

(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
2012 年 9 月 20 日(20.09.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/124664 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 73/10 (2006.01) H01M 14/00 (2006.01)
H01L 31/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/056310
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 12 日(12.03.2012)
- (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 2011-054845 2011 年 3 月 11 日(11.03.2011) JP
特願 2011-079396 2011 年 3 月 31 日(31.03.2011) JP
特願 2012-010529 2012 年 1 月 20 日(20.01.2012) JP
特願 2012-010540 2012 年 1 月 20 日(20.01.2012) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 宇部興産株式会社(UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高澤 亮一 (TAKASAWA, Ryoichi) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 宇部興産株

式会社内 Yamaguchi (JP). 岡 卓也(OKA, Takuya) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP). 小濱 幸徳(KOHAMA, Yukinori) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP). 中川 美晴(NAKAGAWA, Miharu) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP). 岩本 圭司(IWAMOTO, Keiji) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP). 弘津 健二(HIROTSU, Kenji) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP). 渡辺 祥行(WATANABE, Yoshiyuki) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP).

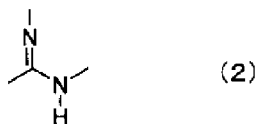
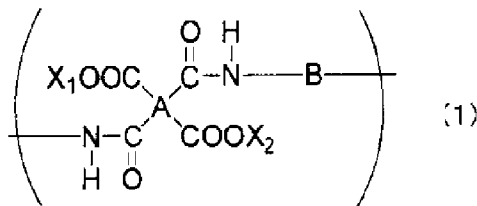
(74) 代理人: 伊藤 克博, 外(ITO, Katsuhiko et al.); 〒1030025 東京都中央区日本橋茅場町 3 丁目 1 0 番 9 号 ティーエスビル 7 階 Tokyo (JP).

(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,

[続葉有]

(54) Title: POLYIMIDE PRECURSOR AND POLYIMIDE

(54) 発明の名称: ポリイミド前駆体及びポリイミド



(57) Abstract: The present invention pertains to a polyimide precursor which is characterized by comprising repeating units represented by chemical formula (1). In chemical formula (1), A is a tetravalent group that contains at least one aliphatic six-membered ring in the chemical structure and that does not contain any aromatic ring therein, and B is a divalent group that contains both at least one amide bond and an aromatic ring in the chemical structure; or alternatively, A is a tetravalent aliphatic group, and B is a divalent group that contains, in the chemical structure, at least one chemical structure represented by chemical formula (2). In chemical formula (2), X₁ and X₂ are each independently hydrogen, C₁₋₆ alkyl, or C₃₋₉ alkylsilyl.

(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含むことを特徴とするポリイミド前駆体に関する。(式中、Aは、化学構造中に少なくとも一つの脂肪族6員環を有し芳香族環を有さない4価の基であり、Bは、化学構造中に少なくとも一つのアミド結合と芳香族環とを有する2価の基であるか、または、Aは、脂肪族の4価の基であり、Bは、化学構造中に少なくとも一つの下記化学式(2)の化学構造を有する2価の基である。X₁、X₂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。)

WO 2012/124664 A1



BB, BG, BH, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

(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,

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：ポリイミド前駆体及びポリイミド

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、さらに極めて低い線膨張係数や優れた耐溶剤性を併せ有するポリイミド、及びその前駆体に関する。また、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、さらに極めて低い線膨張係数や優れた耐溶剤性、難燃性を併せ有するポリイミド、及びその前駆体にも関する。

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、線膨張係数が50 ppm/K以上と大きいために、金属などの導体との線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] さらに、この様な半脂環式ポリイミドは、耐溶剤性が十分でない傾向があり、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。また、難燃性

に劣る場合があり、電子機器の安全性が低下する場合があった。

先行技術文献

特許文献

[0009] 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

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 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、線膨張係数や耐溶剤性を改良することを目的とする。また、テトラカルボン酸成分として脂肪族系テトラカルボン酸二無水物を用いたポリイミドにおいて、線膨張係数や耐溶剤性、難燃性を改良することを目的とする。

[0011] すなわち、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、さらに極めて低い線膨張係数や優れた耐溶剤性を併せ有するポリイミド、及びその前駆体を提供することを目的とする。また、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、さらに極めて低い線膨張係数や優れた耐溶剤性、難燃性を併せ有するポリイミド、及びその前駆体を提供することも目的とする。

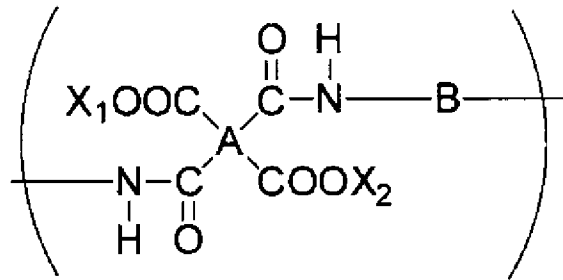
課題を解決するための手段

[0012] 本発明は、以下の各項に関する。

1. 下記化学式(1)で表される繰り返し単位を含むことを特徴とするポリイミド前駆体。

[0013]

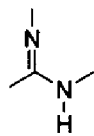
[化1]



化学式(1)

(式中、Aは、化学構造中に少なくとも一つの脂肪族6員環を有し芳香族環を有さない4価の基であり、Bは、化学構造中に少なくとも一つのアミド結合と芳香族環とを有する2価の基であるか、または、Aは、脂肪族の4価の基であり、Bは、化学構造中に少なくとも一つの下記化学式(2)の化学構造を有する2価の基である。

[0014] [化2]

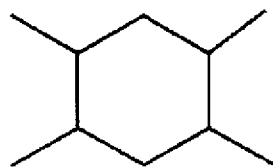


化学式(2)

X₁、X₂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。)

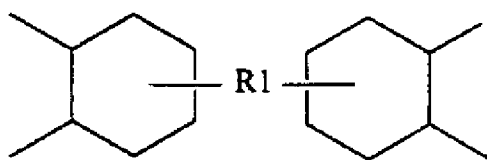
[0015] 2. Aが、下記化学式(3-1)～(3-4)からなる群から選択される1種以上であることを特徴とする前記項1に記載のポリイミド前駆体。

[0016] [化3]



化学式(3-1)

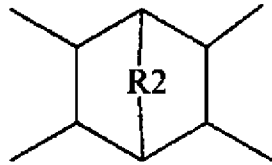
[0017] [化4]



化学式(3-2)

(式中、R₁は直接結合、CH₂基、C(CH₃)₂基、SO₂基、Si(CH₃)₂基、C(CF₃)₂基、酸素原子、または硫黄原子である。)

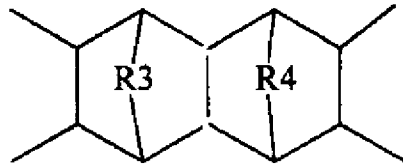
[0018] [化5]



化学式(3-3)

(式中、R₂は、CH₂基、CH₂CH₂基、酸素原子、または硫黄原子である。)

[0019] [化6]

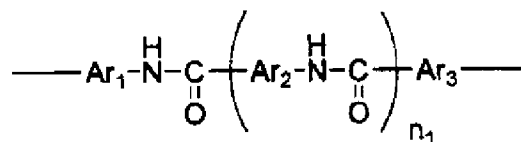


化学式(3-4)

(式中、R₃及びR₄は、それぞれ独立に、CH₂基、CH₂CH₂基、酸素原子、または硫黄原子である。)

[0020] 3. Bが、下記化学式(4-1)～(4-4)からなる群から選択される1種以上であることを特徴とする前記項1または2に記載のポリイミド前駆体。

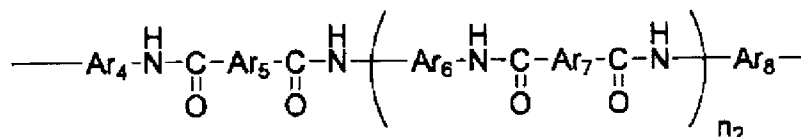
[0021] [化7]



化学式(4-1)

(式中、Ar₁、Ar₂及びAr₃は、それぞれ独立に、炭素数が6～18の芳香族環を有する2価の基であり、n₁は、0～5の整数である。)

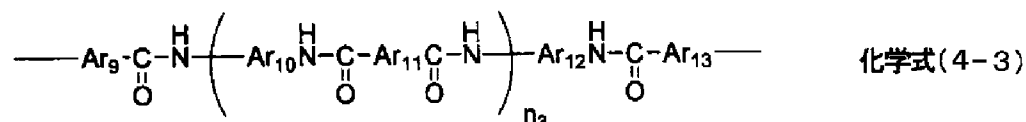
[0022] [化8]



化学式(4-2)

(式中、 Ar_4 、 Ar_5 、 Ar_6 、 Ar_7 及び Ar_8 は、それぞれ独立に、炭素数が6～18の芳香族環を有する2価の基であり、 n_2 は、0～5の整数である。)

[0023] [化9]



