

(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
2023年4月20日(20.04.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/063202 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 73/10 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/037393
- (22) 国際出願日: 2022年10月6日(06.10.2022)
- (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 2021-167107 2021年10月12日(12.10.2021) JP
- (71) 出願人: 株式会社カネカ (KANENKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島2-3-18 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 中山 博文 (NAKAYAMA, Hirofumi); 〒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: 弁理士法人はるか国際特許事務所 (HARUKA PATENT & TRADEMARK ATTORNEYS); 〒1020085 東京都千代田区六番町3 六番町SKビル5階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, 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, ME, 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: POLYAMIC ACID, POLYAMIC ACID COMPOSITION, POLYIMIDE, POLYIMIDE FILM, LAMINATE, METHOD FOR PRODUCING LAMINATE, AND ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称: ポリアミド酸、ポリアミド酸組成物、ポリイミド、ポリイミド膜、積層体、積層体の製造方法及び電子デバイス

(57) Abstract: The polyamic acid has a 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride residue and a 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride residue as tetracarboxylic dianhydride residues and a 4-aminophenyl-4-aminobenzoate residue as a diamine residue. The content of 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride residues is 65-97 mol% (inclusive) relative to the total tetracarboxylic dianhydride residues. The content of 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride residues is 3-35 mol% (inclusive) relative to the total tetracarboxylic dianhydride residues. The content of 4-aminophenyl-4-aminobenzoate residues is 50 mol% or more relative to the total diamine residues.

(57) 要約: ポリアミド酸は、テトラカルボン酸二無水物残基として、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基及び4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物残基を有し、かつジアミン残基として、4-アミノフェニル-4-アミノベンゾエート残基を有する。3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基の含有率が、全テトラカルボン酸二無水物残基に対して、65モル%以上97モル%以下である。4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物残基の含有率が、全テトラカルボン酸二無水物残基に対して、3モル%以上35モル%以下である。4-アミノフェニル-4-アミノベンゾエート残基の含有率が、全ジアミン残基に対して、50モル%以上である。



WO 2023/063202 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリアミド酸、ポリアミド酸組成物、ポリイミド、ポリイミド膜、積層体、積層体の製造方法及び電子デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、ポリアミド酸、ポリアミド酸組成物、ポリイミド、ポリイミド膜、積層体、積層体の製造方法及び電子デバイスに関する。本発明は、更に、ポリイミドを用いた電子デバイス材料、薄膜トランジスタ（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、画像表示装置（より具体的には、液晶表示装置、有機EL、電子ペーパー等）、3Dディスプレイ、太陽電池、タッチパネル、透明導電膜基板、及び現在ガラスが使用されている部材の代替材料に関する。

背景技術

[0002] 液晶ディスプレイ、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デバイスの急速な進歩に伴い、デバイスの薄型化や軽量化、フレキシブル化が進んでいる。これらのデバイスではガラス基板に代えてポリイミドが基板材料として用いられている。

[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。ポリイミドは、高温プロセスに適応できるだけの十分な耐熱性を有しており、熱膨張係数（CTE）もガラス基板や電子素子と近いいため、内部応力が生じにくく、フレキシブルディスプレイ等の基板材料に好適である。

[0004] 一般的に芳香族ポリイミドは分子内共役や電荷移動（CT）錯体の形成により黄褐色に着色しているが、トップエミッション型の有機EL等では、基板の反対側から光を取り出すため、基板に透明性は求められず、従前の芳香族ポリイミドが用いられてきた。しかし、透明ディスプレイやボトムエミッ

ション型の有機EL、液晶ディスプレイのように表示素子から発せられる光が基板を通して出射されるような場合や、スマートフォン等を全面ディスプレイ（ノッチレス）にするためにセンサーやカメラモジュールを基板の背面に配置する場合には、基板にも高い光学特性（より具体的には、透明性等）が求められるようになってきた。

[0005] このような背景から、既存の芳香族ポリイミドと同等の耐熱性を有しつつ、着色が低減され、透明性に優れる材料が求められている。

[0006] ポリイミドの着色を低減させるために、脂肪族系モノマーを用いてCT錯体の形成を抑える技術（特許文献1及び2）、及びフッ素原子を有するモノマーを用いることで透明性を高める技術（特許文献3）が知られている。

[0007] 特許文献1及び2に記載のポリイミドは、透明性が高く、CTEも低いが、脂肪族構造を有するため熱分解温度が低く、電子素子を形成する際の高温プロセスに適用することは難しい。

[0008] 特許文献3に記載のポリイミドは、透明性に優れるが、電子素子を形成する際の高温プロセスにおいて着色する場合がある。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2016-29177号公報

特許文献2：特開2012-41530号公報

特許文献3：特開2014-70139号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、上記実情に鑑みて成し遂げられたものであり、透明性に優れたつつ、高温プロセスにおける着色を低減できるポリイミド及びその前駆体としてのポリアミド酸を提供することを目的とする。更に、当該ポリイミド及びポリアミド酸を用いて製造された、透明性が要求される製品又は部材を提供することも目的とする。特に、本発明のポリイミド膜が、ガラス、金属、金

属酸化物、単結晶シリコン等の無機物表面に形成された製品又は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] <本発明の態様>

本発明には、以下の態様が含まれる。

[0012] [1] テトラカルボン酸二無水物残基として、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基及び4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物残基を有し、かつジアミン残基として、4-アミノフェニル-4-アミノベンゾエート残基を有し、

前記3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基の含有率が、全テトラカルボン酸二無水物残基に対して、65モル%以上97モル%以下であり、

前記4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物残基の含有率が、全テトラカルボン酸二無水物残基に対して、3モル%以上35モル%以下であり、

前記4-アミノフェニル-4-アミノベンゾエート残基の含有率が、全ジアミン残基に対して、50モル%以上である、ポリアミド酸。

[0013] [2] 前記4-アミノフェニル-4-アミノベンゾエート残基の含有率が全ジアミン残基に対して100モル%未満である場合、前記4-アミノフェニル-4-アミノベンゾエート残基以外のジアミン残基が、p-フェニレンジアミン残基、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン残基、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル残基、及び1, 4-シクロヘキサンジアミン残基からなる群より選ばれる一種以上である、前記[1]に記載のポリアミド酸。

[0014] [3] 前記4-アミノフェニル-4-アミノベンゾエート残基の含有率が、全ジアミン残基に対して100モル%である、前記[1]に記載のポリアミド酸。

[0015] [4] 前記4-アミノフェニル-4-アミノベンゾエート残基以外のジアミ

ン残基の含有率が、全ジアミン残基に対して、5モル%以上50モル%以下である、前記〔2〕に記載のポリアミド酸。

[0016] 〔5〕前記〔1〕～〔4〕のいずれか一つに記載のポリアミド酸と、有機溶媒とを含有する、ポリアミド酸組成物。

[0017] 〔6〕更にイミド化促進剤を含有する、前記〔5〕に記載のポリアミド酸組成物。

[0018] 〔7〕前記イミド化促進剤の量が、前記ポリアミド酸100重量部に対して、0.1重量部以上10重量部以下である、前記〔6〕に記載のポリアミド酸組成物。

[0019] 〔8〕前記〔1〕～〔4〕のいずれか一つに記載のポリアミド酸のイミド化物であるポリイミド。

[0020] 〔9〕前記〔8〕に記載のポリイミドを含むポリイミド膜。

[0021] 〔10〕黄色度が20以下である、前記〔9〕に記載のポリイミド膜。

[0022] 〔11〕支持体と、前記〔9〕又は〔10〕に記載のポリイミド膜とを有する積層体。

[0023] 〔12〕前記支持体は、ガラス基板であり、
前記ポリイミド膜と前記ガラス基板との間の内部応力が、25MPa以下である、前記〔11〕に記載の積層体。

[0024] 〔13〕支持体とポリイミド膜とを有する積層体の製造方法であって、
前記〔5〕～〔7〕のいずれか一つに記載のポリアミド酸組成物を支持体上に塗布することにより、前記ポリアミド酸を含む塗布膜を形成し、前記塗布膜を加熱して前記ポリアミド酸をイミド化する、積層体の製造方法。

[0025] 〔14〕前記〔9〕又は〔10〕に記載のポリイミド膜と、前記ポリイミド膜上に配置された電子素子とを有する電子デバイス。

発明の効果

[0026] 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、透明性に優れつつ、高温プロセスにおける着色を低減できる。そのため、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、透明性が要求される電子デ

