(19)日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11)国際公開番号
WO2013/179727

発行日　平成28年1月18日(2016.1.18)

(43)国際公開日　平成25年12月5日(2013.12.5)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C08G 73/10	(2006.01)	C08G	73/10		4F071
C08J 5/18	(2006.01)	C08J	5/18	CFG	4J043

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 49 頁）

出願番号	特願2014-518309 (P2014-518309)
(21)国際出願番号	PCT/JP2013/057563
(22)国際出願日	平成25年3月15日(2013.3.15)
(31)優先権主張番号	特願2012-121417 (P2012-121417)
(32)優先日	平成24年5月28日(2012.5.28)
(33)優先権主張国	日本国(JP)

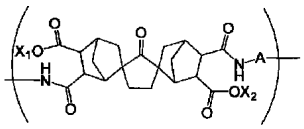
(71)出願人　000000206
宇部興産株式会社
山口県宇部市大字小串１９７８番地の９６
(74)代理人　100106297
弁理士　伊藤　克博
(74)代理人　100129610
弁理士　小野　暁子
(72)発明者　岡　卓也
山口県宇部市大字小串１９７８番地の９６
宇部興産株式会社内
(72)発明者　小濱　幸徳
山口県宇部市大字小串１９７８番地の９６
宇部興産株式会社内

最終頁に続く

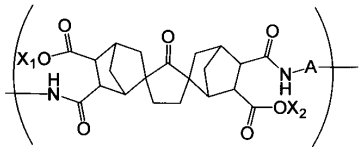
(54)【発明の名称】ポリイミド前駆体及びポリイミド

(57)【要約】

本発明は、下記化学式（１）で表される繰り返し単位を少なくとも１種含むポリイミド前駆体であって、このポリイミド前駆体から得られるポリイミドが、５０～４００℃の線熱膨張係数が１００ｐｐｍ／K以下であることを特徴とするポリイミド前駆体に関する。



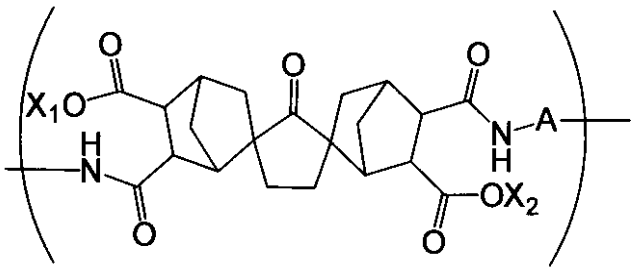
(1)



化学式(1)

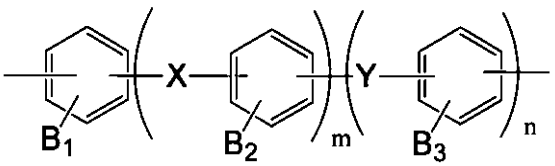
（式中、Aはアリーレン基であり、X_1、X_2はそれぞれ独立に水素、炭素数１～６のアルキル基、または炭素数３～９のアルキルシリル基である。）

【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記化学式（１）で表される繰り返し単位を少なくとも１種含むポリイミド前駆体であって、
このポリイミド前駆体から得られるポリイミドが、５０～４００℃の線熱膨張係数が１００ｐｐｍ／Ｋ以下であることを特徴とするポリイミド前駆体。
【化１】



化学式(1)

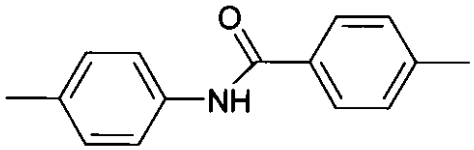
（式中、Ａはアリーレン基であり、X_1、X_2はそれぞれ独立に水素、炭素数１～６のアルキル基、または炭素数３～９のアルキルシリル基である。）
【請求項２】
このポリイミド前駆体から得られるポリイミドが、厚さ１０μｍのフィルムでの波長４００ｎｍの光透過率が７２％を超えることを特徴とする請求項１に記載のポリイミド前駆体。
【請求項３】
このポリイミド前駆体から得られるポリイミドが、厚さ１０μｍのフィルムでの波長４００ｎｍの光透過率が７５％を超えることを特徴とする請求項２に記載のポリイミド前駆体。
【請求項４】
Ａが下記化学式（２）で表されるものである前記化学式（１）の繰り返し単位を少なくとも１種含むことを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載のポリイミド前駆体。
【化２】



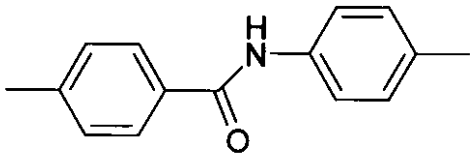
化学式(2)

（式中、ｍは０～３を、ｎは０～３をそれぞれ独立に示す。B_1、B_2、B_3はそれぞれ独立に水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基よりなる群から選択される１種を示し、Ｘ、Ｙはそれぞれ独立に直接結合、または　式：－ＮＨＣＯ－、－ＣＯＮＨ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－で表される基よりなる群から選択される１種を示す。）
【請求項５】
Ａが前記化学式（２）で表されるものである前記化学式（１）の繰り返し単位を少なくとも２種含むことを特徴とする請求項４に記載のポリイミド前駆体。
【請求項６】
Ａが前記化学式（２）で表されるものである前記化学式（１）の繰り返し単位の合計含有量が、全繰り返し単位に対して、３０モル％以上であることを特徴とする請求項５に記載のポリイミド前駆体。

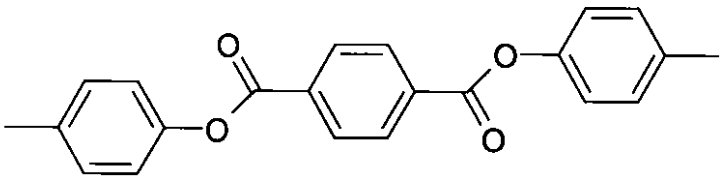
【請求項７】
Ａが、ｍおよび／またはｎが１～３であり、ＸおよびＹが、それぞれ独立に、－ＮＨＣＯ－、－ＣＯＮＨ－、－ＣＯＯ－、または－ＯＣＯ－のいずれかである前記化学式（２）の構造である前記化学式（１）の繰り返し単位（１－１）を少なくとも１種含み、
Ａが、ｍおよびｎが０である前記化学式（２）の構造であるか、または、ｍおよび／またはｎが１～３であり、ＸおよびＹが直接結合である前記化学式（２）の構造である前記化学式（１）の繰り返し単位（１－２）を少なくとも１種含むことを特徴とする請求項５または６に記載のポリイミド前駆体。
【請求項８】
前記繰り返し単位（１－１）として、Ａが下記化学式（３－１）～（３－３）のいずれかで表されるものである前記化学式（１）の繰り返し単位を少なくとも１種含むことを特徴とする請求項７に記載のポリイミド前駆体。
【化３】



化学式（３－１）



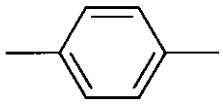
化学式（３－２）



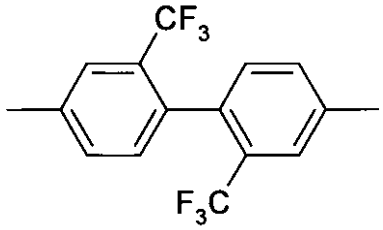
化学式（３－３）

【請求項９】
前記繰り返し単位（１－２）として、Ａが下記化学式（３－４）～（３－６）のいずれかで表されるものである前記化学式（１）の繰り返し単位を少なくとも１種含むことを特徴とする請求項７または８に記載のポリイミド前駆体。

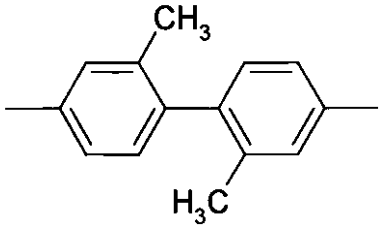
【化４】



化学式（３－４）



化学式（３－５）

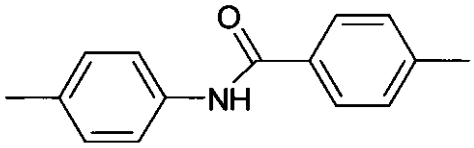


化学式（３－６）

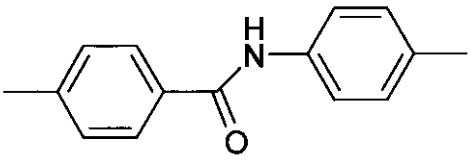
【請求項１０】
前記繰り返し単位（１－１）の合計含有量が、全繰り返し単位に対して、３０モル％以上７０モル％以下であり、
前記繰り返し単位（１－２）の合計含有量が、全繰り返し単位に対して、３０モル％以上７０モル％以下であることを特徴とする請求項７～９のいずれかに記載のポリイミド前駆体。

【請求項１１】
Ａが下記化学式（３－１）～（３－６）のいずれかで表されるものである前記化学式（１）の繰り返し単位を少なくとも１種含むことを特徴とする請求項４に記載のポリイミド前駆体。

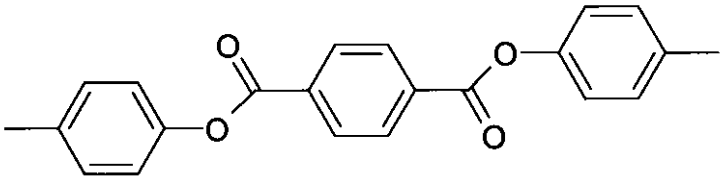
【化５】



化学式（３－１）



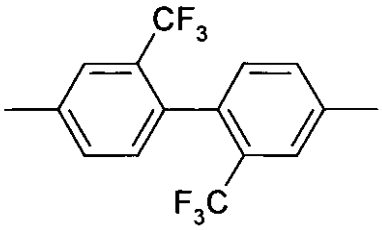
化学式（３－２）



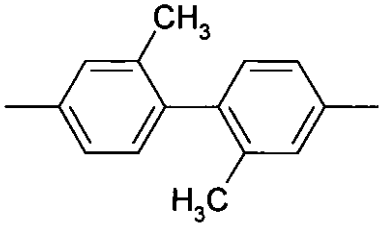
化学式（３－３）



化学式（３－４）



化学式（３－５）



化学式（３－６）

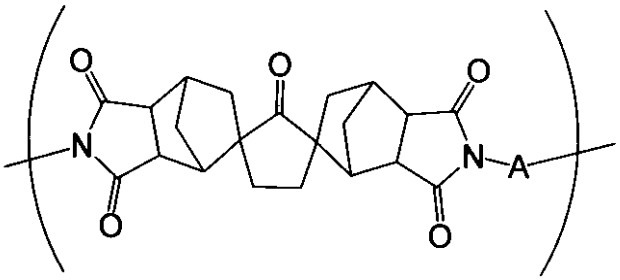
【請求項１２】

Ａが前記化学式（３－１）、（３－２）、（３－４）または（３－５）のいずれかで表されるものである前記化学式（１）の繰り返し単位を少なくとも１種含むことを特徴とする請求項１１に記載のポリイミド前駆体。

【請求項１３】

Ａが前記化学式（３－１）、（３－２）、（３－４）または（３－５）のいずれかで表

されるものである前記化学式（１）の繰り返し単位の合計含有量が、全繰り返し単位に対して、３０モル％以上であることを特徴とする請求項１２に記載のポリイミド前駆体。
【請求項１４】
下記化学式（５）で表される繰り返し単位を少なくとも１種含み、５０～４００℃の線熱膨張係数が１００ｐｐｍ／Ｋ以下であることを特徴とするポリイミド。
【化６】



化学式(5)

（式中、Ａはアリーレン基である。）
【請求項１５】
厚さ１０μｍのフィルムでの波長４００ｎｍの光透過率が７２％以上であることを特徴とする請求項１４に記載のポリイミド。
【請求項１６】
厚さ１０μｍのフィルムでの波長４００ｎｍの光透過率が７５％を超えることを特徴とする請求項１５に記載のポリイミド。
【請求項１７】
請求項１～１３のいずれかに記載のポリイミド前駆体から得られるポリイミド。
【請求項１８】
請求項１～１３のいずれかに記載のポリイミド前駆体から得られるポリイミドフィルム。
【請求項１９】
請求項１～１３のいずれかに記載のポリイミド前駆体、又は請求項１４～１７のいずれかに記載のポリイミドを含むワニス。
【請求項２０】
請求項１～１３のいずれかに記載のポリイミド前駆体、又は請求項１４～１７のいずれかに記載のポリイミドを含むワニスを用いて得られたポリイミドフィルム。
【請求項２１】
請求項１～１３のいずれかに記載のポリイミド前駆体から得られるポリイミド、又は請求項１４～１７のいずれかに記載のポリイミドによって形成されたことを特徴とするディスプレイ用、タッチパネル用、または太陽電池用の基板。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、透明性、折り曲げ耐性、高耐熱性などの優れた特性を有し、さらに高温まで極めて低い線熱膨張係数を有するポリイミド、及びその前駆体に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年、高度情報化社会の到来に伴い、光通信分野の光ファイバーや光導波路等、表示装置分野の液晶配向膜やカラーフィルター用保護膜等の光学材料の開発が進んでいる。特に表示装置分野で、ガラス基板の代替として軽量でフレキシブル性に優れたプラスチック基

板の検討が行なわれたり、曲げたり丸めたりすることが可能なディスプレイの開発が盛んに行われている。このため、その様な用途に用いることができる、より高性能の光学材料が求められている。

【０００３】

芳香族ポリイミドは、分子内共役や電荷移動錯体の形成により、本質的に黄褐色に着色する。このため着色を抑制する手段として、例えば分子内へのフッ素原子の導入、主鎖への屈曲性の付与、側鎖として嵩高い基の導入などによって、分子内共役や電荷移動錯体の形成を阻害して、透明性を発現させる方法が提案されている。また、原理的に電荷移動錯体を形成しない半脂環式または全脂環式ポリイミドを用いることにより透明性を発現させる方法も提案されている。

【０００４】

特許文献１には、薄く、軽く、割れ難いアクティブマトリックス表示装置を得るために、テトラカルボン酸成分残基が脂肪族基である透明なポリイミドのフィルムの基板上に通常の成膜プロセスを用いて薄膜トランジスタを形成して薄膜トランジスタ基板を得ることが開示されている。ここで具体的に用いられたポリイミドは、テトラカルボン酸成分の１，２，４，５－シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物と、ジアミン成分の４，４’－ジアミノジフェニルエーテルとから調製されたものである。

【０００５】

特許文献２には、液晶表示素子、有機ＥＬ表示素子の透明基板や薄膜トランジスタ基板、フレキシブル配線基板などに利用される、無色透明性、耐熱性及び平坦性に優れるポリイミドからなる無色透明樹脂フィルムを、特定の乾燥工程を用いた溶液流延法によって得る製造方法が開示されている。ここで用いられたポリイミドは、テトラカルボン酸成分の１，２，４，５－シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物と、ジアミン成分のα，α’－ビス（４－アミノフェニル）－１，４－ジイソプロピルベンゼンと４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニルとから調製されたもの等である。

【０００６】

特許文献３，４には、テトラカルボン酸成分として、ジシクロヘキシルテトラカルボン酸と、ジアミン成分として、ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルメタン、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］スルホン、ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］エーテル、メタフェニレンジアミンを用いた有機溶剤に可溶なポリイミドが記載されている。

【０００７】

この様なテトラカルボン酸成分として脂環式テトラカルボン酸二無水物、ジアミン成分として芳香族ジアミンを用いた半脂環式ポリイミドは、透明性、折り曲げ耐性、高耐熱性を兼ね備えている。しかしながら、この様な半脂環式ポリイミドは、一般に、線熱膨張係数が５０ｐｐｍ／Ｋ以上と大きいために、金属などの導体との線熱膨張係数の差が大きく、回路基板を形成する際に反りが増大するなどの不具合が生じることがあり、特にディスプレイ用途などの微細な回路形成プロセスが容易ではないという問題があった。

【０００８】

特許文献５には、エステル結合を含有した脂環式酸二無水物と種々の芳香族ジアミンとから得られるポリイミドが開示されており、例えば、実施例４のポリイミドは、１００－２００℃の線熱膨張係数が５０ｐｐｍ／Ｋ以下である。しかしながら、このポリイミドのガラス転移温度は３００℃程度であり、それ以上の高温ではフィルムが軟化し、線熱膨張係数が非常に大きくなることが考えられ、低温のみならず高温での低熱膨張性が求められる回路形成プロセスにおいて不具合を生じる恐れがあった。

【０００９】

特許文献６には、ノルボルナン－２－スピロ－α－シクロペンタノン－α’－スピロ－２’’－ノルボルナン－５，５’’，６，６’’－テトラカルボン酸二無水物と４，４’

－オキシジアニリンを用いたポリイミド等が記載されている。しかしながら、透明性や高温までの極めて低い線熱膨張係数などについては記載されていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１０】

【特許文献１】特開２００３－１６８８００号公報

【特許文献２】国際公開第２００８／１４６６３７号

【特許文献３】特開２００２－６９１７９号公報

【特許文献４】特開２００２－１４６０２１号公報

【特許文献５】特開２００８－３１４０６号公報

【特許文献６】国際公開第２０１１／０９９５１８号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１１】

本発明は、以上のような状況に鑑みてなされたものであり、テトラカルボン酸成分として脂環式テトラカルボン酸二無水物、ジアミン成分として芳香族ジアミンを用いた半脂環式ポリイミドにおいて、低温のみならず高温までの線熱膨張係数を改良すること、好ましくは優れた透明性を維持しながら、線熱膨張係数を改良することを目的とする。