(式中、 Ar_9 、 Ar_{10} 、 Ar_{11} 、 Ar_{12} 及び Ar_{13} は、それぞれ独立に、炭素数が6～18の芳香族環を有する2価の基であり、 n_3 は、0～5の整数である。)

[0024] [化10]



(式中、 Ar_{14} 及び Ar_{15} は、それぞれ独立に、炭素数6～18の2価の芳香族基であり、R5は、水素原子または一価の有機基である。)

[0025] 4. 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%以下で含むテトラカルボン酸成分と、全ジアミン成分100モル%中、化学式(1)で表される繰り返し単位を与えるジアミン成分を70モル%以上、それ以外のジアミン成分を30モル%以下で含むジアミン成分とから得られる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。

5. ジアミン成分が、化学式(1)で表される繰り返し単位を与えるジアミン成分に加えて、*p*-フェニレンジアミン、ベンジジン、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン、3,3'-ジメチルベンジジン、2,2'-ジメチルベンジジンまたはトランス-シクロヘキサレンジアミンのいずれか1種以上を30モル%以下で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。

6. ポリイミド前駆体の対数粘度（温度：30℃、濃度：0.5 g/dL、溶媒：N，N-ジメチルアセトアミド）が0.2 dL/g以上であることを特徴とする前記項1～5のいずれかに記載のポリイミド前駆体。

7. 純度（複数の立体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）が99%以上のテトラカルボン酸成分と、純度が99%以上のジアミン成分とから得られることを特徴とする前記項1～6のいずれかに記載のポリイミド前駆体。

8. 光透過率が70%以上のテトラカルボン酸成分（但し、テトラカルボン酸成分の光透過率は、2規定水酸化ナトリウム溶液に10質量%の濃度に溶解して得られた溶液に対する波長400 nm、光路長1 cmの透過率を表す。）と、光透過率が30%以上のジアミン成分（但し、ジアミン成分の光透過率は、メタノール、水、N，N-ジメチルアセトアミド、酢酸もしくはこれらの塩酸溶液に、8質量%の濃度に溶解して得られた溶液に対する波長400 nm、光路長1 cmの透過率を表す。）とから得られることを特徴とする前記項1～7のいずれかに記載のポリイミド前駆体。

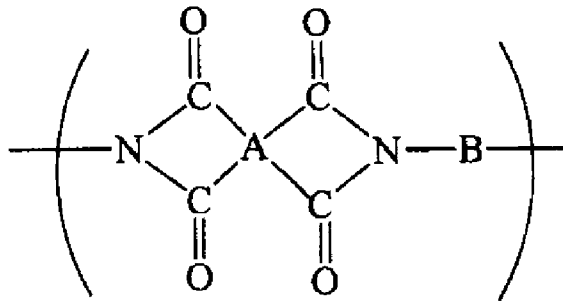
9. N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルー2-ピロリドン、N-エチルー2-ピロリドン、1，3-ジメチルー2-イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、水より選ばれる溶媒に10質量%の濃度に溶解して得られた溶液に対する波長400 nm、光路長1 cmの光透過率が40%以上であることを特徴とする前記項1～8のいずれかに記載のポリイミド前駆体。

[0026] 10. 前記項1～9のいずれかに記載のポリイミド前駆体が溶媒中に溶解しているポリイミド前駆体溶液組成物であって、

前記溶媒の波長400 nm、光路長1 cmの光透過率が89%以上であることを特徴とするポリイミド前駆体溶液組成物。

[0027] 11. 下記化学式（5）で表される繰り返し単位を含むことを特徴とするポリイミド。

[0028] [化11]



化学式(5)

(式中、Aは、化学構造中に少なくとも一つの脂肪族6員環を有し芳香族環を有さない4価の基であり、Bは、化学構造中に少なくとも一つのアミド結合と芳香族環とを有する2価の基であるか、または、Aは、脂肪族の4価の基であり、Bは、化学構造中に少なくとも一つの前記化学式(2)の化学構造を有する2価の基である。)

12. 厚さ10 μ mのフィルムでの全光透過率(波長380nm~780nmの平均光透過率)が70%以上、好ましくは80%以上、より好ましくは85%以上であることを特徴とする前記項11に記載のポリイミド。

13. 厚さ10 μ mのフィルムでの波長400nmの光透過率が50%以上、好ましくは60%以上、より好ましくは70%以上、特に好ましくは75%以上であることを特徴とする前記項11または12に記載のポリイミド。

14. 厚さ10 μ mのフィルムでの50~200℃における平均線膨張係数が50ppm/K以下、好ましくは45ppm/K以下、より好ましくは40ppm/K以下、特に好ましくは20ppm/K以下であることを特徴とする前記項11~13のいずれかに記載のポリイミド。

[0029] 15. 前記化学式(5)中のAは、脂肪族の4価の基であり、Bは、化学構造中に少なくとも一つの前記化学式(2)の化学構造を有する2価の基であって、酸素指数が22%(体積分率)以上であることを特徴とする前記項11~14のいずれかに記載のポリイミド。

[0030] 16. 脂肪族テトラカルボン酸成分とジアミン成分とを反応して得られたポリイミドであって、酸素指数が22%(体積分率)以上であることを特徴

とするポリイミド。

[0031] 17. 前記項10に記載のポリイミド前駆体溶液組成物を用いて得られたポリイミド、又は前記項11～16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

[0032] 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膨張係数や優れた耐溶剤性を併せ有するポリイミド、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、且つ低線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、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。

[0033] また、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膨張係数や優れた耐溶剤性、難燃性を併せ有するポリイミド、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、且つ低線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、難燃性も併せ有するので、ディスプレイ用途などの基板、タッチパネル用、太陽電池用の基板を形成するために好適に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0034] 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含んで構成されたポリイミド前駆体である。換言すれば、本発明のポリイミド前駆体は、化学構造中に少なくとも一つの脂肪族6員環を有し芳香族環を有さない脂環式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アミド結合と芳香族環とを有する芳香族ジアミン成分から得られる半脂環式ポリイミド前駆体(A)、または、脂肪族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前記化学式（２）の化学構造を有するジアミン成分から得られるポリイミド前駆体（Ｂ）である。

[0035] 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、ポリイミド前駆体（Ａ）の場合は、化学構造中に少なくとも一つの脂肪族６員環を有し芳香族環を有さない脂環式テトラカルボン酸成分であり、ポリイミド前駆体（Ｂ）の場合は、脂肪族テトラカルボン酸成分である。）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％以下で含むテトラカルボン酸成分と、全ジアミン成分１００モル％中、化学式（１）で表される繰り返し単位を与えるジアミン成分（すなわち、ポリイミド前駆体（Ａ）の場合は、化学構造中に少なくとも一つのアミド結合と芳香族環とを有する芳香族ジアミン成分であり、ポリイミド前駆体（Ｂ）の場合は、化学構造中に少なくとも一つの下記化学式（２）の化学構造を有するジアミン成分である。）を７０モル％以上、それ以外のジアミン成分を３０モル％以下で含むジアミン成分とから得られるポリイミド前駆体であってもよい。

[0036] 本発明のポリイミド前駆体（Ａ）のテトラカルボン酸成分およびジアミン成分について説明する。

[0037] 本発明のポリイミド前駆体（Ａ）において用いるテトラカルボン酸成分は、化学構造中に少なくとも一つの脂肪族６員環を有し芳香族環を有さない脂環式テトラカルボン酸成分であり、テトラカルボン酸成分中の６員環は複数であってもよく、複数の６員環が二つ以上の共通の炭素原子によって構成されていても構わない。また、６員環は環を構成する（６員環の内部の）炭素原子同士が化学結合によって更に環を形成した架橋環型であっても構わない。

[0038] テトラカルボン酸成分は、対称性が高い６員環構造を有するものが、高分子鎖の密なパッキングが可能となり、ポリイミドの耐溶剤性、耐熱性、機械強度に優れるため好ましい。さらに、テトラカルボン酸成分は、複数の６員

環が二つ以上の共通の炭素原子によって構成された多脂環型、及び6員環が環を構成する炭素原子同士が化学結合によって更に環を形成した架橋環型であることが、ポリイミドの良好な耐熱性、耐溶剤性、低線膨張係数を達成し易いのでより好ましい。

[0039] 前記化学式(1)中のAで表されるテトラカルボン酸成分に由来する4価の基としては、例えば、前記化学式(3-1)～(3-4)の基が好ましく、前記化学式(3-3)又は(3-4)の基がより好ましく、前記化学式(3-4)の基が特に好ましい。前記化学式(3-1)及び(3-2)の基に比べ、前記化学式(3-3)及び(3-4)の基は、架橋環型であるため、ポリイミドの耐熱性に優れ且つ線膨張係数が小さいため、より好ましい。さらに前記化学式(3-4)の基は、多脂環・架橋環型であるため、よりポリイミドの耐熱性に優れることから、特に好ましい。