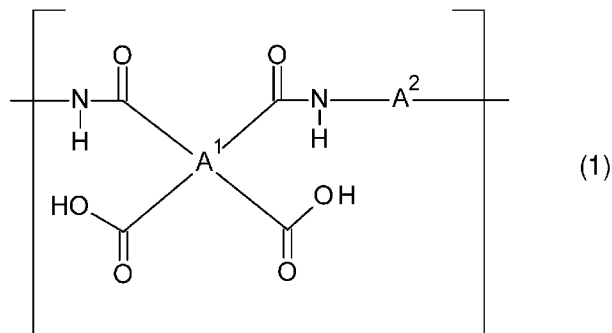
バイスの材料として好適である。

発明を実施するための形態

[0027] 以下、本発明の好適な実施形態について詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0028] まず、本明細書中で使用される用語について説明する。「構造単位」とは、重合体を構成する繰り返し単位のことをいう。「ポリアミド酸」は、下記一般式(1)で表される構造単位(以下、「構造単位(1)」と記載することがある)を含む重合体である。

[0029] [化1]



[0030] 一般式(1)中、A¹は、テトラカルボン酸二無水物残基(テトラカルボン酸二無水物由来の4価の有機基)を表し、A²は、ジアミン残基(ジアミン由来の2価の有機基)を表す。

[0031] ポリアミド酸を構成する全構造単位に対する構造単位(1)の含有率は、例えば50モル%以上100モル%以下であり、好ましくは60モル%以上100モル%以下であり、より好ましくは70モル%以上100モル%以下であり、更に好ましくは80モル%以上100モル%以下であり、更により好ましくは90モル%以上100モル%以下であり、100モル%であってもよい。

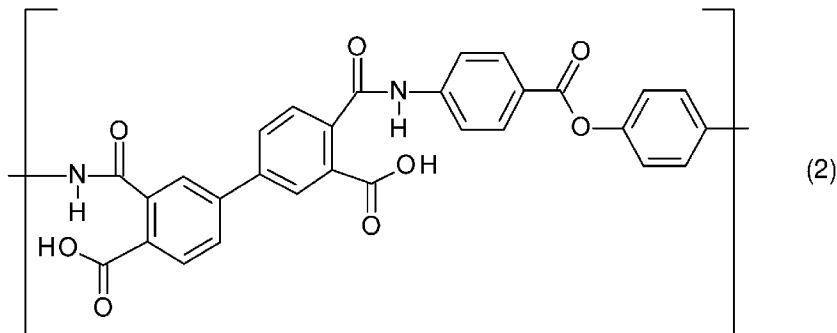
[0032] 「1%重量減少温度」は、測定温度150℃におけるポリイミドの重量を基準(100重量%)とし、上記基準の重量に対して1重量%減少した際の測定温度である。

[0033] 以下、化合物名の後に「系」を付けて、化合物及びその誘導体を包括的に総称する場合がある。化合物名の後に「系」を付けて重合体名を表す場合には、重合体の繰り返し単位が化合物又はその誘導体に由来することを意味する。また、テトラカルボン酸二無水物を「酸二無水物」と記載することがある。また、本明細書に例示の成分や官能基等は、特記しない限り、単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

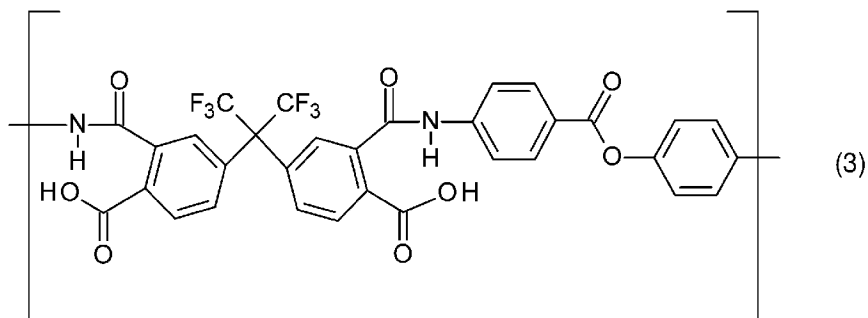
[0034] <本発明の好適な実施形態>

本実施形態に係るポリアミド酸（以下、「ポリアミド酸（１）」と記載することがある）は、テトラカルボン酸二無水物残基として、３，３′，４，４′－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基及び４，４′－（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸無水物残基を有し、かつジアミン残基として、４－アミノフェニル－４－アミノベンゾエート残基を有する。つまり、ポリアミド酸（１）は、下記化学式（２）で表される構造単位と、下記化学式（３）で表される構造単位とを含む重合体である。

[0035] [化2]



[0036] [化3]



- [0037] 3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基は、3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（以下、「BPDA」と記載することがある）由来の部分構造である。4, 4' -（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸無水物残基は、4, 4' -（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸無水物（以下、「6FDA」と記載することがある）由来の部分構造である。4 -アミノフェニル - 4 -アミノベンゾエート残基は、4 -アミノフェニル - 4 -アミノベンゾエート（以下、「4-B A A B」と記載することがある）由来の部分構造である。
- [0038] 一般に、BPDA残基と4 -B A A B残基とを有するポリアミド酸から得られるポリイミドは、それらの剛直な構造に由来して、ガラス転移温度（T_g）が高く（耐熱性に優れ）、CTEが低い上、支持体上にポリイミド膜を形成して積層体を得る際に発生する内部応力（以下、単に「内部応力」と記載することがある）を低減できる。しかし、テトラカルボン酸二無水物残基としてBPDA残基のみを有し、かつジアミン残基として4 -B A A B残基のみを有するポリアミド酸から得られるポリイミドは、ヘイズが高くなる傾向があるため、透明性が要求される用途には不向きである。
- [0039] また、一般に、6FDA残基と4 -B A A B残基とを有するポリアミド酸から得られるポリイミドは、優れた透明性を発現するが、6FDA残基の含有率が過度に高くなると、高温プロセスにおいて熱分解しやすくなる傾向がある。このため、6FDA残基の含有率が過度に高いポリアミド酸から得られるポリイミドは、高温プロセスにおける着色を低減することが困難である。
- [0040] 本発明者は、鋭意検討した結果、BPDA残基と6FDA残基とを特定割合で有し、かつ4 -B A A B残基の含有率が特定範囲のポリアミド酸（ポリアミド酸（1））から得られるポリイミドが、透明性に優れつつ、高温プロセスにおける着色を低減できることを見いだした。具体的には、ポリアミド酸（1）では、BPDA残基の含有率が、全テトラカルボン酸二無水物残基に対して、65モル%以上97モル%以下であり、6FDA残基の含有率が

、全テトラカルボン酸二無水物残基に対して、3モル%以上35モル%以下である。また、ポリアミド酸(1)では、4-B A A B残基の含有率が、全ジアミン残基に対して、50モル%以上である。

[0041] 高温プロセスにおける着色をより低減しつつ内部応力を低減できる上、耐熱性に優れるポリイミドを得るためには、B P D A残基の含有率が、ポリアミド酸(1)を構成する全テトラカルボン酸二無水物残基に対して、70モル%以上であることが好ましく、75モル%以上であることがより好ましく、80モル%以上であることが更に好ましく、85モル%以上であることが更により好ましい。また、透明性により優れるポリイミドを得るためには、B P D A残基の含有率が、ポリアミド酸(1)を構成する全テトラカルボン酸二無水物残基に対して、95モル%以下であることが好ましく、90モル%以下であることがより好ましい。

[0042] 透明性により優れるポリイミドを得るためには、6 F D A残基の含有率が、ポリアミド酸(1)を構成する全テトラカルボン酸二無水物残基に対して、5モル%以上であることが好ましく、10モル%以上であることがより好ましく、15モル%以上であることが更に好ましい。また、高温プロセスにおける着色をより低減しつつ内部応力を低減できる上、耐熱性に優れるポリイミドを得るためには、6 F D A残基の含有率が、ポリアミド酸(1)を構成する全テトラカルボン酸二無水物残基に対して、30モル%以下であることが好ましい。

[0043] 高温プロセスにおける着色をより低減しつつ内部応力を低減できる上、耐熱性に優れるポリイミドを得るためには、4-B A A B残基の含有率が、ポリアミド酸(1)を構成する全ジアミン残基に対して、55モル%以上であることが好ましく、60モル%以上であることがより好ましく、65モル%以上であることが更に好ましく、70モル%以上であることが更により好ましく、75モル%以上、80モル%以上、85モル%以上、90モル%以上、95モル%以上又は100モル%であってもよい。

