

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 1 月 9 日(09.01.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/007112 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 73/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/067370
- (22) 国際出願日: 2013 年 6 月 25 日(25.06.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-148588 2012 年 7 月 2 日(02.07.2012) JP
- (71) 出願人: 株式会社カネカ(KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目 3 番 1 8 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 藤井 真理(FUJII, Mari); 〒5200104 滋賀県大津市比叡辻 2-1-1 株式会社カネカ内 Shiga (JP). 小澤 伸二(OZAWA, Shinji); 〒5200104 滋賀県大津市比叡辻 2-1-1 株式会社カネカ内 Shiga (JP). 安保 友博(ABO, Tomohiro); 〒5200104 滋賀県大津市比叡辻 2-1-1 株式会社カネカ内 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 増井 義久, 外(MASUI, Yoshihisa et al.); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋 2 丁目北 2 番 6 号 大和南森町ビル 4 F Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POLYAMIDE ACID, POLYIMIDE, POLYAMIDE ACID SOLUTION, AND USE OF POLYIMIDE

(54) 発明の名称: ポリアミド酸、ポリイミド、ポリアミド酸溶液、およびポリイミドの利用

(57) Abstract: Purposes of the present invention are: to obtain a polyimide and a polyamide acid, each of which has excellent heat resistance, low thermal expansion and excellent transparency, while exhibiting low birefringence; and to provide a product or a member, which requires high heat resistance and high transparency, with use of the above-mentioned polyimide or polyamide acid. A specific purpose of the present invention is to provide a product and a member, in each of which a polyimide or a polyamide acid of the present invention is used in applications wherein the polyimide or the polyamide acid is formed on the surface of an inorganic material such as glass, a metal, a metal oxide or single crystal silicon. The above-mentioned purpose can be achieved by using, in combination, a monomer which has a rigid structure and an alicyclic structure introduced into the skeleton, and which also has a fluorene skeleton.

(57) 要約: 本発明は、耐熱性や低熱膨張性、更には透明性に優れ、さらに低複屈折を示すポリイミド、ポリアミド酸を得ること、さらに、当該ポリイミド、ポリアミド酸を用いて耐熱性や透明性の要求の高い製品又は部材を提供することを目的とする。特に、本発明のポリイミド、ポリアミド酸を、ガラス、金属、金属酸化物及び単結晶シリコン等の無機物表面に形成する用途に適用した製品、及び部材を提供することを目的とする。骨格中に剛直な構造および脂環構造を導入し、さらにフルオレン骨格を有するモノマーを併用することによって上記課題を解決することができる。

WO 2014/007112 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリアミド酸、ポリイミド、ポリアミド酸溶液、およびポリイミドの利用 技術分野

[0001] 本発明は、ポリアミド酸、ポリイミド、およびポリアミド酸溶液に関する。本発明は、さらに、ポリイミドを用いた電子デバイス材料、TFT基板、フレキシブルディスプレイ基板、カラーフィルター、印刷物、光学材料、液晶表示装置、有機EL及び電子ペーパー等の画像表示装置、3-Dディスプレイ、太陽電池、タッチパネル、透明導電膜基板、現在ガラスが使用されている部分の代替材料に関する。

背景技術

[0002] 近年、液晶、有機EL、電子ペーパー等のディスプレイや、太陽電池、タッチパネル等のエレクトロニクスの急速な進歩に伴い、デバイスの薄型化や軽量化、更には、フレキシブル化が要求されている。そこでこれらのデバイスに用いられているガラス基板に代えて、薄型化、軽量化、フレキシブル化が可能なプラスチックフィルム基板が検討されている。

[0003] これらのデバイスでは、基板上に様々な電子素子、例えば、薄膜トランジスタや透明電極等が形成されており、これらの電子素子の形成には高温プロセスが必要である。そのため、プラスチックフィルム基板には高温プロセスに適応できるだけの十分な耐熱性が必要とされる。また無機材料からなるこれらの電子素子をフィルム上に形成した場合、無機材料とフィルムの線熱膨張係数の違いにより、無機素子の形成後フィルムが反ったり、更には、無機素子が破壊されてしまう恐れがあった。このため、耐熱性を有しながら、無機材料と同等の線熱膨張係数を有する材料が望まれていた。

[0004] さらに、表示素子（液晶、有機ELなど）から発せられる光がプラスチックフィルム基板を通して出射されるような場合（例えば、ボトムエミッション型の有機ELなど）、プラスチックフィルム基板には透明性が必要となる

。特に、可視光領域である400nm以下の波長領域での光透過率が高いことが要求される。また、位相差フィルムや偏光板を光が通過する場合は（例えば、液晶ディスプレイ、タッチパネルなど）、プラスチックフィルム基板には、透明性に加えて、光学的等方性が高いことが必要とされる。

[0005] これらデバイスの作製プロセスはバッチタイプとロール・トゥ・ロールタイプに分けられる。ロール・トゥ・ロールの作製プロセスを用いる場合には、新たな設備が必要となり、さらに回転と接触に起因するいくつかの問題を克服しなければならない。一方、バッチタイプは、ガラス基板上にコーティング樹脂溶液を塗布、乾燥し、基板形成した後、剥がすというプロセスになる。そのため、バッチタイプは、現行TFE等のガラス基板用プロセス設備を利用することができるため、コスト面で優位である。

[0006] このような背景から、既存のバッチプロセス対応が可能で、耐熱性、低熱膨張性、透明性にすぐれ、さらには低複屈折である材料の開発が強く望まれている。

[0007] 上記の要求を満たす材料として、耐熱性に優れる材料として知られているポリイミド系材料が検討されている。透明性が高く、さらに低熱膨張性を示すポリイミドを得ようとする場合、剛直な構造のモノマーや脂環式モノマーが一般に用いられている（特許文献1、特許文献2）。一方、フルオレン構造を含むポリイミドが耐熱性や低吸水性を示すことが知られている（特許文献3）。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：日本国公開特許公報「特開2002-161136号公報（2002年6月4日公開）」

特許文献2：日本国公開特許公報「特開2012-41530号公報（2012年3月1日公開）」

特許文献3：日本国公開特許公報「特開2009-079165号公報（2009年4月16日公開）」

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 特許文献１に記載のポリイミドは、耐熱性および低熱膨張性には優れるものの透明性が十分ではなく、複屈折に関する記載もない。また特許文献２に記載のポリイミドは透明性および低熱膨張特性に優れるが複屈折に関する記載がない。特許文献３に記載のフルオレン構造を含有するポリイミドは、耐熱性および低熱膨張性には優れるが、透明性が不十分であり、複屈折に関する記載もない。

[0010] 本発明は、上記実情を鑑みて成し遂げられたものであり、耐熱性および低熱膨張性、さらには透明性に優れ、さらに低複屈折を示すポリイミド、およびその前駆体としてのポリアミド酸を得ることを目的とする。さらに、当該ポリイミド、およびポリアミド酸を用いて耐熱性および透明性の要求の高い製品又は部材を提供することを目的とする。特に、本発明のポリイミド、およびポリアミド酸を、ガラス、金属、金属酸化物及び単結晶シリコン等の無機物表面に形成する用途に適用した製品、及び部材を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

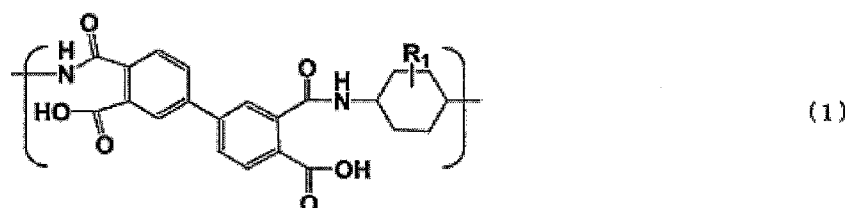
[0011] 本願発明者らは、上記課題である耐熱性、低熱膨張性、および透明性に優れ、さらには低複屈折を示すポリイミドを得るためには、骨格中に剛直な構造および脂環構造を導入し、さらにフルオレン骨格を有するモノマーを併用することが有効であることを見出した。

[0012] すなわち、本発明に係るポリアミド酸は、一般式（１）で表される構成単位および一般式（２）で表される構成単位を含有することを特徴としている

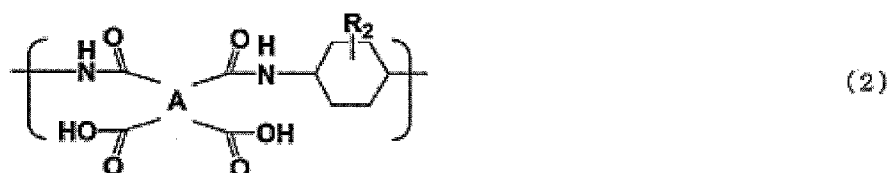
:

[0013]

[化1]



[0014] [化2]

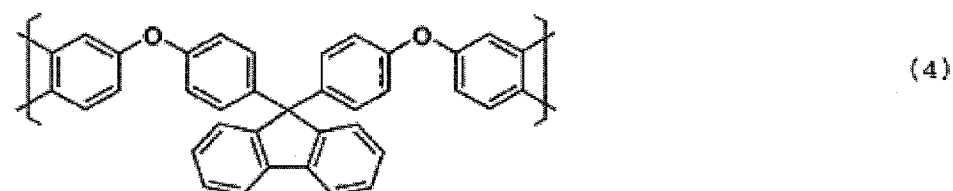


[0015] R_1 および R_2 は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、およびアルコキシ基より選ばれる基であり、これらは同じでも異なってもよく、一般式 (2) 中の A は式 (3) で表される構成単位、式 (4) で表される構成単位、および式 (5) で表される構成単位より選択されるいずれか 1 つである、酸二無水物由来の成分である。

[0016] [化3]

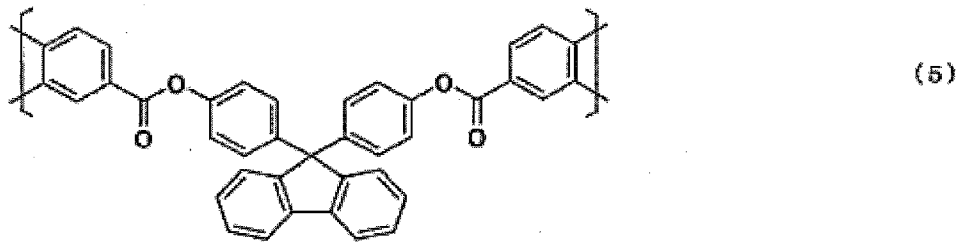


[0017] [化4]



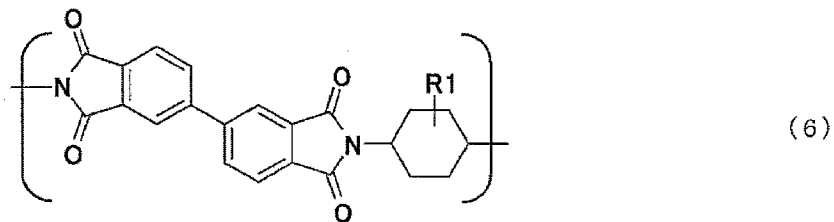
[0018]

[化5]

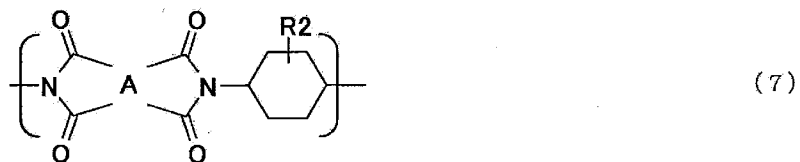


[0019] また、本発明に係るポリイミドは、一般式（６）で表される構成単位および一般式（７）で表される構成単位を含有することを特徴としている：

[0020] [化6]



[0021] [化7]



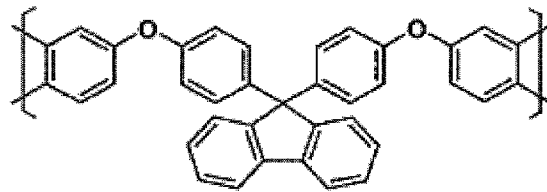
[0022] R 1 および R 2 は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、およびアルコキシル基より選ばれる基であり、これらは同じでも異なってもよく、一般式（７）中の A は式（３）で表される構成単位、式（４）で表される構成単位、および式（５）で表される構成単位より選択されるいずれか 1 つである、酸二無水物由来の成分である。

[0023] [化8]



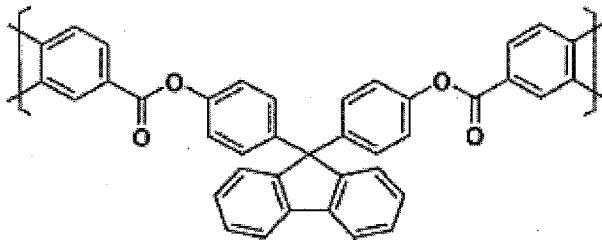
[0024]

[化9]



(4)