【００１２】

すなわち、本発明は、高い透明性、折り曲げ耐性、高耐熱性などの優れた特性を有し、さらに高温まで極めて低い線熱膨張係数を有するポリイミド、及びその前駆体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】

【００１３】

本発明は、以下の各項に関する。

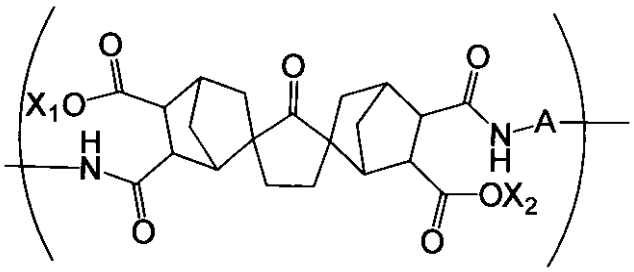
【００１４】

１．　下記化学式（１）で表される繰り返し単位を少なくとも１種含むポリイミド前駆体であって、

このポリイミド前駆体から得られるポリイミドが、５０～４００℃の線熱膨張係数が１００ｐｐｍ／Ｋ以下であることを特徴とするポリイミド前駆体。

【００１５】

【化１】



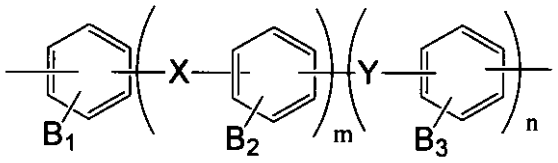
化学式（１）

（式中、Ａはアリーレン基であり、X_1、X_2はそれぞれ独立に水素、炭素数１～６のアルキル基、または炭素数３～９のアルキルシリル基である。）

【００１６】

２．　このポリイミド前駆体から得られるポリイミドが、厚さ１０μｍのフィルムでの波長４００ｎｍの光透過率が７２％を超えることを特徴とする前記項１に記載のポリイミド前駆体。

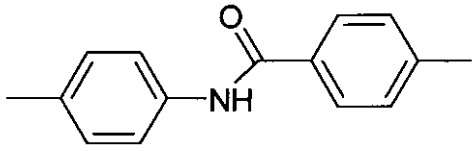
【００１７】
３．　このポリイミド前駆体から得られるポリイミドが、厚さ１０μｍのフィルムでの波長４００ｎｍの光透過率が７５％を超えることを特徴とする前記項２に記載のポリイミド前駆体。
【００１８】
４．　Ａが下記化学式（２）で表されるものである前記化学式（１）の繰り返し単位を少なくとも１種含むことを特徴とする前記項１～３のいずれかに記載のポリイミド前駆体。
【００１９】
【化２】



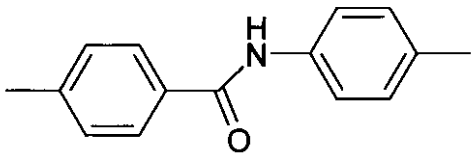
化学式(2)

（式中、ｍは０～３を、ｎは０～３をそれぞれ独立に示す。Ｂ$_1$、Ｂ$_2$、Ｂ$_3$はそれぞれ独立に水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基よりなる群から選択される１種を示し、Ｘ、Ｙはそれぞれ独立に直接結合、または　式：－ＮＨＣＯ－、－ＣＯＮＨ－、－ＣＯＯ－、－ＯＣＯ－で表される基よりなる群から選択される１種を示す。）
【００２０】
５．　Ａが前記化学式（２）で表されるものである前記化学式（１）の繰り返し単位を少なくとも２種含むことを特徴とする前記項４に記載のポリイミド前駆体。
【００２１】
６．　Ａが前記化学式（２）で表されるものである前記化学式（１）の繰り返し単位の合計含有量が、全繰り返し単位に対して、３０モル％以上であることを特徴とする前記項５に記載のポリイミド前駆体。
【００２２】
７．　Ａが、ｍおよび／またはｎが１～３であり、Ｘおよび／またはＹが、それぞれ独立に、－ＮＨＣＯ－、－ＣＯＮＨ－、－ＣＯＯ－、または－ＯＣＯ－のいずれかである前記化学式（２）の構造である前記化学式（１）の繰り返し単位（１－１）を少なくとも１種含み、
Ａが、ｍおよびｎが０である前記化学式（２）の構造であるか、または、ｍおよび／またはｎが１～３であり、ＸおよびＹが直接結合である前記化学式（２）の構造である前記化学式（１）の繰り返し単位（１－２）を少なくとも１種含むことを特徴とする前記項５または６に記載のポリイミド前駆体。
【００２３】
８．　前記繰り返し単位（１－１）として、Ａが下記化学式（３－１）～（３－３）のいずれかで表されるものである前記化学式（１）の繰り返し単位を少なくとも１種含むことを特徴とする前記項７に記載のポリイミド前駆体。
【００２４】

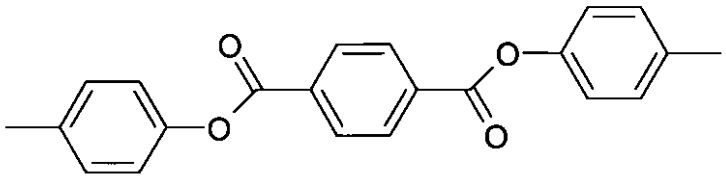
【化３】



化学式（３－１）



化学式（３－２）



化学式（３－３）

【００２５】

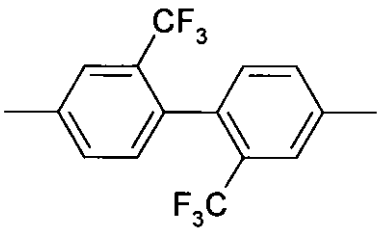
９．　前記繰り返し単位（１－２）として、Ａが下記化学式（３－４）～（３－６）のいずれかで表されるものである前記化学式（１）の繰り返し単位を少なくとも１種含むことを特徴とする前記項７または８に記載のポリイミド前駆体。

【００２６】

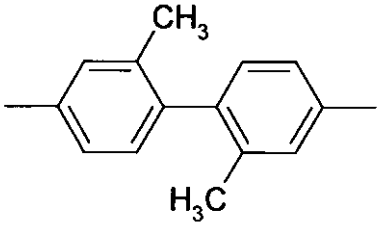
【化４】



化学式（３－４）



化学式（３－５）



化学式（３－６）

【００２７】

１０．　前記繰り返し単位（１－１）の合計含有量が、全繰り返し単位に対して、３０モル％以上７０モル％以下であり、

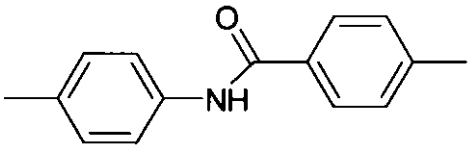
前記繰り返し単位（１－２）の合計含有量が、全繰り返し単位に対して、３０モル％以上７０モル％以下であることを特徴とする前記項７～９のいずれかに記載のポリイミド前駆体。

【００２８】

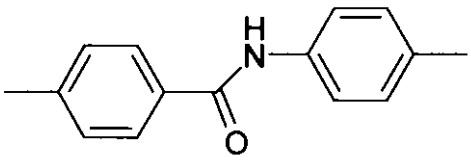
１１．　Ａが下記化学式（３－１）～（３－６）のいずれかで表されるものである前記化学式（１）の繰り返し単位を少なくとも１種含むことを特徴とする前記項４に記載のポリイミド前駆体。

【００２９】

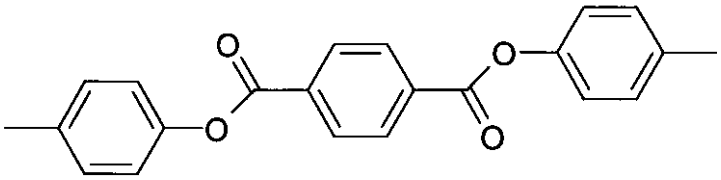
【化５】



化学式（３－１）



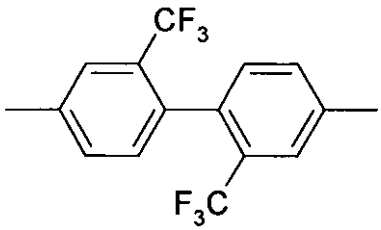
化学式（３－２）



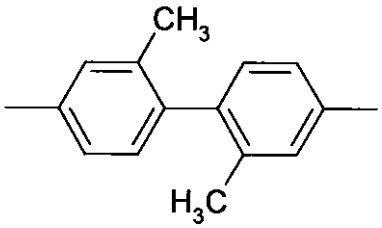
化学式（３－３）



化学式（３－４）



化学式（３－５）



化学式（３－６）

【００３０】

１２．　Ａが前記化学式（３－１）、（３－２）、（３－４）または（３－５）のいずれかで表されるものである前記化学式（１）の繰り返し単位を少なくとも１種含むことを特徴とする前記項１１に記載のポリイミド前駆体。

【００３１】

１３．　Ａが前記化学式（３－１）、（３－２）、（３－４）または（３－５）のいず

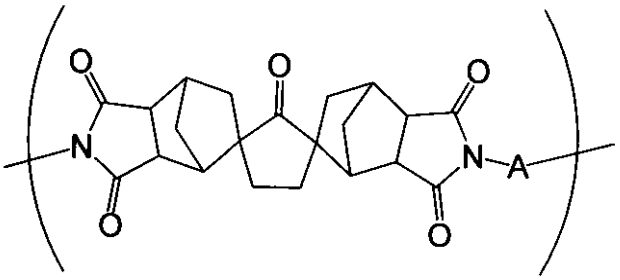
れかで表されるものである前記化学式（１）の繰り返し単位の合計含有量が、全繰り返し単位に対して、３０モル％以上であることを特徴とする前記項１２に記載のポリイミド前駆体。

【００３２】

１４．　下記化学式（５）で表される繰り返し単位を少なくとも１種含み、５０～４００℃の線熱膨張係数が１００ｐｐｍ／Ｋ以下であることを特徴とするポリイミド。

【００３３】

【化６】



化学式(5)

（式中、Ａはアリーレン基である。）

【００３４】

１５．　厚さ１０μｍのフィルムでの波長４００ｎｍの光透過率が７２％以上であることを特徴とする前記項１４に記載のポリイミド。

【００３５】

１６．　厚さ１０μｍのフィルムでの波長４００ｎｍの光透過率が７５％を超えることを特徴とする前記項１５に記載のポリイミド。

【００３６】

１７．　前記項１～１３のいずれかに記載のポリイミド前駆体から得られるポリイミド。

【００３７】

１８．　前記項１～１３のいずれかに記載のポリイミド前駆体から得られるポリイミドフィルム。

【００３８】

１９．　前記項１～１３のいずれかに記載のポリイミド前駆体、又は前記項１４～１７のいずれかに記載のポリイミドを含むワニス。

【００３９】

２０．　前記項１～１３のいずれかに記載のポリイミド前駆体、又は前記項１４～１７のいずれかに記載のポリイミドを含むワニスを用いて得られたポリイミドフィルム。

【００４０】

２１．　前記項１～１３のいずれかに記載のポリイミド前駆体から得られるポリイミド、又は前記項１４～１７のいずれかに記載のポリイミドによって形成されたことを特徴とするディスプレイ用、タッチパネル用、または太陽電池用の基板。

【発明の効果】

【００４１】

本発明によって、高い透明性、折り曲げ耐性、高耐熱性などの優れた特性を有し、さらに高温まで極めて低い線熱膨張係数を有するポリイミド、及びその前駆体を提供することができる。この本発明のポリイミド前駆体から得られるポリイミド、及び本発明のポリイミドは、透明性が高く、且つ高温まで低線熱膨張係数であって微細な回路の形成が容易であり、ディスプレイ用途などの基板を形成するために好適に用いることができる。また、

本発明のポリイミドは、タッチパネル用、太陽電池用の基板を形成するためにも好適に用いることができる。

【発明を実施するための形態】

【００４２】

本発明のポリイミド前駆体は、前記化学式（１）で表される繰り返し単位を少なくとも１種含むポリイミド前駆体である。化学式（１）中のＡはアリーレン基であり、好ましくは炭素数６～４０のアリーレン基である。ただし、前記化学式（１）は、２つのノルボルナン環（ビシクロ［２．２．１］ヘプタン）の５位または６位の一方の酸基がアミノ基と反応してアミド結合（－ＣＯＮＨ－）を形成しており、一方がアミド結合を形成していない－ＣＯＯＸ$_1$で表される基、または－ＣＯＯＸ$_2$で表される基であることを示し、前記化学式（１）には、４つの構造異性体、すなわち（ｉ）５位に－ＣＯＯＸ$_1$で表される基を、６位に－ＣＯＮＨ－で表される基を有し、５’’位に－ＣＯＯＸ$_2$で表される基を、６’’位に－ＣＯＮＨ－Ａ－で表される基を有するもの、（ｉｉ）６位に－ＣＯＯＸ$_1$で表される基を、５位に－ＣＯＮＨ－で表される基を有し、５’’位に－ＣＯＯＸ$_2$で表される基を、６’’位に－ＣＯＮＨ－Ａ－で表される基を有するもの、（ｉｉｉ）５位に－ＣＯＯＸ$_1$で表される基を、６位に－ＣＯＮＨ－で表される基を有し、６’’位に－ＣＯＯＸ$_2$で表される基を、５’’位に－ＣＯＮＨ－Ａ－で表される基を有するもの、（ｉｖ）６位に－ＣＯＯＸ$_1$で表される基を、５位に－ＣＯＮＨ－で表される基を有し、６’’位に－ＣＯＯＸ$_2$で表される基を、５’’位に－ＣＯＮＨ－Ａ－で表される基を有するものの全てが含まれる。換言すれば、本発明のポリイミド前駆体は、ノルボルナン－２－スピロ－α－シクロペンタノン－α’－スピロ－２’’－ノルボルナン－５，５’’，６，６’’－テトラカルボン酸類等（テトラカルボン酸類等とは、テトラカルボン酸と、テトラカルボン酸二無水物、テトラカルボン酸シリルエステル、テトラカルボン酸エステル、テトラカルボン酸クロライド等のテトラカルボン酸誘導体を表す）を含むテトラカルボン酸成分と、化学構造中に少なくとも一つの芳香族環を有する、好ましくは炭素数６～４０の芳香族ジアミンを含むジアミン成分から得られるポリイミド前駆体である。そして、本発明のポリイミド前駆体は、このポリイミド前駆体から得られるポリイミドが、５０～４００℃の線熱膨張係数が１００ｐｐｍ／Ｋ以下であり、厚さ１０μｍのフィルムでの波長４００ｎｍの光透過率が好ましくは７２％を超え、より好ましくは７５％を超えることを特徴とするポリイミド前駆体である。

【００４３】

テトラカルボン酸成分は、ノルボルナン－２－スピロ－α－シクロペンタノン－α’－スピロ－２’’－ノルボルナン－５，５’’，６，６’’－テトラカルボン酸類等を、単独で使用してもよく、また複数種を組み合わせて使用することもできる。

【００４４】

本発明において用いるジアミン成分は、化学構造中に少なくとも一つ芳香族環を有するジアミン成分であり、好ましくは炭素数６～４０の芳香族ジアミンを含むジアミン成分である。

【００４５】

本発明において用いるジアミン成分（前記化学式（１）の繰り返し単位を与えるジアミン成分）としては、特に限定するものではないが、例えば４，４’－ジアミノベンズアニリド、３，４’－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、９，９－ビス（４－アミノフェニル）フルオレン、３，３’－ジアミノ－ビフェニル、３，３’－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン、４，４’－オキシジアニリン、３，４’－オキシジアニリン、３，３’－オキシジアニリン、ｐ－メチレンビス（フェニレンジアミン）、１，３－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（３－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス（４－アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、ビス（４－アミノフェニル）スルホン、３，３－ビス（（アミノフェノキシ）フェニル）プロパン、２，２－ビス（３－ア

ミノ－４－ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、ビス（４－（４－アミノフェノキシ）ジフェニル）スルホン、ビス（４－（３－アミノフェノキシ）ジフェニル）スルホン、オクタフルオロベンジジン、３，３’－ジメトキシ－４，４’－ジアミノビフェニル、３，３’－ジクロロ－４，４’－ジアミノビフェニル、３，３’－ジフルオロ－４，４’－ジアミノビフェニル、４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニル、４，４’－ビス（３－アミノフェノキシ）ビフェニル、１，４－ジアミノシクロヘキサン、１，４－ジアミノ－２－メチルシクロヘキサン、１，４－ジアミノ－２－エチルシクロヘキサン、１，４－ジアミノ－２－ｎ－プロピルシクロヘキサン、１，４－ジアミノ－２－イソプロピルシクロヘキサン、１，４－ジアミノ－２－ｎ－ブチルシクロヘキサン、１，４－ジアミノ－２－イソブチルシクロヘキサン、１，４－ジアミノ－２－ｓｅｃ－ブチルシクロヘキサン、１，４－ジアミノ－２－ｔｅｒｔ－ブチルシクロヘキサン、１，２－ジアミノシクロヘキサン、１，４－ジアミノシクロヘキサン、ｐ－フェニレンジアミン、ｍ－フェニレンジアミン、ベンジジン、ｍ－トリジン、３，３’－ジメチル－４，４’－ジアミノビフェニル、３，３’－ジメトキシ－４，４’－ジアミノビフェニル、３，３’－ジクロロ－４，４’－ジアミノビフェニル、３，３’－ジフルオロ－４，４’－ジアミノビフェニル、３，３’－ジアミノ－ビフェニル、Ｎ，Ｎ’－ビス（４－アミノフェニル）テレフタルアミド、Ｎ，Ｎ’－ｐ－フェニレンビス（ｐ－アミノベンズアミド）、４－アミノフェニル－４－アミノベンゾエート、ビス（４－アミノフェニル）テレフタレート、ビフェニル－４，４’－ジカルボン酸ビス（４－アミノフェニル）エステル、ｐ－フェニレンビス（ｐ－アミノベンゾエート）、ビス（４－アミノフェニル）－［１，１’－ビフェニル］－４，４’－ジカルボキシレート、［１，１’－ビフェニル］－４，４’－ジイルビス（４－アミノベンゾエート）、４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニル、４，４’－ビス（３－アミノフェノキシ）ビフェニル等やこれらの誘導体が挙げられる。これらのうち、ｐ－フェニレンジアミン、ｍ－トリジン、４，４’－ジアミノベンズアニリド、４－アミノフェニル－４－アミノベンゾエート、２，２’－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン、ベンジジンが好ましく、ｐ－フェニレンジアミン、ｍ－トリジン、４，４’－ジアミノベンズアニリド、４－アミノフェニル－４－アミノベンゾエート、２，２’－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジンがより好ましい。なお、ｏ－トリジンは危険性が高いことから好ましくない。

