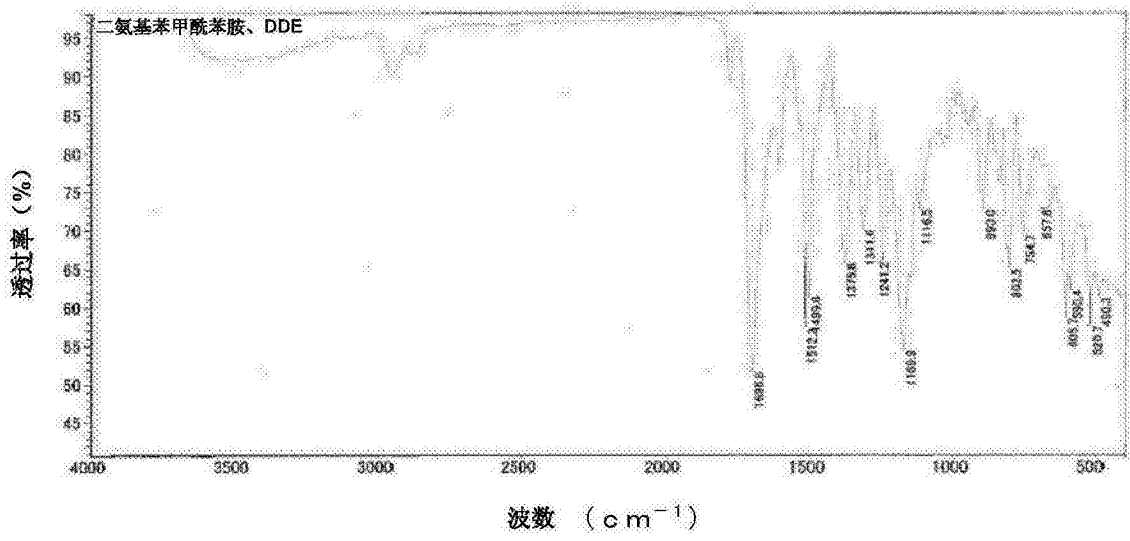


图 5

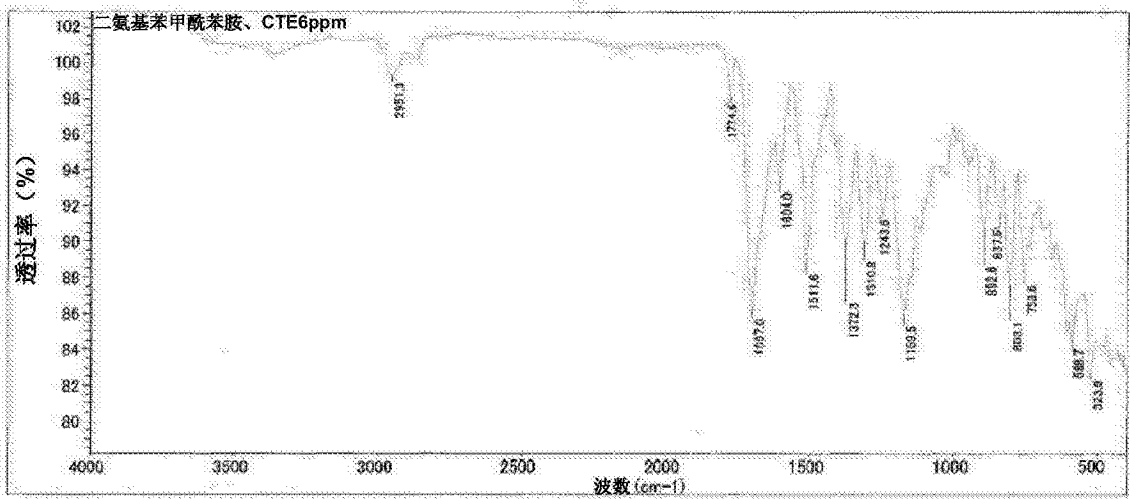


图 6