[0025] [化10]



(5)

発明の効果

[0026] 上記本発明に係るポリイミド、および上記本発明に係るポリアミド酸を用いて製造されるポリイミドは、耐熱性、低熱膨張性、および透明性に加えて、低複屈折を有する。そのため、本発明に係るポリイミド、および本発明に係るポリアミド酸は、耐熱性、低熱膨張性、および透明性に加えて、低複屈折を有することが必要とされる部材用のフィルムや塗膜として好適である。

図面の簡単な説明

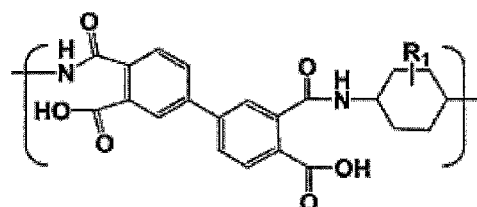
[0027] [図1]支持体上にポリアミド酸溶液を塗布しイミド化したときの、ポリイミドと支持体との間の剥離または浮きの様子を模式的に示す図である。

発明を実施するための形態

[0028] 以下において本発明を詳しく説明する。

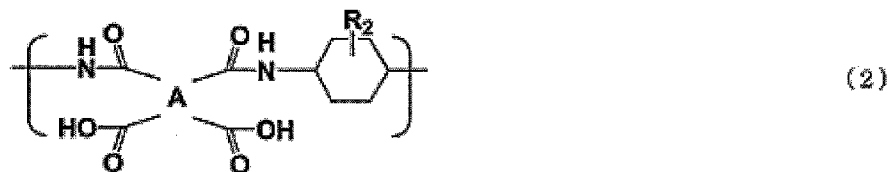
[0029] 本発明で製造されるポリアミド酸は、一般式(1)で表される構成単位および一般式(2)で表される構成単位を含む。

[0030] [化11]



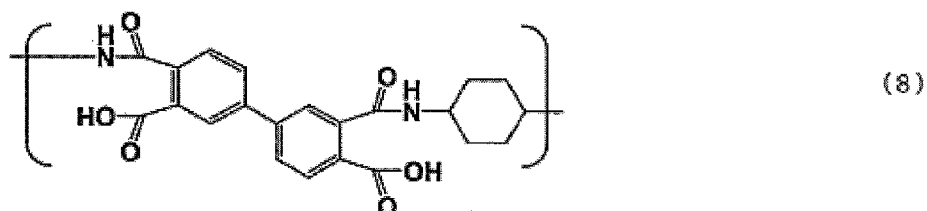
(1)

[0031] [化12]



[0032] ここで式中の R_1 および R_2 は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、およびアルコキシ基より選ばれる基であり、これらは同じでも異なってもよい。低熱膨張性の発現の観点から、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立して、水素原子またはアルキル基であることが好ましく、耐熱性の観点から、 R_1 および R_2 は水素原子であることが特に好ましい。つまり、式(1)で表される構成単位は3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と1, 4-シクロヘキサジアミンより得られる式(8)で表されるポリアミド酸構成単位であることが最も好ましい。

[0033] [化13]



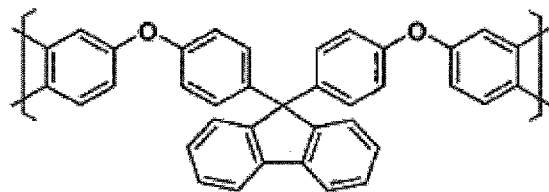
[0034] 一般式(2)中のAはフルオレン骨格を含有する構成単位であり、複屈折を低くする観点から、式(3)で表される構成単位、式(4)で表される構成単位、および式(5)で表される構成単位より1つ選択されることが好ましく、耐熱性の観点から式(3)で表される構成単位であることが特に好ましい。

[0035] [化14]



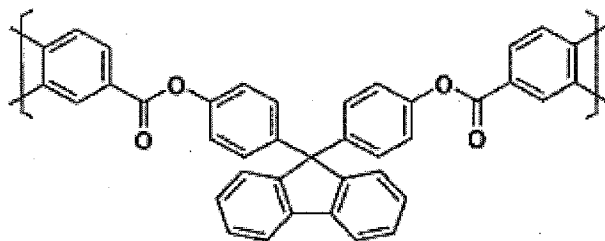
[0036]

[化15]



(4)

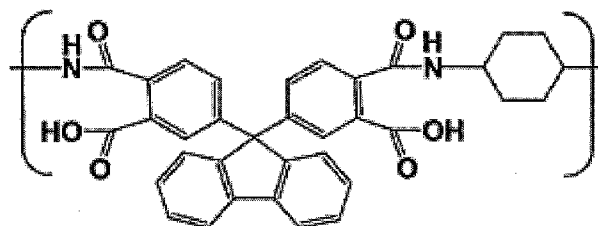
[0037] [化16]



(5)

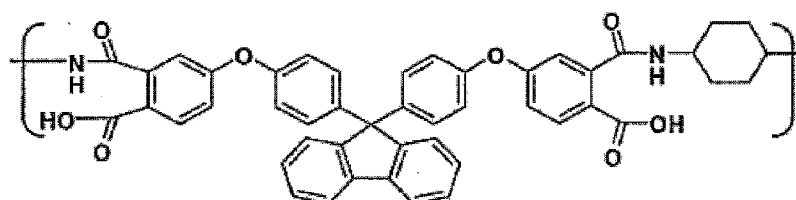
[0038] つまり、式(2)で表される構成単位は、下記式(9)で表される構成単位、下記式(12)で表される構成単位、および下記式(13)で表される構成単位より1つ選択されることが好ましく、耐熱性の観点から、式(9)で表される構成単位であることが最も好ましい。

[0039] [化17]



(9)

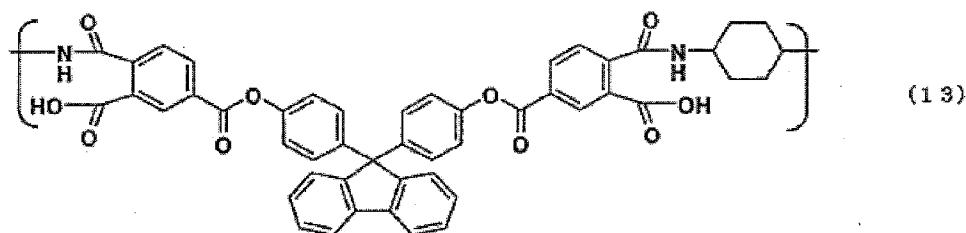
[0040] [化18]



(12)

[0041]

[化19]



[0042] 得られるポリイミドの耐熱性、低熱膨張性、透明性、および低複屈折を向上させる観点から、ポリアミド酸中に一般式（１）で表される構成単位と一般式（２）で表される構成単位との合計のモル数が、ポリアミド酸のモル数に対して、７０％以上であることが好ましく、８０％以上であることがより好ましく、９０％以上であることが特に好ましい。なお、ここで、ポリアミド酸のモル数とは、ポリアミド酸を構成する全ジアミン由来構成単位のモル数、または、ポリアミド酸を構成する全酸二無水物由来構成単位のモル数である。

[0043] 本発明のポリアミド酸は、一般式（１）で表される構成単位および一般式（２）で表される構成単位を含んでいることが特徴であり、本発明の式（１）で表される構成単位および式（２）で表される構成単位を含有するポリアミド酸において、式（１）で表される構成単位のモル数／式（２）で表される構成単位のモル数で表されるモル比は、低熱膨張性の発現の観点から、３０／７０以上であることが好ましく、５０／５０以上であることがより好ましい。また、式（１）で表される構成単位のモル数／式（２）で表される構成単位のモル数で表されるモル比は、低複屈折の観点、および、支持体上にポリアミド酸溶液を塗布してイミド化する場合の支持体とポリイミドとの間の密着性の観点から、９９／１以下であることが好ましく、９８／２以下であることがより好ましく、９７／３以下であることがさらに好ましく、９５／５以下であることが特に好ましく、８０／２０以下であることが最も好ましい。

[0044] 本発明のポリアミド酸は、一般式（１）で表される構成単位および一般式（２）で表される構成単位を含んでいることが特徴であり、上述したように

、一般式（１）で表される構成単位が式（８）で表される構成単位であり、一般式（２）で表される構成単位が式（９）で表される構成単位であることが特に好ましい。本発明の式（８）で表される構成単位および式（９）で表される構成単位を含有するポリアミド酸において、式（８）で表される構成単位の数／式（９）で表される構成単位の数で表されるモル比は、低熱膨張性の発現の観点から、 $30/70$ 以上であることが好ましく、 $50/50$ 以上であることがより好ましい。また、式（８）で表される構成単位の数／式（９）で表される構成単位の数で表されるモル比は、低複屈折の観点、および、支持体上にポリアミド酸溶液を塗布してイミド化する場合の支持体とポリイミドとの間の密着性の観点から、 $99/1$ 以下であることが好ましく、 $98/2$ 以下であることがより好ましく、 $97/3$ 以下であることがさらに好ましく、 $95/5$ 以下であることが特に好ましく、 $80/20$ 以下であることが最も好ましい。

[0045] 特に、ガラス等の支持体上にポリアミド酸溶液を塗布し、加熱してイミド化し、電子素子等を形成して基板形成した後、剥がすという、バッチタイプのデバイス作製プロセスにおいては、支持体とポリイミドとの間の密着性が良いことがより好ましい。ここでいう密着性とは、密着強度という意味ではなく、ガラス等の支持体上にポリアミド酸溶液を塗布してイミド化したときの、ポリイミドと支持体との間の剥離または浮きの程度をいう。すなわち、ポリイミドと支持体との間の剥離または浮きが少ないほど、密着性に優れると言える。かかる剥離または浮きは、ガラス等の支持体上にポリアミド酸溶液を塗布してイミド化するときに、支持体とポリイミドとの間に泡状の剥離または浮きとして形成される。以下、図１に基づいて、ポリイミドと支持体との間の剥離または浮きについて説明する。すなわち、図１は、例えば、ガラス等の支持体１にポリアミド酸溶液２を塗布し、加熱することによって、ポリアミド酸をイミド化するときに、ポリイミドと支持体との間の剥離または浮きが形成される様子を模式的に示す。ガラス等の支持体１にポリアミド酸溶液２を塗布し（図１の（a））、加熱すると、ポリアミド酸のイミド化

が始まる。そして、イミド化の進行とともに、ポリアミド酸溶液 2 の水および／または有機溶媒が、図 1 の (b) において矢印により示されるように、イミド化中のポリアミド酸から外部に出ていく。しかし、このとき、一部の水および／または有機溶媒は図 1 の (b) において、×を付した矢印で示されるように、イミド化中のポリアミド酸から排出されず、支持体とイミド化中のポリアミド酸との間にとどまる。そして、この支持体とイミド化中のポリアミド酸との間にとどまった水および／または有機溶媒は、図 1 の (c) に示すように、得られたポリイミドと支持体との間に泡状の剥離または浮きを形成する。この水および／または有機溶媒は、その後、ポリイミドまたは支持体を通して、上記泡状の剥離または浮きから排出され、最終的には、剥離または浮きの泡状部分は空気からなる空間となる。かかる剥離または浮きの形成を低減することにより、支持体上のポリイミド膜に電子素子等を形成して基板形成した後に、支持体から、電子素子等が形成されたポリイミド基板を剥がすという作製プロセスにおいて、電子素子等をより正確に形成または実装することができる。特に、薄型化または小型化されたデバイスでは、細かい剥離または浮きでも、電子素子等の形成または実装に大きな影響を与えることから、上記剥離または浮きの低減は重要である。

[0046] 好適には、式 (1) で表される構成単位の数／式 (2) で表される構成単位の数で表されるモル比、より好ましくは、式 (8) で表される構成単位の数／式 (9) で表される構成単位の数で表されるモル比が、 $99/1$ 以下であるときに、支持体とポリイミドとの間の密着性が向上する。したがって、式 (1) で表される構成単位の数／式 (2) で表される構成単位の数で表されるモル比、より好ましくは、式 (8) で表される構成単位の数／式 (9) で表される構成単位の数で表されるモル比が、 $99/1$ 以下であるときには、低複屈折と、支持体上にポリアミド酸溶液を塗布してイミド化する場合の支持体とポリイミドとの間の優れた密着性とは実現される。

[0047] 中でも、低複屈折と、支持体上にポリアミド酸溶液を塗布してイミド化す

る場合の支持体とポリイミドとの間の優れた密着性とを満たし、さらに特に低い熱膨張性を実現するという観点からは、

式(2)で表される構成単位の数/(式(1)で表される構成単位の数+式(2)で表される構成単位の数)、

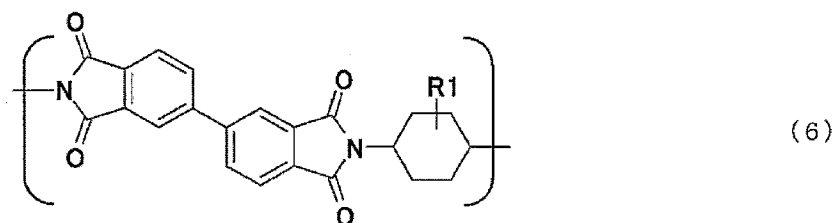
は、0.01以上0.05未満であることがより好ましく、0.02以上0.05未満であることがさらに好ましい。