【００４６】

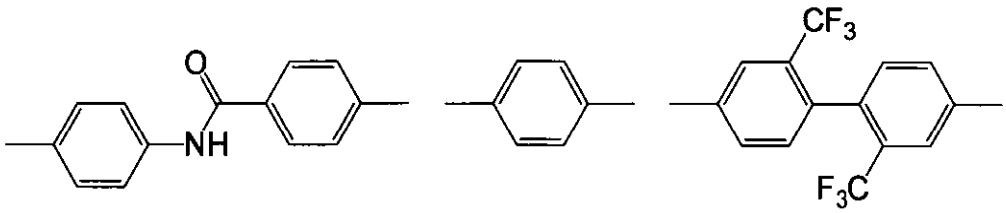
ジアミン成分は、前記のようなジアミン成分を、単独で使用してもよく、また複数種を組み合わせて使用することもできる。

【００４７】

複数種を組み合わせて使用する場合は、下記化学式（４）の少なくとも１種類を３０モル％以上含むことが好ましい。

【００４８】

【化７】



化学式(4)

【００４９】

本発明のポリイミド前駆体は、Ａが前記化学式（２）で表されるものである前記化学式（１）の繰り返し単位を少なくとも１種含むことが好ましい。Ａが前記化学式（２）の構

造である前記化学式（１）の繰り返し単位を与えるジアミン成分は、芳香環を有し、芳香環を複数有する場合は芳香環同士をそれぞれ独立に、直接結合、アミド結合、またはエステル結合で連結したものである。芳香環同士の連結位置は特に限定されないが、アミノ基もしくは芳香環同士の連結基に対して４位で結合することで直線的な構造となり、得られるポリイミドが低線熱膨張になることがある。また、芳香環にメチル基やトリフルオロメチル基が置換されていてもよい。なお、置換位置は特に限定されない。

【００５０】

Ａが前記化学式（２）の構造である前記化学式（１）の繰り返し単位を与えるジアミン成分としては、特に限定するものではないが、例えば、ｐ－フェニレンジアミン、ｍ－フェニレンジアミン、ベンジジン、３，３’－ジアミノ－ビフェニル、２，２’－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン、３，３’－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン、ｍ－トリジン、４，４’－ジアミノベンズアニリド、３，４’－ジアミノベンズアニリド、Ｎ，Ｎ’－ビス（４－アミノフェニル）テレフタルアミド、Ｎ，Ｎ’－ｐ－フェニレンビス（ｐ－アミノベンズアミド）、４－アミノフェノキシ－４－ジアミノベンゾエート、ビス（４－アミノフェニル）テレフタレート、ビフェニル－４，４’－ジカルボン酸ビス（４－アミノフェニル）エステル、ｐ－フェニレンビス（ｐ－アミノベンゾエート）、ビス（４－アミノフェニル）－［１，１’－ビフェニル］－４，４’－ジカルボキシレート、［１，１’－ビフェニル］－４，４’－ジイルビス（４－アミノベンゾエート）等が挙げられ、単独で使用してもよく、また複数種を組み合わせて使用することもできる。これらのうち、ｐ－フェニレンジアミン、ｍ－トリジン、４，４’－ジアミノベンズアニリド、４－アミノフェノキシ－４－ジアミノベンゾエート、２，２’－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン、ベンジジン、Ｎ，Ｎ’－ビス（４－アミノフェニル）テレフタルアミド、ビフェニル－４，４’－ジカルボン酸ビス（４－アミノフェニル）エステルが好ましく、ｐ－フェニレンジアミン、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）ベンジジンがより好ましい。ジアミン成分として、ｐ－フェニレンジアミン、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）ベンジジンを使用することで、得られるポリイミドが高耐熱性と高透過率を両立する。これらのジアミンは、単独で使用してもよく、また複数種を組み合わせて使用することもできる。ある実施態様においては、ジアミン成分が４，４’－ジアミノベンズアニリドの１種のみであるものは除くことができる。ある実施態様においては、ジアミン成分が４，４’－ジアミノベンズアニリドと、Ａが前記化学式（２）以外の構造である前記化学式（１）の繰り返し単位を与えるジアミン成分（Ａが前記化学式（２）の構造のものを与えるジアミン成分以外の、他のジアミン）との組み合わせであるものは除くことができる。なお、ｏ－トリジンは危険性が高いことから好ましくない。

【００５１】

本発明のポリイミド前駆体は、Ａが前記化学式（２）で表されるものである前記化学式（１）の繰り返し単位を少なくとも１種含むことが好ましい。換言すれば、前記化学式（１）の繰り返し単位を与えるジアミン成分が、Ａが前記化学式（２）の構造である前記化学式（１）の繰り返し単位を与えるジアミン成分を含むことが好ましい。前記化学式（１）中のＡを与えるジアミン成分が前記化学式（２）の構造のものを与えるジアミン成分であることで、得られるポリイミドの耐熱性が向上する。

【００５２】

本発明のポリイミド前駆体は、Ａが前記化学式（２）の構造である前記化学式（１）の繰り返し単位１種以上の割合が、合計で、全繰り返し単位中、３０モル％以上、より好ましくは５０モル％以上、より好ましくは７０モル％以上、より好ましくは８０モル％以上、さらに好ましくは９０モル％以上、特に好ましくは１００モル％であることが好ましい。Ａが前記化学式（２）の構造である前記化学式（１）の繰り返し単位の割合が、全繰り返し単位中、３０モル％より小さい場合、得られるポリイミドの線熱膨張係数が大きくなることがある。ある実施態様においては、得られるポリイミドの機械的特性の点から、前記化学式（１）の繰り返し単位を与えるジアミン成分１００モル％中、前記化学式（２）

の構造を与えるジアミン成分の割合が、合計で、好ましくは８０モル％以下、より好ましくは９０モル％以下または９０モル％未満であることが好ましいことがある。例えば、４，４’－オキシジアニリン等の他のジアミン類を、前記化学式（１）の繰り返し単位を与えるジアミン成分１００モル％中、好ましくは２０モル％未満、より好ましくは１０モル％以下、より好ましくは１０モル％未満で使用することができる。

【００５３】

本発明のポリイミド前駆体において、Ａは前記化学式（３－１）～（３－６）のいずれかで表されるものが好ましく、前記化学式（３－１）、（３－２）、（３－４）または（３－５）のいずれかで表されるものがより好ましい。

【００５４】

Ａが前記化学式（３－１）、（３－２）、（３－４）または（３－５）のいずれかで表されるものである前記化学式（１）の繰り返し単位の合計含有量が、全繰り返し単位に対して、３０モル％以上、より好ましくは５０モル％以上、より好ましくは７０モル％以上、より好ましくは８０モル％以上、さらに好ましくは９０モル％以上、特に好ましくは１００モル％であることが好ましい。

【００５５】

本発明のポリイミド前駆体は、Ａが前記化学式（２）で表されるものである前記化学式（１）の繰り返し単位を少なくとも２種含むことが好ましい。換言すれば、前記化学式（１）の繰り返し単位を与えるジアミン成分が、Ａが前記化学式（２）の構造である前記化学式（１）の繰り返し単位を与えるジアミン成分を少なくとも２種含むことが好ましい。前記化学式（１）中のＡを与えるジアミン成分が前記化学式（２）の構造のものを与えるジアミン成分の少なくとも２種類を含むことで、得られるポリイミドの高透明性と低線熱膨張性のバランスが取れる（すなわち、透明性が高く、且つ、低線熱膨張係数であるポリイミドが得られる）。

【００５６】

Ａが前記化学式（２）で表されるものである前記化学式（１）の繰り返し単位を少なくとも２種含む場合、Ａが前記化学式（２）で表されるものである前記化学式（１）の繰り返し単位の合計含有量が、全繰り返し単位に対して、３０モル％以上、より好ましくは５０モル％以上、より好ましくは６０モル％以上、より好ましくは７０モル％以上、より好ましくは８０モル％以上、さらに好ましくは９０モル％以上、特に好ましくは１００モル％であることが好ましい。

【００５７】

本発明のポリイミド前駆体は、

（ｉ）Ａが、ｍおよび／またはｎが１～３であり、ＸおよびＹが、それぞれ独立に、－ＮＨＣＯ－、－ＣＯＮＨ－、－ＣＯＯ－、または－ＯＣＯ－のいずれかである前記化学式（２）の構造である前記化学式（１）の繰り返し単位（１－１）を少なくとも１種含み、

（ｉｉ）Ａが、ｍおよびｎが０である前記化学式（２）の構造であるか、または、ｍおよび／またはｎが１～３であり、ＸおよびＹが直接結合である前記化学式（２）の構造である前記化学式（１）の繰り返し単位（１－２）を少なくとも１種含むことがより好ましい。

【００５８】

前記繰り返し単位（１－１）としては、Ａが前記化学式（３－１）～（３－３）のいずれかで表されるものである前記化学式（１）の繰り返し単位が好ましく、Ａが前記化学式（３－１）～（３－２）のいずれかで表されるものである前記化学式（１）の繰り返し単位がより好ましい。なお、Ａが前記化学式（３－１）または前記化学式（３－２）で表されるものである前記化学式（１）の繰り返し単位を与えるジアミン成分は４，４’－ジアミノベンズアニリドであり、Ａが前記化学式（３－３）で表されるものである前記化学式（１）の繰り返し単位を与えるジアミン成分はビス（４－アミノフェニル）テレフタレートであり、これらのジアミンは、単独で使用してもよく、また複数種を組み合わせて使用

することもできる。

【００５９】

前記繰り返し単位（１－２）としては、Ａが前記化学式（３－４）～（３－６）のいずれかで表されるものである前記化学式（１）の繰り返し単位が好ましく、Ａが前記化学式（３－４）～（３－５）のいずれかで表されるものである前記化学式（１）の繰り返し単位がより好ましい。なお、Ａが前記化学式（３－４）で表されるものである前記化学式（１）の繰り返し単位を与えるジアミン成分はｐ－フェニレンジアミンであり、Ａが前記化学式（３－５）で表されるものである前記化学式（１）の繰り返し単位を与えるジアミン成分は２，２’－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジンであり、Ａが前記化学式（３－６）で表されるものである前記化学式（１）の繰り返し単位を与えるジアミン成分はｍ－トリジンであり、これらのジアミンは、単独で使用してもよく、また複数種を組み合わせて使用することもできる。

【００６０】

本発明のポリイミド前駆体において、前記繰り返し単位（１－１）１種以上の割合が、合計で、全繰り返し単位中、３０モル％以上７０モル％以下であり、前記繰り返し単位（１－２）１種以上の割合が、合計で、全繰り返し単位中、３０モル％以上７０モル％以下であることが好ましく、前記繰り返し単位（１－１）１種以上の割合が、合計で、全繰り返し単位中、４０モル％以上６０モル％以下であり、前記繰り返し単位（１－２）１種以上の割合が、合計で、全繰り返し単位中、４０モル％以上６０モル％以下であることが特に好ましい。ある実施態様においては、前記繰り返し単位（１－１）の割合が、合計で、繰り返し単位中、６０モル％未満であることがより好ましく、５０モル％以下であることがより好ましく、４０モル％以下であることが特に好ましい。また、ある実施態様においては、前記繰り返し単位（１－１）及び前記繰り返し単位（１－２）以外の、他の前記化学式（１）で表される繰り返し単位（例えば、Ａが複数の芳香環を有し、芳香環同士がエーテル結合（－Ｏ－）で連結されているもの）を、全繰り返し単位中、好ましくは２０モル％未満、より好ましくは１０モル％以下、特に好ましくは１０モル％未満で含むことが好ましいことがある。

【００６１】

本発明のポリイミド前駆体は、前記化学式（１）中のＡを与えるジアミン成分（前記化学式（１）の繰り返し単位を与えるジアミン成分）が前記化学式（２）の構造を与えるジアミン成分の少なくとも２種類を含み、そのうちの１種が４，４’－ジアミノベンズアニリドであることが好ましい。前記化学式（１）中のＡを与えるジアミン成分が前記化学式（２）の構造を与えるジアミン成分の少なくとも２種類を含み、そのうちの１種が４，４’－ジアミノベンズアニリドであることで、高透明性と低線熱膨張性に加え、高い耐熱性も兼ね備えたポリイミドが得られる。

【００６２】

本発明のポリイミド前駆体は、前記化学式（１）中のＡを与えるジアミン成分（前記化学式（１）の繰り返し単位を与えるジアミン成分）が２，２’－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン及びｐ－フェニレンジアミンから選択される少なくとも１種類と、４，４’－ジアミノベンズアニリドを含むことが特に好ましい。これらのジアミン成分を組み合わせることで、高い透明性と低線熱膨張性、耐熱性を兼ね備えたポリイミドが得られる。

【００６３】

前記化学式（１）中のＡを与えるジアミン成分（前記化学式（１）の繰り返し単位を与えるジアミン成分）としては、好ましくは４，４’－ジアミノベンズアニリドを３０モル％以上、７０モル％以下で含み、且つ、ｐ－フェニレンジアミンと２，２’－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジンのどちらか一方、又は両方で３０モル％以上、７０モル％以下で含むことが好ましく、特に好ましくは４，４’－ジアミノベンズアニリドを４０モル％以上、６０モル％以下で含み、且つ、ｐ－フェニレンジアミンと２，２’－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジンのどちらか一方、又は両方で４０モル％以上、６０モル％以下で含むことがより好ましい。前記化学式（１）中のＡを与えるジアミン成分として、４

，４’－ジアミノベンズアニリドを３０モル％以上、７０モル％以下で含み、且つ、ｐ－フェニレンジアミンと２，２’－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジンのどちらか一方、又は両方で３０モル％以上、７０モル％以下で含むことにより、高い透明性と低線熱膨張性、耐熱性を兼ね備えたポリイミドが得られる。ある実施態様においては、前記化学式（１）中のＡを与えるジアミン成分（前記化学式（１）の繰り返し単位を与えるジアミン成分）としては、４，４’－ジアミノベンズアニリドを６０モル％未満で含むことがより好ましく、５０モル％以下で含むことがより好ましく、４０モル％以下で含むことが特に好ましい。

【００６４】

本発明のポリイミド前駆体は、他のテトラカルボン酸成分および／またはジアミン成分を使用して得られるポリイミド前駆体であってもよく、例えば、全テトラカルボン酸成分１００モル％中、化学式（１）で表される繰り返し単位を与えるテトラカルボン酸成分（すなわち、ノルボルナン－２－スピロ－α－シクロペンタノン－α’－スピロ－２’’－ノルボルナン－５，５’’，６，６’’－テトラカルボン酸類）を７０モル％以上、それ以外のテトラカルボン酸成分を３０モル％以下で含むことが好ましい。

【００６５】

また、一般的にポリイミドで使用される他の芳香族または脂肪族テトラカルボン酸成分を、本発明のポリイミドの特性が発現できる範囲内で少量（好ましくは３０モル％以下、より好ましくは１０モル％以下、より好ましくは１０モル％未満）併用することもできる。

【００６６】

換言すれば、本発明のポリイミド前駆体は、前記化学式（１）で表される繰り返し単位以外の、他の繰り返し単位を含むものであってもよく、その割合は、合計で、全繰り返し単位中、好ましくは３０モル％以下、より好ましくは１０モル％以下、より好ましくは１０モル％未満であることが好ましい。