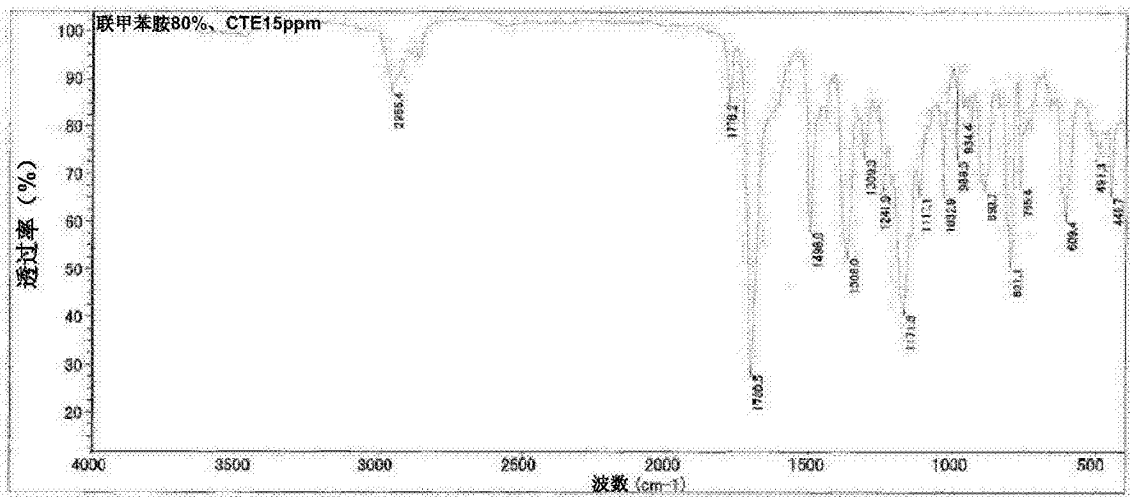


图 7

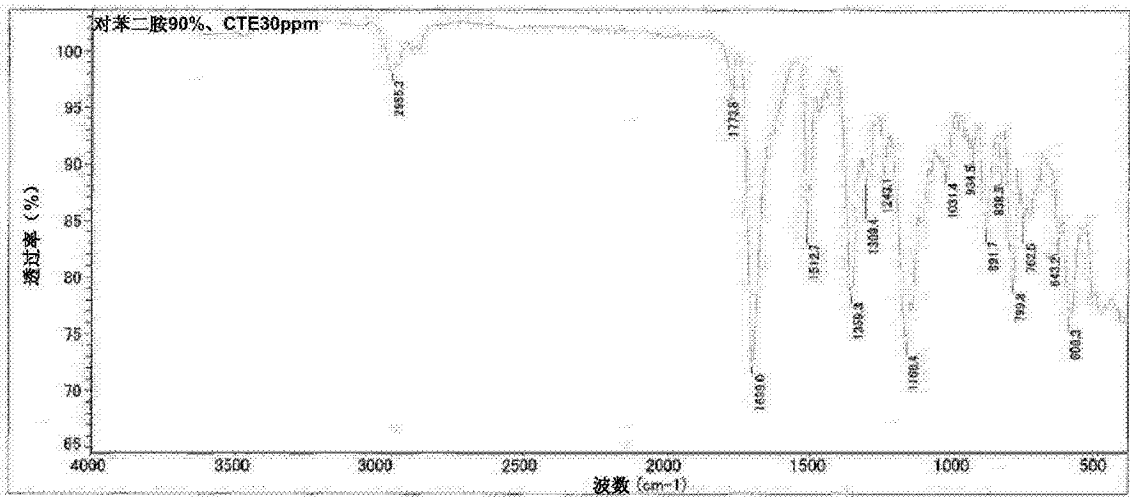


图 8

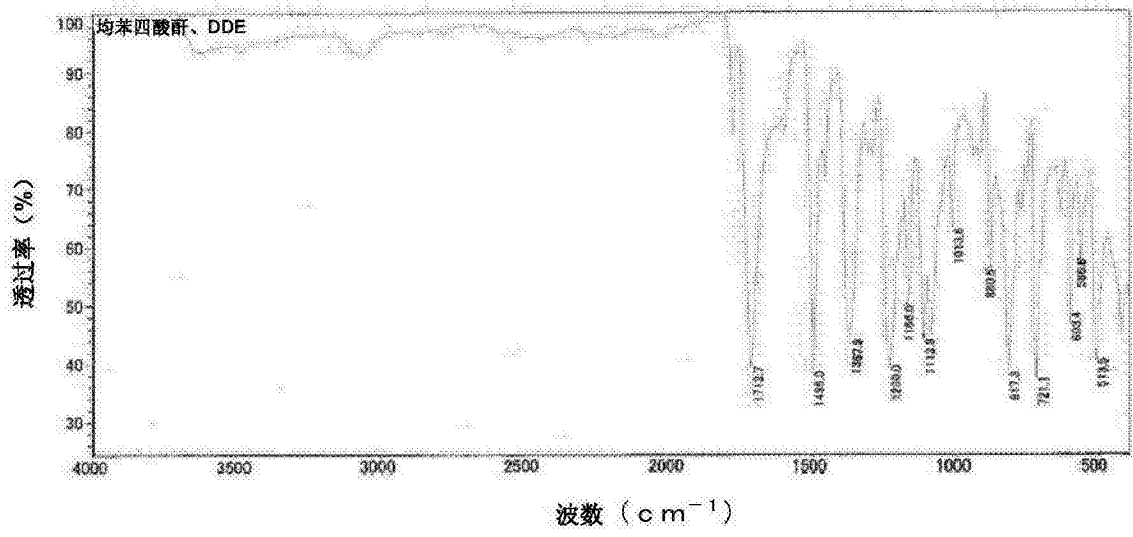