また、同様の観点から、式(9)で表される構成単位の数/(式(8)で表される構成単位の数+式(9)で表される構成単位の数)

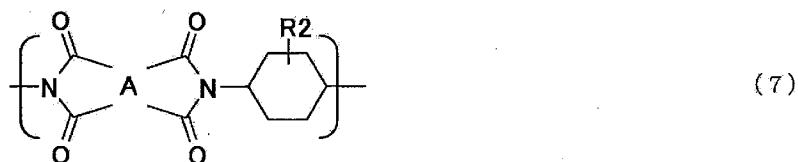
は、0.01以上0.05未満であることがより好ましく、0.02以上0.05未満であることがさらに好ましい。

[0048] 本発明で製造されるポリイミドは一般式(6)で表される構成単位および一般式(7)で表される構成単位を含む。

[0049] [化20]



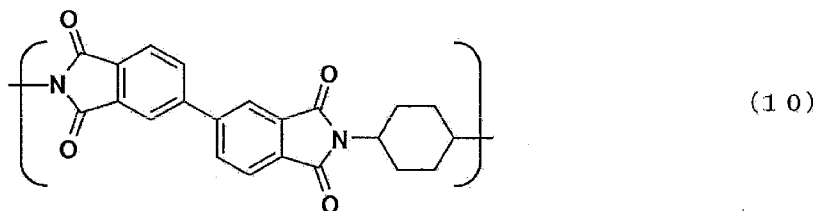
[0050] [化21]



[0051] 式中のR₁、R₂およびAは、それぞれ、上記一般式(1)および一般式(2)中のR₁、R₂およびAと同義である。つまり、一般式(6)は3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と1, 4-シクロヘキサンジアミンより得られる式(10)で表されるポリイミド構成単位であることが最も好ましい。

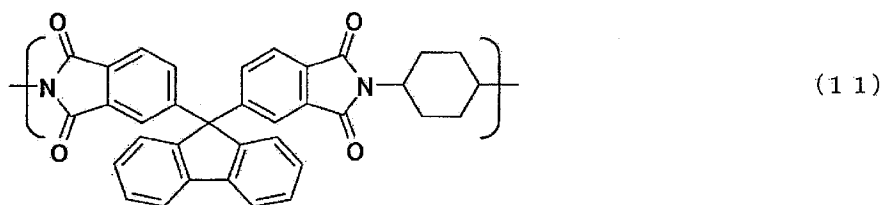
[0052]

[化22]

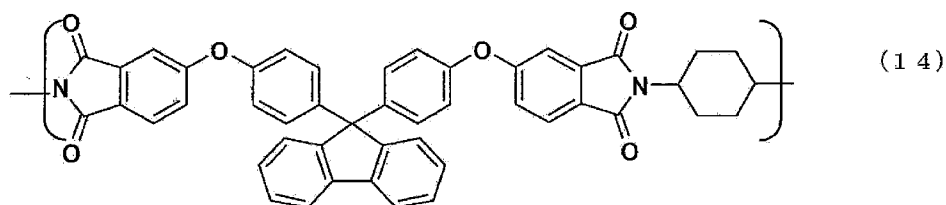


[0053] 一般式(7)中のAはフルオレン骨格を含有する構成単位であり、複屈折を低くする観点から式(3)で表される構成単位、(4)で表される構成単位、および(5)で表される構成単位より1つ選択されることが好ましく、耐熱性の観点から式(3)で表される構成単位であることが特に好ましい。つまり、一般式(7)で表される構成単位は、下記式(11)で表される構成単位、下記式(14)で表される構成単位、および下記式(15)で表される構成単位より1つ選択されることが好ましく、耐熱性の観点から、式(11)で表される構成単位であることが最も好ましい。

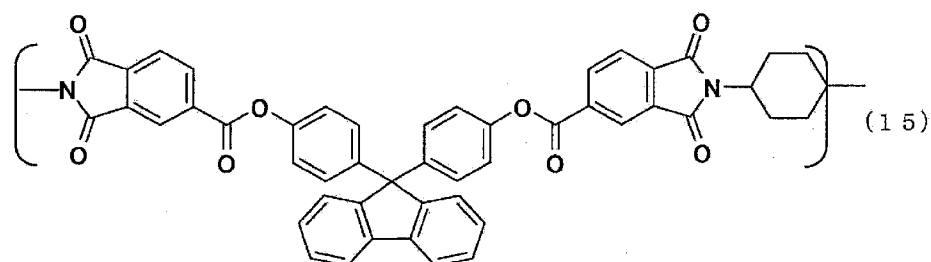
[0054] [化23]



[0055] [化24]



[0056] [化25]



[0057] 耐熱性、低熱膨張性、透明性、および低複屈折を向上させる観点から、ポリイミド中に、一般式（６）で表される構成単位と一般式（７）で表される構成単位との合計のモル数が、ポリイミドのモル数に対して、７０％以上であることが好ましく、８０％以上であることがより好ましく、９０％以上であることが特に好ましい。なお、ここで、ポリイミドのモル数とは、ポリイミドを構成する全ジアミン由来構成単位のモル数、または、ポリイミドを構成する全酸二無水物由来構成単位のモル数である。

[0058] 本発明のポリイミドは、一般式（６）で表される構成単位および一般式（７）で表される構成単位を含んでいることが特徴であり、本発明の式（６）で表される構成単位および式（７）で表される構成単位を含有するポリイミドにおいて、式（６）で表される構成単位のモル数／式（７）で表される構成単位のモル数で表されるモル比は、低熱膨張性の発現の観点から、３０／７０以上であることが好ましく、５０／５０以上であることがより好ましい。また、式（６）で表される構成単位のモル数／式（７）で表される構成単位のモル数で表されるモル比は、低複屈折の観点、および、支持体上にポリアミド酸溶液を塗布してイミド化する場合の支持体とポリイミドとの間の密着性の観点から、９９／１以下であることが好ましく、９８／２以下であることがより好ましく、９７／３以下であることがさらに好ましく、９５／５以下であることが特に好ましく、８０／２０以下であることが最も好ましい。

[0059] 本発明のポリイミドは、一般式（６）で表される構成単位および一般式（７）で表される構成単位を含んでいることが特徴であり、上述したように、一般式（６）で表される構成単位が式（１０）で表される構成単位であり、一般式（７）で表される構成単位が式（１１）で表される構成単位であることが特に好ましい。本発明の式（１０）で表される構成単位および式（１１）で表される構成単位を含有するポリイミドにおいて、式（１０）で表される構成単位のモル数／式（１１）で表される構成単位のモル数で表されるモル比は、低熱膨張性の発現の観点から、３０／７０以上であることが好まし

く、 $50/50$ 以上であることがより好ましい。また、式(10)で表される構成単位の数/式(11)で表される構成単位の数で表されるモル比は、低複屈折の観点、および、支持体上にポリアミド酸溶液を塗布してイミド化する場合の支持体とポリイミドとの間の密着性の観点から、 $99/1$ 以下であることが好ましく、 $98/2$ 以下であることがより好ましく、 $97/3$ 以下であることがさらに好ましく、 $95/5$ 以下であることが特に好ましく、 $80/20$ 以下であることが最も好ましい。

[0060] 中でも、低複屈折と、支持体上にポリアミド酸溶液を塗布してイミド化する場合の支持体とポリイミドとの間の優れた密着性とを満たし、さらに特に低い熱膨張性を実現するという観点からは、

式(7)で表される構成単位の数/(式(6)で表される構成単位の数+式(7)で表される構成単位の数)、

は、 0.01 以上 0.05 未満であることがより好ましく、 0.02 以上 0.05 未満であることがさらに好ましい。

また、同様の観点から、式(11)で表される構成単位の数/(式(10)で表される構成単位の数+式(11)で表される構成単位の数)

は、 0.01 以上 0.05 未満であることがより好ましく、 0.02 以上 0.05 未満であることがさらに好ましい。

[0061] 本発明のポリイミドは一般式(1)で表される構成単位および一般式(2)で表される構成単位を含むポリアミド酸をイミド化することによって得ることができる。また、本発明のポリイミドは、ポリアミド酸エステル等の一般に知られる前駆体より合成してもよいし、前駆体を經由せずに製造してもよい。

[0062] 本発明のポリアミド酸は、公知の一般的な方法にて合成することができ、有機溶媒中でジアミンとテトラカルボン酸二無水物とを反応させることにより得ることができる。具体的には、例えば、アルゴン、窒素等の不活性雰囲気中において、ジアミンを有機溶媒中に溶解、又はスラリー状に分散させて

、ジアミン溶液とする。一方、テトラカルボン酸二無水物は、有機溶媒に溶解、又はスラリー状に分散させた状態とした後、あるいは固体の状態で、上記ジアミン溶液中に添加すればよい。

[0063] ジアミンとテトラカルボン酸二無水物とを用いてポリアミド酸を合成する場合、単数または複数のジアミン成分全量の実数と、単数または複数のテトラカルボン酸二無水物成分全量の実数とを、実質上等モルに調整することで、ポリアミド酸共重合体を任意に得ることができる。また、2種のポリアミド酸をブレンドすることによって複数のテトラカルボン酸二無水物およびジアミンを含有するポリアミド酸を得ることもできる。上記ジアミンとテトラカルボン酸二無水物との反応即ち、ポリアミド酸の合成反応の温度条件は、特に限定されない。脂環式ジアミンを用いる場合、塩形成が起こる場合が多いので、ポリアミド酸の合成反応の温度を、必要に応じて50℃～150℃の範囲としてもよく、塩が溶解し重合反応が進行しはじめたら、ポリアミド酸の分子量低下を抑制するために、ポリアミド酸の合成反応の温度を、80℃以下とすることが好ましく、0℃以上50℃以下とすることがより好ましい。また、反応時間は10分～30時間の範囲で任意に設定すればよい。

[0064] さらに、上記ポリアミド酸の合成反応に使用する有機溶媒としては、有機極性溶媒であれば特に限定されるものではない。上記ジアミンとテトラカルボン酸二無水物との反応が進行するにつれてポリアミド酸が生成し、反応液の粘度が上昇する。

[0065] ポリアミド酸の重合に使用する有機溶媒は、使用するテトラカルボン酸二無水物、およびジアミン類を溶解することが可能なものが好ましく、更に生成されるポリアミド酸を溶解することが可能なものが好ましい。上記ポリアミド酸の合成反応に使用する有機溶媒は、例えば、テトラメチル尿素、N，N-ジメチルエチルウレアのようなウレア系溶媒、ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホン、テトラメチルスルフォンのようなスルホキシドあるいはスルホン系溶媒、N，N-ジメチルアセトアミド（DMAC）、N，N-

ジメチルホルムアミド（DMF）、N，N’－ジエチルアセトアミド、N－メチル－2－ピロリドン（NMP）、 γ －ブチロラクトン等のエステル系溶媒、ヘキサメチルリン酸トリアミド等のアミド系溶媒、クロロホルム、塩化メチレンなどのハロゲン化アルキル系溶媒、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素系溶媒、フェノール、クレゾールなどのフェノール系溶媒、シクロペンタノン等のケトン系溶媒、テトラヒドロフラン、1，3－ジオキソラン、1，4－ジオキサン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、p－クレゾールメチルエーテルなどのエーテル系溶媒が挙げられる。通常これらの溶媒を単独で用いるが、必要に応じて2種以上を適宜組合わせて用いて良い。ポリアミド酸の溶解性及び反応性を高めるために、上記ポリアミド酸の合成反応に使用する有機溶媒は、アミド系溶媒、ケトン系溶媒、エステル系溶媒及びエーテル系溶媒より選択されることが好ましく、特にDMF、DMAC、NMPなどのアミド系溶媒が好ましい。

[0066] 本発明のポリイミドは、公知の方法にて得ることができ、その製造方法は、特に制限されない。モノマーの入手性および重合の簡便さから、本発明のポリイミドはその前駆体であるポリアミド酸から得ることが好ましい。ポリアミド酸を用いて、ポリイミドを得るために、上記ポリアミド酸をイミド化する方法について説明する。イミド化は、ポリアミド酸を脱水閉環することによって行われる。この脱水閉環は、共沸溶媒を用いた共沸法、熱的手法または化学的手法によって行うことができる。また、ポリアミド酸からポリイミドへのイミド化は、1～100%の任意の割合をとることができる。つまり、一部がイミド化されたポリアミド酸を合成してもよい。本明細書ではポリアミド酸と有機溶媒とを含む溶液をポリアミド酸溶液とする。ここで、ポリアミド酸溶液に含まれる当該有機溶媒としては、上記ポリアミド酸の合成反応に使用する有機溶媒と同様の有機溶媒を用いることができ、中でも、アミド系溶媒、ケトン系溶媒、エステル系溶媒及びエーテル系溶媒より選択される有機溶媒をより好適に用いることができ、DMF、DMAC、NMPなどのアミド系溶媒を特に好適に用いることができる。上述した方法でポリア