[0040] 前記化学式(3-1)又は(3-2)の化学構造を導入するテトラカルボン酸成分としては、例えばシクロヘキサン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸、[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'-(ジメチルシリレンジイル)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)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、シクロヘキサン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸、[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'-(ジメチルシリレンジイル)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)等の誘導体や、これらの酸二無水物が挙げられる。

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' - テトラカルボン酸の誘導体や、これらの酸二無水物が、ポリイミドの耐溶剤性、機械強度に優れるため好ましい。

[0041] これらのテトラカルボン酸成分は、特に限定されないが、分離精製等を行い、特定の立体異性体の比率を80%以上、より好ましくは90%以上、特に好ましくは95%以上にすることで、ポリイミドの耐熱性や耐溶剤性が向上する。そのようなテトラカルボン酸成分の特定の立体異性体としては、

1 R, 2 S, 4 S, 5 R - シクロヘキサントトラカルボン酸 (以下PMTA-HSと略すことがあり、更にその酸二無水物をPMDA-HSと略すことがある。)、

1 S, 2 S, 4 R, 5 R - シクロヘキサントトラカルボン酸 (以下PMTA-HHと略すことがあり、更にその酸二無水物をPMDA-HHと略すことがある。)、

(1 R, 1' S, 3 R, 3' S, 4 R, 4' S) ジシクロヘキシル-3, 3', 4, 4' - テトラカルボン酸 (以下trans-DCTAと略すことがあり、更にその酸二無水物をtrans-DCDAと略すことがある。)、

(1 R, 1' S, 3 R, 3' S, 4 S, 4' R) ジシクロヘキシル-3, 3', 4, 4' - テトラカルボン酸 (以下cis-DCTAと略すことがあり、更にその酸二無水物をcis-DCDAと略すことがある。)

が好ましく、PMTA-HS、trans-DCTA、cis-DCTAは、酸二無水物とした場合の反応性に優れるため、より好ましい。

[0042] 前記化学式 (3-3) 又は (3-4) の化学構造を導入する架橋環型又は多脂環・架橋環型のテトラカルボン酸成分としては、例えばオクタヒドロペンタレン-1, 3, 4, 6-テトラカルボン酸、ビスクロ [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、ビスクロ [2. 2. 2] オクタン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸、ビスクロ [2

． 2． 2] オクター５－エン－２， ３， ７， ８－テトラカルボン酸、トリシクロ [4． 2． 2． 0 2， 5] デカン－３， ４， ７， ８－テトラカルボン酸、トリシクロ [4． 2． 2． 0 2， 5] デカー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． 0 2， 5] ノナン－３， ４， ７， ８－テトラカルボン酸、デカヒドロ－１， ４：５， ８－ジメタノナフタレン－２， ３， ６， ７－テトラカルボン酸等の誘導体や、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、デカヒドロ－１， ４：５， ８－ジメタノナフタレン－２， ３， ６， ７－テトラカルボン酸等の誘導体や、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に優れることから、より好ましい。

[0043] これらのテトラカルボン酸成分は、特に限定されないが、分離精製等を行い、特定の立体異性体の比率を７０％以上、より好ましくは９０％以上、特に好ましくは９５％以上にすることで、低い線膨張係数を有するポリイミドを得ることができる。そのようなテトラカルボン酸成分の特定の立体異性体としては、

1 r C 7－ビシクロ [2． 2． 2] オクタン－２ t， ３ t， ５ c， ６ c－テトラカルボン酸（以下 c i s / t r a n s－B T T A－H と略すことがあり、更にその無水物を c i s / t r a n s－B T A－H と略すことがある。）

1 r C 7－ビシクロ [2． 2． 2] オクタン－２ c， ３ c， ５ c， ６ c－テトラカルボン酸（以下 c i s / c i s－B T T A－H と略すことがあり、更にその酸二無水物を c i s / c i s－B T A－H と略すことがある。）

（4 a r H， 8 a c H）－デカヒドロ－１ t， ４ t：５ c， ８ c－ジメタノナフタレン－２ t， ３ t， ６ c， ７ c－テトラカルボン酸（以下 D N T A x x と略すことがあり、更にその酸二無水物を D N D A x x と略すことがある。）

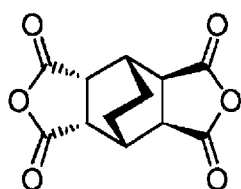
（4 a r H， 8 a c H）－デカヒドロ－１ t， ４ t：５ c， ８ c－ジメタノ

ナフタレンー2c, 3c, 6c, 7c-テトラカルボン酸（以下DNTAdxと略すことがあり、更にその酸二無水物をDNDAdxと略すことがある。）

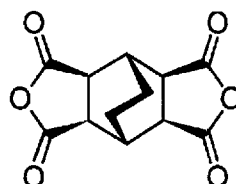
が好ましい。

[0044] 前記のテトラカルボン酸成分の構造式を以下に示す。

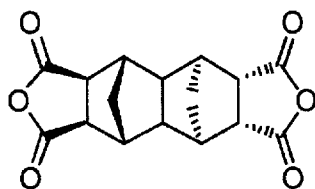
[0045] [表1]



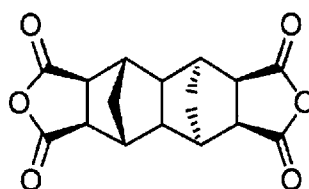
cis/trans BTA-H



cis/cis BTA-H



DNDAdx



DNDAdx

[0046] テトラカルボン酸成分は、前記のようなテトラカルボン酸成分を、単独で使用してもよく、また複数種を組み合わせることもできる。

[0047] 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、さらに好ましくは10モル%未満）併用することもできる。

[0048] 本発明で 사용할 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としては、例えば、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、4-(2,5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-1,2-ジカルボン酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビフェニルテトラカルボン酸、オキシジフタル酸、ビスカルボキシフェニルジメチルシラン、ビスジカルボキシフェノキシジフェニルスルフィド、スルホニルジフタル酸、

シクロブタンテトラカルボン酸、イソプロピリデンジフェノキシビスフタル酸等の誘導体や、これらの酸二無水物が挙げられる。

[0049] 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（複数の立体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¹H-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。

[0050] また、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、光透過率（複数種のテトラカルボン酸成分を用いる場合には、最も光透過率が優れる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光透過率の平均値、例えば、光透過率100%のテトラカルボン酸成分を70質量部、光透過率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光透過率は、97%と計算される。）が70%以上、好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上であることが好ましい。但し、ここでの光透過率は、2規定水酸化ナトリウム溶液に10質量%の濃度に溶解して得られた溶液に対する波長400nm、光路長1cmの透過率である。テトラカルボン酸成分の光透過率が70%以上の場合、得られるポリイミドの着色が低減されるため、良好である。

[0051] 本発明のポリイミド前駆体（A）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のアミド結合と芳香族環とを有するジアミン成分である。

[0052] 本発明のポリイミド前駆体（A）は、ジアミン成分によってアミド結合がその化学構造中に導入される。アミド結合が導入されたポリイミド前駆体から得られるポリイミドは、アミド結合によって分子間相互作用が増大されるので、線膨張係数や耐溶剤性などが改良される。したがって、ジアミン成分は、化学構造中に一つ以上のアミド結合、好ましくは複数個のアミド結合を有することが好適である。なお、ジアミン成分中のアミド結合が多過ぎると、ポリイミド前駆体の溶解性が低下することがある。

[0053] 前記化学式（1）中のBで表されるジアミン成分に由来する2価の基としては、例えば、前記化学式（4-1）～（4-3）の基が好ましい。

[0054] 前記化学式（4-1）～（4-3）中の $A_{r1} \sim A_{r13}$ は、それぞれ独立に、炭素数が6～18の芳香族環を有する2価の基である。ここでの芳香族環とは、例えばベンゼン、ビフェニル、ターフェニル、ナフタレン、アントラセンなどの2価の芳香族化合物であり、その水素の一部が炭素数1～3のアルキル基、ハロゲン基、ニトロ基、水酸基、カルボン酸基等で置換されていてもよい。2価の芳香族化合物としては、ベンゼン、ビフェニルがポリイミドの光透過性が優れるため、好ましい。また、特にその限りではないが、2価の芳香族化合物の結合位置（ポリイミド主鎖を形成する結合位置）は、ベンゼン、ビフェニレン、ターフェニルではパラ位、ナフタレン、アントラセンでは2，6位であることが、ポリイミドの線膨張係数を低く出来るため好ましい。

[0055] 前記化学式（4-1）～（4-3）の化学構造を導入するジアミン成分としては、例えば4，4'-ジアミノベンズアニリド、3'-クロロ-4，4'-ジアミノベンズアニリド、2'-クロロ-4，4'-ジアミノベンズアニリド、2'，6'-ジクロロ-4，4'-ジアミノベンズアニリド、3'-メチル-4，4'-ジアミノベンズアニリド、2'-メチル-4，4'-ジアミノベンズアニリド、2'，6'-ジメチル-4，4'-ジアミノベン