[0044] ポリアミド酸(1)を合成する際は、その性能を損なわない範囲で、B P

D A及び6 F D A以外の酸二無水物をモノマーとして用いてもよい。B P D A及び6 F D A以外の酸二無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、p-フェニレンビス（トリメリテート無水物）、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸無水物、ジシクロヘキシル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタントテトラカルボン酸二無水物、2'-オキソジスピロ [ビスシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2, 1'-シクロペンタン-3', 2''-ビスシクロ [2. 2. 1] ヘプタン] -5, 6 : 5'', 6''-テトラカルボン酸二無水物及びこれらの誘導体が挙げられ、これらを単独又は二種類以上用いてもよい。

[0045] 高温プロセスにおける着色をより低減しつつ内部応力を低減できる上、耐熱性及び透明性により優れるポリイミドを得るためには、B P D A残基及び6 F D A残基の合計含有率が、ポリアミド酸（1）を構成する全テトラカルボン酸二無水物残基に対して、70モル%以上であることが好ましく、75モル%以上であることがより好ましく、80モル%以上であることが更に好ましく、85モル%以上であることが更に好ましく、90モル%以上、95モル%以上又は100モル%であってもよい。

[0046] ポリアミド酸（1）を合成する際は、その性能を損なわない範囲で、4-B A A B以外のジアミンをモノマーとして用いてもよい。4-B A A B以外のジアミンとしては、例えば、p-フェニレンジアミン（以下、「P D A」と記載することがある）、9, 9-ビス（4-アミノフェニル）フルオレン（以下、「B A F L」と記載することがある）、2, 2'-ビス（トリフルオロメチル）-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル（以下、「6 F O D A」と記載することがある）、1, 4-シクロヘキサンジアミン（以下、「C H D A」と記載することがある）、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、

2, 2' -ビス (トリフルオロメチル) ベンジジン、m-フェニレンジアミン、4, 4' -オキシジアニリン、3, 4' -オキシジアニリン、N, N' -ビス (4-アミノフェニル) テレフタルアミド、4, 4' -ジアミノジフェニルスルホン、m-トリジン、o-トリジン、4, 4' -ビス (4-アミノフェノキシ) ビフェニル、2- (4-アミノフェニル) -6-アミノベンゾオキサゾール、3, 5-ジアミノ安息香酸、4, 4' -ジアミノ-3, 3' -ジヒドロキシビフェニル、4, 4' -メチレンビス (シクロヘキサミン)、1, 3-ビス (3-アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン及びこれらの誘導体が挙げられ、これらを単独又は二種類以上用いてもよい。

[0047] ポリアミド酸 (1) が、4-B A A B 残基以外のジアミン残基を有する場合、つまり、ポリアミド酸 (1) において、4-B A A B 残基の含有率が全ジアミン残基に対して100モル%未満である場合、透明性に優れつつ、高温プロセスにおける着色をより低減できるポリイミドを得るためには、4-B A A B 残基以外のジアミン残基としては、P D A 残基、B A F L 残基、6 F O D A 残基及びC H D A 残基からなる群より選ばれる一種以上のジアミン残基が好ましい。以下、P D A 残基、B A F L 残基、6 F O D A 残基及びC H D A 残基からなる群より選ばれる一種以上のジアミン残基を、「任意ジアミン残基」と記載することがある。

[0048] 透明性に優れつつ、高温プロセスにおける着色をより低減できるポリイミドを得るためには、ポリアミド酸 (1) は、ジアミン残基として4-B A A B 残基のみを有するか、又は、ジアミン残基として4-B A A B 残基及び任意ジアミン残基のみを有することが好ましい。つまり、ポリアミド酸 (1) では、4-B A A B 残基の含有率が全ジアミン残基に対して100モル%であるか、又は、4-B A A B 残基及び任意ジアミン残基の合計含有率が全ジアミン残基に対して100モル%であることが好ましい。

[0049] ポリアミド酸 (1) が任意ジアミン残基を有する場合、透明性に優れつつ、高温プロセスにおける着色をより低減できるポリイミドを得るためには、任意ジアミン残基の含有率は、ポリアミド酸 (1) を構成する全ジアミン残

基に対して、5モル%以上50モル%以下であることが好ましく、5モル%以上40モル%以下であることがより好ましく、5モル%以上35モル%以下であることが更に好ましく、5モル%以上30モル%以下であることが更により好ましく、10モル%以上30モル%以下であることが特に好ましい。なお、ポリアミド酸(1)が任意ジアミン残基を複数種有する場合、「任意ジアミン残基の含有率」とは、複数種の任意ジアミン残基の合計含有率を表す。

[0050] ポリアミド酸(1)が任意ジアミン残基を有する場合、高温プロセスにおける着色をより低減しつつ、耐熱性に優れるポリイミドを得るためには、任意ジアミン残基としてはPDA残基が好ましい。

[0051] ポリアミド酸(1)が任意ジアミン残基を有する場合、透明性に優れるポリイミドを得るためには、任意ジアミン残基としては、BAFL残基、6FDA残基及びCHDA残基からなる群より選ばれる一種以上のジアミン残基が好ましい。

[0052] ポリアミド酸(1)が任意ジアミン残基を有する場合、透明性に優れつつ、高温プロセスにおける着色をより低減できるポリイミドを得るためには、任意ジアミン残基としてはBAFL残基が好ましい。

[0053] 透明性に更に優れつつ、高温プロセスにおける着色を更に低減できるポリイミドを得るためには、ポリアミド酸(1)は、下記条件1を満たすことが好ましく、下記条件2を満たすことがより好ましく、下記条件3を満たすことが更に好ましい。

条件1：ジアミン残基として4-BAA B残基のみを有するか、又は、ジアミン残基として4-BAA B残基及び任意ジアミン残基のみを有し、かつBPDA残基及び6FDA残基の合計含有率が全酸二無水物残基に対して90モル%以上である。

条件2：ジアミン残基として4-BAA B残基及びPDA残基のみを有するか、又は、ジアミン残基として4-BAA B残基及びBAFL残基のみを有し、かつBPDA残基及び6FDA残基の合計含有率が全酸二無水物残基

に対して90モル%以上である。

条件3：ジアミン残基として4-B A A B残基及びB A F L残基のみを有し、かつB P D A残基及び6 F D A残基の合計含有率が全酸二無水物残基に対して90モル%以上である。

[0054] ポリアミド酸(1)は、公知の一般的な方法にて合成することができ、例えば、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。ポリアミド酸(1)の具体的な合成方法の一例について説明する。まず、アルゴン、窒素等の不活性ガス雰囲気中において、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、ジアミン溶液を調製する。そして、テトラカルボン酸二無水物を、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、上記ジアミン溶液中に添加する。

[0055] 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、ジアミンの物質質量(ジアミンを複数種使用する場合は、各ジアミンの物質質量)と、テトラカルボン酸二無水物の物質質量(テトラカルボン酸二無水物を複数種使用する場合は、各テトラカルボン酸二無水物の物質質量)とを調整することで、所望のポリアミド酸(ジアミンとテトラカルボン酸二無水物との重合体)を得ることができる。ポリアミド酸(1)中の各残基のモル分率は、例えば、ポリアミド酸(1)の合成に使用する各モノマー(ジアミン及びテトラカルボン酸二無水物)のモル分率と一致する。また、二種のポリアミド酸をブレンドすることによって、複数種のテトラカルボン酸二無水物残基及び複数種のジアミン残基を含有するポリアミド酸(1)を得ることもできる。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(1)の合成反応の温度条件は、特に限定されないが、例えば20℃以上150℃以下の範囲である。ポリアミド酸(1)の合成反応の反応時間は、例えば10分以上30時間以下の範囲である。

[0056] ポリアミド酸(1)の合成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及びジアミンを溶解可能な溶媒が好ましく、生成するポリアミ

ド酸（１）を溶解可能な溶媒がより好ましい。ポリアミド酸（１）の合成に使用する有機溶媒としては、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のようなスルホキシド系溶媒；ジフェニルスルホン、テトラメチルスルホンのようなスルホン系溶媒；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）、3-メトキシ-N，N-ジメチルプロパンアミド（MPA）、ヘキサメチルリン酸トリアミド等のアミド系溶媒；γ-ブチロラクトン等のエステル系溶媒；クロロホルム、塩化メチレン等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、クレゾール等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-ジオキサラン、1，4-ジオキサソラン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、p-クレゾールメチルエーテル等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、必要に応じて二種以上を適宜組み合わせる用いてもよい。ポリアミド酸（１）の溶解性及び反応性を高めるためには、ポリアミド酸（１）の合成反応に使用する有機溶媒としては、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からなる群より選択される一種以上の溶媒が好ましく、アミド系溶媒（より具体的には、DMF、DMAC、NMP、MPA等）がより好ましい。また、ポリアミド酸（１）の合成反応は、アルゴンや窒素等の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