ミド酸を得た場合、合成した反応溶液自体をポリアミド酸溶液と表現することもある。

[0067] 脱水閉環は、ポリアミド酸を加熱して行えばよい。ポリアミド酸を加熱する方法は特に制限されないが、例えば、ガラス板、金属板、PET（ポリエチレンテレフタレート）等の支持体に、ポリアミド酸溶液を流延または塗布した後、80℃～500℃の範囲内で熱処理を行えばよい。或いは、フッ素系樹脂によるコーティング等の離型処理を施した容器に直接ポリアミド酸溶液を入れ、当該ポリアミド酸溶液を減圧下で加熱乾燥することによって、ポリアミド酸の脱水閉環を行うこともできる。このような手法によるポリアミド酸の脱水閉環により、ポリイミドを得ることができる。なお、上記各処理の加熱時間は、脱水閉環を行うポリアミド酸溶液の処理量や加熱温度により異なるが、一般的には、処理温度が最高温度に達してから1分～5時間の範囲で行うことが好ましい。また、加熱時間の短縮や特性発現のために、イミド化剤および／または脱水触媒をポリアミド酸溶液に添加し、このイミド化剤および／または脱水触媒を添加したポリアミド酸溶液を上記のような方法で加熱してイミド化してもよい。

[0068] 上記イミド化剤としては、特に限定されないが、3級アミンを用いることができる。3級アミンとしては複素環式の3級アミンがさらに好ましい。複素環式の3級アミンの好ましい具体例としてはピリジン、ピコリン、キノリン、イソキノリンなどを挙げることができる。上記脱水触媒としては具体的には無水酢酸、プロピオン酸無水物、n-酪酸無水物、安息香酸無水物、トリフルオロ酢酸無水物等を好ましい具体例として挙げることができる。

[0069] イミド化剤および脱水触媒の添加量としては、ポリアミド酸のアミド基に対して、イミド化剤は0.5～5.0倍モル当量、さらには0.7～2.5倍モル当量、特には0.8～2.0倍モル当量が好ましい。また、ポリアミド酸のアミド基に対して、脱水触媒は0.5～10.0倍モル当量、さらには0.7～5.0倍モル当量、特には0.8～3.0倍モル当量が好ましい。ポリアミド酸溶液にイミド化剤および／または脱水触媒を加える際、有機

溶媒に溶かさず直接加えても良いし、有機溶媒に溶かしたものを加えても良い。有機溶媒に溶かさず直接加える方法ではイミド化剤および／または脱水触媒が拡散する前に反応が急激に進行し、ゲルが生成することがある。イミド化剤および／または脱水触媒を有機溶媒に溶かして得られた溶液を、ポリアミド酸溶液に混合することがより好ましい。

[0070] 本発明のポリアミド酸およびポリイミドの重量平均分子量は、その用途にもよるが、10,000以上500,000以下の範囲であることが好ましく、20,000～300,000の範囲であることがより好ましく、30,000～200,000の範囲であることがさらに好ましい。重量平均分子量が10,000以上であれば、ポリアミド酸およびポリイミドを塗膜又はフィルムとすることが可能となる。一方、重量平均分子量が500,000以下であると、溶媒に対して十分な溶解性を示すため、後述するポリアミド酸溶液から表面が平滑で膜厚が均一な塗膜又はフィルムが得られる。

[0071] ここで用いている分子量とは、ゲルパーミレーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリエチレングリコール換算の値のことをいう。

[0072] 本発明のポリイミドは、支持体にポリアミド酸溶液を塗工し、乾燥または加熱することにより製造することができる。本明細書において、上述したような方法で得られた膜状のポリイミドを、ポリイミド膜と表現することがある。ここで、ポリアミド酸溶液は一部がイミド化した溶液でもよい。乾燥または加熱は空気下で実施してもよいし、窒素雰囲気下で実施してもよい。透明性の観点から窒素雰囲気下で乾燥または加熱することが特に好ましい。

[0073] ポリアミド酸溶液を塗工する支持体としては、ガラス基板；SUS等の金属基板あるいは金属ベルト；ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリエチレンナフタレート、トリアセチルセルロース等のプラスチックフィルム等が使用されるがこれに限定されるものではない。現行のバッチタイプのデバイス製造プロセスに適応させるためにはガラス基板を用いることが好ましい。

[0074] ポリイミド膜製造時の乾燥温度または加熱温度に関しては、プロセスに合

わせた条件を選択することが可能であり、特性に影響を与えない限り、特に制限されない。

[0075] ポリイミドの透明性は、例えば、J I S K 7 1 0 5 - 1 9 8 1 に従った全光線透過率あるいはヘイズで表される。後述する本発明の用途でポリイミド膜を用いる場合、ポリイミドの全光線透過率は、80%以上であることが好ましく、85%以上であることがより好ましい。また、ヘイズは、2.0%以下であることが好ましく、1.0%以下であることがより好ましい。本発明の用途においては、ポリイミドは全波長領域で透過率が高いことが要求されるが、ポリイミドは短波長側の光を吸収しやすい傾向があり、膜自体が黄色に着色することが多い。本発明の用途に使用するためには、ポリイミドは、膜厚が10 μ m のとき、波長400 nmでの光透過率が50%以上であることが好ましく、60%以上であることがより好ましく、70%より大きいことがさらに好ましい。波長400 nmでの光透過率は、紫外-可視分光光度計によって測定される。このように透明性を付与することで、ポリイミド膜は、ガラス代替用途などの透明基板として使用することができる。

[0076] 本発明のポリイミドは、フィルム特性として低線熱膨張特性と加熱前後の寸法安定性を有する。例えば熱機械分析(TMA)によりこれらの値を測定する場合、セイコー電子(株)社製TMA 120Cを用いて(サンプルサイズ 幅3 mm、長さ10 mm、膜厚を測定し、フィルムの断面積を算出)、荷重3 gfとし10°C/minで10°Cから340°Cまで一旦昇温させた後、10°Cまで冷却し、さらに340°Cまで10°C/minで昇温したときの、2回目の昇温時の100~300°Cにおける単位温度あたりの試料の歪の変化量から求めた、100°Cから300°Cの範囲での線熱膨張係数が、50 ppm/K以下、より好ましくは40 ppm/K以下となるポリイミドを得ることができる。

[0077] ガラス転移温度は、耐熱性の観点から高ければ高いほど良い。具体的には、示差走査熱量分析(DSC)または動的粘弾性分析(DMA)において、昇温速度10°C/minの条件で測定したときのガラス転移温度が、250

℃以上であることが好ましく、プロセス温度が高くても対応できるという観点から、300℃以上であることがより好ましい。

[0078] ポリイミドの光学特性は、本発明の用途に用いる場合、複屈折が小さい方が好ましい。ポリイミドは、面内に配向しやすいため、面内方向と厚み方向での屈折率の差（複屈折）が大きく、特に低熱膨張特性を示すポリイミドの場合複屈折が大きくなることが多い。本発明の用途に用いるためには、面内の屈折率のうち最大のものを n_x 、最小のものを n_y 、厚み方向の屈折率を n_z と定義したとき、

$n_x - n_y < 0.0010$ 、且つ、 $(n_x + n_y) / 2 - n_z < 0.160$ を満たすことが好ましく、

$n_x - n_y < 0.0010$ 、且つ、 $(n_x + n_y) / 2 - n_z \leq 0.120$ を満たすことがより好ましく、

$n_x - n_y < 0.0010$ 、且つ、 $(n_x + n_y) / 2 - n_z < 0.100$ を満たすことがさらに好ましく、より光学的等方性が高い方が好ましいために

$n_x - n_y < 0.0010$ 、且つ、 $(n_x + n_y) / 2 - n_z < 0.050$ を満たすことが特に好ましい。ここで、 $(n_x + n_y) / 2 - n_z$ は面内方向と厚み方向の屈折率の差、すなわち複屈折を表しており、この値が低いほど光学的に等方性が優れ好ましい。また、ここで、 $n_x - n_y$ は、より好ましくは0.0002未満であり、さらに好ましくは0.0001未満である。

[0079] 本発明に係るポリアミド酸およびポリイミドは、そのまま製品や部材を製作するためのコーティングや成形プロセスに供してもよいが、フィルム状に成形された成形物にさらにコーティング等の処理を行うための積層物として用いることも出来る。コーティングあるいは成形プロセスに供するために、該ポリアミド酸およびポリイミドを必要に応じて有機溶媒に溶解又は分散させ、さらに、光又は熱硬化性成分、本発明に係るポリアミド酸およびポリイミド以外の非重合性バインダー樹脂、その他の成分を配合して、ポリアミド

酸およびポリイミド樹脂組成物を調製してもよい。

[0080] 本発明に係るポリアミド酸およびポリイミドに加工特性や各種機能性を付与するために、その他に様々な有機又は無機の低分子又は高分子化合物を配合してもよい。例えば、染料、界面活性剤、レベリング剤、可塑剤、微粒子、増感剤等を用いることができる。微粒子には、ポリスチレン、ポリテトラフルオロエチレン等の有機微粒子、コロイダルシリカ、カーボン、層状珪酸塩等の無機微粒子等が含まれ、それらは多孔質や中空構造であってもよい。また、その機能又は形態としては顔料、フィラー、繊維等がある。

[0081] 本発明に係るポリアミド酸およびポリイミドは、一般式（１）および（２）で表されるポリアミド酸または式（６）および（７）で表されるポリイミドを、組成物の固形分全体に対し、通常、６０～９９．９重量％の範囲内で含有させる。言い換えれば、本発明に係るポリアミド酸およびポリイミドは、一般式（１）で表される構成単位および一般式（２）で表される構成単位を含有するポリアミド酸、または一般式（６）で表される構成単位および一般式（７）で表される構成単位を含有するポリイミドを、組成物の固形分全体に対し、通常、６０～９９．９重量％の範囲内で含有させる。また、より好ましくは、本発明に係るポリアミド酸およびポリイミドは、式（８）で表される構成単位および式（９）で表される構成単位を含有するポリアミド酸、または一般式（１０）で表される構成単位および一般式（１１）で表される構成単位を含有するポリイミドを、組成物の固形分全体に対し、通常、６０～９９．９重量％の範囲内で含有させる。なお、９９．９重量％とは実質的に全ての意味である。また、その他の任意成分の配合割合は、ポリイミドの固形分全体に対し、０．１重量％～９５重量％の範囲であることが好ましい。配合割合が０．１重量％以上であることによって、添加物を添加した効果が発揮されやすい。配合割合が９５重量％以下であることによって、樹脂組成物の特性が最終生成物に反映されやすい。なお、組成物の固形分とは有機溶媒以外の全成分であり、液状のモノマー成分も固形分に含まれる。

[0082] 本発明に係るポリイミド膜は、その表面に金属酸化物や透明電極等の各種

無機薄膜を形成していても良い。これら無機薄膜の製膜方法は特に限定されるものではなく、例えばCVD法、スパッタリング法や真空蒸着法、イオンプレーティング法等のPVD法等が挙げられる。

[0083] 本発明に係るポリイミドは、耐熱性、低熱膨張性、および透明性に加えて、低複屈折を有し、さらに、支持体とポリイミドとの間の密着性が良いことから、これらの特性が有効とされる分野および製品、例えば、印刷物、カラーフィルター、フレキシブルディスプレイ、光学フィルム、液晶表示装置、有機EL及び電子ペーパー等の画像表示装置、3-Dディスプレイ、タッチパネル、透明導電膜基板あるいは太陽電池に使用されることが好ましく、さらには現在ガラスが使用されている部分の代替材料とすることがさらに好ましい。即ち、本発明に係る一般式(1)で表される構成単位および一般式(2)で表される構成単位を含有するポリアミド酸、好ましくは一般式(1)で表される構成単位が式(8)で表される構成単位であり、一般式(2)で表される構成単位が式(9)で表される構成単位であるポリアミド酸、および一般式(6)で表される構成単位および一般式(7)で表される構成単位を含有するポリイミド、好ましくは式(6)で表される構成単位が式(10)で表される構成単位であり、式(7)で表される構成単位が(11)で表される構成単位であるポリイミドは、特に、基板、画像表示装置、光学材料、電子デバイス材料に好適に用いることができる。この基板とは、TF基板、ITO基板、フレキシブルディスプレイ基板などをいう。この画像表示装置とは、有機EL、電子ペーパー、タッチパネル等をいう。この光学材料とは、カラーフィルターなどをいう。また、本発明のポリイミドは、反射防止膜、ホログラム、光学部材又は建築材料や構造物としての利用も期待される。