ズアニリド、3'-トリフルオロメチル-4,4'-ジアミノベンズアニリド、2'-トリフルオロメチル-4,4'-ジアミノベンズアニリド、3-クロロ-4,4'-ジアミノベンズアニリド、3-ブromo-4,4'-ジアミノベンズアニリド、3-メチル-4,4'-ジアミノベンズアニリド、2-クロロ-4,4'-ジアミノベンズアニリド、2-ブromo-4,4'-ジアミノベンズアニリド、2-メチル-4,4'-ジアミノベンズアニリド、4,3'-ジアミノベンズアニリド、4'-フルオロ-4,3'-ジアミノベンズアニリド、4'-クロロ-4,3'-ジアミノベンズアニリド、4'-ブromo-4,3'-ジアミノベンズアニリド、3,4'-ジアミノベンズアニリド、4-クロロ-3,4'-ジアミノベンズアニリド、4-メチル-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(4-APT P)、N,N'-ビス(4-アミノフェニル)-2,5-ジクロロテレフタルアミド、N,N'-ビス(4-アミノフェニル)-2,5-ジメチルテレフタルアミド、N,N'-ビス(4-アミノフェニル)-2,3,5,6-テトラフルオロテレフタルアミド、N,N'-ビス(4-アミノフェニル)-2,3,5,6-テトラフルオロテレフタルアミド、N,N'-ビス(4-アミノフェニル)-2,3,5,6-テトラブromoテレフタルアミド、N,N'-ビス(4-アミノフェニル)-4-ブromoイソフタルアミド、N,N'-ビス(4-アミノフェニル)-5-tert-ブチルイソフタルアミド、N,N'-p-フェニレンビス(p-アミノベンズアミド)、N,N'-m-フェニレンビス(p-アミノベンズアミド)等や、これらの誘導体が挙げられる。これらのうち、ポリイミドの線膨張係数を低く出来るため、4,4'-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)が好ましく、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)がより好ましい。

- [0056] 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使用することもできる。
- [0057] また、一般的にポリイミドで使用される他のジアミン成分を、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、さらに好ましくは10モル%未満）併用することもできる。
- [0058] 本発明で 사용할 ことができる他のジアミン成分としては、例えば、オキシジアニリン、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、3, 3'-ジメチルベンジジン、2, 2'-ジメチルベンジジン、p-メチレンビス（フェニレンジアミン）、ビス（アミノフェノキシ）ベンゼン、ビス〔（アミノフェノキシ）フェニル〕ヘキサフルオロプロパン、ビス（アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、ビス（アミノフェニル）スルホン、ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン、シクロヘキサレンジアミン、ビス〔（アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン、ビス（アミノヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、ビス〔（アミノフェノキシ）ジフェニル〕スルホン等が挙げられる。併用する他のジアミン成分として、特に、p-フェニレンジアミン、ベンジジン、3, 3'-ジメチルベンジジン、2, 2'-ジメチルベンジジン、2, 2'-ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン、ビス（アミノフェノキシ）ベンゼン、またはトランス-シクロヘキサレンジアミンが、ポリイミドの線膨張係数を低く出来るため、好ましい。
- [0059] 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や液体クロマトグラフィー分析から求められる値である。

[0060] また、本発明で用いるジアミン成分は、特に限定されないが、光透過率（複数種のジアミン成分を用いる場合には、最も光透過率が優れるジアミン成分の値、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光透過率の平均値、例えば、光透過率100%のジアミン成分を70質量部、光透過率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光透過率は、97%と計算される。）が30%以上であることが好ましい。但し、ここでの光透過率は、メタノール、水、N，N-ジメチルアセトアミド、酢酸もしくはこれらの塩酸溶液に8質量%の濃度に溶解して得られた溶液に対する波長400nm、光路長1cmの透過率である。ジアミン成分の光透過率が30%以上の場合、得られるポリイミドの着色が低減されるため、良好である。

[0061] 次に、本発明のポリイミド前駆体（B）のテトラカルボン酸成分およびジアミン成分について説明する。

[0062] 本発明のポリイミド前駆体（B）において用いるテトラカルボン酸成分は、脂肪族テトラカルボン酸成分であれば特に限定されないが、化学構造中に少なくとも一つの脂肪族6員環を有し芳香族環を有さない脂環式テトラカルボン酸成分であることが好ましく、テトラカルボン酸成分中の6員環は複数であってよく、複数の6員環が二つ以上の共通の炭素原子によって構成されていても構わない。また、6員環は環を構成する（6員環の内部の）炭素原子同士が化学結合によって更に環を形成した架橋環型であっても構わない。

[0063] テトラカルボン酸成分は、非対称性ではなく、対称性が高い6員環構造を有するものが、高分子鎖の密なパッキングが可能となり、ポリイミドの耐溶剤性、耐熱性、機械強度に優れるため好ましい。さらに、テトラカルボン酸成分は、複数の6員環が二つ以上の共通の炭素原子によって構成された多脂環型、及び6員環が環を構成する炭素原子同士が化学結合によって更に環を形成した架橋環型であることが、ポリイミドの良好な耐熱性、耐溶剤性、低

線膨張係数を達成し易いのでより好ましい。

- [0064] 前記化学式(1)中のAで表されるテトラカルボン酸成分に由来する4価の基としては、例えば、前記化学式(3-1)～(3-4)の基が好ましく、前記化学式(3-3)又は(3-4)の基がより好ましく、前記化学式(3-4)の基が特に好ましい。前記化学式(3-1)及び(3-2)の基に比べ、前記化学式(3-3)及び(3-4)の基は、架橋環型であるため、ポリイミドの耐熱性に優れ且つ線膨張係数が小さいため、より好ましい。さらに前記化学式(3-4)の基は、多脂環・架橋環型であるため、よりポリイミドの耐熱性に優れることから、特に好ましい。
- [0065] 前記化学式(3-1)又は(3-2)の化学構造を導入するテトラカルボン酸成分としては、ポリイミド前駆体(A)で挙げたものと同様のものが挙げられ、好ましいものも同様である。
- [0066] 前記化学式(3-3)又は(3-4)の化学構造を導入する架橋環型又は多脂環・架橋環型のテトラカルボン酸成分としては、ポリイミド前駆体(A)で挙げたものと同様のものが挙げられ、好ましいものも同様である。
- [0067] テトラカルボン酸成分は、前記のようなテトラカルボン酸成分を、単独で使用してもよく、また複数種を組み合わせ使用することもできる。
- [0068] 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、さらに好ましくは10モル%未満)併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(複数の立体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¹H-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] また、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、光透過率（複数種のテトラカルボン酸成分を用いる場合には、最も光透過率が優れる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光透過率の平均値、例えば、光透過率100%のテトラカルボン酸成分を70質量部、光透過率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光透過率は、97%と計算される。)が70%以上、好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上であることが好ましい。但し、ここでの光透過率は、2規定水酸化ナトリウム溶液に10質量%の濃度に溶解して得られた溶液に対する波長400nm、光路長1cmの透過率である。テトラカルボン酸成分の光透過率が70%以上の場合、得られるポリイミドの着色が低減されるため、良好である。

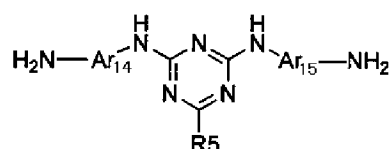
[0071] 本発明のポリイミド前駆体(B)において用いるジアミン成分は、化学構造中に少なくとも一つの前記化学式(2)の化学構造を有するジアミン成分である。

[0072] 本発明のポリイミド前駆体(B)は、ジアミン成分によって前記化学式(2)の化学構造がその構造中に導入される。前記化学式(2)の化学構造が導入されたポリイミド前駆体から得られるポリイミドは、導入された前記化学式(2)の化学構造によって分子間相互作用が増大されるので、線膨張係数や耐溶剤性などが改良されると考えられる。さらに、前記化学式(2)の化学構造は2つの窒素原子を有することから、得られるポリイミド中に効率よく窒素原子を導入することが可能となるため、難燃性（その指標としての

酸素指数)や接着性などが改良されることが考えられる。したがって、ジアミン成分は、化学構造中に一つ以上の前記化学式(2)の化学構造、好ましくは複数個の前記化学式(2)の化学構造を有することが好ましい。

[0073] 前記化学式(1)中のBで表されるジアミン成分に由来する2価の基としては、例えば、前記化学式(4-4)の基が好ましい。即ち、ジアミン成分としては、下記化学式(4-5)で表されるジアミンを好適に用いることができる。

[0074] [化12]



化学式(4-5)

(式中、 Ar_{14} 及び Ar_{15} は、それぞれ独立に、炭素数6~18の2価の芳香族基であり、R5は、水素原子または一価の有機基である。)