[0057] ポリアミド酸（１）の重量平均分子量は、その用途にもよるが、10,000以上1,000,000以下の範囲であることが好ましく、20,000以上500,000以下の範囲であることがより好ましく、30,000以上200,000以下の範囲であることが更に好ましい。重量平均分子量が10,000以上であれば、ポリアミド酸（１）、又はポリアミド酸（１）を用いて得られるポリイミドを、塗布膜又はポリイミド膜（フィルム）と

することが容易となる。一方、重量平均分子量が1,000,000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組成物を用いて表面が平滑で厚みが均一な塗布膜又はポリイミド膜が得られる。ここで用いている重量平均分子量とは、ゲルパーミレーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて測定したポリエチレンオキシド換算値のことをいう。

[0058] また、ポリアミド酸（1）の分子量を制御する方法として、酸二無水物とジアミンのどちらかを過剰にする方法や、フタル酸無水物やアニリンのような一官能性の酸無水物やアミンと反応させることで反応をクエンチさせる方法が挙げられる。酸二無水物とジアミンのどちらかを過剰にして重合する場合、これらの仕込みモル比が0.95から1.05の間であれば、十分な強度を有するポリイミド膜を得ることができる。なお、上記仕込みモル比は、ポリアミド酸（1）の合成に使用した酸二無水物の合計物質質量に対する、ポリアミド酸（1）の合成に使用したジアミンの合計物質質量の比（ジアミンの合計物質質量／酸二無水物の合計物質質量）である。また、フタル酸無水物、マレイン酸無水物、アニリン等で末端封止することで、ポリアミド酸（1）を用いて得られるポリイミドの着色をより低減することもできる。

[0059] 本実施形態に係るポリアミド酸組成物は、ポリアミド酸（1）と、有機溶媒とを含有する。本実施形態に係るポリアミド酸組成物に含まれる有機溶媒としては、上記ポリアミド酸（1）の合成反応に使用可能な有機溶媒として例示した有機溶媒を挙げることができ、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なる群より選択される一種以上の溶媒が好ましく、アミド系溶媒（より具体的には、DMF、DMAC、NMP、MPA等）がより好ましい。上述した方法でポリアミド酸（1）を得た場合、反応溶液（反応後の溶液）自体を本実施形態に係るポリアミド酸組成物としてもよい。また、反応溶液から溶媒を除去して得られた固体のポリアミド酸（1）を、有機溶媒に溶解して、本実施形態に係るポリアミド酸組成物を調製してもよい。なお、本実施形態に係るポリアミド酸組成物中のポリアミド

酸（１）の含有率は、特に制限されないが、例えばポリアミド酸組成物全量に対して１重量％以上８０重量％以下である。

[0060] また、本実施形態に係るポリアミド酸組成物は、加熱時間の短縮や特性発現のために、イミド化促進剤及び／又は脱水触媒を含んでいてもよい。

[0061] 上記イミド化促進剤としては、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、イミダゾール類等を挙げることができる。上記脱水触媒としては、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。

[0062] 加熱時間の短縮の観点及び特性発現の観点から、イミド化促進剤の量は、１００重量部のポリアミド酸（１）に対して、０．１重量部以上１０重量部以下であることが好ましく、０．５重量部以上５重量部以下であることがより好ましい。また、加熱時間の短縮の観点及び特性発現の観点から、脱水触媒の量は、１００重量部のポリアミド酸（１）に対して、０．１重量部以上１０重量部以下であることが好ましく、０．５重量部以上５重量部以下であることがより好ましい。

[0063] イミド化促進剤としては、イミダゾール類が好ましい。なお、本明細書中においてイミダゾール類とは、１，３-ジアゾール環（１，３-ジアゾール環構造）を有する化合物をさす。本実施形態に係るポリアミド酸組成物に添加できるイミダゾール類としては、特に限定されないが、例えば、１*H*-イミダゾール、２-メチルイミダゾール、２-ウンデシルイミダゾール、２-ヘプタデシルイミダゾール、１，２-ジメチルイミダゾール、２-エチル-４-メチルイミダゾール、２-フェニルイミダゾール、２-フェニル-４-メチルイミダゾール、１-ベンジル-２-メチルイミダゾール、１-ベンジル-２-フェニルイミダゾール等が挙げられる。これらの中では、１，２-ジメチルイミダゾール、１-ベンジル-２-メチルイミダゾール、１-ベン

ジルー２－フェニルイミダゾールが好ましく、１，２－ジメチルイミダゾール、１－ベンジル－２－メチルイミダゾールがより好ましい。

[0064] イミダゾール類の含有量は、ポリアミド酸（１）のアミド基１モルに対して、０．００５モル以上０．１モル以下であることが好ましく、０．０１モル以上０．０８モル以下であることがより好ましく、０．０１５モル以上０．０５０モル以下であることが更に好ましい。イミダゾール類を０．００５モル以上含有させることでポリイミドの膜強度及び透明性を向上させることができ、イミダゾール類の含有量を０．１モル以下とすることで、ポリアミド酸（１）の保存安定性を維持しつつ、耐熱性を向上させることができる。なお、本明細書中において、「ポリアミド酸（１）のアミド基」とは、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物との重合反応によって生成したアミド基をさす。

[0065] ポリアミド酸（１）とイミダゾール類との混合方法は特に制限されない。ポリアミド酸（１）の分子量制御の容易性の観点から、重合後のポリアミド酸（１）にイミダゾール類を添加することが好ましい。このとき、イミダゾール類をそのままポリアミド酸（１）に添加してもよいし、あらかじめイミダゾール類をそのままポリアミド酸（１）に溶解しておき、この溶液をポリアミド酸（１）に添加してもよく、添加方法は特に制限されない。重合後のポリアミド酸（１）を含む溶液（反応後の溶液）にイミダゾール類を添加して、本実施形態に係るポリアミド酸組成物を調製してもよい。

[0066] 本実施形態に係るポリアミド酸組成物には、添加剤として、様々な有機若しくは無機の低分子化合物、又は高分子化合物を配合してもよい。添加剤としては、例えば、可塑剤、酸化防止剤、染料、界面活性剤、レベリング剤、シリコーン、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からなる有機微粒子や、コロイダルシリカ、カーボン、層状珪酸塩等からなる無機微粒子等が含まれ、それらは多孔質構造や中空構造であってもよい。また、微粒子の機能及び形態は、特に限定されず、例えば、顔料であっても、フィラーであってもよく、繊維状

粒子であってもよい。

[0067] また、本実施形態に係るポリアミド酸組成物には、支持体との適切な密着性を発現させるために、シランカップリング剤を含有させることができる。シランカップリング剤の種類は、公知のものを特に制限なく使用できるが、ポリアミド酸（１）との反応性の観点からアミノ基を含有する化合物が特に好ましい。

[0068] １００重量部のポリアミド酸（１）に対するシランカップリング剤の配合割合は、０．０１重量部以上０．５０重量部以下であることが好ましく、０．０１重量部以上０．１０重量部以下であることがより好ましく、０．０１重量部以上０．０５重量部以下であることが更に好ましい。シランカップリング剤の配合割合を０．０１重量部以上とすることで、支持体に対する剥離抑制効果が十分に発揮され、シランカップリング剤の配合割合を０．５０重量部以下とすることで、ポリアミド酸（１）の分子量低下が抑制されるため、ポリイミド膜の脆化を抑制できる。

[0069] 本実施形態に係るポリイミドは、上述したポリアミド酸（１）のイミド化物である。本実施形態に係るポリイミドは、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。以下、ポリアミド酸（１）をイミド化して本実施形態に係るポリイミドを得る方法の一例について説明する。イミド化は、ポリアミド酸（１）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、熱的手法又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（１）からポリイミドへのイミド化は、１％以上１００％以下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（１）を合成してもよい。特に加熱昇温によりイミド化する場合は、ポリアミド酸（１）からポリイミドへの閉環反応とポリアミド酸（１）の加水分解が同時に進行しており、ポリイミドにした時の分子量がポリアミド酸（１）の分子量よりも低くなる可能性があるため、後述するポリイミド膜を形成する前に、ポリアミド酸組成物中のポリアミド酸（１）の一部をあらかじめイミド化しておくことが機械特性向上の観点から