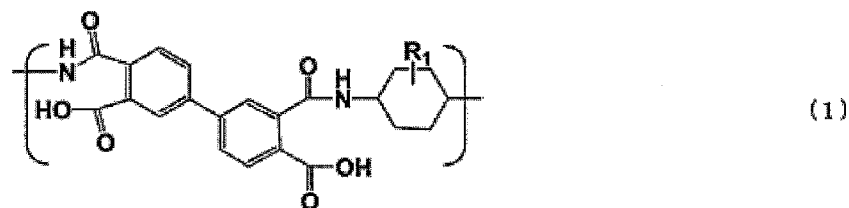
[0084] また、本発明に係るポリアミド酸、ポリイミドおよびポリアミド酸溶液は、支持体上にポリアミド酸溶液を塗布し、加熱してイミド化し、電子素子等を形成して基板形成した後、剥がすという、バッチタイプのデバイス作製プロセスに好適に用いることができる。したがって、本発明には、支持体上に

ポリアミド酸溶液を塗布し、加熱してイミド化し、支持体上に形成されたポリイミド膜に電子素子等を形成する基板形成工程を含む電子デバイスの製造方法も含まれる。また、かかる電子デバイスの製造方法は、さらに、基板形成工程の後に、支持体から、電子素子等が形成されたポリイミド基板を剥がす工程を含んでもよい。

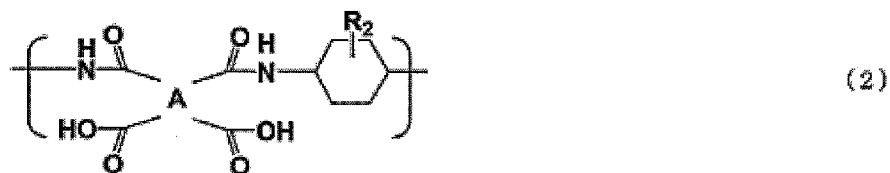
[0085] 本願発明は以下の構成を有するものである。

[0086] 1. 一般式(1)で表される構成単位および一般式(2)で表される構成単位を含有することを特徴とするポリアミド酸：

[0087] [化26]



[0088] [化27]



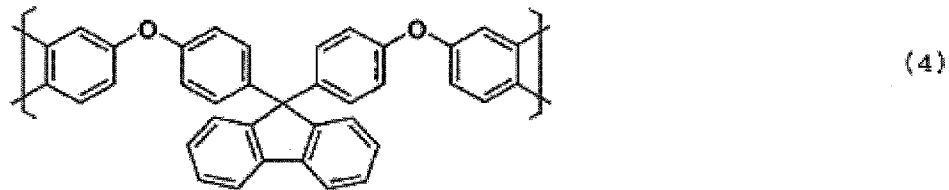
[0089] R_1 および R_2 は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、およびアルコキシ基より選ばれる基であり、これらは同じでも異なってもよく、一般式(2)中のAは式(3)で表される構成単位、式(4)で表される構成単位、および式(5)で表される構成単位より選択されるいずれか1つである、酸二無水物由来の成分である。

[0090] [化28]

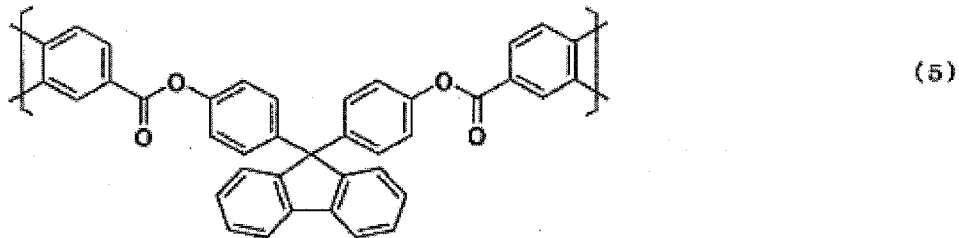


[0091]

[化29]



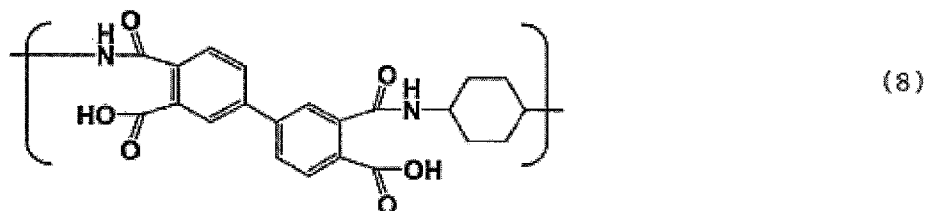
[0092] [化30]



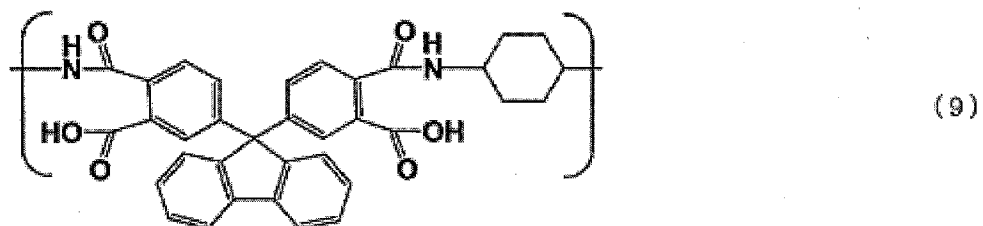
[0093] 2. 前記式(1)で表される構成単位の数/前記式(2)で表される構成単位の数で表されるモル比が30/70~99/1の範囲であることを特徴とする1に記載のポリアミド酸。

[0094] 3. 前記一般式(1)で表される構成単位が下記式(8)で表される構成単位であり、一般式(2)で表される構成単位が下記式(9)で表される構成単位であることを特徴とする1または2に記載のポリアミド酸。

[0095] [化31]



[0096] [化32]



[0097] 4. 1~3のいずれかに記載のポリアミド酸と有機溶媒とを含有するポリ

アミド酸溶液。

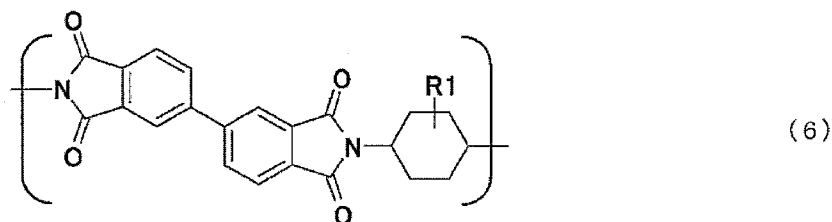
[0098] 5. 前記有機溶媒が、アミド系溶媒、ケトン系溶媒、エステル系溶媒及びエーテル系溶媒から選択される少なくとも1つを含んでいることを特徴とする4に記載のポリアミド酸溶液。

[0099] 6. 4または5に記載のポリアミド酸溶液を支持体に塗工して得られたことを特徴とするポリイミド。

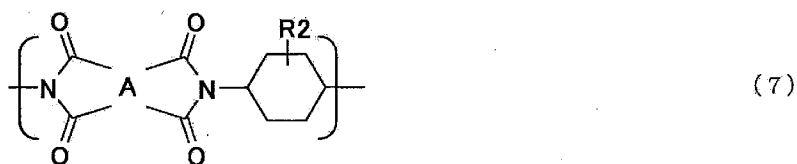
[0100] 7. 1～3のいずれかに記載のポリアミド酸をイミド化することにより得られることを特徴とするポリイミド。

[0101] 8. 一般式(6)で表される構成単位および一般式(7)で表される構成単位を含有することを特徴とするポリイミド：

[0102] [化33]



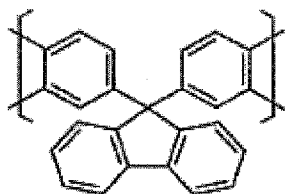
[0103] [化34]



[0104] R1およびR2は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、およびアルコキシル基より選ばれる基であり、これらは同じでも異なってもよく、一般式(7)中のAは式(3)で表される構成単位、式(4)で表される構成単位、および式(5)で表される構成単位より選択されるいずれか1つである、酸二無水物由来の成分である。

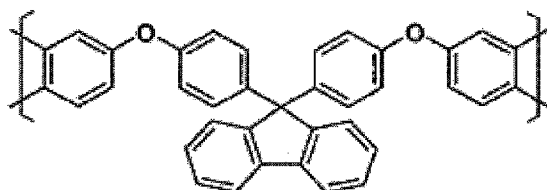
[0105]

[化35]



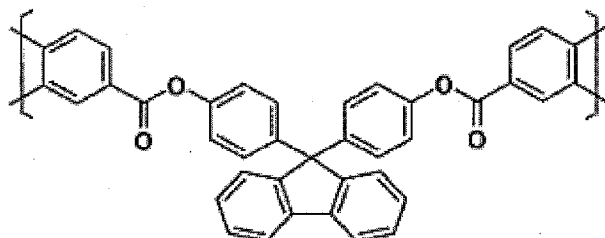
(3)

[0106] [化36]



(4)

[0107] [化37]

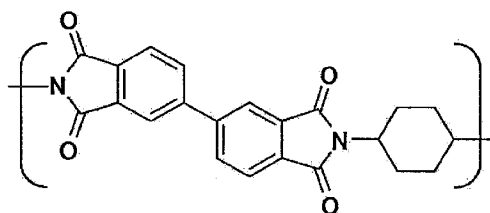


(5)

[0108] 9. 前記式(6)で表わされる構成単位の数/前記式(7)で表される構成単位の数で表されるモル比が30/70~99/1の範囲であることを特徴とする8に記載のポリイミド。

[0109] 10. 前記一般式(6)で表される構成単位が下記式(10)で表される構成単位であり、前記一般式(7)で表される構成単位が下記式(11)で表される構成単位であることを特徴とする8または9に記載のポリイミド。

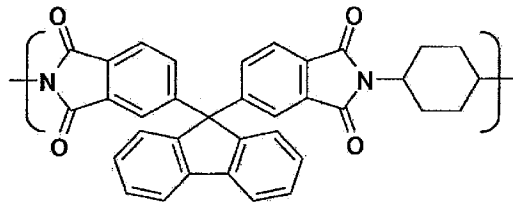
[0110] [化38]



(10)

[0111]

[化39]



(11)

- [0112] 11. 膜厚が $10\mu\text{m}$ のときの波長 400nm の光透過率が 50% 以上であることを特徴とする6～10のいずれかに記載のポリイミド。
- [0113] 12. 膜厚が $10\mu\text{m}$ のときの $100\sim 300^\circ\text{C}$ における熱膨張係数が 50ppm/K 以下であることを特徴とする6～11のいずれかに記載のポリイミド。
- [0114] 13. 面内の屈折率のうち最大のものを n_x 、最小のものを n_y とし、厚み方向の屈折率を n_z としたとき、 $n_x - n_y < 0.0010$ 、且つ、 $(n_x + n_y) / 2 - n_z < 0.160$ の関係を満たすことを特徴とする6～12のいずれかに記載のポリイミド。
- [0115] 14. ガラス転移温度が 250°C 以上であることを特徴とする6～13のいずれかに記載のポリイミド。
- [0116] 15. 6～14のいずれかに記載のポリイミドを含有する基板。
- [0117] 16. 6～14のいずれかに記載のポリイミドを含有する光学材料。
- [0118] 17. 6～14のいずれかに記載のポリイミドを含有する画像表示装置。
- [0119] 18. 6～14のいずれかに記載のポリイミドを含有する電子デバイス材料。

実施例

[0120] (評価方法)

本明細書中に記載の材料特性値等は以下の評価法によって得られたものである。

[0121] (1) ポリアミド酸の分子量

表1の条件にて重量平均分子量(M_w)を求めた。評価結果を表2に示す。

[0122] [表1]

項目	分子量測定装置条件
装置	CO-8020、SD-8022、DP-8020、AS-8020、RI-8020 (いずれも東ソー社製)
カラム	Shodex: GPC KD-806M×2本
カラムサイズ	各8mmΦ×30cm、計60cm ガードカラム (GPC KD-G) 4.6mmΦ×1cm
カラム温度	40℃
溶離液	30mM-L i B r +30mM-リン酸/ DMF
流速	0.6mL/min
注入圧	約1.3~1.7 MPa
注入量	30μL (固形分濃度0.4重量%)
標準試料	ポリエチレンオキシド (検量線作製用に使用)
検出器	RI
検量線回数	1 次元

[0123] (2) ポリイミド膜の透過率

日本分光社製紫外可視近赤外分光光度計 (V-650) を用いて、ポリイミド膜の200-800nmにおける光透過率を測定し、400nmの波長における光透過率を指標として用いた。また、透過率が0.5%以下となる波長 (カットオフ波長) も求めた。

[0124] (3) フィルムの線熱膨張係数 (CTE)

線熱膨張係数の測定は、セイコー電子 (株) 社製TMA120Cを用いて (サンプルサイズ 幅3mm、長さ10mm、膜厚を測定し、フィルムの断面積を算出)、荷重3gfとし10℃/minで10℃から340℃まで一旦昇温させた後、10℃まで冷却し、さらに340℃まで10℃/minで昇温したときの、2回目の昇温時の100~300℃における単位温度あたりの試料の歪の変化量から線膨張係数を求めた。