[0075] 前記の化学式(4-5)のジアミンとしては、例えば2,4-ビス(4-アミノアニリノ)-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(4-アミノアニリノ)-6-メチル-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(4-アミノアニリノ)-6-エチル-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(4-アミノアニリノ)-6-フェニル-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(4-アミノアニリノ)-6-アミノ-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(4-アミノアニリノ)-6-メチルアミノ-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(4-アミノアニリノ)-6-ジメチルアミノ-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(4-アミノアニリノ)-6-エチルアミノ-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(4-アミノアニリノ)-6-ジエチルアミノ-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(4-アミノアニリノ)-6-ジフェニルアミノ-1,3,5-トリアジン等や、これらの誘導体が挙げられる。これらのうち、2,4-ビス(4-アミノアニリノ)-6-アミノ-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(4-アミノアニリノ)-6-アミノ-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(4-アミノアニリノ)-6-アミノ-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(4-アミノアニリノ)-6-アミノ-1,3,5-トリアジン等や、これらの誘導体が挙げられる。

ノ) - 6 - メチルアミノ - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ビス (4 - アミノアニリノ) - 6 - エチルアミノ - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ビス (4 - アミノアニリノ) - 6 - アニリノ - 1, 3, 5 - トリアジンが好ましく、2, 4 - ビス (4 - アミノアニリノ) - 6 - アニリノ - 1, 3, 5 - トリアジンがより好ましい。

[0076] 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。

[0077] また、一般的にポリイミドで使用される他のジアミン成分を、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、さらに好ましくは10モル%未満）併用することもできる。

[0078] 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。

[0079] また、本発明で用いるジアミン成分は、特に限定されないが、光透過率（複数種のジアミン成分を用いる場合には、最も光透過率が優れるジアミン成分の値、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光透過率の平均値、例えば、光透過率100%のジアミン成分を70質量部、光透過率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光透過率は、97%と計算される。）が30%以上であることが好ましい。但し、ここでの光透過率は、メタノール、水、N, N - ジメチルアセトアミド、酢酸もしくはこれらの塩酸溶液に8

質量%の濃度に溶解して得られた溶液に対する波長400nm、光路長1cmの透過率である。ジアミン成分の光透過率が30%以上の場合、得られるポリイミドの着色が低減されるため、良好である。

[0080] 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。

[0081] 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。

[0082] 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。

[0083] 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。また、 X_1 、 X_2 が炭素数3～9のアルキルシリル基である場合（即ち、シリル化剤を用いた場合）、テトラカルボン酸成分とジアミン成分（即ち、化学式(1)のA、B）にもよるが、通常、線膨張係数が更に小さくなる傾向がある。この場合、 X_1 、 X_2 はトリメチルシリル基もしくはトリーブチルジメチルシリル基であることがより好ましい。

[0084] 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。

[0085] 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) 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。また、前記分類の構造を、ポリイミド前駆体の同一分子鎖中に複数導入することや、複数種の前記分類のポリイミド前駆体を混合して使用することもできる。

[0086] 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（好ましくは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。

[0087] 限定するものではないが、より具体的には、溶媒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℃の温度範囲で1～72時間攪拌することで、ポリイミド前駆体溶液組成物が得られる。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。

[0088] 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。

[0089] 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 $-20\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-5\sim 80^{\circ}\text{C}$ の範囲で1～72時間攪拌することで、ポリイミド前駆体を得られる。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を得られる。

[0090] 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。

[0091] 3) ポリアミド酸シリルエステル

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、脱水された溶媒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、 $0\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $5\sim 80^{\circ}\text{C}$ の範囲で1～72時間攪拌することで、ポリイミド前駆体を得られる。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。

[0092] また、前記の1) ポリアミド酸の製造方法で得たポリアミド酸に、シリル化剤を添加し、 $0\sim 180^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $5\sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲で1～72時間攪拌することで、ポリイミド前駆体を得られる。特に150℃以下で反応させる場合、イミド化反応を抑制でき、ポリイミド前駆体を安定して製造できるため、好ましい。

[0093] ここで用いるシリル化剤は、炭素数3～9のアルキルシリル化合物であれば、特に制限はなく、例えばハロゲン化トリアルキルシリルや、ハロゲンを含むシリル化剤を用いることができる。ハロゲン化トリアルキルシリルとしては、トリメチルシリルクロライド、トリエチルシリルクロライド、イソプロピルジメチルシリルクロライド、*t*-ブチルジメチルシリルクロライド、トリイソプロピルシリルクロライドなどが好ましく、特に好ましくは、トリメチルシリルクロライド及び*t*-ブチルジメチルシリルクロライドが、反応性が高く、安価であることから好ましい。塩素原子等のハロゲン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。塩素等のハロゲンを含む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。さらに、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。

[0094] 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。

[0095] 前記製造方法は、いずれも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溶液組成物を容易に得ることができる。

[0096] 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、N-エチル-2-ピロリドン、1，3-ジメチル-2-イミダゾリノン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性溶媒や水が好ましく、特にN，N-ジメチルアセトアミドが好ましいが、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、水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。

[0097] ポリイミド前駆体を調製する際に使用する溶媒、及び、後記のポリイミド前駆体溶液組成物に用いる溶媒（以降、これらを併せて「使用される溶媒」と記すことがある。）は、下記の純度に関する特性、即ち、（a）光透過率、（b）加熱還流処理後の光透過率、（c）ガスクロマトグラフィー分析による純度、（d）ガスクロマトグラフィー分析による不純物ピークの割合、（e）不揮発成分の量、及び（f）金属成分の含有率からなる特性の少なくとも1つに関して、下に規定される条件を満たすことが好ましく、通常、より多くの条件を満たすことがより好ましい。

[0098] （a）使用される溶媒として、光路長1 cm、波長400 nmにおける光

透過率が89%以上、より好ましくは90%以上、特に好ましくは91%以上である溶媒

(b) 使用される溶媒として、窒素中で3時間加熱還流した後の光路長1 cm、波長400 nmにおける光透過率が20%以上、より好ましくは40%以上、特に好ましくは80%以上である溶媒

(c) 使用される溶媒として、ガスクロマトグラフィー分析より求められた純度が99.8%以上、より好ましくは99.9%以上、さらに好ましくは99.99%以上である溶媒

(d) 使用される溶媒として、ガスクロマトグラフィー分析で求められる主成分ピークの保持時間に対し、長時間側に現れる不純物ピークの総量が、0.2%未満、より好ましくは0.1%以下、特に好ましくは0.05%以下である溶媒

(e) 使用される溶媒の250℃での不揮発成分の量が0.1%以下、より好ましくは0.05%以下、特に好ましくは0.01%以下であること

(f) 使用される溶媒の金属成分（例えば、Li, Na, Mg, Ca, Al, K, Ba, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd）の含有率が、10 ppm以下、より好ましくは1 ppm以下、特に好ましくは500 ppb以下、より特に好ましくは300 ppb以下であること

[0099] これらの特性における条件は、使用される溶媒の総和に基づくものである。即ち、使用される溶媒は、1種類に限らず、2種類以上であってもよい。使用される溶媒が2種類以上とは、特定の工程において混合溶媒が使用される場合と、例えば重合溶媒と添加剤の希釈溶媒が異なる場合のように工程により異なる溶媒を使用する場合のどちらも意味する。使用される溶媒が2種類以上のときは（以下、混合溶媒という）、混合溶媒全体に対して純度に関わる各特性の条件が適用され、複数の工程で溶媒が使用される場合には、最終的にワニス中に含まれることになる全ての溶媒を混合した混合溶媒に対して、純度に関わる各特性の条件が適用される。実際に溶媒を混合して、各特

性を測定してもよいし、個別の溶媒について特性を求め、計算により混合物全体の特性を求めてもよい。例えば、純度100%の溶媒Aを70部、純度90%の溶媒Bを30部使用したとき、使用される溶媒の純度は、97%と計算される。

[0100] 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0.5 g/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0.2 dL/g以上、好ましくは0.5 dL/g以上であることが好ましい。対数粘度が0.2 dL/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。

[0101] 本発明のポリイミド前駆体は、特に限定されないが、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、N-エチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルホオキシド、水より選ばれる溶媒に10質量%の濃度に溶解して得られた溶液に対する波長400 nm、光路長1 cmの光透過率が、好ましくは30%以上、より好ましくは40%以上である。波長400 nmの光透過率が、30%以上の場合、得られるポリイミドの光透過性に優れる。

[0102] 本発明において、ポリイミド前駆体溶液組成物は、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。

[0103] 本発明のポリイミド前駆体溶液組成物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、水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。

[0104] 本発明において、ポリイミド前駆体溶液組成物の粘度（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20 s e c^{-1} で測定した回転粘度が、0.01～1000 $\text{P a} \cdot \text{s e c}$ が好ましく、0.1～100 $\text{P a} \cdot \text{s e c}$ 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。

[0105] 本発明のポリイミド前駆体溶液組成物は、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。

[0106] 本発明のポリイミドは、前記化学式（５）で表される繰返し単位を含んで構成されたことを特徴とする。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。

[0107] 本発明のポリイミドは、特に限定されないが、厚さ $10\ \mu\text{m}$ のフィルムでの全光透過率（波長 $380\ \text{nm}$ ～ $780\ \text{nm}$ の平均光透過率）は、好ましくは 70% 以上、より好ましくは 80% 以上、特に好ましくは 85% 以上であり、優れた光透過性を有する。