【００６７】

本発明で使用することができる他の芳香族または脂肪族テトラカルボン酸成分（他の繰り返し単位を与えるテトラカルボン酸成分）としては、例えば、（４ａｒＨ，８ａｃＨ）－デカヒドロ－１ｔ，４ｔ：５ｃ，８ｃ－ジメタノナフタレン－２ｔ，３ｔ，６ｃ，７ｃ－テトラカルボン酸二無水物、（４ａｒＨ，８ａｃＨ）－デカヒドロ－１ｔ，４ｔ：５ｃ，８ｃ－ジメタノナフタレン－２ｃ，３ｃ，６ｃ，７ｃ－テトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサン－１，２，４，５－テトラカルボン酸、１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、［１，１’－ビ（シクロヘキサン）］－３，３’，４，４’－テトラカルボン酸、［１，１’－ビ（シクロヘキサン）］－２，３，３’，４’－テトラカルボン酸、［１，１’－ビ（シクロヘキサン）］－２，２’，３，３’－テトラカルボン酸、４，４’－メチレンビス（シクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸）、４，４’－（プロパン－２，２－ジイル）ビス（シクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸）、４，４’－オキシビス（シクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸）、４，４’－チオビス（シクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸）、４，４’－スルホニルビス（シクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸）、４，４’－（ジメチルシランジイル）ビス（シクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸）、４，４’－（テトラフルオロプロパン－２，２－ジイル）ビス（シクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸）、オクタヒドロペンタレン－１，３，４，６－テトラカルボン酸、ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－２，３，５，６－テトラカルボン酸、６－（カルボキシメチル）ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－２，３，５－トリカルボン酸、ビシクロ［２．２．２］オクタン－２，３，５，６－テトラカルボン酸、ビシクロ［２．２．２］オクタ－５－エン－２，３，７，８－テトラカルボン酸、トリシクロ［４．２．２．０２，５］デカン－３，４，７，８－テトラカルボン酸、トリシクロ［４．２．２．０２，５］デカ－７－エン－３，４，９，１０－テトラカルボン酸、９－オキサトリシクロ［４．２．１．０２，５］ノナン－３，４，７，８－テトラカルボン酸、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、２，３

，３’，４’－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、２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン二無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、４，４’－オキシジフタル酸無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）スルホン二無水物、ｍ－ターフェニル－３，４，３’，４’－テトラカルボン酸二無水物、ｐ－ターフェニル－３，４，３’，４’－テトラカルボン酸二無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）スルフィド二無水物、ｐ－フェニレンビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）、エチレンビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）、ビスフェノールＡビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）、２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン二無水物、２，２－ビス（２，３－ジカルボキシフェニル）－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン二無水物、１，２，５，６－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、２，３，６，７－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、１，４，５，８－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、２，２－ビス｛４－〔４－（１，２－ジカルボキシ）フェノキシ〕フェニル｝プロパン二無水物、２，２－ビス｛４－〔３－（１，２－ジカルボキシ）フェノキシ〕フェニル｝プロパン二無水物、ビス｛４－〔４－（１，２－ジカルボキシ）フェノキシ〕フェニル｝ケトン二無水物、ビス｛４－〔３－（１，２－ジカルボキシ）フェノキシ〕フェニル｝ケトン二無水物、４，４’－ビス〔４－（１，２－ジカルボキシ）フェノキシ〕ビフェニル二無水物、４，４’－ビス〔３－（１，２－ジカルボキシ）フェノキシ〕ビフェニル二無水物、ビス｛４－〔４－（１，２－ジカルボキシ）フェノキシ〕フェニル｝ケトン二無水物、ビス｛４－〔３－（１，２－ジカルボキシ）フェノキシ〕フェニル｝ケトン二無水物、ビス｛４－〔４－（１，２－ジカルボキシ）フェノキシ〕フェニル｝スルホン二無水物、ビス｛４－〔３－（１，２－ジカルボキシ）フェノキシ〕フェニル｝スルホン二無水物、ビス｛４－〔４－（１，２－ジカルボキシ）フェノキシ〕フェニル｝スルフィド二無水物、ビス｛４－〔３－（１，２－ジカルボキシ）フェノキシ〕フェニル｝スルフィド二無水物等の誘導体や、これらの酸二無水物が挙げられる。これらのうちでは、ビシクロ［２．２．１］ヘプタン－２，３，５，６－テトラカルボン酸、ビシクロ［２．２．２］オクタン－２，３，５，６－テトラカルボン酸、（４ａｒＨ，８ａｃＨ）－デカヒドロ－１ｔ，４ｔ：５ｃ，８ｃ－ジメタノナフタレン－２ｔ，３ｔ，６ｃ，７ｃ－テトラカルボン酸二無水物、（４ａｒＨ，８ａｃＨ）－デカヒドロ－１ｔ，４ｔ：５ｃ，８ｃ－ジメタノナフタレン－２ｃ，３ｃ，６ｃ，７ｃ－テトラカルボン酸二無水物等の誘導体や、これらの酸二無水物が、ポリイミドの製造が容易であり、得られるポリイミドの耐熱性、透明性に優れることから、より好ましい。これらは、単独で使用してもよく、また複数種を組み合わせて使用することもできる。

【００６８】

本発明では、前記のようなＡが前記化学式（２）の構造である前記化学式（１）の繰り返し単位を与えるジアミン成分以外の、他の芳香族または脂肪族ジアミン類を使用することもできる。他のジアミン成分として、例えば、４，４’－オキシジアニリン、３，４’－オキシジアニリン、３，３’－オキシジアニリン、ｐ－メチレンビス（フェニレンジアミン）、１，３－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（３－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス（４－アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、ビス（４－アミノフェニル）スルホン、３，３－ビス（（アミノフェノキシ）フェニル）プロパン、２，２－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、ビス（４－（４－アミノフェノキシ）ジフェニル）スルホン、ビス（４－（３－アミノフェノキシ）ジフェニル）スルホン、オクタフルオロベンジジン、３，３’－ジメトキシ－４，４’－ジアミノビフェニル、３，３’－ジクロロ－４，４’－ジアミノビフェニル、３，３’－ジフルオロ－４，４’－ジアミノビフェニル、９，９－ビス（４－アミノフェニル）フルオレン、４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニル、４，４’－ビス（３－アミノフェノキシ）ビフェニル

、１，４－ジアミノシクロヘキサン、１，４－ジアミノ－２－メチルシクロヘキサン、１，４－ジアミノ－２－エチルシクロヘキサン、１，４－ジアミノ－２－ｎ－プロピルシクロヘキサン、１，４－ジアミノ－２－イソプロピルシクロヘキサン、１，４－ジアミノ－２－ｎ－ブチルシクロヘキサン、１，４－ジアミノ－２－イソブチルシクロヘキサン、１，４－ジアミノ－２－ｓｅｃ－ブチルシクロヘキサン、１，４－ジアミノ－２－ｔｅｒｔ－ブチルシクロヘキサン、１，２－ジアミノシクロヘキサン、１，４－ジアミノシクロヘキサン等やこれらの誘導体が挙げられ、単独で使用してもよく、また複数種を組み合わせて使用することもできる。

【００６９】

本発明で用いるテトラカルボン酸成分は、特に限定されないが、純度（複数の構造異性体を含む場合は、それらを区別せず同一成分と見なした場合の純度であり、複数種のテトラカルボン酸成分を用いる場合には、最も純度の高いテトラカルボン酸成分の値、もしくは用いるすべてのテトラカルボン酸成分の純度を個別に求め、用いる質量比で重みをつけた純度の平均値、例えば、純度１００％のテトラカルボン酸成分を７０質量部、純度９０％のテトラカルボン酸成分を３０質量部使用したとき、使用されるテトラカルボン酸成分の純度は、９７％と計算される。）が９９％以上、好ましくは９９．５％以上であることが好ましい。純度が９８％未満の場合、ポリイミド前駆体の分子量が十分にあがらず、得られるポリイミドの耐熱性が劣ることがある。純度は、ガスクロマトグラフィー分析や^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析から求められる値であり、テトラカルボン酸二無水物の場合、加水分解の処理を行い、テトラカルボン酸として、その純度を求めることもできる。

【００７０】

本発明で用いるジアミン成分は、特に限定されないが、純度（複数種のジアミン成分を用いる場合には、最も純度の高いジアミン成分の値、もしくは用いるすべてのジアミン成分の純度を個別に求め、用いる質量比で重みをつけた純度の平均値、例えば、純度１００％のジアミン成分を７０質量部、純度９０％のジアミン成分を３０質量部使用したとき、使用されるジアミン成分の純度は、９７％と計算される。）が９９％以上、更に好ましくは９９．５％以上であることが好ましい。純度が９８％未満の場合、ポリイミド前駆体の分子量が十分にあがらず、得られるポリイミドの耐熱性が劣ることがある。純度は、ガスクロマトグラフィー分析から求められる値である。

【００７１】

本発明のポリイミド前駆体において、前記化学式（１）のX_1、X_2はそれぞれ独立に水素、炭素数１～６、好ましくは炭素数１～３のアルキル基、または炭素数３～９のアルキルシリル基のいずれかである。X_1、X_2は、後述する製造方法によって、その官能基の種類、及び、官能基の導入率を変化させることができる。

【００７２】

X_1、X_2が水素である場合、ポリイミドの製造が容易である傾向がある。

【００７３】

また、X_1、X_2が炭素数１～６、好ましくは炭素数１～３のアルキル基である場合、ポリイミド前駆体の保存安定性に優れる傾向がある。この場合、X_1、X_2はメチル基もしくはエチル基であることがより好ましい。

【００７４】

更に、X_1、X_2が炭素数３～９のアルキルシリル基である場合、ポリイミド前駆体の溶解性が優れる傾向がある。この場合、X_1、X_2はトリメチルシリル基もしくはｔ－ブチルジメチルシリル基であることがより好ましい。

【００７５】

官能基の導入率は、特に限定されないが、アルキル基もしくはアルキルシリル基を導入する場合、X_1、X_2はそれぞれ、２５％以上、好ましくは５０％以上、より好ましくは７５％以上をアルキル基もしくはアルキルシリル基にすることができる。

【００７６】

本発明のポリイミド前駆体は、X_1及びX_2が取る化学構造によって、１）ポリアミド

酸（X_1、X_2が水素）、２）ポリアミド酸エステル（X_1、X_2の少なくとも一部がアルキル基）、３）４）ポリアミド酸シリルエステル（X_1、X_2の少なくとも一部がアルキルシリル基）に分類することができる。そして、本発明のポリイミド前駆体は、この分類ごとに、以下の製造方法により容易に製造することができる。ただし、本発明のポリイミド前駆体の製造方法は、以下の製造方法に限定されるものではない。

【００７７】

１）ポリアミド酸

本発明のポリイミド前駆体は、溶媒中でテトラカルボン酸成分としてのテトラカルボン酸二無水物とジアミン成分とを略等モル、好ましくはテトラカルボン酸成分に対するジアミン成分のモル比［ジアミン成分のモル数／テトラカルボン酸成分のモル数］が好ましくは０．９０～１．１０、より好ましくは０．９５～１．０５の割合で、例えば１２０℃以下の比較的低温度でイミド化を抑制しながら反応することによって、ポリイミド前駆体溶液組成物として好適に得ることができる。

【００７８】

本発明のポリイミド前駆体の合成方法は、限定するものではないが、より具体的には、有機溶剤にジアミンを溶解し、この溶液に攪拌しながら、テトラカルボン酸二無水物を徐々に添加し、０～１２０℃、好ましくは５～８０℃の範囲で１～７２時間攪拌することで、ポリイミド前駆体が得られる。８０℃以上で反応させる場合、分子量が重合時の温度履歴に依存して変動し、また熱によりイミド化が進行することから、ポリイミド前駆体を安定して製造できなくなる可能性がある。上記製造方法でのジアミンとテトラカルボン酸二無水物の添加順序は、ポリイミド前駆体の分子量が上がりやすいため、好ましい。また、上記製造方法のジアミンとテトラカルボン酸二無水物の添加順序を逆にすることも可能であり、析出物が低減することから、好ましい。

【００７９】

また、テトラカルボン酸成分とジアミン成分のモル比がジアミン成分過剰である場合、必要に応じて、ジアミン成分の過剰モル数に略相当する量のカルボン酸誘導体を添加し、テトラカルボン酸成分とジアミン成分のモル比を略当量に近づけることができる。ここでのカルボン酸誘導体としては、実質的にポリイミド前駆体溶液の粘度を増加させない、つまり実質的に分子鎖延長に関与しないテトラカルボン酸、もしくは末端停止剤として機能するトリカルボン酸とその無水物、ジカルボン酸とその無水物などが好適である。

【００８０】

２）ポリアミド酸エステル

テトラカルボン酸二無水物を任意のアルコールと反応させ、ジエステルジカルボン酸を得た後、塩素化試薬（チオニルクロライド、オキサリルクロライドなど）と反応させ、ジエステルジカルボン酸クロライドを得る。このジエステルジカルボン酸クロライドとジアミンを－２０～１２０℃、好ましくは－５～８０℃の範囲で１～７２時間攪拌することで、ポリイミド前駆体が得られる。８０℃以上で反応させる場合、分子量が重合時の温度履歴に依存して変動し、また熱によりイミド化が進行することから、ポリイミド前駆体を安定して製造できなくなる可能性がある。また、ジエステルジカルボン酸とジアミンを、リン系縮合剤や、カルボジイミド縮合剤などを用いて脱水縮合することでも、簡便にポリイミド前駆体が得られる。

【００８１】

この方法で得られるポリイミド前駆体は、安定なため、水やアルコールなどの溶剤を加えて再沈殿などの精製を行うこともできる。

【００８２】

３）ポリアミド酸シリルエステル（間接法）

あらかじめ、ジアミンとシリル化剤を反応させ、シリル化されたジアミンを得る。必要に応じて、蒸留等により、シリル化されたジアミンの精製を行う。そして、脱水された溶剤中にシリル化されたジアミンを溶解させておき、攪拌しながら、テトラカルボン酸二無水物を徐々に添加し、０～１２０℃、好ましくは５～８０℃の範囲で１～７２時間攪拌す

ることで、ポリイミド前駆体が得られる。８０℃以上で反応させる場合、分子量が重合時の温度履歴に依存して変動し、また熱によりイミド化が進行することから、ポリイミド前駆体を安定して製造できなくなる可能性がある。

【００８３】

ここで用いるシリル化剤として、塩素を含有しないシリル化剤を用いることは、シリル化されたジアミンを精製する必要がないため、好適である。塩素原子を含まないシリル化剤としては、Ｎ，Ｏ－ビス（トリメチルシリル）トリフルオロアセトアミド、Ｎ，Ｏ－ビス（トリメチルシリル）アセトアミド、ヘキサメチルジシラザンが挙げられる。フッ素原子を含まず低コストであることから、Ｎ，Ｏ－ビス（トリメチルシリル）アセトアミド、ヘキサメチルジシラザンが特に好ましい。

【００８４】

また、ジアミンのシリル化反応には、反応を促進するために、ピリジン、ピペリジン、トリエチルアミンなどのアミン系触媒を用いることができる。この触媒はポリイミド前駆体の重合触媒として、そのまま使用することができる。

【００８５】

４）ポリアミド酸シリルエステル（直接法）

１）の方法で得られたポリアミド酸溶液とシリル化剤を混合し、０～１２０℃、好ましくは５～８０℃の範囲で１～７２時間攪拌することで、ポリイミド前駆体が得られる。８０℃以上で反応させる場合、分子量が重合時の温度履歴に依存して変動し、また熱によりイミド化が進行することから、ポリイミド前駆体を安定して製造できなくなる可能性がある。

【００８６】

ここで用いるシリル化剤として、塩素を含有しないシリル化剤を用いることは、シリル化されたポリアミド酸、もしくは、得られたポリイミドを精製する必要がないため、好適である。塩素原子を含まないシリル化剤としては、Ｎ，Ｏ－ビス（トリメチルシリル）トリフルオロアセトアミド、Ｎ，Ｏ－ビス（トリメチルシリル）アセトアミド、ヘキサメチルジシラザンが挙げられる。フッ素原子を含まず低コストであることから、Ｎ，Ｏ－ビス（トリメチルシリル）アセトアミド、ヘキサメチルジシラザンが特に好ましい。

【００８７】

前記製造方法は、いずれも有機溶媒中で好適に行なうことができるので、その結果として、本発明のポリイミド前駆体のワニスを容易に得ることができる。

【００８８】

ポリイミド前駆体を調製する際に使用する溶媒は、例えばＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、１－エチル－２－ピロリドン、１，１，３，３－テトラメチル尿素、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性溶媒が好ましく、特にＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドンが好ましいが、原料モノマー成分と生成するポリイミド前駆体が溶解すれば、どんな種類の溶媒であっても問題はなく使用できるので、特にその構造には限定されない。溶媒として、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン等のアミド溶媒、γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン、δ－バレロラクトン、γ－カプロラクトン、ε－カプロラクトン、α－メチル－γ－ブチロラクトン等の環状エステル溶媒、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート溶媒、トリエチレングリコール等のグリコール系溶媒、ｍ－クレゾール、ｐ－クレゾール、３－クロロフェノール、４－クロロフェノール等のフェノール系溶媒、アセトフェノン、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、スルホラン、ジメチルスルホキシドなどが好ましく採用される。さらに、その他の一般的な有機溶剤、即ちフェノール、ｏ－クレゾール、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソブチル、プロピレングリコールメチルアセテート、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、２－メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ジブチルエーテル、ジエチレン

グリコールジメチルエーテル、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、ブタノール、エタノール、キシレン、トルエン、クロルベンゼン、ターペン、ミネラルスピリット、石油ナフサ系溶媒なども使用できる。なお、溶媒は、複数種を組み合わせて使用することもできる。

【００８９】

本発明において、ポリイミド前駆体の対数粘度は、特に限定されないが、３０℃での濃度０．５ｇ／ｄＬのＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド溶液における対数粘度が０．２ｄＬ／ｇ以上、より好ましくは０．５ｄＬ／ｇ以上であることが好ましい。対数粘度が０．２ｄＬ／ｇ以上では、ポリイミド前駆体の分子量が高く、得られるポリイミドの機械強度や耐熱性に優れる。