[0125] (4) ポリイミド膜のガラス転移温度 (Tg)

セイコー電子 (株) 社製TMA120Cを用いて (サンプルサイズ 幅3mm、長さ10mm、膜厚を測定し、フィルムの断面積を算出)、荷重3gfとし10℃/minで10~400℃まで昇温させたときのフィルムの歪の変化量を測定し、この変化量の変曲点の温度をガラス転移温度とした。

[0126] (5) ポリイミド膜の全光線透過率

日本電色工業製積分球式ヘイズメーター300Aにより、JIS K71

05-1981記載の方法により測定した。

[0127] (6) ポリイミド膜のヘイズ

日本電色工業製積分球式ヘイズメーター300Aにより、JIS K7105-1981記載の方法により測定した。

[0128] (7) 位相差測定

シンテック社製位相差計：OPTIPROにて、測定波長590nmにおける正面位相差および厚み位相差の値を測定した。その値を用いて、 $n_x - n_y$ および $(n_x + n_y) / 2 - n_z$ を算出した。ここで、 n_x 、 n_y 、 n_z は、面内の屈折率のうち最大のものを n_x 、最小のものを n_y 、厚み方向の屈折率を n_z と定義した。

[0129] (8) ガラス密着性評価

ポリアミド酸溶液を150×150×0.7mmの無アルカリガラスに塗工し、空气中60℃で30分乾燥後、窒素雰囲気下で6.5℃/minの速度で350℃まで昇温し、さらに350℃で2時間乾燥することによってポリイミド膜を製膜した。なお、ポリイミド膜の膜厚は10μmとなるようにした。このときのポリイミド膜のガラスからの剥離または浮きの様子を観察した。ポリイミド膜のガラスからの剥離または浮きの様子の観察は、150×150mmのポリイミド膜に存在する、泡状の、ガラスからの剥離箇所が何点あるかを数えることにより行った。なお、ここで、上記剥離箇所としては、長辺が5mm以上のもののみを数えるものとする。支持体とポリイミドとの間の密着性の評価基準は以下のようにした。

5：剥離箇所無

4：剥離箇所が1～2点

3：剥離箇所が3～5点

2：剥離箇所が5点以上または塗工面積の25%以上が剥離

1：塗工面積の50%以上が剥離

(実施例1)

<ポリアミド酸の重合>

ステンレス製攪拌棒を備えた攪拌機、窒素導入管を備えた、500 mLのガラス製セパラブルフラスコにトランス-1, 4-シクロヘキサンジアミン（以下、CHDAと称することもある）7.8 gを入れ、重合用の有機溶媒として脱水したN, N-ジメチルアセトアミド（以下、DMACと称することもある）120.0 gを仕込み攪拌した後、この溶液に、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸無水物（以下、BPDAと称することもある）16.0 gと、9, 9-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）フルオレン酸二無水物（以下、BPAFと称することがある）6.2 gを同時に加え、120℃で5分加熱し、その後冷却し、室温（23℃）で5時間攪拌し、ポリアミド酸を得た。各モノマーの仕込み比率は、CHDAを100 mol%としたとき、BPDA：80 mol%、BPAF：20 mol%となっていた。なお、この反応溶液におけるジアミン化合物及びテトラカルボン酸二無水物の仕込み濃度は、全反応液に対して20重量%となっていた。またポリアミド酸の重量平均分子量（Mw）は30,000であった。

[0130] <ポリイミド膜の作製>

重合したポリアミド酸溶液をバーコーターでガラス板上にて塗布し、空气中で60℃で30分、窒素雰囲気下で350℃で1時間乾燥させ、膜厚10 μmのポリイミド膜を得た。得られたポリイミド膜の400 nmにおける透過率は80%、 $(n_x + n_y) / 2 - n_z$ は0.043、CTEは33 ppm/K、ガラス転移温度は367℃であった。また、重合したポリアミド酸溶液を用いて行ったポリイミド膜のガラス密着性評価の結果は5であった。ポリイミド膜の評価結果を表2に示す。

[0131]

[表2]

	酸二無水物				ジアミン			分子量 (Mw)	溶媒	膜厚 (μm)	透過率				位相差発現性		GTE	ガラス転移温度		ガラス密着性
	BPDA (mol%)	PMDA (mol%)	BPAF (mol%)	CHDA (mol%)	PDA (mol%)	ODA (mol%)	at 400nm (%)				Cut Off (nm)	ヘイズ (%)	全光線透過率 (%)	nx-ny	(nx+ny) ／2-nz	Tg (°C)				
実施例1	80		20	100			30,000	DMAC	10	80	364	0.2	88	0.0000	0.043	33	367	5		
実施例2	60		40	100			32,000	DMAC	10	82	360	0.2	88	0.0000	0.018	46	365	5		
実施例3	50		50	100			40,000	DMAC	10	82	360	0.2	89	0.0000	0.011	47	365	5		
実施例4	80		20	100			45,000	DMAC	10	78	366	0.4	88	0.0000	0.073	27	365	5		
実施例5	50		50	100			45,000	DMAC	10	79	362	0.4	88	0.0000	0.044	36	365	5		
実施例6	99		1	100			50,000	DMAC	10	74	372	0.4	88	0.0000	0.120	11	360	3		
実施例7	97		3	100			50,000	DMAC	10	77	373	0.3	87	0.0000	0.120	13	360	5		
実施例8	95		5	100			50,000	DMAC	10	78	373	0.3	88	0.0000	0.115	15	362	5		
比較例1	100			100			45,000	DMAC	10	70	370	0.5	85	0.0001	0.120	11	360	2		
比較例2	100			100			45,000	NMP	10	49	370	0.5	84	0.0001	0.160	7	360	2		
比較例3			100	100			62,000	DMAC	10	83	341	0.3	89	0.0000	0.001	52	376	5		
比較例4		90	10			100	50,000	DMAC	10	0	403	0.2	82	0.0000	0.048	41	375	5		
比較例5	20	75	5		15	85	50,000	DMAC	10	0	400	0.3	84	0.0000	0.060	36	357	5		

[0132] (実施例2)

＜ポリアミド酸の重合＞

ステンレス製攪拌棒を備えた攪拌機、窒素導入管を備えた、500 mLのガラス製セパラブルフラスコにCHDA 7.2 gを入れ、重合用の有機溶媒として脱水したDMAC 120.0 gを仕込み攪拌した後、この溶液に、BPDA 11.2 gとBPAF 11.6 gを同時に加え、120℃で5分加熱し、その後冷却し、室温（23℃）で5時間攪拌し、ポリアミド酸を得た。各モノマーの仕込み比率は、CHDAを100 mol%としたとき、BPDA：60 mol%、BPAF：40 mol%となっていた。なお、この反応溶液におけるジアミン化合物及びテトラカルボン酸二無水物の仕込み濃度は、全反応液に対して20重量%となっていた。またポリアミド酸の重量平均分子量（Mw）は32,000であった。

[0133] ＜ポリイミド膜の作製＞

重合したポリアミド酸溶液をバーコーターでガラス板上にて塗布し、空气中で60℃で30分、窒素雰囲気下で350℃で1時間乾燥させ、膜厚10 μmのポリイミド膜を得た。得られたポリイミド膜の400 nmにおける透過率は82%、 $(n_x + n_y) / 2 - n_z$ は0.018、CTEは46 ppm/K、ガラス転移温度は365℃であった。また、重合したポリアミド酸溶液を用いて行ったポリイミド膜のガラス密着性評価の結果は5であった。ポリイミド膜の評価結果を表2に示す。

[0134] (実施例3)

＜ポリアミド酸の重合＞

ステンレス製攪拌棒を備えた攪拌機、窒素導入管を備えた、500 mLのガラス製セパラブルフラスコにCHDA 7.0 gを入れ、重合用の有機溶媒として脱水したDMAC 120.0 gを仕込み攪拌した後、この溶液に、BPDA 9.0 g、BPAF 14.0 gを加え、120℃で5分加熱し、その後冷却し、室温（23℃）で5時間攪拌し、ポリアミド酸を得た。各モノマーの仕込み比率は、CHDAを100 mol%としたとき、BPDA：50

mol%、BPFAF: 50 mol%となっていた。なお、この反応溶液におけるジアミン化合物及びテトラカルボン酸二無水物の仕込み濃度は、全反応液に対して20重量%となっていた。またポリアミド酸の重量平均分子量(Mw)は40,000であった。

[0135] <ポリイミド膜の作製>

重合したポリアミド酸溶液をバーコーターでガラス板上にて塗布し、空气中で60℃で30分、窒素雰囲気下で350℃で1時間乾燥させ、膜厚10 μmのポリイミド膜を得た。得られたポリイミド膜の400 nmにおける透過率は82%、 $(n_x + n_y) / 2 - n_z$ は0.011、CTEは47 ppm/K、ガラス転移温度は365℃であった。また、重合したポリアミド酸溶液を用いて行ったポリイミド膜のガラス密着性評価の結果は5であった。ポリイミド膜の評価結果を表2に示す。

[0136] (実施例4)

<ポリアミド酸の重合>

ステンレス製攪拌棒を備えた攪拌機、窒素導入管を備えた、500 mLのガラス製セパラブルフラスコにCHDA 6.2 gを入れ、重合用の有機溶媒としてDMAC 170.0 gを仕込み攪拌した後、この溶液にBPDA 16.0 gを加え、100℃で30分加熱し、その後室温で1時間攪拌した。その後、この溶液にCHDAを1.5 g加え、さらにBPFAF 6.2 gを加え、再度100℃で20分加熱し、その後冷却し、室温(23℃)で5時間攪拌し、ポリアミド酸を得た。各モノマーの仕込み比率は、CHDAを100 mol%としたとき、BPDA: 80 mol%、BPFAF: 20 mol%となっていた。なお、この反応溶液におけるジアミン化合物及びテトラカルボン酸二無水物の仕込み濃度は、全反応液に対して15重量%となっていた。またポリアミド酸の重量平均分子量(Mw)は45,000であった。

[0137] <ポリイミド膜の作製>

重合したポリアミド酸溶液を固形分濃度が10%になるようにDMACで希釈し、希釈した溶液をバーコーターでガラス板上にて塗布し、空气中で6

0℃で30分、窒素雰囲気下で350℃で1時間乾燥させ、膜厚10μmのポリイミド膜を得た。得られたポリイミド膜の400nmにおける透過率は78%、 $(n_x + n_y) / 2 - n_z$ は0.073、CTEは27ppm/K、ガラス転移温度は365℃であった。また、固形分濃度が10%になるようにDMACで希釈したポリアミド酸溶液を用いて行ったポリイミド膜のガラス密着性評価の結果は5であった。ポリイミド膜の評価結果を表2に示す。

[0138] (実施例5)

<ポリアミド酸の重合>

ステンレス製攪拌棒を備えた攪拌機、窒素導入管を備えた、500mLのガラス製セパラブルフラスコにCHDA 3.5gを入れ、重合用の有機溶媒としてDMAC 170.0gを仕込み攪拌した後、この溶液にBPDA 9.0gを加え、100℃で30分加熱し、その後室温で1時間攪拌した。その後、この溶液にCHDAを3.5g加え、さらにBPAF 14.0gを加え、再度100℃で20分加熱し、その後冷却し、室温(23℃)で5時間攪拌し、ポリアミド酸を得た。各モノマーの仕込み比率は、CHDAを100mol%としたとき、BPDA:50mol%、BPAF:50mol%となっていた。なお、この反応溶液におけるジアミン化合物及びテトラカルボン酸二無水物の仕込み濃度は、全反応液に対して15重量%となっていた。またポリアミド酸の重量平均分子量(Mw)は45,000であった。

[0139] <ポリイミド膜の作製>

重合したポリアミド酸溶液を固形分濃度が10%になるようにDMACで希釈し、希釈した溶液をバーコーターでガラス板上にて塗布し、空气中で60℃で30分、窒素雰囲気下で350℃で1時間乾燥させ、膜厚10μmのポリイミド膜を得た。得られたポリイミド膜の400nmにおける透過率は79%、 $(n_x + n_y) / 2 - n_z$ は0.044、CTEは36ppm/K、ガラス転移温度は365℃であった。また、固形分濃度が10%になるようにDMACで希釈したポリアミド酸溶液を用いて行ったポリイミド膜のガ

ラス密着性評価の結果は5であった。ポリイミド膜の評価結果を表2に示す。

[0140] (実施例6)