[0108] 本発明のポリイミドは、特に限定されないが、膜厚 $10\ \mu\text{m}$ のフィルムにしたとき、波長 $400\ \text{nm}$ における光透過率が、好ましくは 50% 以上、より好ましくは 60% 以上、より好ましくは 70% 以上、特に好ましくは 75% 以上であり、優れた透明性を有する。

[0109] さらに、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°C ～ 200°C における平均線膨張係数が、好ましくは $50\ \text{ppm}/\text{K}$ 以下、より好ましくは $40\ \text{ppm}/\text{K}$ 以下、特に好ましくは $20\ \text{ppm}/\text{K}$ 以下であり、極めて低い線膨張係数を有する。

[0110] 本発明のポリイミドは、通常、JIS K7201に準拠して求めたフィルムとしたときの酸素指数が 22% （体積分率）以上、より好ましくは 24% （体積分率）以上となり、その結果として優れた難燃性を有する。特に限定されないが、高い難燃性を有する本発明のポリイミドは、ポリイミド前駆体（B）から得られ、前記化学式（５）中のAは、脂肪族の4価の基であり、Bは、化学構造中に少なくとも一つの前記化学式（２）の化学構造を有す

る2価の基であることが好ましい。

[0111] 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 $1\mu\text{m}\sim 250\mu\text{m}$ 程度、さらに好ましくは $1\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ 程度である。

[0112] 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、さらに極めて低い線膨張係数や優れた耐溶剤性、あるいは、優れた耐溶剤性と難燃性を併せ有することから、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。

[0113] 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。

[0114] 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溶液組成物を流延し、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、 $20\sim 180^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $20\sim 150^{\circ}\text{C}$ 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、 $200\sim 500^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $250\sim 450^{\circ}\text{C}$ 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に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 $1\sim 250\mu\text{m}$ 、より好ましくは $1\sim 150\mu\text{m}$ である。

[0115] 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、ポリイミド前駆体溶液組成物中に投入・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。

[0116] 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。

[0117] 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、基材より電気導電層／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。

[0118] 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。

[0119] 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ゾル法などによって、水蒸気、酸素などのガスバリア層、光調整層などの無機層を形成しても構わない。

[0120] 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。

[0121] 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ア層や無機層を介し、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。

[0122] 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

[0123] 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。

[0124] 以下の各例において評価は次の方法で行った。

[0125] <テトラカルボン酸成分、ジアミン成分の評価>

[光透過率]

テトラカルボン酸成分では、所定量のテトラカルボン酸成分を溶媒（2 N 水酸化ナトリウム水溶液）に溶解し、10質量％溶液を得た。ジアミン成分では、所定量のジアミン成分を溶媒（メタノール）に溶解し、8質量％溶液を得た。調製した溶液を用い、大塚電子製MCPD-300、光路長1 cmの標準セルを用いて、溶媒をブランクとし、テトラカルボン酸成分、ジアミン成分の波長400 nmにおける光透過率を測定した。

[0126] <溶媒の評価>

[GC分析：溶媒の純度]

島津製作所製GC-2010を用い、以下の条件で測定した。純度（GC）はピーク面積分率より求めた。

カラム： J & W社製DB-FFAP 0.53 mm ID × 30 m

カラム温度： 40℃（5分保持）+ 40℃～250℃（10℃/分）+ 250℃（9分保持）

注入口温度： 240℃

検出器温度： 260℃

キャリアガス： ヘリウム 10 ml / 分

注入量： 1 μL

[0127] [不揮発分]

ガラス製容器に溶媒5 gを秤量し、250℃の熱風循環オーブン中で30分加熱した。室温に冷却し、その残分を秤量した。その質量より、溶媒の不揮発分（質量%）を求めた。

[0128] [光透過率、還流後の光透過率]

大塚電子製MCPD-300、光路長1 cmの石英標準セルを用いて、超純水をブランクとして、溶媒の波長400 nmにおける光透過率を測定した。

[0129] また、還流後の光透過率として、酸素濃度200 ppm以下の窒素雰囲気下、3時間加熱還流した溶媒の波長400 nmにおける光透過率を測定した。

[0130] [金属分の定量]

パーキン・エルマー製Elan DRC II 誘導結合プラズマ質量分析（ICP-MS）を用い、溶媒に含まれる金属成分を定量した。

[0131] <ポリイミド前駆体溶液組成物の評価>

[固形分濃度]

アルミシャーレにポリイミド前駆体組成物1 gを量り取り、200℃の熱

風循環オーブン中で2時間加熱して固形分以外を除去し、その残分の質量より固形分濃度（質量％）を求めた。

[0132] [回転粘度]

東機産業製TV-22 E型回転粘度計を用い、温度25℃、せん断速度20 s e c⁻¹でのポリイミド前駆体溶液の粘度を求めた。

[0133] [対数粘度]

濃度0.5 g / d Lのポリイミド前駆体のN, N-ジメチルアセトアミド溶液を、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。

[0134] [光透過率]

10質量％のポリイミド前駆体溶液となる様に、ポリイミド前駆体をN, N-ジメチルアセトアミドで希釈した。調製した溶液を用い、大塚電子製MCPD-300、光路長1 c mの標準セルを用いて、N, N-ジメチルアセトアミドをブランクとし、10質量％のポリイミド前駆体溶液の波長400 n mにおける光透過率を測定した。

[0135] <ポリイミドフィルムの評価>

[400 n m光透過率、全光透過率]

大塚電子製MCPD-300を用いて、膜厚10 μ mのポリイミド膜の400 n mにおける光透過率と、全光透過率（380 n m～780 n mにおける平均透過率）を測定した。

[0136] [弾性率、破断伸度]

膜厚10 μ m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30 m m、引張速度2 m m / m i nで、初期の弾性率、破断伸度を測定した。

[0137] [線膨張係数（CTE）]

膜厚約10 μ mのポリイミドフィルムを幅4 m mの短冊状に切り取って試験片とし、島津製作所製TMA-50を用い、チャック間長15 m m、荷重2 g、昇温速度20℃ / m i nで300℃まで昇温した。得られたTMA曲

線から、50℃から200℃までの平均線膨張係数を求めた。

[0138] [折り曲げ耐性]

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、温度25℃、湿度50%RHの条件下、曲率半径1mmで折り曲げた。その後の試験片を目視で確認し、異常がないものを○、クラックが生じたものを×で示した。

[0139] [耐溶剤性]

膜厚約10μmのポリイミド膜を温度25℃の条件下、N,N-ジメチルアセトアミドに1時間浸漬した後、膜の状態を目視で確認した。異常がないものを○、しわや一部形状が変化したものを△、溶解したり、顕著に形状が変化したものを×で示した。

[0140] [5%重量減少温度]

膜厚10μmのポリイミドフィルムを試験片とし、エスアイアイ・ナノテクノロジー製 示差熱重量同時測定装置 (TG/DTA6300) を用い、窒素気流中、昇温速度10℃/min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。

[0141] [酸素指数]

膜厚約30μmのポリイミドフィルムを試験片とし、東洋精機製作所製 キャンドル燃焼試験機D型を用い、JIS K7201に準拠した方法 (試験片形状: V型 140mm×52mm×約30μm) で求めた。

[0142] 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。

[0143] [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)]

4-APT: 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)]

PPD: p-フェニレンジアミン [純度: 99.9% (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)〕

BABA: N, N'-p-フェニレンビス(p-アミノベンズアミド)〔純度: 99% (LC分析)〕

AZDA: 2, 4-ビス(4-アミノアニリノ)-6-アニリノ-1, 3, 5-トリアジン〔純度: 99.9% (GC分析)〕

〔テトラカルボン酸成分〕

PMDA-HS: 1R, 2S, 4S, 5R-シクロヘキサント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)〕

BPDA-H: 3, 3', 4, 4'-ビスシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物(立体異性体の混合物)〔純度: 99.9% (GC分析)〕

cis/cis-BTA-H: 1rC7-ビスシクロ[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)〕

DNDAxx: (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〔DNDAxxとしての純度: 99.2% (GC分析)〕

DNDA dx: (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〔DNDA dxとしての純度: 99.7% (GC分析)〕

〔ジアミン、酸二無水物溶液の透過率〕

[0144] [表2]

		溶媒	濃度(質量%)	400nm 光透過率(%)
ジアミン	DABAN	メタノール	8	35
	PPD	メタノール	8	61
	TFMB	メタノール	8	99
酸二無水物	cis/cis-BTA-H	2N NaOH	10	100
	DNDAxx	2N NaOH	10	70
	DNDA dx	2N NaOH	10	100

[0145] [シリル化剤]

B S A : N, O-ビス (トリメチルシリル) アセトアミド

[溶媒]

D M A c : N, N-ジメチルアセトアミド

[溶媒 (N, N-ジメチルアセトアミド) の純度]

G C 分析 :

主成分の保持時間 (m i n) 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 :