好ましい。本明細書では、一部がイミド化したポリアミド酸も、「ポリアミド酸」と記載することがある。

[0070] ポリアミド酸（１）の脱水閉環は、ポリアミド酸（１）を加熱して行えばよい。ポリアミド酸（１）を加熱する方法は特に制限されないが、例えば、ガラス基板、金属板、PETフィルム（ポリエチレンテレフタレートフィルム）等の支持体上に、上述した本実施形態に係るポリアミド酸組成物を塗布した後、温度40℃以上500℃以下の範囲内でポリアミド酸（１）の熱処理を行えばよい。この方法によれば、支持体と、この支持体上に配置されたポリイミド膜（詳しくは、ポリアミド酸（１）のイミド化物を含むポリイミド膜）とを有する、本実施形態に係る積層体を得られる。あるいは、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組成物を入れ、当該ポリアミド酸組成物を減圧下で加熱・乾燥することによって、ポリアミド酸（１）の脱水閉環を行うこともできる。これらの手法によるポリアミド酸（１）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組成物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分以上300分以下の範囲とすることが好ましい。

[0071] 本実施形態に係るポリイミド膜（詳しくは、ポリアミド酸（１）のイミド化物を含むポリイミド膜）は、無色透明で黄色度が低く、TFT作製工程に耐えうるガラス転移温度（耐熱性）を有していることから、フレキシブルディスプレイの透明基板材料に適している。本実施形態に係るポリイミド膜中のポリイミド（詳しくは、ポリアミド酸（１）のイミド化物）の含有率は、ポリイミド膜全量に対して、例えば70重量%以上であり、80重量%以上であることが好ましく、90重量%以上であることがより好ましく、100重量%であってもよい。ポリイミド膜中のポリイミド以外の成分としては、例えば、上述した添加剤（より具体的には、微粒子等）が挙げられる。

[0072] 本実施形態に係る電子デバイス（より具体的には、フレキシブルデバイス等）は、本実施形態に係るポリイミド膜と、このポリイミド膜上に直接的又

は間接的に配置された電子素子とを有する。フレキシブルディスプレイ用として本実施形態に係る電子デバイスを製造する場合、まず、ガラス等の無機基材を支持体として、その上にポリイミド膜を形成する。そして、ポリイミド膜上にTF T等の電子素子を配置（形成）することにより、支持体上に電子デバイスを形成する。TF Tを形成する工程は、一般的に150℃以上650℃以下の広い温度領域で実施されるが、実際に所望の性能を達成するためには300℃以上で酸化物半導体層やa-Si層を形成し、場合によっては更にレーザー等でa-Si等を結晶化させることもある。

[0073] この際、ポリイミド膜の熱分解温度が低い場合、電子素子形成中にアウトガスが発生し、昇華物としてオープン内に付着し、炉内汚染の原因となったり、ポリイミド膜上に形成した無機膜（後述するバリア膜等）や電子素子が剥離したりする可能性があるため、ポリイミドの1%重量減少温度は500℃以上であることが好ましい。ポリイミドの1%重量減少温度の上限は、高ければ高いほどよいが、例えば600℃である。1%重量減少温度は、例えば、剛直な構造を有する残基（より具体的には、BPDA残基等）の含有率を変更することにより、調整できる。更に詳細に説明すると、TF T形成前に、ポリイミド膜上にバリア膜として酸化シリコン膜（SiO_x膜）や窒化シリコン膜（SiN_x膜）等の無機膜を形成する。この際、ポリイミドの耐熱性が低い場合やイミド化が完全に進行していない場合、あるいは残存溶媒が多い場合には、無機膜積層後の高温プロセスでポリイミドの分解ガス等の揮発成分に起因してポリイミドと無機膜とが剥離する場合がある。このため、ポリイミドの1%重量減少温度が500℃以上であることに加え、ポリイミドを400℃以上450℃以下の範囲内の温度で等温保持した際の重量減少率が1%未満であることが望ましい。

[0074] また、本発明者の検討により、フッ素含有モノマーに由来する残基の含有率が比較的高いポリイミドが、例えばTF T素子の作製等の高温プロセスにおいて、アウトガスとしてフッ化水素等の腐食性ガスを発生することが判明した。高温プロセスにおいて腐食性ガスが発生すると、ポリイミド膜上に積

層されたバリア膜等が腐食し、積層体の界面で剥がれ等が発生する場合がある。本実施形態のポリアミド酸（ポリアミド酸（1））は、6FDA残基の含有率が酸二無水物残基に対して3モル%以上35モル%以下であるため、ポリアミド酸（1）を用いて得られたポリイミドによれば、高温プロセスにおける腐食性ガスの発生を抑制できる。

[0075] また、ポリイミドのガラス転移温度（ T_g ）がプロセス温度よりも著しく低い場合は、電子素子形成中に位置ずれ等が生じる可能性があるため、ポリイミドの T_g は、 300°C 以上であることが好ましく、 350°C 以上であることがより好ましく、 400°C 以上であることが更に好ましく、 420°C 以上であることが更に好ましい。ポリイミドの T_g の上限は、高ければ高いほどよいが、例えば 470°C である。また、一般的に、ガラス基板の熱膨張係数は樹脂に比較して小さいため、ガラス基板とポリイミド膜との間に内部応力が発生する。支持体として用いたガラス基板や電子素子と、ポリイミド膜との積層体の内部応力が高ければ、ポリイミド膜を含む積層体が、高温のTFT形成工程で膨張した後、常温まで冷却する際に収縮し、ガラス基板の反りや破損、ポリイミド膜のガラス基板からの剥離等の問題が生じる。そのため、ポリイミド膜とガラス基板の間の内部応力が、 40MPa 以下であることが好ましく、 35MPa 以下であることがより好ましく、 30MPa 以下であることが更に好ましく、 25MPa 以下であることが更に好ましい。内部応力の下限は、低ければ低いほどよく、 0MPa であってもよい。内部応力の測定方法は、後述する実施例と同じ方法又はそれに準ずる方法である。

[0076] ポリイミド膜と支持体（例えばガラス基板）との界面に浮きがあると、電子素子の形成中にポリイミド膜が剥がれたり、電子素子を形成した後、ポリイミド膜を剥離する際の歩留まり低下を引き起こす恐れがある。なお、「浮き」とは、イミド化時に発生する副成分や残存溶媒に起因して、ポリイミド膜と他の材料層（より具体的には、ガラス基板、バリア膜等）との間で密着性不良が生じた状態をさす。具体的な「浮き」としては、ガラス基板からポ

リイミド膜が浮き上がった状態、ポリイミド膜の一部が破壊されてポリイミド膜と他の材料層との間において層間剥離が生じた状態、ポリイミド膜からバリア膜が浮き上がった状態等が挙げられる。一般に、BPDA残基と4-BAA B残基とを有するポリアミド酸から得られるポリイミド膜は、分子鎖が密にパッキングしており、ガス抜け性が悪いため、支持体（例えばガラス基板）との界面において浮きが発生しやすい。本実施形態のポリアミド酸（ポリアミド酸（1））は、かさ高い構造を有する6FDA残基を含有するため、ポリアミド酸（1）を用いて得られたポリイミド膜は、ガス抜け性が良好となる。このため、ポリアミド酸（1）を用いて得られたポリイミドによれば、浮きの発生を抑制できる。

[0077] 本実施形態に係るポリイミドは、TF T基板やタッチパネル基板等のディスプレイ基板の材料として好適に用いることができる。ポリイミドを上記用途に用いる際、上述したように支持体上に電子デバイス（詳しくは、ポリイミド膜上に電子素子が形成された電子デバイス）を形成した後、ポリイミド膜を支持体から剥離する方法を採用する場合が多い。また、支持体の材料としては、無アルカリガラスが好適に用いられる。以下、ポリイミド膜と支持体との積層体の製造方法の一例について詳述する。

[0078] まず、支持体上に本実施形態に係るポリアミド酸組成物を塗布（流延）し、ポリアミド酸（1）を含む塗布膜と、支持体とからなる塗布膜含有積層体を形成する。次に、塗布膜含有積層体を、例えば温度40℃以上200℃以下の条件で加熱する。この際の加熱時間は、例えば3分以上120分以下である。なお、塗布膜含有積層体を、温度50℃にて30分加熱した後、温度100℃にて30分加熱する等のように、多段階の加熱工程を設けてもよい。次に、塗布膜中のポリアミド酸（1）のイミド化を進めるため、塗布膜含有積層体を、例えば、最高温度200℃以上500℃以下の条件で加熱する。この際の加熱時間（最高温度での加熱時間）は、例えば1分以上300分以下である。このとき、低温から最高温度まで徐々に昇温することが好ましい。昇温速度は、2℃/分以上10℃/分以下であることが好ましく、4℃