＜ポリアミド酸の重合＞

ステンレス製攪拌棒を備えた攪拌機、窒素導入管を備えた、500 mLのガラス製セパラブルフラスコにCHDA 8.3 gを入れ、重合用の有機溶媒として脱水したDMAC 170.0 gを仕込み攪拌した後、この溶液に、BPDA 21.3 g、BPAF 0.3 gを加え、100℃で5分加熱し、その後冷却し、室温（23℃）で5時間攪拌し、ポリアミド酸を得た。各モノマーの仕込み比率は、CHDAを100 mol %としたとき、BPDA : 99 mol %、BPAF : 1 mol %となっていた。なお、この反応溶液におけるジアミン化合物及びテトラカルボン酸二無水物の仕込み濃度は、全反応液に対して15重量%となっていた。またポリアミド酸の重量平均分子量（M_w）は50,000であった。

[0141] ＜ポリイミド膜の作製＞

重合したポリアミド酸溶液を固形分濃度が10%になるようにDMACで希釈し、希釈した溶液をバーコーターでガラス板上にて塗布し、空気中で60℃で30分、窒素雰囲気下で350℃で1時間乾燥させ、膜厚10 μmのポリイミド膜を得た。得られたポリイミド膜の400 nmにおける透過率は74%、 $(n_x + n_y) / 2 - n_z$ は0.120、CTEは11 ppm/K、ガラス転移温度は360℃であった。また、固形分濃度が10%になるようにDMACで希釈したポリアミド酸溶液を用いて行ったポリイミド膜のガラス密着性評価の結果は3であった。ポリイミド膜の評価結果を表2に示す。

[0142] (実施例7)

＜ポリアミド酸の重合＞

ステンレス製攪拌棒を備えた攪拌機、窒素導入管を備えた、500 mLのガラス製セパラブルフラスコにCHDA 8.3 gを入れ、重合用の有機溶媒

として脱水したDMAC 170.0 gを仕込み攪拌した後、この溶液に、BPDA 20.7 g、BPAF 1.0 gを加え、100℃で5分加熱し、その後冷却し、室温（23℃）で5時間攪拌し、ポリアミド酸を得た。各モノマーの仕込み比率は、CHDAを100mol%としたとき、BPDA：97mol%、BPAF：3mol%となっていた。なお、この反応溶液におけるジアミン化合物及びテトラカルボン酸二無水物の仕込み濃度は、全反応液に対して15重量%となっていた。またポリアミド酸の重量平均分子量（M_w）は50,000であった。

[0143] <ポリイミド膜の作製>

重合したポリアミド酸溶液を固形分濃度が10%になるようにDMACで希釈し、希釈した溶液をバーコーターでガラス板上にて塗布し、空气中で60℃で30分、窒素雰囲気下で350℃で1時間乾燥させ、膜厚10μmのポリイミド膜を得た。得られたポリイミド膜の400nmにおける透過率は77%、 $(n_x + n_y) / 2 - n_z$ は0.120、CTEは13ppm/K、ガラス転移温度は360℃であった。また、固形分濃度が10%になるようにDMACで希釈したポリアミド酸溶液を用いて行ったポリイミド膜のガラス密着性評価の結果は5であった。ポリイミド膜の評価結果を表2に示す。

[0144] （実施例8）

<ポリアミド酸の重合>

ステンレス製攪拌棒を備えた攪拌機、窒素導入管を備えた、500mLのガラス製セパラブルフラスコにCHDA 8.2 gを入れ、重合用の有機溶媒として脱水したDMAC 170.0 gを仕込み攪拌した後、この溶液に、BPDA 20.1 g、BPAF 1.7 gを加え、100℃で5分加熱し、その後冷却し、室温（23℃）で5時間攪拌し、ポリアミド酸を得た。各モノマーの仕込み比率は、CHDAを100mol%としたとき、BPDA：95mol%、BPAF：5mol%となっていた。なお、この反応溶液におけるジアミン化合物及びテトラカルボン酸二無水物の仕込み濃度は、全反応液

に対して15重量%となっていた。またポリアミド酸の重量平均分子量 (M_w) は50,000であった。

[0145] <ポリイミド膜の作製>

重合したポリアミド酸溶液を固形分濃度が10%になるようにDMACで希釈し、希釈した溶液をバーコーターでガラス板上にて塗布し、空气中で60℃で30分、窒素雰囲気下で350℃で1時間乾燥させ、膜厚10 μ mのポリイミド膜を得た。得られたポリイミド膜の400nmにおける透過率は78%、 $(n_x + n_y) / 2 - n_z$ は0.115、CTEは15ppm/K、ガラス転移温度は362℃であった。また、固形分濃度が10%になるようにDMACで希釈したポリアミド酸溶液を用いて行ったポリイミド膜のガラス密着性評価の結果は5であった。ポリイミド膜の評価結果を表2に示す。

[0146] (比較例1)

<ポリアミド酸の重合>

ステンレス製攪拌棒を備えた攪拌機、窒素導入管を備えた、500mLのガラス製セパラブルフラスコにCHDA8.3gを入れ、重合用の有機溶媒として脱水したDMAC120.0gを仕込み攪拌した後、この溶液に、BPDA21.6g、を加え、120℃で5分加熱し、その後冷却し、室温(23℃)で5時間攪拌し、ポリアミド酸を得た。なお、この反応溶液におけるジアミン化合物及びテトラカルボン酸二無水物の仕込み濃度は、全反応液に対して20重量%となっていた。またポリアミド酸の重量平均分子量 (M_w) は45,000であった。

[0147] <ポリイミド膜の作製>

重合したポリアミド酸溶液をバーコーターでガラス板上にて塗布し、空气中で60℃で30分、窒素雰囲気下で350℃で1時間乾燥させ、膜厚10 μ mのポリイミド膜を得た。得られたポリイミド膜の400nmにおける透過率は70%、 $(n_x + n_y) / 2 - n_z$ は0.120、CTEは11ppm/K、ガラス転移温度は360℃であった。また、重合したポリアミド酸

溶液を用いて行ったポリイミド膜のガラス密着性評価の結果は2であった。
ポリイミド膜の評価結果を表2に示す。

[0148] (比較例2)

＜ポリアミド酸の重合＞

ステンレス製攪拌棒を備えた攪拌機、窒素導入管を備えた、500 mLのガラス製セパラブルフラスコにCHDA 8.3 gを入れ、重合用の有機溶媒として脱水したNMP 120.0 gを仕込み攪拌した後、この溶液に、BPDA 21.6 g、を加え、120℃で5分加熱し、その後冷却し、室温（23℃）で5時間攪拌し、ポリアミド酸を得た。なお、この反応溶液におけるジアミン化合物及びテトラカルボン酸二無水物の仕込み濃度は、全反応液に対して20重量%となっていた。またポリアミド酸の重量平均分子量（Mw）は45,000であった。

[0149] <ポリイミド膜の作製>

重合したポリアミド酸溶液をバーコーターでガラス板上にて塗布し、空气中で60℃で30分、窒素雰囲気下で350℃で1時間乾燥させ、膜厚10 μmのポリイミド膜を得た。得られたポリイミド膜の400 nmにおける透過率は49%、 $(n_x + n_y) / 2 - n_z$ は0.160、CTEは7 ppm/K、ガラス転移温度は360℃であった。また、重合したポリアミド酸溶液を用いて行ったポリイミド膜のガラス密着性評価の結果は2であった。ポリイミド膜の評価結果を表2に示す。

[0150] (比較例3)

＜ポリアミド酸の重合＞

ステンレス製攪拌棒を備えた攪拌機、窒素導入管を備えた、500 mLのガラス製セパラブルフラスコにCHDA 6.0 gを入れ、重合用の有機溶媒として脱水したDMAC 120.0 gを仕込み攪拌した後、この溶液に、BPAF 24.0 gを加え、室温（23℃）で5時間攪拌し、ポリアミド酸を得た。なお、この反応溶液におけるジアミン化合物及びテトラカルボン酸二無水物の仕込み濃度は、全反応液に対して20重量%となっていた。またポ

リアミド酸の重量平均分子量 (M_w) は 62,000 であった。

[0151] <ポリイミド膜の作製>

重合したポリアミド酸溶液をバーコーターでガラス板上にて塗布し、空气中で 60℃ で 30 分、窒素雰囲気下で 350℃ で 1 時間乾燥させ、膜厚 10 μm のポリイミド膜を得た。得られたポリイミド膜の 400 nm における透過率は 83%、 $(n_x + n_y) / 2 - n_z$ は 0.001、CTE は 52 ppm/K、ガラス転移温度は 376℃ であった。また、重合したポリアミド酸溶液を用いて行ったポリイミド膜のガラス密着性評価の結果は 5 であった。ポリイミド膜の評価結果を表 2 に示す。

[0152] (比較例 4)

<ポリアミド酸の重合>

ステンレス製攪拌棒を備えた攪拌機、窒素導入管を備えた、500 mL のガラス製セパラブルフラスコに 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (以下、4,4'-ODA と称することがある) 13.6 g を入れ、重合用の有機溶媒として脱水した DMAC 120.0 g を仕込み攪拌した後、この溶液に、BPAF 3.1 g、ピロメリット酸無水物 (以下、PMDA と称することがある) 13.3 g を加え、室温 (23℃) で 5 時間攪拌し、ポリアミド酸を得た。各モノマーの仕込み比率は、4,4'-ODA を 100 mol% としたとき、PMDA : 90 mol%、BPAF : 10 mol% となっていた。なお、この反応溶液におけるジアミン化合物及びテトラカルボン酸二無水物の仕込み濃度は、全反応液に対して 20 重量% となっていた。またポリアミド酸の重量平均分子量 (M_w) は 50,000 であった。

[0153] <ポリイミド膜の作製>

重合したポリアミド酸溶液をバーコーターでガラス板上にて塗布し、空气中で 60℃ で 30 分、窒素雰囲気下で 350℃ で 1 時間乾燥させ、膜厚 10 μm のポリイミド膜を得た。得られたポリイミド膜の 400 nm における透過率は 0%、 $(n_x + n_y) / 2 - n_z$ は 0.048、CTE は 41 ppm/K、ガラス転移温度は 375℃ であった。また、重合したポリアミド酸溶

液を用いて行ったポリイミド膜のガラス密着性評価の結果は5であった。ポリイミド膜の評価結果を表2に示す。

[0154] (比較例5)

＜ポリアミド酸の重合＞

ステンレス製攪拌棒を備えた攪拌機、窒素導入管を備えた、500mLのガラス製セパラブルフラスコにp-フェニレンジアミン（以下、PDAと称することがある）1.1gを入れ、重合用の有機溶媒として脱水したDMAc120.0gを仕込み攪拌した後、この溶液に、PMDA2.2gを加え、1時間攪拌した。その後、4,4'-ODA11.9gを加えて攪拌し、さらにPMDA9.1g、BPDA4.1g、BPAF1.6gを加えて室温（23℃）で5時間攪拌し、ポリアミド酸を得た。PDAと4,4'-ODAを合わせて100mol%としたとき、PMDA：75mol%、BPDA：20mol%、BPAF：5mol%となっていた。なお、この反応溶液におけるジアミン化合物及びテトラカルボン酸二無水物の仕込み濃度は、全反応液に対して20重量%となっていた。またポリアミド酸の重量平均分子量（Mw）は50,000であった。

[0155] ＜ポリイミド膜の作製＞

重合したポリアミド酸溶液をバーコーターでガラス板上にて塗布し、空气中で60℃で30分、窒素雰囲気下で350℃で1時間乾燥させ、膜厚10μmのポリイミド膜を得た。得られたポリイミド膜の400nmにおける透過率は0%、 $(n_x + n_y) / 2 - n_z$ は0.060、CTEは36ppm/K、ガラス転移温度は357℃であった。ポリイミド膜の評価結果を表2に示す。

[0156] 実施例1～8に記載のポリイミドは、比較例1、2、4、5のポリイミドと比較して400nmでの透過率が70%を超えていて透明性が高く、ガラス密着性の評価値が3以上と良く、また $(n_x + n_y) / 2 - n_z < 0.120$ と低い複屈折の値を有していた。さらに、実施例1～8に記載のポリイミドは、比較例3のポリイミドと比較して50ppm/K以下の低い熱膨張

係数を有していた。

産業上の利用可能性

[0157] 本発明に係るポリアミド酸、ポリイミド、およびポリアミド酸溶液は、当該ポリイミド、または、当該ポリアミド酸を用いて製造されるポリイミドが、耐熱性、低熱膨張性、および透明性に加えて、低複屈折を有し、さらに、支持体とポリイミドとの間の密着性が良いことから、これらの特性が有効とされる分野および製品、例えば、印刷物、カラーフィルター、フレキシブルディスプレイ、光学フィルム、液晶表示装置、有機EL及び電子ペーパー等の画像表示装置、3-Dディスプレイ、タッチパネル、透明導電膜基板あるいは太陽電池への利用、さらには現在ガラスが使用されている部分の代替材料としての利用が期待される。