【００９０】

本発明において、ポリイミド前駆体のワニスは、少なくとも本発明のポリイミド前駆体と溶媒とを含み、溶媒とテトラカルボン酸成分とジアミン成分との合計量に対して、テトラカルボン酸成分とジアミン成分との合計量が５質量％以上、好ましくは１０質量％以上、より好ましくは１５質量％以上の割合であることが好適である。なお、通常は６０質量％以下、好ましくは５０質量％以下であることが好適である。この濃度は、ポリイミド前駆体に起因する固形分濃度にほぼ近似される濃度であるが、この濃度が低すぎると、例えばポリイミドフィルムを製造する際に得られるポリイミドフィルムの膜厚の制御が難しくなることがある。

【００９１】

本発明のポリイミド前駆体のワニスに用いる溶媒としては、ポリイミド前駆体が溶解すれば問題はなく、特にその構造は限定されない。溶媒として、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン等のアミド溶媒、γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン、δ－バレロラクトン、γ－カプロラクトン、ε－カプロラクトン、α－メチル－γ－ブチロラクトン等の環状エステル溶媒、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート溶媒、トリエチレングリコール等のグリコール系溶媒、ｍ－クレゾール、ｐ－クレゾール、３－クロロフェノール、４－クロロフェノール等のフェノール系溶媒、アセトフェノン、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、スルホラン、ジメチルスルホキシドなどが好ましく採用される。さらに、その他の一般的な有機溶剤、即ちフェノール、ｏ－クレゾール、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソブチル、プロピレングリコールメチルアセテート、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、２－メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、ブタノール、エタノール、キシレン、トルエン、クロルベンゼン、ターペン、ミネラルスピリット、石油ナフサ系溶媒なども使用できる。また、これらを複数種組み合わせて使用することもできる。

【００９２】

本発明において、ポリイミド前駆体のワニスの粘度（回転粘度）は、特に限定されないが、Ｅ型回転粘度計を用い、温度２５℃、せん断速度２０sec^{-1}で測定した回転粘度が、０．０１～１０００Ｐａ・ｓｅｃが好ましく、０．１～１００Ｐａ・ｓｅｃがより好ましい。また、必要に応じて、チキソ性を付与することもできる。上記範囲の粘度では、コーティングや製膜を行う際、ハンドリングしやすく、また、はじきが抑制され、レベリング性に優れるため、良好な被膜が得られる。

【００９３】

本発明のポリイミド前駆体のワニスは、必要に応じて、化学イミド化剤（無水酢酸などの酸無水物や、ピリジン、イソキノリンなどのアミン化合物）、酸化防止剤、フィラー、染料、顔料、シランカップリング剤などのカップリング剤、プライマー、難燃材、消泡剤、レベリング剤、レオロジーコントロール剤（流動補助剤）、剥離剤などを添加すること

ができる。

【００９４】

本発明のポリイミド前駆体のワニスには、必要に応じて、シリカ等の無機粒子を混合することもできる。混合のさせ方としては特に限定されるものではないが、重合溶媒に無機粒子を分散させその溶媒中でポリイミド前駆体を重合する方法、ポリイミド前駆体溶液と無機粒子を混合する方法、ポリイミド前駆体溶液と無機粒子分散溶液を混合する方法、ポリイミド前駆体溶液に無機粒子を添加し混合する方法等がある。本発明のポリイミド前駆体のワニスには、例えば、シリカ粒子やシリカ粒子分散溶液を添加することが出来る。添加するシリカ粒子としては、粒子径が好ましくは１００ｎｍ以下、より好ましくは５０ｎｍ以下、特に好ましくは３０ｎｍ以下であることが好ましい。添加するシリカ粒子の粒子径が１００ｎｍを超えるとポリイミドが白濁することがある。また、シリカ粒子分散溶液を添加する場合は、例えば、日産化学社製「オルガノシリカゾル　ＤＭＡｃ－ＳＴ（一次粒子径：１０～１５ｎｍ、分散溶媒：Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド）固形分：２０～２１％」等を使用することができる。ポリイミド前駆体へのシリカの添加量としては、そのポリイミド前駆体をイミド化した後のポリイミドに対して、好ましくは５０体積％以下、さらに好ましくは５０体積％未満、特に好ましくは４０体積％未満である。ポリイミドに対してシリカ含有量が５０体積％より大きい場合、ポリイミドが脆くなることがある。

【００９５】

本発明のポリイミドは、前記化学式（５）で表される繰り返し単位を少なくとも１種含み、５０～４００℃の線熱膨張係数が１００ｐｐｍ／Ｋ以下であり、厚さ１０μｍのフィルムでの波長４００ｎｍの光透過率が好ましくは７２％を超え、より好ましくは７５％を超えることを特徴とする。この本発明のポリイミドは、前記のような本発明のポリイミド前駆体を脱水閉環反応（イミド化反応）することで好適に製造することができる。イミド化の方法は特に限定されず、公知の熱イミド化、または化学イミド化の方法を好適に適用することができる。得られるポリイミドの形態は、フィルム、ポリイミドフィルムと他の基材との積層体、コーティング膜、粉末、ビーズ、成型体、発泡体およびワニスなどを好適に挙げることができる。

【００９６】

なお、本発明のポリイミドの前記化学式（５）は本発明のポリイミド前駆体の前記化学式（１）に対応する。

【００９７】

本発明において、ポリイミドの対数粘度は、特に限定されないが、３０℃での濃度０．５ｇ／ｄＬのＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド溶液における対数粘度が０．２ｄＬ／ｇ以上、より好ましくは０．４ｄＬ／ｇ以上、特に好ましくは０．５ｄＬ／ｇ以上であることが好ましい。対数粘度が０．２ｄＬ／ｇ以上では、得られるポリイミドの機械強度や耐熱性に優れる。

【００９８】

本発明において、ポリイミドのワニスは、少なくとも本発明のポリイミドと溶媒とを含み、溶媒とポリイミドの合計量に対して、ポリイミドが５質量％以上、好ましくは１０質量％以上、より好ましくは１５質量％以上、特に好ましくは２０質量％以上の割合であることが好適である。この濃度が低すぎると、例えばポリイミドフィルムを製造する際に得られるポリイミドフィルムの膜厚の制御が難しくなることがある。

【００９９】

本発明のポリイミドのワニスに用いる溶媒としては、ポリイミドが溶解すれば問題はなく、特にその構造は限定されない。溶媒としては、前記の本発明のポリイミド前駆体のワニスに用いる溶媒を同様に用いることができる。

【０１００】

本発明において、ポリイミドのワニスの粘度（回転粘度）は、特に限定されないが、Ｅ型回転粘度計を用い、温度２５℃、せん断速度２０ｓｅｃ$^{-1}$で測定した回転粘度が、０．０１～１０００Ｐａ・ｓｅｃが好ましく、０．１～１００Ｐａ・ｓｅｃがより好ましい

。また、必要に応じて、チキソ性を付与することもできる。上記範囲の粘度では、コーティングや製膜を行う際、ハンドリングしやすく、また、はじきが抑制され、レベリング性に優れるため、良好な被膜が得られる。

【０１０１】

本発明のポリイミドのワニスは、必要に応じて、酸化防止剤、フィラー、染料、顔料、シランカップリング剤などのカップリング剤、プライマー、難燃材、消泡剤、レベリング剤、レオロジーコントロール剤（流動補助剤）、剥離剤などを添加することができる。

【０１０２】

本発明のポリイミド（本発明のポリイミド前駆体から得られるポリイミド）は、必要に応じて、シリカ等の無機粒子を混合することもできる。混合のさせ方としては特に限定されるものではないが、重合溶媒に無機粒子を分散させその溶媒中でポリイミド前駆体を重合する方法、ポリイミド前駆体溶液と無機粒子を混合する方法、ポリイミド前駆体溶液と無機粒子分散溶液を混合する方法、ポリイミド溶液に無機粒子を混合する方法、ポリイミド溶液に無機粒子分散溶液を混合する方法等がある。それらの方法で分散させたシリカ分散ポリイミド前駆体溶液中のポリイミド前駆体をイミド化することで、または、ポリイミド溶液とシリカ粒子やシリカ分散溶液を混合させた後に加熱乾燥し溶媒を除去することで、シリカ含有ポリイミドが得られる。ポリイミドに分散させる無機粒子としては、シリカ粒子を添加することが出来る。添加するシリカ粒子としては、粒子径が好ましくは１００ｎｍ以下、より好ましくは５０ｎｍ以下、特に好ましくは３０ｎｍ以下であることが好ましい。添加するシリカ粒子の粒子径が１００ｎｍを超えるとポリイミドが白濁することがある。また、シリカ粒子分散溶液を使用する場合は、例えば、日産化学社製「オルガノシリカゾル　ＤＭＡｃ－ＳＴ（一次粒子径：１０～１５ｎｍ、分散溶媒：Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド）固形分：２０～２１％」等を使用することができる。シリカの添加量としては、ポリイミドに対して、好ましくは５０体積％以下、さらに好ましくは５０体積％未満、特に好ましくは４０体積％未満である。ポリイミドに対してシリカ含有量が５０体積％より大きい場合、ポリイミドが脆くなることがある。

【０１０３】

本発明のポリイミドは、特に限定されないが、フィルムにしたときの５０℃～４００℃における線熱膨張係数が、好ましくは１００ｐｐｍ／Ｋ以下、より好ましくは５０ｐｐｍ／Ｋ以下、より好ましくは４０ｐｐｍ／Ｋ以下、特に好ましくは３０ｐｐｍ／Ｋ以下であり、極めて低い線熱膨張係数を有する。

【０１０４】

本発明のポリイミドは、特に限定されないが、厚さ１０μｍのフィルムでの全光透過率（波長３８０ｎｍ～７８０ｎｍの平均光透過率）は、好ましくは８０％以上、より好ましくは８５％以上、より好ましくは８６％以上、特に好ましくは８７％以上であり、優れた光透過性を有する。

【０１０５】

本発明のポリイミドは、特に限定されないが、膜厚１０μｍのフィルムにしたとき、波長４００ｎｍにおける光透過率が、好ましくは７０％以上、より好ましくは７２％以上であり、より好ましくは７２％を超え、より好ましくは７５％以上であり、より好ましくは７５％を超え、より好ましくは７６％以上、より好ましくは７７％以上、特に好ましくは８０％以上であり、優れた透明性を有する。

【０１０６】

なお、本発明のポリイミドからなるフィルムは、用途にもよるが、フィルムの厚みとしては、好ましくは１μｍ～２５０μｍ程度、さらに好ましくは１μｍ～１５０μｍ程度である。

【０１０７】

本発明のポリイミドは、特に限定されないが、５％重量減少温度は、好ましくは４７０℃以上であり、より好ましくは４８０℃以上、特に好ましくは４９０℃以上である。

【０１０８】

本発明のポリイミドは、透明性、折り曲げ耐性、高耐熱性などの優れた特性を有し、さらに高温まで極めて低い線熱膨張係数を有することから、ディスプレイ用透明基板、タッチパネル用透明基板、或いは太陽電池用基板の用途において、好適に用いることができる。

【０１０９】

以下では、本発明のポリイミド前駆体を用いた、ポリイミドフィルム／基材積層体、もしくはポリイミドフィルムの製造方法の一例について述べる。ただし、以下の方法に限定されるものではない。

【０１１０】

例えばセラミック（ガラス、シリコン、アルミナ）、金属（銅、アルミニウム、ステンレス）、耐熱プラスチックフィルム（ポリイミド）などの基材に、本発明のポリイミド前駆体のワニスを流延し、真空中、窒素等の不活性ガス中、或いは空気中で、熱風もしくは赤外線を用いて、２０～１８０℃、好ましくは２０～１５０℃の温度範囲で乾燥する。次いで、得られたポリイミド前駆体フィルムを基材上で、もしくはポリイミド前駆体フィルムを基材上から剥離し、そのフィルムの端部を固定した状態で、真空中、窒素等の不活性ガス中、或いは空気中で、熱風もしくは赤外線を用い、２００～５００℃、より好ましくは２５０～４５０℃程度の温度で加熱イミド化することでポリイミドフィルム／基材積層体、もしくはポリイミドフィルムを製造することができる。なお、得られるポリイミドフィルムが酸化劣化するのを防ぐため、加熱イミド化は、真空中、或いは不活性ガス中で行うことが望ましい。加熱イミド化の温度が高すぎなければ空気中で行なっても差し支えない。ここでのポリイミドフィルム（ポリイミドフィルム／基材積層体の場合は、ポリイミドフィルム層）の厚さは、以後の工程の搬送性のため、好ましくは１～２５０μｍ、より好ましくは１～１５０μｍである。

【０１１１】

また、ポリイミド前駆体のイミド化反応は、前記のような加熱処理による加熱イミド化に代えて、ポリイミド前駆体をピリジンやトリエチルアミン等の３級アミン存在下、無水酢酸等の脱水環化試薬を含有する溶液に浸漬するなどの化学的処理によって行うことも可能である。また、これらの脱水環化試薬をあらかじめ、ポリイミド前駆体のワニス中に投入・攪拌し、それを基材上に流延・乾燥することで、部分的にイミド化したポリイミド前駆体を作製することもでき、これを更に前記のような加熱処理することで、ポリイミドフィルム／基材積層体、もしくはポリイミドフィルムを得ることができる。

【０１１２】

この様にして得られたポリイミドフィルム／基材積層体、もしくはポリイミドフィルムは、その片面もしくは両面に導電性層を形成することによって、フレキシブルな導電性基板を得ることができる。

【０１１３】

フレキシブルな導電性基板は、例えば次の方法によって得ることができる。すなわち、第一の方法としては、ポリイミドフィルム／基材積層体を基材からポリイミドフィルムを剥離せずに、そのポリイミドフィルム表面に、スパッタ、蒸着、印刷などによって、導電性物質（金属もしくは金属酸化物、導電性有機物、導電性炭素など）の導電層を形成させ、導電性層／ポリイミドフィルム／基材の導電性積層体を製造する。その後必要に応じて、基材より導電性層／ポリイミドフィルム積層体を剥離することによって、導電性層／ポリイミドフィルム積層体からなる透明でフレキシブルな導電性基板を得ることができる。

【０１１４】

第二の方法としては、ポリイミドフィルム／基材積層体の基材からポリイミドフィルムを剥離して、ポリイミドフィルムを得、そのポリイミドフィルム表面に、導電性物質（金属もしくは金属酸化物、導電性有機物、導電性炭素など）の導電層を、第一の方法と同様にして形成させ、導電性層／ポリイミドフィルム積層体からなる透明でフレキシブルな導電性基板を得ることができる。

【０１１５】

なお、第一、第二の方法において、必要に応じて、ポリイミドフィルムの表面に導電層を形成する前に、スパッタ、蒸着やゲルーゾル法などによって、水蒸気、酸素などのガスバリヤ層、光調整層などの無機層を形成しても構わない。

【０１１６】

また、導電層は、フォトリソグラフィ法や各種印刷法、インクジェット法などの方法によって、回路が好適に形成される。

【０１１７】

本発明の基板は、本発明のポリイミドによって構成されたポリイミドフィルムの表面に、必要に応じてガスバリヤ層や無機層を介し、導電層の回路を有するものである。この基板は、フレキシブルであり、透明性、折り曲げ性、耐熱性が優れ、さらに極めて低い線熱膨張係数や優れた耐溶剤性を併せ有するので微細な回路の形成が容易である。したがって、この基板は、ディスプレイ用、タッチパネル用、または太陽電池用の基板として好適に用いることができる。

【０１１８】

すなわち、この基板に、蒸着、各種印刷法、或いはインクジェット法などによって、さらにトランジスタ（無機トランジスタ、有機トランジスタ）が形成されてフレキシブル薄膜トランジスタが製造され、そして、表示デバイス用の液晶素子、ＥＬ素子、光電素子として好適に用いられる。

【実施例】

【０１１９】

以下、実施例及び比較例によって本発明を更に説明する。尚、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【０１２０】

以下の各例において評価は次の方法で行った。

【０１２１】

＜ポリイミド前駆体のワニスの評価＞

［対数粘度］

重合に用いた溶媒で希釈し、濃度０．５ｇ／ｄＬのポリイミド前駆体溶液を調製し、ウベローデ粘度計を用いて、３０℃で測定し、対数粘度を求めた。

【０１２２】

＜ポリイミドフィルムの評価＞

［４００ｎｍ光透過率、全光透過率］

大塚電子製ＭＣＰＤ－３００を用いて、膜厚約１０μｍのポリイミド膜の４００ｎｍにおける光透過率と、全光透過率（３８０ｎｍ～７８０ｎｍにおける平均透過率）を測定した。測定した４００ｎｍにおける光透過率と、全光透過率をランベルト・ベール式を用いて、１０μｍ厚の４００ｎｍにおける光透過率と、全光透過率を算出した。算出式を下記に示す。

【０１２３】

$Log_{10}(T_1/100)=10/L\times(Log_{10}(T_1'/100))$

$Log_{10}(T_2/100)=10/L\times(Log_{10}(T_2'/100))$

T_1：１０μｍ厚のポリイミドフィルムの４００ｎｍにおける光透過率（％）

T_1'：測定した４００ｎｍにおける光透過率（％）

T_2：１０μｍ厚のポリイミドフィルムの全光透過率（％）

T_2'：測定した全光透過率（％）

Ｌ：測定したポリイミドフィルムの膜厚（μｍ）

また、反射率を１０％としてランベルト・ベール式を用いて、１０μｍ厚の４００ｎｍにおける光透過率と、全光透過率を算出した。算出式を下記に示す。

【０１２４】

$Log_{10}((T_3+10)/100)=10/L\times(Log_{10}((T_3'+10)/100))$

$Log_{10}((T_4+10)/100)=10/L\times(Log_{10}((T_4'+10)/100))$
T_3：反射率を１０％としたときの１０μｍ厚のポリイミドフィルムの４００ｎｍにおける光透過率（％）
T_3'：測定した４００ｎｍにおける光透過率（％）
T_4：反射率を１０％としたときの１０μｍ厚のポリイミドフィルムの全光透過率（％）
T_4'：測定した全光透過率（％）
Ｌ：測定したポリイミドフィルムの膜厚（μｍ）