／分以上10℃／分以下であることがより好ましい。また、最高温度は250℃以上450℃以下の範囲であることが好ましい。最高温度が250℃以上であれば、十分にイミド化が進行し、最高温度が450℃以下であれば、ポリイミドの熱劣化や着色を抑制できる。また、最高温度に到達するまでに任意の温度で任意の時間保持してもよい。イミド化反応は、空気下、減圧下、又は窒素等の不活性ガス中で行うことができるが、より高い透明性を発現させるためには、減圧下、又は窒素等の不活性ガス中で行うことが好ましい。また、加熱装置としては、熱風オーブン、赤外オーブン、真空オーブン、イナートオーブン、ホットプレート等の公知の装置を用いることができる。これらの工程を経て塗布膜中のポリアミド酸(1)がイミド化され、支持体と、ポリイミド膜(ポリアミド酸(1)のイミド化物を含む膜)との積層体(即ち、本実施形態に係る積層体)を得ることができる。

[0079] 得られた支持体とポリイミド膜との積層体からポリイミド膜を剥離する方法は、公知の方法を用いることができる。例えば、手で引き剥がしてもよいし、駆動ロール、ロボット等の機械装置を用いて引き剥がしてもよい。更には、支持体とポリイミド膜との間に剥離層を設ける方法や、多数の溝を有する支持体上に酸化シリコン膜を形成し、酸化シリコン膜を下地層としてポリイミド膜を形成し、支持体と酸化シリコン膜との間に酸化シリコンのエッチング液を浸潤させることによって、ポリイミド膜を剥離する方法を採用することもできる。また、レーザー光の照射によってポリイミド膜を分離させる方法を採用することもできる。

[0080] ポリイミド膜の透明性は、JIS K7361-1:1997に従った全光線透過率(TT)、及びJIS K7136-2000に従ったヘイズで評価することができる。高い透明性が要求される用途でポリイミド膜を用いる場合、ポリイミド膜の全光線透過率は、75%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い。また、高い透明性が要求される用途でポリイミド膜を用いる場合、ポリイミド膜のヘイズは、1.5%以下であることが好ましく、1.2%以下であることがより好ましく、1.0%未

満であることが更に好ましく、0%であってもよい。高い透明性が要求される用途においては、ポリイミド膜は全波長領域で透過率が高いことが要求されるが、ポリイミド膜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。高い透明性が要求される用途にポリイミド膜を使用するためには、ポリイミド膜の着色が低減されていることが好ましい。具体的には、高い透明性が要求される用途にポリイミド膜を使用するためには、ポリイミド膜の黄色度（YI）は、25以下であることが好ましく、20以下であることがより好ましく、0であってもよい。YIは、JIS K 7373-2006に従い測定することができる。YIは、例えばポリアミド酸（1）中の6FDA残基の含有率を変更することにより、調整できる。このように、着色が低減され、透明性が付与されたポリイミド膜は、ガラス代替用途等の透明基板や、背面にセンサーやカメラモジュールが設けられる基板に好適である。

[0081] また、フレキシブルディスプレイの光取り出し方式には、TF Tの表面側から光を取り出すトップエミッション方式とTF Tの裏面側から光を取り出すボトムエミッション方式の二種類がある。トップエミッション方式は、TF Tに光が遮られないため開口率を上げやすく、高精細な画質が得られるという特徴があり、ボトムエミッション方式はTF Tと画素電極との位置合わせが容易で製造しやすいといった特徴がある。TF Tが透明であればボトムエミッション方式においても、開口率を向上させることが可能となるため、大型ディスプレイには製造が容易なボトムエミッション方式が採用される傾向がある。本実施形態に係るポリイミド膜は、YIが低く、耐熱性にも優れているため、上記どちらの光取り出し方式にも適用できる。

[0082] また、ガラス基板等の支持体上にポリアミド酸組成物を塗布し、加熱してイミド化し、電子素子等を形成した後、ポリイミド膜を剥がすという、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膜との間の密着性に優れることが好ましい。ここでいう密着性とは、密着強度を意味する。支持体上のポリイミド膜に電子素子等を形成した後に、支持体から、

電子素子等が形成されたポリイミド膜を剥がすという作製プロセスにおいて、ポリイミド膜と支持体との密着性に優れると、電子素子等をより正確に形成又は実装することができる。支持体上にポリイミド膜を介して電子素子等を配置する製造プロセスにおいて、生産性向上の観点から、支持体とポリイミド膜との間のピール強度は高ければ高いほどよい。具体的には、上記ピール強度は、 0.05 N/cm 以上であることが好ましく、 0.1 N/cm 以上であることがより好ましい。

[0083] 上述したような製造プロセスにおいて、支持体とポリイミド膜との積層体からポリイミド膜を剥離する際、レーザー照射によって支持体からポリイミド膜を剥離する機会が多い。この場合、ポリイミド膜にレーザー光を吸収させる必要があるため、ポリイミド膜のカットオフ波長は、剥離に使用するレーザー光の波長よりも長波長であることが求められる。レーザー剥離には、波長 308 nm のXeClエキシマレーザーが用いられることが多いため、ポリイミド膜のカットオフ波長は、 312 nm 以上であることが好ましく、 330 nm 以上であることがより好ましい。一方、カットオフ波長が長波長であると、ポリイミド膜が黄色に着色する傾向があるため、ポリイミド膜のカットオフ波長は、 390 nm 以下であることが好ましい。透明性（低黄色度合）とレーザー剥離の加工性とを両立させる観点から、ポリイミド膜のカットオフ波長は、 320 nm 以上 390 nm 以下であることが好ましく、 330 nm 以上 380 nm 以下であることがより好ましい。なお、本明細書中におけるカットオフ波長とは、紫外-可視分光光度計によって測定される、透過率が 0.1% 以下になる波長のことを意味する。

[0084] 本実施形態に係るポリアミド酸組成物及びポリイミドは、そのまま製品や部材を作製するためのコーティングや成形プロセスに使用してもよいが、フィルム状に成形された成形物に更にコーティング等の処理を行うための材料として用いることもできる。コーティング又は成形プロセスに使用するために、ポリアミド酸組成物又はポリイミドを、必要に応じて有機溶媒に溶解又は分散させ、更に、必要に応じて光硬化性成分、熱硬化性成分、非重合性バ

インダー樹脂及びその他の成分を配合して、ポリアミド酸（１）又はポリイミドを含む組成物を調製してもよい。

[0085] 本実施形態に係るポリイミド膜の表面には、金属酸化物薄膜や透明電極等の各種無機薄膜を形成してもよい。これら無機薄膜の製膜方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等のPVD法や、CVD法が挙げられる。

[0086] 本実施形態に係るポリイミド膜は、耐熱性、低熱膨張性、透明性に加えて、ガラス基板と積層体を形成した際に生じる内部応力が小さく、高温プロセス中で無機材料との密着性を確保できるため、これらの特性が有効とされる分野及び製品に使用されることが好ましい。例えば、本実施形態に係るポリイミド膜は、液晶表示装置、有機EL、電子ペーパー等の画像表示装置、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、3Dディスプレイ、タッチパネル、透明導電膜基板、太陽電池等に使用されることが好ましく、更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より好ましい。これらの用途において、ポリイミド膜の厚みは、例えば1 μm 以上200 μm 以下であり、5 μm 以上100 μm 以下であることが好ましい。ポリイミド膜の厚みは、レーザホログージを用いて測定することができる。

[0087] また、本実施形態に係るポリアミド酸組成物は、支持体上にポリアミド酸組成物を塗布し、加熱してイミド化し、電子素子等を形成した後、ポリイミド膜を剥がすという、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。従って、本実施形態には、支持体上にポリアミド酸組成物を塗布し、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上に電子素子等を形成する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、更に、支持体から、電子素子等が形成されたポリイミド膜を剥がす工程を含んでもよい。

実施例

[0088] 以下、本発明の実施例について説明するが、本発明の範囲が下記実施例に

限定されるものではない。

[0089] <物性の測定方法>

まず、ポリイミド（ポリイミド膜）の物性の測定方法について説明する。

[0090] [内部応力]