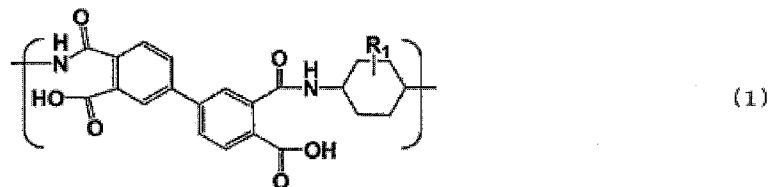
符号の説明

- [0158] 1 支持体
 2 ポリアミド酸溶液

請求の範囲

[請求項1] 一般式（１）で表される構成単位および一般式（２）で表される構成単位を含有することを特徴とするポリアミド酸：

[化1]



[化2]

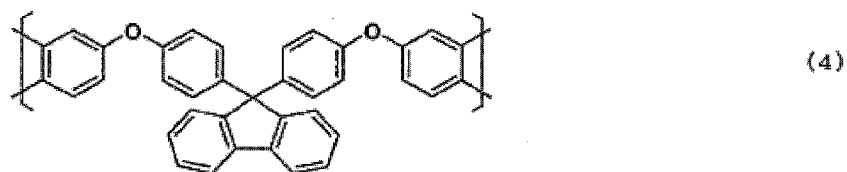


R_1 および R_2 は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、およびアルコキシル基より選ばれる基であり、 R_1 および R_2 は同じでも異なってもよく、一般式（２）中の A は式（３）で表される構成単位、式（４）で表される構成単位、および式（５）で表される構成単位より選択されるいずれか１つである、酸二無水物由来の成分である。

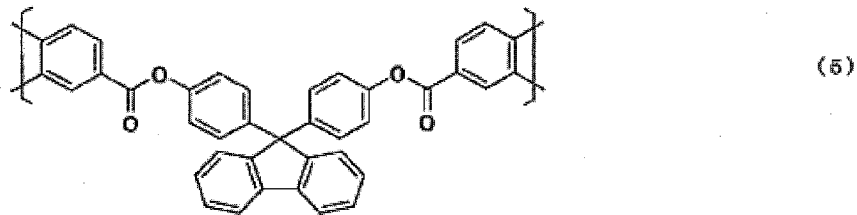
[化3]



[化4]



[化5]



[請求項2]

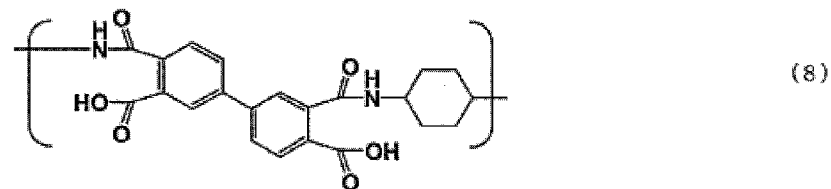
前記式（１）で表される構成単位の数／前記式（２）で表される構成単位の数

で表されるモル比が 30 / 70 ~ 99 / 1 の範囲であることを特徴とする請求項 1 に記載のポリアミド酸。

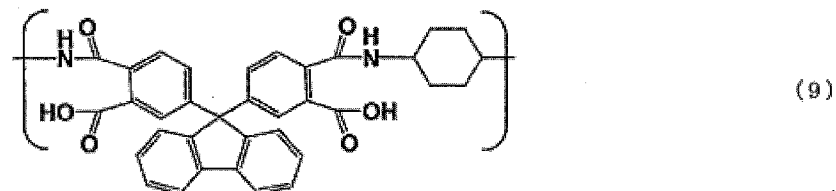
[請求項3]

前記一般式（１）で表される構成単位が下記式（８）で表される構成単位であり、前記一般式（２）で表される構成単位が下記式（９）で表される構成単位であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のポリアミド酸。

[化6]



[化7]



[請求項4]

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のポリアミド酸と有機溶媒とを含有するポリアミド酸溶液。

[請求項5]

前記有機溶媒が、アミド系溶媒、ケトン系溶媒、エステル系溶媒及びエーテル系溶媒から選択される少なくとも 1 つを含んでいることを特徴とする請求項 4 に記載のポリアミド酸溶液。

[請求項6]

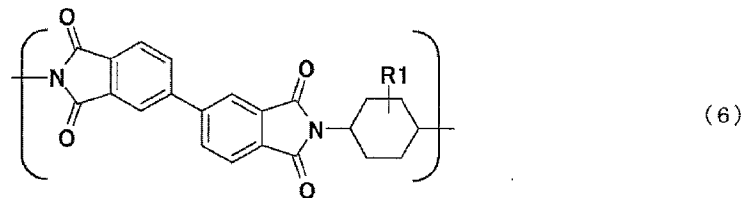
請求項 4 または 5 に記載のポリアミド酸溶液を支持体に塗工して得

られたことを特徴とするポリイミド。

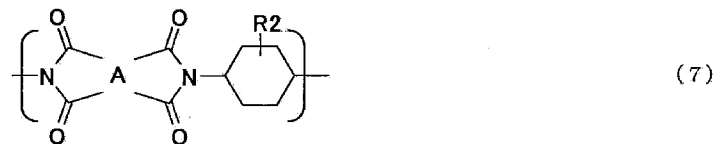
[請求項7] 請求項1～3のいずれか一項に記載のポリアミド酸をイミド化することにより得られることを特徴とするポリイミド。

[請求項8] 一般式(6)で表される構成単位および一般式(7)で表される構成単位を含有することを特徴とするポリイミド：

[化8]



[化9]

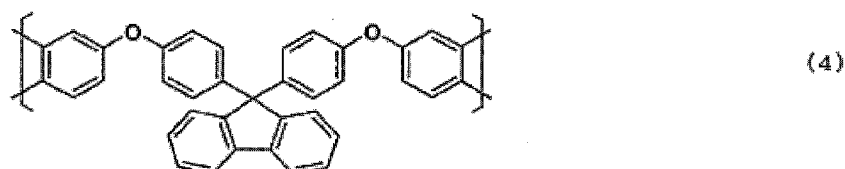


R1およびR2は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、およびアルコキシ基より選ばれる基であり、R1およびR2は同じでも異なってもよく、一般式(7)中のAは式(3)で表される構成単位、式(4)で表される構成単位、および式(5)で表される構成単位より選択されるいずれか1つである、酸二無水物由来の成分である。

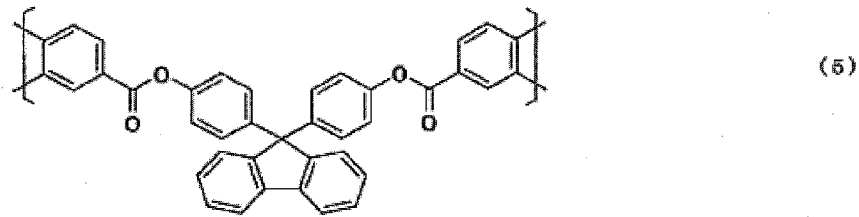
[化10]



[化11]



[化12]

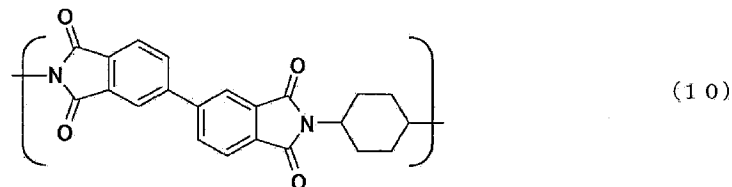


[請求項9] 前記式(6)で表わされる構成単位の数／前記式(7)で表される構成単位の数

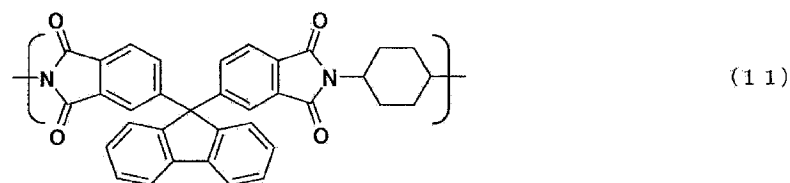
で表されるモル比が30／70～99／1の範囲であることを特徴とする請求項8に記載のポリイミド。

[請求項10] 前記一般式(6)で表される構成単位が下記式(10)で表される構成単位であり、前記一般式(7)で表される構成単位が下記式(11)で表される構成単位であることを特徴とする請求項8または9に記載のポリイミド。

[化13]



[化14]

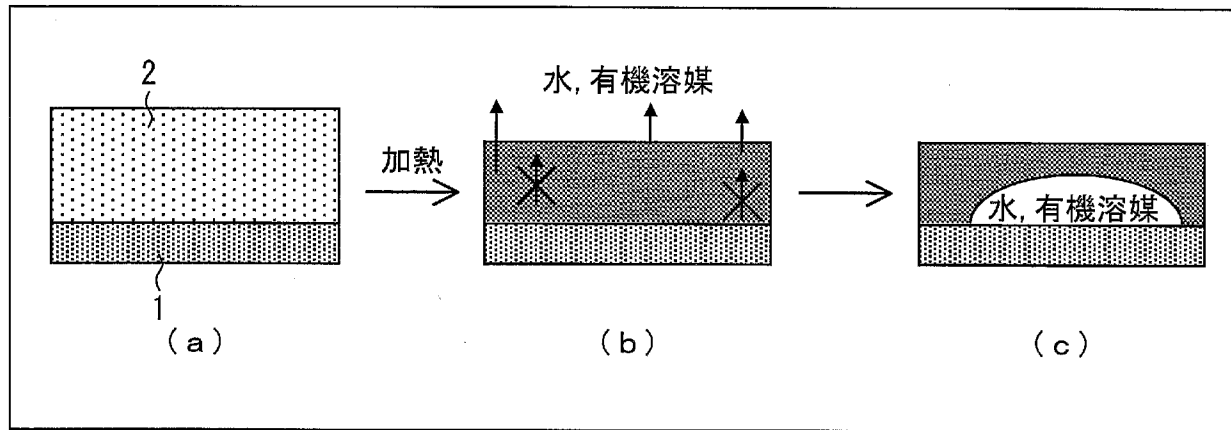


[請求項11] 膜厚が10 μmのときの波長400 nmの光透過率が50%以上であることを特徴とする請求項6～10のいずれか一項に記載のポリイミド。

[請求項12] 膜厚が10 μmのときの100～300℃における熱膨張係数が50 ppm/K以下であることを特徴とする請求項6～11のいずれか一項に記載のポリイミド。

- [請求項13] 面内の屈折率のうち最大のものを n_x 、最小のものを n_y とし、厚み方向の屈折率を n_z としたとき、 $n_x - n_y < 0.0010$ 、且つ、 $(n_x + n_y) / 2 - n_z < 0.160$ の関係を満たすことを特徴とする請求項6～12のいずれか一項に記載のポリイミド。
- [請求項14] ガラス転移温度が 250°C 以上であることを特徴とする請求項6～13のいずれか一項に記載のポリイミド。
- [請求項15] 請求項6～14のいずれか一項に記載のポリイミドを含有する基板。
- [請求項16] 請求項6～14のいずれか一項に記載のポリイミドを含有する光学材料。
- [請求項17] 請求項6～14のいずれか一項に記載のポリイミドを含有する画像表示装置。
- [請求項18] 請求項6～14のいずれか一項に記載のポリイミドを含有する電子デバイス材料。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/067370

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G73/10(2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G73/00-73/26

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/011590 A1 (Ube Industries, Ltd.), 26 January 2012 (26.01.2012), claims 1 to 25 & JP 2012-41529 A & US 2013/0178597 A1 & EP 2597111 A1 & KR 10-2013-0041241 A & CN 103228704 A & TW 201224003 A	1-18
A	JP 2005-306983 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 04 November 2005 (04.11.2005), claims 1 to 7 (Family: none)	1-18
A	JP 2006-206825 A (JFE Chemical Corp.), 10 August 2006 (10.08.2006), claims 1 to 5 (Family: none)	1-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 September, 2013 (20.09.13)

Date of mailing of the international search report
01 October, 2013 (01.10.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/067370

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-091701 A (JFE Chemical Corp.), 12 April 2007 (12.04.2007), claims 1 to 8 (Family: none)	1-18
A	JP 2010-235641 A (Sony Chemical & Information Device Corp.), 21 October 2010 (21.10.2010), claims 1 to 10 (Family: none)	1-18

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G73/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G73/00-73/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2012/011590 A1（宇部興産株式会社）2012.01.26, 請求項 1 - 2 5 & JP 2012-41529 A & US 2013/0178597 A1 & EP 2597111 A1 & KR 10-2013-0041241 A & CN 103228704 A & TW 201224003 A	1-18
A	JP 2005-306983 A（富士写真フイルム株式会社）2005.11.04, 請求 項 1 - 7（ファミリーなし）	1-18
A	JP 2006-206825 A（J F E ケミカル株式会社）2006.08.10, 請求項 1 - 5（ファミリーなし）	1-18

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 0 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 1 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

井津 健太郎

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

4 J

4 1 6 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-091701 A (J F E ケミカル株式会社) 2007. 04. 12, 請求項 1 - 8 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2010-235641 A (ソニーケミカル&インフォメーションデバイス 株式会社) 2010. 10. 21, 請求項 1 - 1 0 (ファミリーなし)	1-18