N a (p p b) 150

F e (p p b) <2

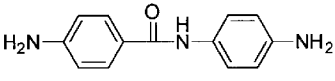
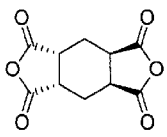
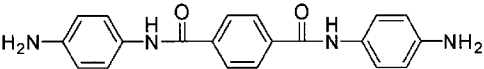
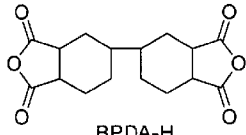
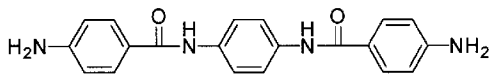
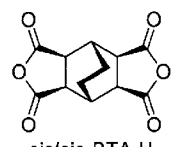
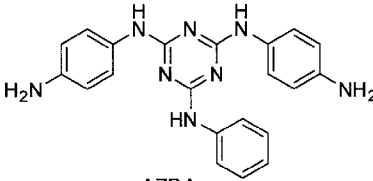
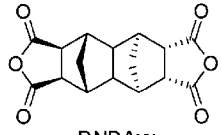
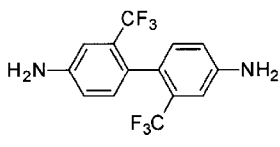
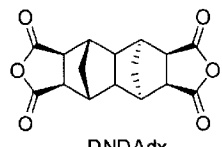
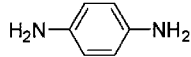
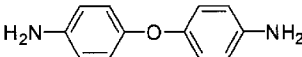
C u (p p b) <2

M o (p p b) <1

[0146] 表3に実施例、比較例で使用了たテトラカルボン酸成分、ジアミン成分の構造式を記す。

[0147]

[表3]

ジアミン成分	テトラカルボン酸成分
 DABAN	 PMDA-HS
 4-APTP	 BPDA-H
 BABA	 cis/cis-BTA-H
 AZDA	 DNDAxx
 TFMB	 DNDAxx
 PPD	
 ODA	

[0148] [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15質量%となる量の25.55gを加え、50℃で2時間攪拌した。この溶液にPMDA-HS 2.23g (10ミリモル)を徐々に加えた。50℃で6時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

[0149] このポリイミド前駆体溶液の特性を測定した結果を表4-1に示す。

[0150] 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120℃で1時間、150℃で30分間、200℃で30分間、350℃まで昇温して5分間、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、膜厚が約10μmのポリイミドフィルムを得た。

[0151] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表4-1に示す。

[0152] [実施例2～5]

ジアミン成分、カルボン酸成分を表4-1に記載した化学組成とし、溶媒のN,N-ジメチルアセトアミドは、それぞれ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、15質量%となる量を用いた以外は、実施例1と同様にして、ポリイミド前駆体溶液、ポリイミドフィルムを得た。

[0153] このポリイミド前駆体溶液、ポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表4-1に示す。

[0154] [実施例6]

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20質量%となる量の21.16gを加え、50℃で2時間攪拌した。この溶液にDNDAxx 2.11g（7ミリモル）とDNDA dx 0.91g（3ミリモル）を徐々に加えた。50℃で6時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。そして、実施例1と同様にしてフィルム化を行い、ポリイミドフィルムを得た。

[0155] このポリイミド前駆体溶液、ポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表4-1に示す。

[0156] [実施例7]

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20質量%となる量の21.16gを

加え、50℃で2時間攪拌した。この溶液にDNDAXX 3.02 g (10ミリモル)を徐々に加えた。50℃で6時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。そして、実施例1と同様にしてフィルム化を行い、ポリイミドフィルムを得た。

[0157] このポリイミド前駆体溶液、ポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表4-1に示す。

[0158] [実施例8]

窒素ガスで置換した反応容器中にDABAN 2.27 g (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18.06 gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にBSA 4.07 g (20ミリモル)を加え、室温で3時間攪拌した。次いで、この溶液にPMDA-HS 2.24 g (10ミリモル)を徐々に加えた。室温で6時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。そして、実施例1と同様にしてフィルム化を行い、ポリイミドフィルムを得た。

[0159] このポリイミド前駆体溶液、ポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表4-1に示す。

[0160] [実施例9]

窒素ガスで置換した反応容器中にDABAN 2.05 g (9ミリモル)とPPD 0.11 g (1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17.45 gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にPMDA-HS 2.24 g (10ミリモル)を徐々に加えた。室温で6時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。そして、実施例1と同様にしてフィルム化を行い、ポリイミドフィルムを得た。

[0161] このポリイミド前駆体溶液、ポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表4-1に示す。

[0162] [実施例10]

窒素ガスで置換した反応容器中にDABAN 2.05 g (9ミリモル)とTFMB 0.32 g (1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18.04 gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にPMDA-HS 2.24 g (10ミリモル)を徐々に加えた。室温で6時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。そして、実施例1と同様にしてフィルム化を行い、ポリイミドフィルムを得た。

[0163] このポリイミド前駆体溶液、ポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表4-1に示す。

[0164] [実施例11]

窒素ガスで置換した反応容器中に4-APTP 3.46 g (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25.29 gを加え、50℃で2時間攪拌した。この溶液にDNDAxx 3.02 g (10ミリモル)を徐々に加えた。50℃で6時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。そして、実施例1と同様にしてフィルム化を行い、ポリイミドフィルムを得た。

[0165] このポリイミド前駆体溶液、ポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表4-2に示す。

[0166] [実施例12]

窒素ガスで置換した反応容器中にDABAN 2.27 g (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21.16 gを加え、50℃で2時間攪拌した。この溶液にDNDAxx 3.02 g (10ミリモル)を徐々に加えた。50℃で6時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。その溶液にBSA 4.07 g (20ミリモル)を加え、12時間攪拌した。そして、実施例1と同様にしてフィルム化を行い、ポリイミドフィルムを得た。

[0167] このポリイミド前駆体溶液、ポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表4-2に示す。

[0168] [実施例13]

窒素ガスで置換した反応容器中に4-APTTP 3.46 g (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15質量%となる量の36.72 gを加え、50℃で2時間攪拌した。この溶液にDNDAxx 3.02 g (10ミリモル)を徐々に加えた。50℃で6時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。その溶液にBSA 2.03 g (10ミリモル)を加え、12時間攪拌した。そして、実施例1と同様にしてフィルム化を行い、ポリイミドフィルムを得た。

[0169] このポリイミド前駆体溶液、ポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表4-2に示す。

[0170] [実施例14]

窒素ガスで置換した反応容器中にDABAN 1.59 g (7ミリモル)とPPD 0.32 g (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20質量%となる量の19.85 gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にDNDAxx 3.02 g (10ミリモル)を徐々に加えた。室温で6時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。そして、実施例1と同様にしてフィルム化を行い、ポリイミドフィルムを得た。

[0171] このポリイミド前駆体溶液、ポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表4-2に示す。

[0172] [実施例15]

窒素ガスで置換した反応容器中にDABAN 1.59 g (7ミリモル)とTFMB 0.96 g (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20質量%となる量の22.59 gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶

液にDNDAXX 3.02 g (10ミリモル)を徐々に加えた。室温で6時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。そして、実施例1と同様にしてフィルム化を行い、ポリイミドフィルムを得た。

[0173] このポリイミド前駆体溶液、ポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表4-2に示す。

[0174] [実施例16]

窒素ガスで置換した反応容器中に4-APTP 2.42 g (7ミリモル)とPPD 0.32 g (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20質量%となる量の21.79 gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にDNDAXX 3.02 g (10ミリモル)を徐々に加えた。室温で6時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。そして、実施例1と同様にしてフィルム化を行い、ポリイミドフィルムを得た。

[0175] このポリイミド前駆体溶液、ポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表4-2に示す。

[0176] [実施例17]

窒素ガスで置換した反応容器中にDABAN 1.59 g (7ミリモル)とPPD 0.32 g (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20質量%となる量の19.75 gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にDNDAXX 3.02 g (10ミリモル)を徐々に加えた。室温で6時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。その溶液にBSA 4.07 g (20ミリモル)を加え、12時間攪拌した。そして、実施例1と同様にしてフィルム化を行い、ポリイミドフィルムを得た。

[0177] このポリイミド前駆体溶液、ポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表4-2に示す。

[0178] [実施例18]

窒素ガスで置換した反応容器中にBABA 3.46 g (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25.94 gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にDNDA $\times \times$ 3.02 g（10ミリモル）を徐々に加えた。室温で6時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。そして、実施例1と同様にしてフィルム化を行い、ポリイミドフィルムを得た。

[0179] このポリイミド前駆体溶液、ポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表4－2に示す。

[0180] [比較例1～4]

ジアミン成分、カルボン酸成分を表4－2に記載した化学組成とし、溶媒のN，N－ジメチルアセトアミドは、それぞれ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、比較例1，2では15質量%となる量、比較例3，4では20質量%となる量を用いた以外は、実施例1と同様にして、ポリイミド前駆体溶液、ポリイミドフィルムを得た。