あらかじめ反り量を計測していたコーニング社製のガラス基板（材質：無アルカリガラス、厚み：0.7 mm、サイズ：100 mm×100 mm）上に後述する実施例及び比較例で調製した各ポリアミド酸組成物をスピナーで塗布し、空気中において120℃で30分加熱した後、窒素雰囲気下において430℃で30分加熱し、ガラス基板上に厚み10 μmのポリイミド膜を備える積層体を得た。ポリイミド膜の吸水の影響を排除するために、積層体を120℃で10分乾燥させた後、温度25℃の窒素雰囲気下における積層体の反り量を、薄膜応力測定装置（ケーエルエー・テンコール社製「FLX-2320-S」）を用いて測定した。そして、ポリイミド膜形成前のガラス基板の反り量及び積層体の反り量から、ストーニーの式によりガラス基板とポリイミド膜との間で発生した内部応力を算出した。

[0091] [黄色度 (YI)]

後述する実施例及び比較例で得られた各積層体中のポリイミド膜について、紫外可視近赤外分光光度計（日本分光社製「V-650」）を用いて波長200 nm以上800 nm以下の光の透過率を測定し、JIS K7373-2006に記載の式から、ポリイミド膜の黄色度 (YI) を算出した。

[0092] [黄色度変化 (ΔYI)]

コーニング社製のガラス基板（商標名：Eagle XG、材質：無アルカリガラス、厚み：0.7 mm、サイズ：100 mm×100 mm）上に後述する実施例及び比較例で調製した各ポリアミド酸組成物をスピナーで塗布し、空気中において120℃で30分加熱した後、窒素雰囲気下において430℃で30分加熱し、ガラス基板上に厚み10 μmのポリイミド膜を形成した。次いで、得られたポリイミド膜上に、プラズマCVD法にてSiO_x膜（厚み：1 μm）を積層した。得られた積層体について、紫外可視

近赤外分光光度計（日本分光社製「V-650」）を用いて波長200nm以上800nm以下の光の透過率を測定し、JIS K7373-2006に記載の式から、積層体の黄色度（YI）を算出した。以下、ここで得られた黄色度（YI）を「アニール前YI」と記載する。

[0093] 次いで、アニール前YIを測定した後の積層体を、窒素雰囲気下において、430℃で120分間加熱（アニール）した。そして、アニール後の積層体について、紫外可視近赤外分光光度計（日本分光社製「V-650」）を用いて波長200nm以上800nm以下の光の透過率を測定し、JIS K7373-2006に記載の式から、積層体の黄色度（YI）を算出した。以下、ここで得られた黄色度（YI）を「アニール後YI」と記載する。そして、黄色度変化（ ΔYI ）を、式「 $\Delta YI = \text{アニール後YI} - \text{アニール前YI}$ 」に従って算出した。 ΔYI が10未満の場合、「高温プロセスにおける着色を低減できている」と評価した。一方、 ΔYI が10以上の場合、「高温プロセスにおける着色を低減できていない」と評価した。

[0094] [全光線透過率（TT）]

後述する実施例及び比較例で得られた各積層体から剥離したポリイミド膜について、積分球式ヘイズメーター（村上色彩技術研究所社製「HM-150N」）を用いて、JIS K7361-1:1997に記載の方法により全光線透過率（TT）を測定した。

[0095] [ヘイズ]

後述する実施例及び比較例で得られた各積層体から剥離したポリイミド膜について、積分球式ヘイズメーター（村上色彩技術研究所社製「HM-150N」）を用いて、JIS K7136-2000に記載の方法によりヘイズを測定した。ヘイズが1.0%未満の場合、「透明性に優れている」と評価した。一方、ヘイズが1.0%以上の場合、「透明性に優れていない」と評価した。

[0096] [ガラス転移温度（Tg）]

後述する実施例及び比較例で得られた各積層体から幅3mmかつ長さ10

mmの大きさにサンプリングしたポリイミド膜を、Tg測定用の試料として用いた。熱分析装置（日立ハイテクサイエンス社製「TMA/SS7100」）を用いて、試料に98.0mNの荷重をかけ、10℃/分で20℃から450℃まで昇温し、温度と歪量（伸び）をプロットしてTMA曲線を得た。得られたTMA曲線の変曲点の温度（TMA曲線の微分曲線におけるピークに対応する温度）をガラス転移温度（Tg）とした。

[0097] <ポリイミド膜の作製>

以下、実施例及び比較例のポリイミド膜（積層体）の作製方法について説明する。なお、以下において、化合物及び試薬類を下記の略称で記載している。また、ポリイミド膜の作製に使用するポリアミド酸組成物の調製は、いずれも窒素雰囲気下で行った。

NMP：N-メチル-2-ピロリドン

BPDA：3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

6FDA：4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物

4-BAA B：4-アミノフェニル-4-アミノベンゾエート

PDA：p-フェニレンジアミン

BAFL：9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン

6FODA：2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル

CHDA：1, 4-シクロヘキサンジアミン

DMI：1, 2-ジメチルイミダゾール

[0098] [実施例1]

ステンレス鋼製攪拌棒を備えた攪拌機及び窒素導入管を装着した300mLのガラス製セパラブルフラスコに、重合用の有機溶媒として、48.0gのNMPを入れた。次いで、フラスコ内容物を攪拌しながら、5.026gの4-BAA Bをフラスコに入れて溶解させた。次いで、フラスコ内容物に、1.467gの6FDA及び5.507gのBPDAを加えた後、温度2

5℃の窒素気下、フラスコ内容物を24時間攪拌し、ポリアミド酸組成物を得た。得られたポリアミド酸組成物を、スピンコーターを用いてガラス基板（コーニング社製、材質：無アルカリガラス、厚み：0.7mm、サイズ：100mm×100mm）上に塗布し、空気中において120℃で30分加熱した後、窒素窒素気下において430℃で30分加熱し、ガラス基板上に厚み10μmのポリイミド膜を備える積層体（実施例1の積層体）を得た。

[0099] [実施例2]

ステンレス鋼製攪拌棒を備えた攪拌機及び窒素導入管を装着した300mLのガラス製セパラブルフラスコに、重合用の有機溶媒として、48.0gのNMPを入れた。次いで、フラスコ内容物を攪拌しながら、5.026gの4-BAA Bをフラスコに入れて溶解させた。次いで、フラスコ内容物に、1.467gの6FDA及び5.507gのBPDAを加えた後、温度25℃の窒素気下、フラスコ内容物を24時間攪拌した。次いで、フラスコ内容物に、DMIを添加して、ポリアミド酸組成物を得た。DMIの添加量は、フラスコ内容物中のポリアミド酸100重量部に対して1重量部であった。得られたポリアミド酸組成物を、スピンコーターを用いてガラス基板（コーニング社製、材質：無アルカリガラス、厚み：0.7mm、サイズ：100mm×100mm）上に塗布し、空気中において120℃で30分加熱した後、窒素窒素気下において430℃で30分加熱し、ガラス基板上に厚み10μmのポリイミド膜を備える積層体（実施例2の積層体）を得た。

[0100] [実施例3～8及び比較例1～3]

使用した酸二無水物及びその仕込み割合、並びに使用したジアミン及びその仕込み割合を、表1に示すとおりとしたこと以外は、実施例1と同じ方法により、実施例3及び5～8並びに比較例1及び2の積層体をそれぞれ得た。また、使用した酸二無水物及びその仕込み割合、並びに使用したジアミン及びその仕込み割合を、表1に示すとおりとしたこと以外は、実施例2と同じ方法により、実施例4及び比較例3の積層体をそれぞれ得た。なお、実施例3～8及び比較例1～3のいずれについても、ポリアミド酸組成物を調製

する際の酸二無水物の合計物質量は、実施例 1 及び 2 と同じであった。また、実施例 3～8 及び比較例 1～3 のいずれについても、ポリアミド酸組成物を調製する際のジアミンの合計物質量は、実施例 1 及び 2 と同じであった。

[0101] 実施例 1～8 及び比較例 1～3 のそれぞれについて、使用した材料及び物性の測定結果を、表 1 に示す。なお、表 1 において、「－」は、当該成分を使用しなかったことを意味する。また、表 1 において、「酸二無水物」の欄の数値は、使用した酸二無水物の全量に対する各酸二無水物の含有率（単位：モル％）である。表 1 において、「ジアミン」の欄の数値は、使用したジアミンの全量に対する各ジアミンの含有率（単位：モル％）である。表 1 において、「DMI」の欄の数値は、ポリアミド酸 100 重量部に対する DMI の量（単位：重量部）である。また、実施例 1～8 及び比較例 1～3 のいずれについても、調製したポリアミド酸組成物中のポリアミド酸の各残基のモル分率は、ポリアミド酸の合成に使用した各モノマー（ジアミン及びテトラカルボン酸二無水物）のモル分率と一致していた。