【０１２５】

［弾性率、破断伸度］

膜厚約１０μｍのポリイミドフィルムをＩＥＣ４５０規格のダンベル形状に打ち抜いて試験片とし、ＯＲＩＥＮＴＥＣ社製ＴＥＮＳＩＬＯＮを用いて、チャック間長３０ｍｍ、引張速度２ｍｍ／分で、初期の弾性率、破断伸度を測定した。

【０１２６】

［線熱膨張係数（ＣＴＥ）］

膜厚約１０μｍのポリイミドフィルムを幅４ｍｍの短冊状に切り取って試験片とし、ＴＭＡ／ＳＳ６１００　（エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製）を用い、チャック間長１５ｍｍ、荷重２ｇ、昇温速度２０℃／分で５００℃まで昇温した。得られたＴＭＡ曲線から、５０℃から４００℃までの線熱膨張係数を求めた。

【０１２７】

［５％重量減少温度］

膜厚約１０μｍのポリイミドフィルムを試験片とし、ＴＡインスツルメント社製　熱量計測定装置（Ｑ５０００ＩＲ）を用い、窒素気流中、昇温速度１０℃／分で２５℃から６００℃まで昇温した。得られた重量曲線から、５％重量減少温度を求めた。

【０１２８】

以下の各例で使用した原材料の略称、純度等は、次のとおりである。

【０１２９】

［ジアミン成分］

ＤＡＢＡＮ：　４，４’－ジアミノベンズアニリド〔純度：９９．９０％（ＧＣ分析）〕
ＴＦＭＢ：　２，２’－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン〔純度：９９．８３％（ＧＣ分析）〕
ＰＰＤ：　ｐ－フェニレンジアミン〔純度：９９．９％（ＧＣ分析）〕
ｍ－ＴＤ：　ｍ－トリジン〔純度：９９．８４％（ＧＣ分析）〕
ＢＡＰＴ：　ビス（４－アミノフェニル）テレフタレート〔純度：９９．５６％（ＬＣ分析）〕
ＦＤＡ：　９，９－ビス（４－アミノフェニル）フルオレン
４－ＡＰＴＰ：　Ｎ，Ｎ’－ビス（４－アミノフェニル）テレフタルアミド〔純度：９９．９５％（ＧＣ分析）〕
ＯＤＡ：　４，４’－オキシジアニリン〔純度：９９．９％（ＧＣ分析）〕

［テトラカルボン酸成分］

ＣｐＯＤＡ：ノルボルナン－２－スピロ－α－シクロペンタノン－α’－スピロ－２’’－ノルボルナン－５，５’’，６，６’’－テトラカルボン酸二無水物
ＰＭＤＡ－ＨＳ：　１Ｒ，２Ｓ，４Ｓ，５Ｒ－シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物〔ＰＭＤＡ－ＨＳとしての純度：９２．７％（ＧＣ分析），水素化ピロメリット酸二無水物（立体異性体の混合物）としての純度：９９．９％（ＧＣ分析）〕
ｃｉｓ／ｃｉｓ－ＢＴＡ－Ｈ：　１ｒＣ７－ビシクロ［２．２．２］オクタン－２ｃ，３ｃ，５ｃ，６ｃ－テトラカルボン酸－２，３：５，６－二無水物〔ｃｉｓ／ｃｉｓ－ＢＴＡ－Ｈとしての純度：９９．９％（ＧＣ分析）〕

【０１３０】

［シリル化剤］

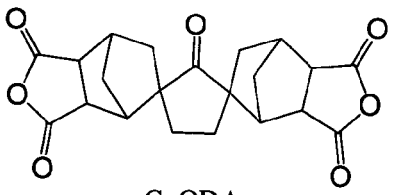
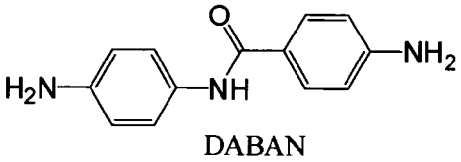
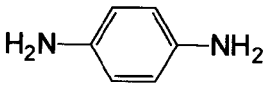
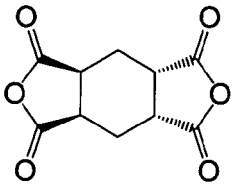
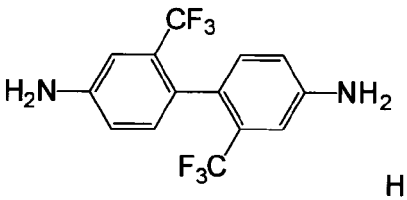
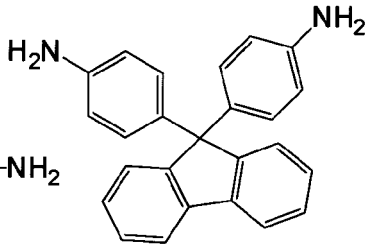
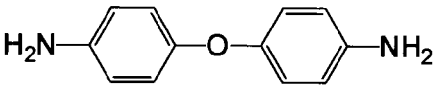
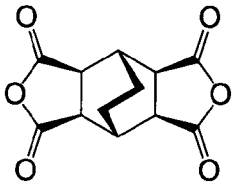
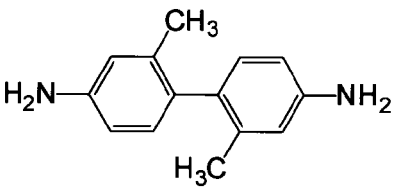
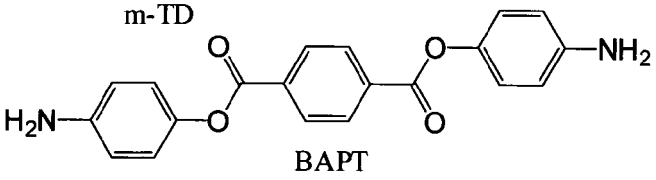
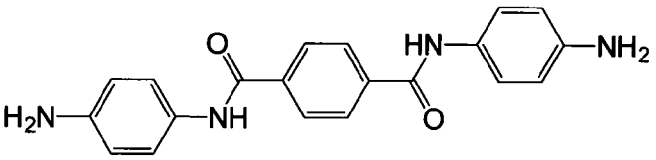
ＢＳＡ：　Ｎ，Ｏ－ビス（トリメチルシリル）アセトアミド
［シリカ分散溶液］
オルガノシリカ　ＤＭＡｃ－ＳＴ　シリカ固形分　２１．３質量％
［溶媒］
ＤＭＡｃ：　Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド
ＮＭＰ：　Ｎ－メチル－２－ピロリドン
［溶媒の純度］
ＧＣ分析：
主成分の保持時間（ｍｉｎ）　１４．２８
主成分の面積％　９９．９９２９
短保持時間不純物のピーク面積％　０．００００
長保持時間不純物のピーク面積％　０．００７１

不揮発分（質量％）　＜０．００１
光透過率：
４００ｎｍ光透過率（％）　９２
還流後の４００ｎｍ光透過率（％）　９２
金属分：
Ｎａ（ｐｐｂ）　１５０
Ｆｅ（ｐｐｂ）　＜２
Ｃｕ（ｐｐｂ）　＜２
Ｍｏ（ｐｐｂ）　＜１

【０１３１】
表１に実施例、比較例で使用したテトラカルボン酸成分、ジアミン成分の構造式を記す。

【０１３２】

【表１】

テトラカルボン酸二無水物	ジアミン
 CpODA	 DABAN
	 PPD
 PMDA-HS	 TFMB
	 FDA
	 ODA
 cis/cis BTA-H	 m-TD
	 BAPT
	 4-APTP

【０１３３】

〔実施例１〕

窒素ガスで置換した反応容器中にＤＡＢＡＮ　２．２７ｇ（１０ミリモル）を入れ、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドを、仕込みモノマー総質量（ジアミン成分とカルボン酸成分の総和）が　２６質量％となる量の１７．４１ｇを加え、室温で１時間攪拌した。この溶液にＣｐＯＤＡ　３．８４ｇ（１０ミリモル）を徐々に加えた。室温で１２時間撹拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。得られたポリイミド前駆体の対数粘度は１．０ｄＬ／ｇであった。

【０１３４】

ＰＴＦＥ製メンブレンフィルターでろ過したポリイミド前駆体溶液をガラス基板に塗布し、窒素雰囲気下（酸素濃度２００ｐｐｍ以下）、そのままガラス基板上で室温から４２０℃まで加熱して熱的にイミド化を行い、無色透明なポリイミドフィルム／ガラス積層体を得た。次いで、得られたポリイミドフィルム／ガラス積層体を水に浸漬した後剥離し、乾燥して、膜厚が約１０μｍのポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドのT_1は

７５％、T_2は９０％であった。

【０１３５】

このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表２－１に示す。

【０１３６】

〔実施例２〕

窒素ガスで置換した反応容器中にＴＦＭＢ　３．２０ｇ（１０ミリモル）を入れ、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドを、仕込みモノマー総質量（ジアミン成分とカルボン酸成分の総和）が　２８質量％となる量の１８．１２ｇを加え、室温で１時間攪拌した。この溶液にＣｐＯＤＡ　３．８４ｇ（１０ミリモル）を徐々に加えた。室温で１２時間撹拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。得られたポリイミド前駆体の対数粘度は０．６ｄＬ／ｇであった。

【０１３７】

ＰＴＦＥ製メンブレンフィルターでろ過したポリイミド前駆体溶液をガラス基板に塗布し、窒素雰囲気下（酸素濃度２００ｐｐｍ以下）、そのままガラス基板上で室温から４２０℃まで加熱して熱的にイミド化を行い、無色透明なポリイミドフィルム／ガラス積層体を得た。次いで、得られたポリイミドフィルム／ガラス積層体を水に浸漬した後剥離し、乾燥して、膜厚が約１０μｍのポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドのT_1は９１％、T_2は９４％であった。

【０１３８】

このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表２－１に示す。

【０１３９】

〔実施例３〕

窒素ガスで置換した反応容器中にＰＰＤ　１．０８ｇ（１０ミリモル）を入れ、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドを、仕込みモノマー総質量（ジアミン成分とカルボン酸成分の総和）が　１７質量％となる量の２４．０５ｇを加え、室温で１時間攪拌した。この溶液にＣｐＯＤＡ　３．８４ｇ（１０ミリモル）を徐々に加えた。室温で１２時間撹拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。得られたポリイミド前駆体の対数粘度は１．２ｄＬ／ｇであった。

【０１４０】

ＰＴＦＥ製メンブレンフィルターでろ過したポリイミド前駆体溶液をガラス基板に塗布し、窒素雰囲気下（酸素濃度２００ｐｐｍ以下）、そのままガラス基板上で室温から４２０℃まで加熱して熱的にイミド化を行い、無色透明なポリイミドフィルム／ガラス積層体を得た。次いで、得られたポリイミドフィルム／ガラス積層体を水に浸漬した後剥離し、乾燥して、膜厚が約１０μｍのポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドのT_1は８５％、T_2は９０％であった。

【０１４１】

このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表２－１に示す。

【０１４２】

〔実施例４〕

窒素ガスで置換した反応容器中にｍ－ＴＤ　２．１２ｇ（１０ミリモル）を入れ、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドを、仕込みモノマー総質量（ジアミン成分とカルボン酸成分の総和）が　１８質量％となる量の２７．１８ｇを加え、室温で１時間攪拌した。この溶液にＣｐＯＤＡ　３．８４ｇ（１０ミリモル）を徐々に加えた。室温で１２時間撹拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。得られたポリイミド前駆体の対数粘度は１．９ｄＬ／ｇであった。

【０１４３】

ＰＴＦＥ製メンブレンフィルターでろ過したポリイミド前駆体溶液をガラス基板に塗布し、窒素雰囲気下（酸素濃度２００ｐｐｍ以下）、そのままガラス基板上で室温から４２０℃まで加熱して熱的にイミド化を行い、無色透明なポリイミドフィルム／ガラス積層体を得た。次いで、得られたポリイミドフィルム／ガラス積層体を水に浸漬した後剥離し、

乾燥して、膜厚が約１０μｍのポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドのＴ$_1$は８９％、Ｔ$_2$は９２％であった。

【０１４４】

このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表２－１に示す。

【０１４５】

〔実施例５〕

窒素ガスで置換した反応容器中にＢＡＰＴ　３．４８ｇ（１０ミリモル）を入れ、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドを、仕込みモノマー総質量（ジアミン成分とカルボン酸成分の総和）が　１６質量％となる量の３８．４７ｇを加え、室温で１時間攪拌した。この溶液にＣｐＯＤＡ　３．８４ｇ（１０ミリモル）を徐々に加えた。室温で１２時間撹拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。得られたポリイミド前駆体の対数粘度は２．５ｄＬ／ｇであった。

【０１４６】

ＰＴＦＥ製メンブレンフィルターでろ過したポリイミド前駆体溶液をガラス基板に塗布し、窒素雰囲気下（酸素濃度２００ｐｐｍ以下）、そのままガラス基板上で室温から４２０℃まで加熱して熱的にイミド化を行い、無色透明なポリイミドフィルム／ガラス積層体を得た。次いで、得られたポリイミドフィルム／ガラス積層体を水に浸漬した後剥離し、乾燥して、膜厚が約１０μｍのポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドのＴ$_1$は７４％、Ｔ$_2$は８６％であった。

【０１４７】

このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表２－１に示す。

【０１４８】

〔実施例６〕

窒素ガスで置換した反応容器中にＤＡＢＡＮ　１．１４ｇ（５ミリモル）とＴＦＭＢ　１．６０ｇ（５ミリモル）を入れ、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドを、仕込みモノマー総質量（ジアミン成分とカルボン酸成分の総和）が　２５質量％となる量の１６．３４ｇを加え、室温で１時間攪拌した。この溶液にＣｐＯＤＡ　３．８４ｇ（１０ミリモル）を徐々に加えた。室温で１２時間撹拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。得られたポリイミド前駆体の対数粘度は０．２ｄＬ／ｇであった。

【０１４９】

ＰＴＦＥ製メンブレンフィルターでろ過したポリイミド前駆体溶液をガラス基板に塗布し、窒素雰囲気下（酸素濃度２００ｐｐｍ以下）、そのままガラス基板上で室温から４２０℃まで加熱して熱的にイミド化を行い、無色透明なポリイミドフィルム／ガラス積層体を得た。次いで、得られたポリイミドフィルム／ガラス積層体を水に浸漬した後剥離し、乾燥して、膜厚が約１０μｍのポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドのＴ$_1$は８５％、Ｔ$_2$は９１％であった。

【０１５０】

このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表２－１に示す。

【０１５１】

〔実施例７〕

窒素ガスで置換した反応容器中にＤＡＢＡＮ　１．５９ｇ（７ミリモル）とＴＦＭＢ　０．９６ｇ（３ミリモル）を入れ、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドを、仕込みモノマー総質量（ジアミン成分とカルボン酸成分の総和）が　２１質量％となる量の１８．０７ｇを加え、室温で１時間攪拌した。この溶液にＣｐＯＤＡ　３．８４ｇ（１０ミリモル）を徐々に加えた。室温で１２時間撹拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。得られたポリイミド前駆体の対数粘度は０．４ｄＬ／ｇであった。

【０１５２】

ＰＴＦＥ製メンブレンフィルターでろ過したポリイミド前駆体溶液をガラス基板に塗布し、窒素雰囲気下（酸素濃度２００ｐｐｍ以下）、そのままガラス基板上で室温から４２０℃まで加熱して熱的にイミド化を行い、無色透明なポリイミドフィルム／ガラス積層体

を得た。次いで、得られたポリイミドフィルム／ガラス積層体を水に浸漬した後剥離し、乾燥して、膜厚が約１０μｍのポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドのT_1は８６％、T_2は９２％であった。

【０１５３】

このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表２－１に示す。

【０１５４】

〔実施例８〕

窒素ガスで置換した反応容器中にＤＡＢＡＮ　１．５９ｇ（７ミリモル）とＰＰＤ　０．３２ｇ（３ミリモル）を入れ、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドを、仕込みモノマー総質量（ジアミン成分とカルボン酸成分の総和）が　２６質量％となる量の１１．８６ｇを加え、室温で１時間攪拌した。この溶液にＣｐＯＤＡ　３．８４ｇ（１０ミリモル）を徐々に加えた。室温で１２時間撹拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。得られたポリイミド前駆体の対数粘度は１．２ｄＬ／ｇであった。

【０１５５】

ＰＴＦＥ製メンブレンフィルターでろ過したポリイミド前駆体溶液をガラス基板に塗布し、窒素雰囲気下（酸素濃度２００ｐｐｍ以下）、そのままガラス基板上で室温から４２０℃まで加熱して熱的にイミド化を行い、無色透明なポリイミドフィルム／ガラス積層体を得た。次いで、得られたポリイミドフィルム／ガラス積層体を水に浸漬した後剥離し、乾燥して、膜厚が約１０μｍのポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドのT_1は８４％、T_2は９２％であった。