图 9

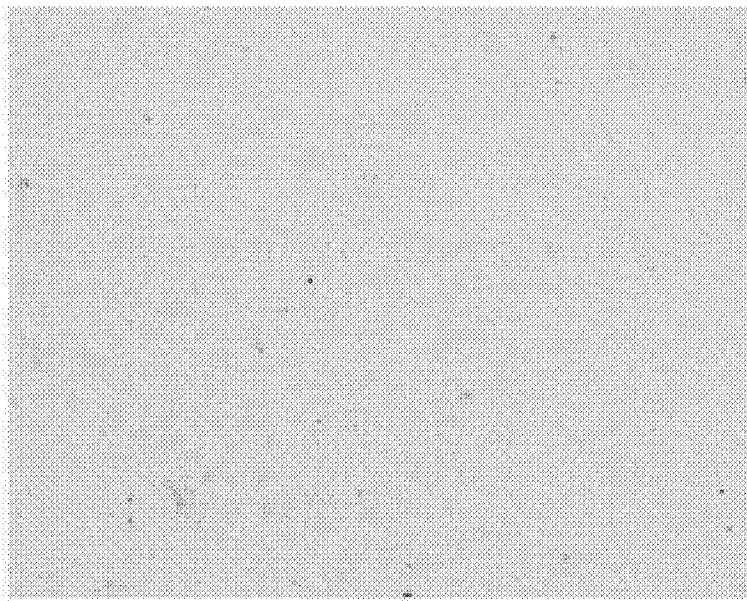


图 10

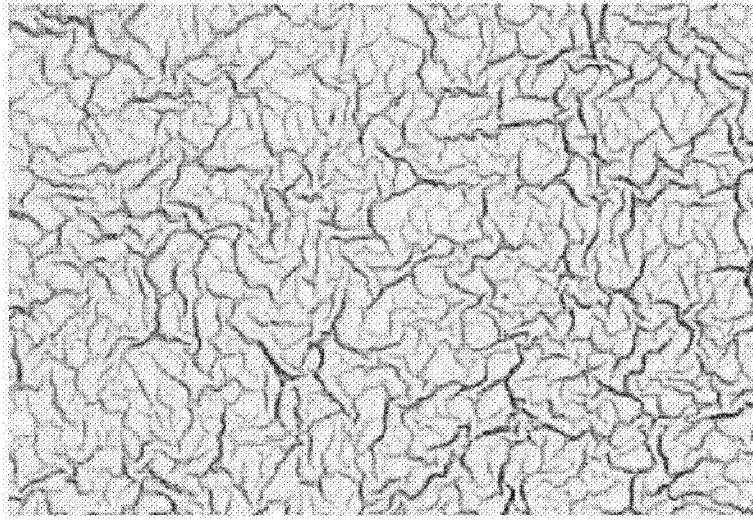


图 11