[0102]

[表1]

	酸二無水物 [モル%]		ジアミン [モル%]					DMI [重量部]	内部応力 [MPa]	YI	ΔYI	TT [%]	ヘイズ [%]	Tg [°C]
	BPDA	6FDA	4-BAAB	PDA	BAFL	6FODA	CHDA							
実施例1	85	15	100	—	—	—	—	8	11	4	83	0.4	440	
実施例2	85	15	100	—	—	—	—	13	10	4	84	0.4	438	
実施例3	70	30	100	—	—	—	—	14	9	6	85	0.4	444	
実施例4	70	30	100	—	—	—	—	16	9	7	87	0.5	436	
実施例5	85	15	90	10	—	—	—	8	20	3	80	0.9	440	
実施例6	85	15	90	—	10	—	—	20	19	3	83	0.3	429	
実施例7	85	15	70	—	—	30	—	15	20	5	83	0.4	408	
実施例8	85	15	90	—	—	—	10	11	18	7	83	0.5	427	
比較例1	100	—	100	—	—	—	—	2	18	3	80	1.1	>450	
比較例2	60	40	100	—	—	—	—	21	11	14	84	0.9	422	
比較例3	60	40	100	—	—	—	—	17	10	17	85	1.2	414	

[0103] 実施例1～8において調製したポリアミド酸組成物中のポリアミド酸は、BPDA残基及び6FDA残基を有し、かつ4-BAAB残基を有していた。実施例1～8において調製したポリアミド酸組成物中のポリアミド酸では

、B P D A 残基の含有率が、全テトラカルボン酸二無水物残基に対して、65モル%以上97モル%以下であった。実施例1～8において調製したポリアミド酸組成物中のポリアミド酸では、6 F D A 残基の含有率が、全テトラカルボン酸二無水物残基に対して、3モル%以上35モル%以下であった。実施例1～8において調製したポリアミド酸組成物中のポリアミド酸では、4-B A A B 残基の含有率が、全ジアミン残基に対して、50モル%以上であった。

[0104] 実施例1～8では、 $\Delta Y I$ が10未満であった。よって、実施例1～8で得られたポリイミドは、高温プロセスにおける着色を低減できていた。実施例1～8では、ヘイズが1.0%未満であった。よって、実施例1～8で得られたポリイミドは、透明性に優れていた。

[0105] 比較例1において調製したポリアミド酸組成物中のポリアミド酸は、6 F D A 残基を有していなかった。比較例2及び3において調製したポリアミド酸組成物中のポリアミド酸では、6 F D A 残基の含有率が、全テトラカルボン酸二無水物残基に対して、35モル%を超えていた。

[0106] 比較例1及び3では、ヘイズが1.0%以上であった。よって、比較例1及び3で得られたポリイミドは、透明性に優れていなかった。比較例2及び3では、 $\Delta Y I$ が10以上であった。よって、比較例2及び3で得られたポリイミドは、高温プロセスにおける着色を低減できていなかった。

[0107] 以上の結果から、本発明に係るポリアミド酸組成物から得られるポリイミドが、透明性に優れつつ、高温プロセスにおける着色を低減できることが示された。

請求の範囲

- [請求項1] テトラカルボン酸二無水物残基として、3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基及び4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸無水物残基を有し、かつジアミン残基として、4 -アミノフェニル - 4 -アミノベンゾエート残基を有し、
- 、
- 前記3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基の含有率が、全テトラカルボン酸二無水物残基に対して、65モル%以上97モル%以下であり、
- 前記4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸無水物残基の含有率が、全テトラカルボン酸二無水物残基に対して、3モル%以上35モル%以下であり、
- 前記4 -アミノフェニル - 4 -アミノベンゾエート残基の含有率が、全ジアミン残基に対して、50モル%以上である、ポリアミド酸。
- [請求項2] 前記4 -アミノフェニル - 4 -アミノベンゾエート残基の含有率が全ジアミン残基に対して100モル%未満である場合、前記4 -アミノフェニル - 4 -アミノベンゾエート残基以外のジアミン残基が、p -フェニレンジアミン残基、9, 9 -ビス (4 -アミノフェニル) フルオレン残基、2, 2' -ビス (トリフルオロメチル) - 4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル残基、及び1, 4 -シクロヘキサレンジアミン残基からなる群より選ばれる一種以上である、請求項1に記載のポリアミド酸。
- [請求項3] 前記4 -アミノフェニル - 4 -アミノベンゾエート残基の含有率が、全ジアミン残基に対して100モル%である、請求項1に記載のポリアミド酸。
- [請求項4] 前記4 -アミノフェニル - 4 -アミノベンゾエート残基以外のジアミン残基の含有率が、全ジアミン残基に対して、5モル%以上50モル%以下である、請求項2に記載のポリアミド酸。

- [請求項5] 請求項1に記載のポリアミド酸と、有機溶媒とを含有する、ポリアミド酸組成物。
- [請求項6] 更にイミド化促進剤を含有する、請求項5に記載のポリアミド酸組成物。
- [請求項7] 前記イミド化促進剤の量が、前記ポリアミド酸100重量部に対して、0.1重量部以上10重量部以下である、請求項6に記載のポリアミド酸組成物。
- [請求項8] 請求項1に記載のポリアミド酸のイミド化物であるポリイミド。
- [請求項9] 請求項8に記載のポリイミドを含むポリイミド膜。
- [請求項10] 黄色度が20以下である、請求項9に記載のポリイミド膜。
- [請求項11] 支持体と、請求項9に記載のポリイミド膜とを有する積層体。
- [請求項12] 前記支持体は、ガラス基板であり、
前記ポリイミド膜と前記ガラス基板との間の内部応力が、25 MPa以下である、請求項11に記載の積層体。
- [請求項13] 支持体とポリイミド膜とを有する積層体の製造方法であって、
請求項5に記載のポリアミド酸組成物を支持体上に塗布することにより、前記ポリアミド酸を含む塗布膜を形成し、前記塗布膜を加熱して前記ポリアミド酸をイミド化する、積層体の製造方法。
- [請求項14] 請求項9に記載のポリイミド膜と、前記ポリイミド膜上に配置された電子素子とを有する電子デバイス。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/037393

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08G 73/10</i> (2006.01)i; <i>C08J 5/18</i> (2006.01)i FI: C08G73/10; C08J5/18 CFG		
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) C08G73/10; C08J5/18		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
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	JP 2021-109908 A (ASAHI KASEI CORP) 02 August 2021 (2021-08-02) entire text	1-14
A	JP 2021-109910 A (ASAHI KASEI CORP) 02 August 2021 (2021-08-02) entire text	1-14
E, X	WO 2022/220286 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 20 October 2022 (2022-10-20) claims, paragraphs [0083]-[0112], example 2	8-12, 14
E, A		1-7, 13
E, X	WO 2022/211086 A1 (ASAHI KASEI CORP) 06 October 2022 (2022-10-06) claims, paragraphs [0234]-[0329], synthesis examples 1-23, examples 1-23	8-12, 14
E, A		1-7, 13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 05 December 2022		Date of mailing of the international search report 20 December 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/037393

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2021-109908	A	02 August 2021	(Family: none)	
JP	2021-109910	A	02 August 2021	(Family: none)	
WO	2022/220286	A1	20 October 2022	(Family: none)	
WO	2022/211086	A1	06 October 2022	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 73/10(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i FI: C08G73/10; C08J5/18 CFG		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08G73/10; C08J5/18 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022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	JP 2021-109908 A (旭化成株式会社) 02.08.2021 (2021-08-02) 全文	1-14
A	JP 2021-109910 A (旭化成株式会社) 02.08.2021 (2021-08-02) 全文	1-14
E, X E, A	WO 2022/220286 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 20.10.2022 (2022-10-20) 特許請求の範囲, [0083]-[0112], 実施例2	8-12, 14 1-7, 13
E, X E, A	WO 2022/211086 A1 (旭化成株式会社) 06.10.2022 (2022-10-06) 特許請求の範囲, [0234]-[0329], 合成例1-23, 実施例1-23	8-12, 14 1-7, 13
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日	
05.12.2022	20.12.2022	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 尾立 信広 4J 8380 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/037393

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2021-109908 A	02.08.2021	(ファミリーなし)	
JP 2021-109910 A	02.08.2021	(ファミリーなし)	
WO 2022/220286 A1	20.10.2022	(ファミリーなし)	
WO 2022/211086 A1	06.10.2022	(ファミリーなし)	