【０１５６】

このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表２－１に示す。

【０１５７】

〔実施例９〕

窒素ガスで置換した反応容器中にＤＡＢＡＮ　１．１４ｇ（５ミリモル）とＰＰＤ　０．５４ｇ（５ミリモル）を入れ、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドを、仕込みモノマー総質量（ジアミン成分とカルボン酸成分の総和）が　２５質量％となる量の１３．１５ｇを加え、室温で１時間攪拌した。この溶液にＣｐＯＤＡ　３．８４ｇ（１０ミリモル）を徐々に加えた。室温で１２時間撹拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。得られたポリイミド前駆体の対数粘度は１．１ｄＬ／ｇであった。

【０１５８】

ＰＴＦＥ製メンブレンフィルターでろ過したポリイミド前駆体溶液をガラス基板に塗布し、窒素雰囲気下（酸素濃度２００ｐｐｍ以下）、そのままガラス基板上で室温から４２０℃まで加熱して熱的にイミド化を行い、無色透明なポリイミドフィルム／ガラス積層体を得た。次いで、得られたポリイミドフィルム／ガラス積層体を水に浸漬した後剥離し、乾燥して、膜厚が約１０μｍのポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドのT_1は８５％、T_2は９２％であった。

【０１５９】

このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表２－１に示す。

【０１６０】

〔実施例１０〕

窒素ガスで置換した反応容器中にＤＡＢＡＮ　０．６８ｇ（３ミリモル）とＰＰＤ　０．７６ｇ（７ミリモル）を入れ、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドを、仕込みモノマー総質量（ジアミン成分とカルボン酸成分の総和）が　１９質量％となる量の１９．６１ｇを加え、室温で１時間攪拌した。この溶液にＣｐＯＤＡ　３．８４ｇ（１０ミリモル）を徐々に加えた。室温で１２時間撹拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。得られたポリイミド前駆体の対数粘度は１．１ｄＬ／ｇであった。

【０１６１】

ＰＴＦＥ製メンブレンフィルターでろ過したポリイミド前駆体溶液をガラス基板に塗布し、窒素雰囲気下（酸素濃度２００ｐｐｍ以下）、そのままガラス基板上で室温から４２

０℃まで加熱して熱的にイミド化を行い、無色透明なポリイミドフィルム／ガラス積層体を得た。次いで、得られたポリイミドフィルム／ガラス積層体を水に浸漬した後剥離し、乾燥して、膜厚が約１０μｍのポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドのT_1は８６％、T_2は９２％であった。

【０１６２】

このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表２－１に示す。

【０１６３】

〔実施例１１〕

窒素ガスで置換した反応容器中に４－ＡＰＴＰ　３．４６ｇ（１０ミリモル）を入れ、Ｎ－メチル－２－ピロリドンを、仕込みモノマー総質量（ジアミン成分とカルボン酸成分の総和）が　１３質量％となる量の４８．８５ｇを加え、室温で１時間攪拌した。この溶液にＣｐＯＤＡ　３．８４ｇ（１０ミリモル）を徐々に加えた。室温で１２時間撹拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

【０１６４】

ＰＴＦＥ製メンブレンフィルターでろ過したポリイミド前駆体溶液をガラス基板に塗布し、窒素雰囲気下（酸素濃度２００ｐｐｍ以下）、そのままガラス基板上で室温から４２０℃まで加熱して熱的にイミド化を行い、無色透明なポリイミドフィルム／ガラス積層体を得た。次いで、得られたポリイミドフィルム／ガラス積層体を水に浸漬した後剥離し、乾燥して、膜厚が約１０μｍのポリイミドフィルムを得た。

【０１６５】

このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表２－１に示す。

【０１６６】

〔実施例１２〕

窒素ガスで置換した反応容器中にＤＡＢＡＮ　１．１４ｇ（５ミリモル）とＰＰＤ　０．５４ｇ（５ミリモル）を入れ、Ｎ－メチル－２－ピロリドンを、仕込みモノマー総質量（ジアミン成分とカルボン酸成分の総和）が　２０質量％となる量の２２．０８ｇを加え、室温で１時間攪拌した。この溶液にＣｐＯＤＡ　３．８４ｇ（１０ミリモル）を徐々に加えた。室温で１２時間撹拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

【０１６７】

ＰＴＦＥ製メンブレンフィルターでろ過したポリイミド溶液をガラス基板に塗布し、窒素雰囲気下（酸素濃度２００ｐｐｍ以下）、そのままガラス基板上で室温から４２０℃まで加熱して、無色透明なポリイミドフィルム／ガラス積層体を得た。次いで、得られたポリイミドフィルム／ガラス積層体を水に浸漬した後剥離し、乾燥して、膜厚が約１０μｍのポリイミドフィルムを得た。

【０１６８】

このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表２－１に示す。

【０１６９】

〔実施例１３〕

窒素ガスで置換した反応容器中にＴＦＭＢ　１．６０ｇ（５ミリモル）とＰＰＤ　０．５４ｇ（５ミリモル）を入れ、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドを、仕込みモノマー総質量（ジアミン成分とカルボン酸成分の総和）が　２３質量％となる量の２０．０２ｇを加え、室温で１時間攪拌した。この溶液にＣｐＯＤＡ　３．８４ｇ（１０ミリモル）を徐々に加えた。室温で１２時間撹拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

【０１７０】

ＰＴＦＥ製メンブレンフィルターでろ過したポリイミド溶液をガラス基板に塗布し、窒素雰囲気下（酸素濃度２００ｐｐｍ以下）、そのままガラス基板上で室温から４２０℃まで加熱して、無色透明なポリイミドフィルム／ガラス積層体を得た。次いで、得られたポリイミドフィルム／ガラス積層体を水に浸漬した後剥離し、乾燥して、膜厚が約１０μｍのポリイミドフィルムを得た。

【０１７１】

このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表２－１に示す。

【０１７２】

〔実施例１４〕

窒素ガスで置換した反応容器中にＴＦＭＢ　０．９６ｇ（３ミリモル）とＰＰＤ　０．７６ｇ（７ミリモル）を入れ、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドを、仕込みモノマー総質量（ジアミン成分とカルボン酸成分の総和）が　２３質量％となる量の１８．６１ｇを加え、室温で１時間攪拌した。この溶液にＣｐＯＤＡ　３．８４ｇ（１０ミリモル）を徐々に加えた。室温で１２時間撹拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

【０１７３】

ＰＴＦＥ製メンブレンフィルターでろ過したポリイミド溶液をガラス基板に塗布し、窒素雰囲気下（酸素濃度２００ｐｐｍ以下）、そのままガラス基板上で室温から４２０℃まで加熱して、無色透明なポリイミドフィルム／ガラス積層体を得た。次いで、得られたポリイミドフィルム／ガラス積層体を水に浸漬した後剥離し、乾燥して、膜厚が約１０μｍのポリイミドフィルムを得た。

【０１７４】

このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表２－１に示す。

【０１７５】

〔実施例１５〕

窒素ガスで置換した反応容器中にＤＡＢＡＮ　０．９１ｇ（４ミリモル）とＰＰＤ　０．２２ｇ（２ミリモル）とＴＦＭＢ　１．２８ｇ（４ミリモル）を入れ、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドを、仕込みモノマー総質量（ジアミン成分とカルボン酸成分の総和）が　２０量％となる量の２５．００ｇを加え、室温で１時間攪拌した。この溶液にＣｐＯＤＡ　３．８４ｇ（１０ミリモル）を徐々に加えた。室温で１２時間撹拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

【０１７６】

ＰＴＦＥ製メンブレンフィルターでろ過したポリイミド溶液をガラス基板に塗布し、窒素雰囲気下（酸素濃度２００ｐｐｍ以下）、そのままガラス基板上で室温から４２０℃まで加熱して、無色透明なポリイミドフィルム／ガラス積層体を得た。次いで、得られたポリイミドフィルム／ガラス積層体を水に浸漬した後剥離し、乾燥して、膜厚が約１０μｍのポリイミドフィルムを得た。

【０１７７】

このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表２－２に示す。

【０１７８】

〔実施例１６〕

窒素ガスで置換した反応容器中にＤＡＢＡＮ　０．６８ｇ（３ミリモル）とＰＰＤ　０．２２ｇ（２ミリモル）とＴＦＭＢ　１．６０ｇ（５ミリモル）を入れ、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドを、仕込みモノマー総質量（ジアミン成分とカルボン酸成分の総和）が　２０量％となる量の２５．３６ｇを加え、室温で１時間攪拌した。この溶液にＣｐＯＤＡ　３．８４ｇ（１０ミリモル）を徐々に加えた。室温で１２時間撹拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

【０１７９】

ＰＴＦＥ製メンブレンフィルターでろ過したポリイミド溶液をガラス基板に塗布し、窒素雰囲気下（酸素濃度２００ｐｐｍ以下）、そのままガラス基板上で室温から４２０℃まで加熱して、無色透明なポリイミドフィルム／ガラス積層体を得た。次いで、得られたポリイミドフィルム／ガラス積層体を水に浸漬した後剥離し、乾燥して、膜厚が約１０μｍのポリイミドフィルムを得た。

【０１８０】

このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表２－２に示す。

【０１８１】

〔実施例１７〕

窒素ガスで置換した反応容器中にＤＡＢＡＮ　０．９１ｇ（４ミリモル）とＦＤＡ　０．３５ｇ（１ミリモル）とＴＦＭＢ　１．６０ｇ（５ミリモル）を入れ、Ｎ－メチル－２－ピロリドンを、仕込みモノマー総質量（ジアミン成分とカルボン酸成分の総和）が　１８質量％となる量の３０．５２ｇを加え、室温で１時間攪拌した。この溶液にＣｐＯＤＡ　３．８４ｇ（１０ミリモル）を徐々に加えた。室温で１２時間撹拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

【０１８２】

ＰＴＦＥ製メンブレンフィルターでろ過したポリイミド溶液をガラス基板に塗布し、窒素雰囲気下（酸素濃度２００ｐｐｍ以下）、そのままガラス基板上で室温から４２０℃まで加熱して、無色透明なポリイミドフィルム／ガラス積層体を得た。次いで、得られたポリイミドフィルム／ガラス積層体を水に浸漬した後剥離し、乾燥して、膜厚が約１０μｍのポリイミドフィルムを得た。

【０１８３】

このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表２－２に示す。

【０１８４】

〔実施例１８〕

窒素ガスで置換した反応容器中にＤＡＢＡＮ　２．０５ｇ（９ミリモル）とＦＤＡ　０．３５ｇ（１ミリモル）を入れ、Ｎ－メチル－２－ピロリドンを、仕込みモノマー総質量（ジアミン成分とカルボン酸成分の総和）が　１８質量％となる量の２８．４３ｇを加え、室温で１時間攪拌した。この溶液にＣｐＯＤＡ　３．８４ｇ（１０ミリモル）を徐々に加えた。室温で１２時間撹拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

【０１８５】

ＰＴＦＥ製メンブレンフィルターでろ過したポリイミド溶液をガラス基板に塗布し、窒素雰囲気下（酸素濃度２００ｐｐｍ以下）、そのままガラス基板上で室温から４２０℃まで加熱して、無色透明なポリイミドフィルム／ガラス積層体を得た。次いで、得られたポリイミドフィルム／ガラス積層体を水に浸漬した後剥離し、乾燥して、膜厚が約１０μｍのポリイミドフィルムを得た。

【０１８６】

このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表２－２に示す。

【０１８７】

〔実施例１９〕

窒素ガスで置換した反応容器中に４－ＡＰＴＰ　３．１２ｇ（９ミリモル）とＦＤＡ　０．３５ｇ（１ミリモル）を入れ、Ｎ－メチル－２－ピロリドンを、仕込みモノマー総質量（ジアミン成分とカルボン酸成分の総和）が　１３質量％となる量の４８．９２ｇを加え、室温で１時間攪拌した。この溶液にＣｐＯＤＡ　３．８４ｇ（１０ミリモル）を徐々に加えた。室温で１２時間撹拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

【０１８８】

ＰＴＦＥ製メンブレンフィルターでろ過したポリイミド溶液をガラス基板に塗布し、窒素雰囲気下（酸素濃度２００ｐｐｍ以下）、そのままガラス基板上で室温から４２０℃まで加熱して、無色透明なポリイミドフィルム／ガラス積層体を得た。次いで、得られたポリイミドフィルム／ガラス積層体を水に浸漬した後剥離し、乾燥して、膜厚が約１０μｍのポリイミドフィルムを得た。

【０１８９】

このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表２－２に示す。

【０１９０】

〔実施例２０〕

窒素ガスで置換した反応容器中にＤＡＢＡＮ　２．２７ｇ（１０ミリモル）を入れ、日産化学工業株式会社製のオルガノシリカゾル　ＤＭＡｃ－ＳＴ　５．８８ｇとＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド　１９．８３ｇを加え、室温で１時間攪拌した。この溶液にＣｐＯＤＡ　３．８４ｇ（１０ミリモル）を徐々に加えた。室温で１２時間撹拌し、均一で粘稠な

ポリイミド前駆体溶液を得た。

【０１９１】

ＰＴＦＥ製メンブレンフィルターでろ過したポリイミド前駆体溶液をガラス基板に塗布し、窒素雰囲気下（酸素濃度２００ｐｐｍ以下）、そのままガラス基板上で室温から４２０℃まで加熱して熱的にイミド化を行い、無色透明なポリイミドフィルム／ガラス積層体を得た。次いで、得られたポリイミドフィルム／ガラス積層体を水に浸漬した後剥離し、乾燥して、膜厚が約１０μｍのポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドのT_1は７９％、T_2は９０％であった。

【０１９２】

このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表２－２に示す。

【０１９３】

〔実施例２１〕

窒素ガスで置換した反応容器中にＤＡＢＡＮ　２．２７ｇ（１０ミリモル）を入れ、日産化学工業株式会社製のオルガノシリカゾルＤＭＡｃ－ＳＴ　１１．３２ｇとＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド　１５．５５ｇを加え、室温で１時間攪拌した。この溶液にＣｐＯＤＡ　３．８４ｇ（１０ミリモル）を徐々に加えた。室温で１２時間撹拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

【０１９４】

ＰＴＦＥ製メンブレンフィルターでろ過したポリイミド前駆体溶液をガラス基板に塗布し、窒素雰囲気下（酸素濃度２００ｐｐｍ以下）、そのままガラス基板上で室温から４２０℃まで加熱して熱的にイミド化を行い、無色透明なポリイミドフィルム／ガラス積層体を得た。次いで、得られたポリイミドフィルム／ガラス積層体を水に浸漬した後剥離し、乾燥して、膜厚が約１０μｍのポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドのT_1は８３％、T_2は９２％であった。

【０１９５】

このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表２－２に示す。

【０１９６】

〔実施例２２〕

窒素ガスで置換した反応容器中にＴＦＭＢ　３．２０ｇ（１０ミリモル）を入れ、日産化学工業株式会社製のオルガノシリカゾルＤＭＡｃ－ＳＴ　３．６０ｇとＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド　２５．３５ｇを加え、室温で１時間攪拌した。この溶液にＣｐＯＤＡ　３．８４ｇ（１０ミリモル）を徐々に加えた。室温で１２時間撹拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

【０１９７】

ＰＴＦＥ製メンブレンフィルターでろ過したポリイミド前駆体溶液をガラス基板に塗布し、窒素雰囲気下（酸素濃度２００ｐｐｍ以下）、そのままガラス基板上で室温から４２０℃まで加熱して熱的にイミド化を行い、無色透明なポリイミドフィルム／ガラス積層体を得た。次いで、得られたポリイミドフィルム／ガラス積層体を水に浸漬した後剥離し、乾燥して、膜厚が約１０μｍのポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドのT_1は８９％、T_2は９４％であった。

【０１９８】

このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表２－２に示す。

【０１９９】

〔実施例２３〕

窒素ガスで置換した反応容器中にＴＦＭＢ　３．２０ｇ（１０ミリモル）を入れ、日産化学工業株式会社製のオルガノシリカゾルＤＭＡｃ－ＳＴ　７．６１ｇとＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド　２２．２０ｇを加え、室温で１時間攪拌した。この溶液にＣｐＯＤＡ　３．８４ｇ（１０ミリモル）を徐々に加えた。室温で１２時間撹拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

【０２００】

ＰＴＦＥ製メンブレンフィルターでろ過したポリイミド前駆体溶液をガラス基板に塗布し、窒素雰囲気下（酸素濃度２００ｐｐｍ以下）、そのままガラス基板上で室温から４２０℃まで加熱して熱的にイミド化を行い、無色透明なポリイミドフィルム／ガラス積層体を得た。次いで、得られたポリイミドフィルム／ガラス積層体を水に浸漬した後剥離し、乾燥して、膜厚が約１０μｍのポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドのT_1は８６％、T_2は９４％であった。

【０２０１】

このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表２－２に示す。

【０２０２】

〔実施例２４〕

窒素ガスで置換した反応容器中に実施例８で得られたポリイミド前駆体溶液　５．００ｇを入れ、Ｎ，Ｏ－ビス（トリメチルシリル）アセトアミド　０．９３ｇを入れ、室温で１２時間攪拌し均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

【０２０３】

ＰＴＦＥ製メンブレンフィルターでろ過したポリイミド溶液をガラス基板に塗布し、窒素雰囲気下（酸素濃度２００ｐｐｍ以下）、そのままガラス基板上で室温から４２０℃まで加熱して、無色透明なポリイミドフィルム／ガラス積層体を得た。次いで、得られたポリイミドフィルム／ガラス積層体を水に浸漬した後剥離し、乾燥して、膜厚が約１０μｍのポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドのT_1は７８％、T_2は８７％であった。

【０２０４】

このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表２－２に示す。

【０２０５】

〔実施例２５〕

窒素ガスで置換した反応容器中にＤＡＢＡＮ　０．９１ｇ（４ミリモル）とＰＰＤ　０．５４ｇ（５ミリモル）とＴＦＭＢ　０．３２ｇ（１ミリモル）を入れ、Ｎ－メチル－２－ピロリドンを、仕込みモノマー総質量（ジアミン成分とカルボン酸成分の総和）が　１８量％となる量の２５．５６ｇを加え、室温で１時間攪拌した。この溶液にＣｐＯＤＡ　３．８４ｇ（１０ミリモル）を徐々に加えた。室温で１２時間撹拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

【０２０６】

ＰＴＦＥ製メンブレンフィルターでろ過したポリイミド溶液をガラス基板に塗布し、窒素雰囲気下（酸素濃度２００ｐｐｍ以下）、そのままガラス基板上で室温から４２０℃まで加熱して、無色透明なポリイミドフィルム／ガラス積層体を得た。次いで、得られたポリイミドフィルム／ガラス積層体を水に浸漬した後剥離し、乾燥して、膜厚が約１０μｍのポリイミドフィルムを得た。

【０２０７】

このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表２－２に示す。

【０２０８】

〔実施例２６〕

窒素ガスで置換した反応容器中にＤＡＢＡＮ　０．６８ｇ（３ミリモル）とＰＰＤ　０．６５ｇ（６ミリモル）とＴＦＭＢ　０．３２ｇ（１ミリモル）を入れ、Ｎ－メチル－２－ピロリドンを、仕込みモノマー総質量（ジアミン成分とカルボン酸成分の総和）が　１８量％となる量の２５．０１ｇを加え、室温で１時間攪拌した。この溶液にＣｐＯＤＡ　３．８４ｇ（１０ミリモル）を徐々に加えた。室温で１２時間撹拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

【０２０９】

ＰＴＦＥ製メンブレンフィルターでろ過したポリイミド溶液をガラス基板に塗布し、窒素雰囲気下（酸素濃度２００ｐｐｍ以下）、そのままガラス基板上で室温から４２０℃まで加熱して、無色透明なポリイミドフィルム／ガラス積層体を得た。次いで、得られたポ

リイミドフィルム／ガラス積層体を水に浸漬した後剥離し、乾燥して、膜厚が約１０μｍのポリイミドフィルムを得た。

【０２１０】

このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表２－２に示す。

【０２１１】

〔実施例２７〕

窒素ガスで置換した反応容器中にＤＡＢＡＮ　０．９１ｇ（４ミリモル）とＰＰＤ　０．５４ｇ（５ミリモル）とＯＤＡ　０．２０ｇ（１ミリモル）を入れ、Ｎ－メチル－２－ピロリドンを、仕込みモノマー総質量（ジアミン成分とカルボン酸成分の総和）が　１８量％となる量の２５．０１ｇを加え、室温で１時間攪拌した。この溶液にＣｐＯＤＡ　３．８４ｇ（１０ミリモル）を徐々に加えた。室温で１２時間撹拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

【０２１２】

ＰＴＦＥ製メンブレンフィルターでろ過したポリイミド溶液をガラス基板に塗布し、窒素雰囲気下（酸素濃度２００ｐｐｍ以下）、そのままガラス基板上で室温から４２０℃まで加熱して、無色透明なポリイミドフィルム／ガラス積層体を得た。次いで、得られたポリイミドフィルム／ガラス積層体を水に浸漬した後剥離し、乾燥して、膜厚が約１０μｍのポリイミドフィルムを得た。

【０２１３】

このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表２－２に示す。

【０２１４】

〔実施例２８〕

窒素ガスで置換した反応容器中にＤＡＢＡＮ　０．６８ｇ（３ミリモル）とＰＰＤ　０．６５ｇ（６ミリモル）とＯＤＡ　０．２０ｇ（１ミリモル）を入れ、Ｎ－メチル－２－ピロリドンを、仕込みモノマー総質量（ジアミン成分とカルボン酸成分の総和）が　１８量％となる量の２４．４６ｇを加え、室温で１時間攪拌した。この溶液にＣｐＯＤＡ　３．８４ｇ（１０ミリモル）を徐々に加えた。室温で１２時間撹拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

【０２１５】

ＰＴＦＥ製メンブレンフィルターでろ過したポリイミド溶液をガラス基板に塗布し、窒素雰囲気下（酸素濃度２００ｐｐｍ以下）、そのままガラス基板上で室温から４２０℃まで加熱して、無色透明なポリイミドフィルム／ガラス積層体を得た。次いで、得られたポリイミドフィルム／ガラス積層体を水に浸漬した後剥離し、乾燥して、膜厚が約１０μｍのポリイミドフィルムを得た。

【０２１６】

このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表２－２に示す。

【０２１７】

〔比較例１〕

窒素ガスで置換した反応容器中にＯＤＡ　２．００ｇ（１０ミリモル）を入れ、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドを、仕込みモノマー総質量（ジアミン成分とカルボン酸成分の総和）が　２０質量％となる量の２３．３９ｇを加え、室温で１時間攪拌した。この溶液にＣｐＯＤＡ　３．８４ｇ（１０ミリモル）を徐々に加えた。室温で１２時間撹拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。得られたポリイミド前駆体の対数粘度は１．６ｄＬ／ｇであった。

【０２１８】

ＰＴＦＥ製メンブレンフィルターでろ過したポリイミド前駆体溶液をガラス基板に塗布し、窒素雰囲気下（酸素濃度２００ｐｐｍ以下）、そのままガラス基板上で室温から４２０℃まで加熱して熱的にイミド化を行い、無色透明なポリイミドフィルム／ガラス積層体を得た。次いで、得られたポリイミドフィルム／ガラス積層体を水に浸漬した後剥離し、乾燥して、膜厚が約１０μｍのポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドのT_1は

８２％、T_2は８９％であった。

【０２１９】

このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表２－３に示す。

【０２２０】

〔比較例２〕

窒素ガスで置換した反応容器中にＯＤＡ　２．００ｇ（１０ミリモル）を入れ、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドを、仕込みモノマー総質量（ジアミン成分とカルボン酸成分の総和）が　１７質量％となる量の２０．７０ｇを加え、室温で１時間攪拌した。この溶液にＰＭＤＡ－ＨＳ　２．２４ｇ（１０ミリモル）を徐々に加えた。室温で１２時間撹拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。得られたポリイミド前駆体の対数粘度は１．０ｄＬ／ｇであった。

【０２２１】

ＰＴＦＥ製メンブレンフィルターでろ過したポリイミド前駆体溶液をガラス基板に塗布し、窒素雰囲気下（酸素濃度２００ｐｐｍ以下）、そのままガラス基板上で室温から４２０℃まで加熱して熱的にイミド化を行い、無色透明なポリイミドフィルム／ガラス積層体を得た。次いで、得られたポリイミドフィルム／ガラス積層体を水に浸漬した後剥離し、乾燥して、膜厚が約１０μｍのポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドのT_1は８６％、T_2は８９％であった。

【０２２２】

このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表２－３に示す。

【０２２３】

〔比較例３〕

窒素ガスで置換した反応容器中にＯＤＡ　２．００ｇ（１０ミリモル）を入れ、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドを、仕込みモノマー総質量（ジアミン成分とカルボン酸成分の総和）が　１８質量％となる量の２０．５０ｇを加え、室温で１時間攪拌した。この溶液にｃｉｓ／ｃｉｓＢＴＡ－Ｈ　２．５０ｇ（１０ミリモル）を徐々に加えた。室温で１２時間撹拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。得られたポリイミド前駆体の対数粘度は０．６ｄＬ／ｇであった。

【０２２４】

ＰＴＦＥ製メンブレンフィルターでろ過したポリイミド前駆体溶液をガラス基板に塗布し、窒素雰囲気下（酸素濃度２００ｐｐｍ以下）、そのままガラス基板上で室温から４２０℃まで加熱して熱的にイミド化を行い、無色透明なポリイミドフィルム／ガラス積層体を得た。次いで、得られたポリイミドフィルム／ガラス積層体を水に浸漬した後剥離し、乾燥して、膜厚が約１０μｍのポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドのT_1は８４％、T_2は８８％であった。

【０２２５】

このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表２－３に示す。

【０２２６】

【表２－１】

表2-1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
ポリイミド前駆体															
テトラカルボン酸成分(ミリモル)	CpODA	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	PMDA-HS														
	cis/cisBTA-H														
ジアミン成分(ミリモル)	DABAN	10					5	7	7	5	3		5		
	TFMB		10				5	3						5	3
	PPD			10					3	5	7		5	5	7
	m-TD				10										
	BAPT					10									
	4-APTP											10			
	FDA														
	ODA														
シリル化剤(ミリモル)	BSA														
フィルム時シリカ含有率(vol%)															
ポリイミドフィルム															
400nm 光透過率, T_3(%)		72	87	84	86	73	83	82	80	82	83	52	82	85	83
全光線透過率, T_4(%)		83	90	89	88	84	89	87	86	88	87	85	87	89	89
弾性率(GPa)		5.2	3.0	3.3	4.4	5.0	3.4	3.6	5.5	4.0	4.7	5.7	4.1	–	–
破断伸度(%)		13	26	5	30	9	35	24	15	18	13	15	11	–	–
線熱膨張係数(ppm/K)(50-400℃)		16	76	29	66	27	62	48	24	26	30	11	29	70	64
5%重量減少温度(℃)		497	481	494	474	475	483	484	496	496	496	504	503	489	492

【０２２７】

表2-2

		実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28
ポリイミド前駆体															
テトラカルボン酸成分(ミリモル)	CpODA	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	PMDA-HS														
	cis/cisBTA-H														
ジアミン成分(ミリモル)	DABAN	4	3	4	9		10	10			7	4	3	4	3
	TFMB	4	5	5					10	10		1	1		
	PPD	2	2								3	5	6	5	6
	m-TD														
	BAPT														
	4-APTP					9									
	FDA			1	1	1									
	ODA													1	1
シリル化剤(ミリモル)	BSA										20				
フィルム時シリカ含有率(vol%)							9	16	5	10	20				
ポリイミドフィルム															
400nm 光透過率, T_3(%)		84	83	83	78	60	77	80	85	82	77	77	77	75	77
全光線透過率, T_4(%)		88	88	87	87	85	87	88	89	88	87	86	87	86	86
弾性率(GPa)		3.3	3.2	3.3	4.1	5.2	5.9	6.7	3.5	4.3	4.4	4.8	4.8	4.7	4.3
破断伸度(%)		23	11	8	4	14	6	3	2	1	23.5	8	6	11	7
線熱膨張係数(ppm/K)(50-400℃)		40	71	40	29	11	23	26	76	69	22	27	24	27	27
5%重量減少温度(℃)		-	-	500	500	501	499	500	484	488	491	492	493	496	495

- 未施行

【表２－３】

表2-3

		比較例1	比較例2	比較例3
ポリイミド前駆体				
テトラカルボン酸成分(ミリモル)	CpODA	10		
	PMDA-HS		10	
	cis/cisBTA-H			10
ジアミン成分(ミリモル)	DABAN			
	TFMB			
	PPD			
	m-TD			
	BAPT			
	4-APTP			
	FDA			
	ODA	10	10	10
シリル化剤(ミリモル)	BSA			
フィルム時シリカ含有率(vol%)				
ポリイミドフィルム				
400nm 光透過率, T_3(%)		79	86	84
全光線透過率, T_4(%)		86	89	88
弾性率(GPa)		2.3	3.1	2.2
破断伸度(%)		78	73	10
線熱膨張係数(ppm/K)(50-400℃)		117	>1000	>1000
5%重量減少温度(℃)		490	467	502

【０２２９】

表２－１～２－３に示した結果から、比較例１～３に比べ、本発明のポリイミド（実施例１～２８）は、５０℃から４００℃という高温までの線熱膨張係数が小さくなることが分かる。

【０２３０】

特に、ジアミン成分としてＤＡＢＡＮ、ＰＰＤ、ＢＡＰＴを用いると線熱膨張係数が極めて小さくなる（実施例１，３，５）。また、ＴＦＭＢ、ＰＰＤ、ｍ－ＴＤを用いることで透明性が高くなる（実施例２，３，４）。これらを共重合することで高温まで極めて低熱膨張でかつ、高透明性を示す（実施例６－１０、１２－１６）。また、シリカ入りのポリイミドフィルムとすることで、ＤＡＢＡＮを用いたポリイミドでは透過率と耐熱性が向上しており（実施例１、２０および２１）、ＴＦＭＢを用いたポリイミドでは、耐熱性が向上し線熱膨張率が低下していることが分かる（実施例２、２２および２３）。

【０２３１】

前記のとおり、本発明のポリイミド前駆体から得られたポリイミドは、優れた光透過性、折り曲げ耐性を有すると共に、高温までの低線熱膨張係数を有しており、本発明のポリイミドフィルムは、ディスプレイ用途などの無色透明で微細な回路形成可能な透明基板として好適に用いることができる。

【産業上の利用可能性】

【０２３２】

本発明によって、透明性、折り曲げ耐性、高耐熱性などの優れた特性を有し、さらに極めて低い線熱膨張係数を有するポリイミド、及びその前駆体を提供することができる。このポリイミド前駆体から得られるポリイミド、及びポリイミドは、透明性が高く、且つ低線熱膨張係数であって微細な回路の形成が容易であり、耐溶剤性も併せ有するので、特にディスプレイ用途などの基板を形成するために好適に用いることができる。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/057563

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G73/10(2006.01)i, *C08J5/18*(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, C08J5/18

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.
Y	WO 2011/099518 A1 (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 18 August 2011 (18.08.2011), claims; paragraphs [0013], [0155], [0157] & EP 2535341 A1 & CN 102906097 A	1-21
Y	WO 2001/028767 A1 (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 26 April 2001 (26.04.2001), claims; page 1, lines 1 to 2; page 11, lines 12 to 20 & US 6998455 B1 & EP 1245379 A1 & DE 60040927 D & TW 576791 B & CN 1382085 A	1-21

☒ 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	Date of mailing of the international search report
22 April, 2013 (22.04.13)	14 May, 2013 (14.05.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/057563

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-321229 A (Ube Industries, Ltd.), 30 November 2006 (30.11.2006), claims; paragraphs [0001], [0029] & US 2009/0068454 A1 & WO 2006/112523 A1 & CN 101175633 A	1-21
Y	JP 2009-286967 A (Asahi Kasei E-materials Corp.), 10 December 2009 (10.12.2009), paragraph [0037] (Family: none)	1-21
Y	Yakushin suru Polyimide no Saishin Doko II - Tayoka suru Shurui·Tokusei·Kakosei to Yoto Kakudai no Jittai-, Sumibe Techno Research Kabushiki Kaisha, 2000, page 102	1-21
P,X	WO 2013/021942 A1 (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 14 February 2013 (14.02.2013), claims; paragraphs [0058], [0120] (Family: none)	1-21

国際調査報告

国際出願番号 ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０５７５６３

Ａ． 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl. C08G73/10(2006.01)i, C08J5/18(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（ＩＰＣ））

Int.Cl. C08G73/00-73/26, 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	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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
Y	WO 2011/099518 A1 (ＪＸ日鉱日石エネルギー株式会社) 2011.08.18, 請求の範囲、[００１３]、[０１５５]、[０１５７] & EP 2535341 A1 & CN 102906097 A	1-21
Y	WO 2001/028767 A1 (新日鐵化学株式会社) 2001.04.26, 請求の範囲、第１頁第１行～第２行、第１１頁第１２行～第２０行 & US 6998455 B1 & EP 1245379 A1 & DE 60040927 D & TW 576791 B & CN 1382085 A	1-21

☑ 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 ２２．０４．２０１３	国際調査報告の発送日 １４．０５．２０１３
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 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） ４Ｊ ５０８５ 内田 靖恵 電話番号 ０３－３５８１－１１０１ 内線 ３４５７

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（２００９年７月）

国際調査報告 | 国際出願番号 ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０５７５６３

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
Y	JP 2006-321229 A (宇部興産株式会社) 2006.11.30, 特許請求の範囲、【０００１】、【００２９】 & US 2009/0068454 A1 & WO 2006/112523 A1 & CN 101175633 A	1-21
Y	JP 2009-286967 A (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 2009.12.10, 【００３７】（ファミリーなし）	1-21
Y	躍進するポリイミドの最新動向ＩＩ －多様化する種類・特性・加工性と用途拡大の実態－, 住ベテクノリサーチ株式会社, 2000, p. 102	1-21
P, X	WO 2013/021942 A1 (ＪＸ日鉱日石エネルギー株式会社) 2013.02.14, 特許請求の範囲、［００５８］、［０１２０］（ファミリーなし）	1-21

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページの続き）（２００９年７月）

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(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),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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,KM,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

(72)発明者 渡辺 祥行
山口県宇部市大字小串１９７８番地の９６ 宇部興産株式会社内
(72)発明者 久野 信治
山口県宇部市大字小串１９７８番地の９６ 宇部興産株式会社内

Ｆターム(参考) 4F071 AA60 AF30Y AH12 AH16 BA02 BB02 BC01 BC12
4J043 PA02 PA04 QB26 RA34 SA06 SA54 SB01 TA01 TA22 TB01
UA042 UA082 UA121 UA131 UA141 UA241 UB121 UB152 UB161 UB221
UB401 VA011 XA03 XA16 ZA12 ZA32 ZA34 ZA35 ZA52 ZB11
ZB21 ZB47

（注）この公表は、国際事務局（ＷＩＰＯ）により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願（日本語実用新案登録出願）の国際公開の効果は、特許法第１８４条の１０第１項(実用新案法第４８条の１３第２項）により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。