[0181] このポリイミド前駆体溶液、ポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表4－2に示す。

[0182]

[表4-1]

ポリイミド前駆体の化学組成(モル%)	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
PMDA-HS	100	100						100	100	100
BPDA-H			100							
cis/cisBTA-H				100	100					
DNDAdx						30				
DNDAdx						70	100			
DABAN	100				100	100	100	100	90	90
4-APTP		100	100	100						
BABA										
PPD									10	
TFMB										10
ODA										
BSA								200		
シリル化剤										
ポリイミド前駆体溶液組成物の特性										
組成物の固形分濃度(質量%)	14	14	14	14	17	21	20	17	20	20
回転粘度(Pa sec)	0.4	39	42	26	0.7	2.9	7.7	0.4	13.1	20.9
対数粘度(dL/g)	0.6	1.58	1.62	1.37	0.44	0.5	0.58	0.4	0.9	0.8
400nm光透過率(%)							43			
ポリイミドフィルムの特性										
400nm 光透過率(%)	84	60	80	52	88	74	78	71	82	83
全光線透過率(%)	88	86	86	82	88	86	88	73	87	85
弾性率(GPa)	4.4	5.7	3.9	5.8	4.6	3.3	4.0	4.0	3.9	3.7
破断伸度(%)	35	18	71	4	3	9	4	39	39	32
線膨張係数(ppm/K)	36	16	44	12	33	49	39	50	46	49
折り曲げ耐性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐溶剤性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
5%重量減少温度(°C)	439	432	468	476	509	515	523	444	453	438

[0183] [表4-2]

ポリイミド前駆体の化学組成(モル%)	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
PMDA-HS									100			
BPDA-H										100		
cis/cisBTA-H											100	
DNDAdx												100
DNDAdx	100	100	100	100	100	100	100	100				100
DABAN		100		70			70					
4-APTP	100		100			70						
BABA								100				
PPD				30		30	30					
TFMB					30							
ODA									100	100	100	100
BSA		200	100				200					
ポリイミド前駆体溶液組成物の特性												
組成物の固形分濃度(質量%)	20	21	11	19	22	21	20	24	17	14	22	20
回転粘度(Pa sec)	141.0	7.4	1.1	2.9	4.0	1.3		49.5	27	0.3	2.4	3.5
対数粘度(dL/g)	1.2	0.62	1.07	0.56	0.51	1.04		0.75	1.02	0.56	0.49	0.62
400nm光透過率(%)				43	53							
ポリイミドフィルムの特性												
400nm 光透過率(%)	59	77	65	76	83	66	50		86	84	75	81
全光線透過率(%)	87	90	89	89	92	90	61		89	88	87	88
弾性率(GPa)	5.8	4.6	6.5	3.8	3.6	4.3	3.5		3.1	2.2	1.7	2.0
破断伸度(%)	4	9	10	7	13	13	6		73	10	8	27
線膨張係数(ppm/K)	22	22	15	44	41	32	24	41	51	52	54	64
折り曲げ耐性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐溶剤性	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	△	△
5%重量減少温度(°C)	515	514	508	515	506	514	507	522	467	502	504	502

[0184] 表4に示した結果から、比較例1～4に比べ、本発明のアミド結合を有するジアミンを用いた実施例1～18では線膨張係数が小さくなり、また耐溶剤性に優れることが分かる。

[0185] また、6員環構造を2つ有するテトラカルボン酸成分を用いた場合（実施例3）や、6員環の炭素原子が化学結合によって更に環を形成した架橋環型テトラカルボン酸成分を用いた場合（実施例4, 5）には、6員環構造を1つ有するテトラカルボン酸成分を用いた場合（実施例1, 2）に比べ、さらに5%重量減少温度が高く、より耐熱性に優れることが分かる。

[0186] さらに、DNDAXXやDNDAdXの様な多脂環・架橋環型のテトラカルボン酸成分を用いた場合（実施例6, 7）には、6員環構造を2つ有するテトラカルボン酸成分を用いた場合（実施例3）や、6員環の炭素原子が化学結合によって更に環を形成した架橋環型テトラカルボン酸成分を用いた場合（実施例4, 5）に比べ、さらに5%重量減少温度が高く、より耐熱性に優れることが分かる。

[0187] シリル化剤を用いた場合、破断伸度が増加したり、線膨張係数が小さくなることが分かる（実施例8, 12, 13, 17）

[0188] 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、低線膨張係数、耐溶剤性を有しており、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。

[0189] [実施例19]

窒素ガスで置換した反応容器中にAZDA 3.84g（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（ジアミン成分とカルボン酸成分の総和）が15質量%となる量の34.49gを加え、50℃で2時間攪拌した。

[0190] この溶液にPMDA-HS 2.24g（10ミリモル）を徐々に加えた。50℃で6時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

[0191] このポリイミド前駆体溶液の特性を測定した結果を表5に示す。

[0192] P T F E 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 200 ppm 以下）そのままガラス基板上で 120℃で1時間、150℃で30分間、200℃で30分間、350℃まで昇温して5分間、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、膜厚が約 10 μm のポリイミドフィルムを得た。

[0193] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表5に示す。

[0194] [実施例20]

窒素ガスで置換した反応容器中に A Z D A 3.84 g（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（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27.44 gを加え、50℃で2時間攪拌した。

[0195] この溶液に D N D A x x 3.02 g（10ミリモル）を徐々に加えた。50℃で6時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

このポリイミド前駆体溶液、ポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表5に示す。

[0196] [実施例21]

窒素ガスで置換した反応容器中に A Z D A 3.84 g（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（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27.44 gを加え、50℃で2時間攪拌した。

[0197] この溶液に D N D A d x 3.02 g（10ミリモル）を徐々に加えた。50℃で6時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

[0198] このポリイミド前駆体溶液、ポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表5に示す。

[0199] [比較例5]

窒素ガスで置換した反応容器中に O D A 2.00 g（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（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16.98gを加え、50℃で2時間攪拌した。

[0200] この溶液にPMDA－HS 2.24g（10ミリモル）を徐々に加えた。50℃で6時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

[0201] このポリイミド前駆体溶液、ポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表5に示す。

[0202] 〔比較例6〕

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（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20.08gを加え、50℃で2時間攪拌した。

[0203] この溶液にDNDAxx 3.02g（10ミリモル）を徐々に加えた。50℃で6時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

[0204] このポリイミド前駆体溶液、ポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表5に示す。

[0205] 〔比較例7〕

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（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20.08gを加え、50℃で2時間攪拌した。

[0206] この溶液にDNDA dx 3.02g（10ミリモル）を徐々に加えた。50℃で6時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

[0207] このポリイミド前駆体溶液、ポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表5に示す。

[0208]

[表5]

		実施例19	実施例20	実施例21	比較例5	比較例6	比較例7
ポリイミド前駆体の化学組成(モル%)							
テトラカルボン酸成分	PMDA-HS	100			100		
	DND _{Axx}		100			100	
	DND _{Adx}			100			100
ジアミン成分	AZDA	100	100	100			
	ODA				100	100	100
ポリイミド前駆体溶液組成物の特性							
組成物の固形分濃度(質量%)		14	18.5	20	17	20	22
回転粘度(Pa・sec)		0.3	8.6	10.4	27	3.5	2.4
対数粘度(dL/g)		0.6	0.61	0.8	1.02	0.6	0.5
400nm光透過率(%)		/	52	/	/	/	/
ポリイミドフィルムの特性							
400nm 光透過率(%)		76	78	88	86	81	75
全光線透過率(%)		89	86	91	88	88	87
弾性率(GPa)		3.4	3.3	3.2	3.1	2.0	1.7
破断伸度(%)		20	8.4	15	73	8	27
線膨張係数(ppm/K)		42	49	50	51	64	54
折り曲げ耐性		○	○	○	○	○	○
耐溶剤性		○	○	○	△	△	△
5%重量減少温度(°C)		492	487	480	467	502	504
酸素指数(体積%)		24.4	/	/	21.6	/	/

[0209] 表5に示した結果から、比較例5～7に比べ、前記化学式(2)の化学構造を有するジアミンを用いた本発明の実施例19～21は、線膨張係数が小さくなり、また耐溶剤性、耐熱性、難燃性(高い酸素指数)に優れることが分かる。

[0210] また、テトラカルボン酸成分に多脂環・架橋環型を用いることで、400nm光透過率が向上していることが分かる。(実施例20, 21)

[0211] すなわち、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、低線膨張係数、耐溶剤性、難燃性を有しており、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

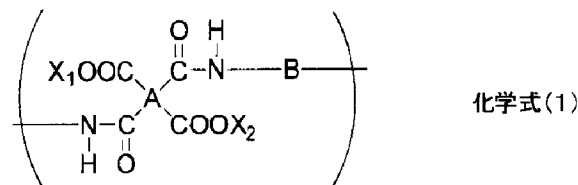
[0212] 本発明によって、透明性、折り曲げ耐性、高耐熱性などの優れた特性を有し、さらに極めて低い線膨張係数や優れた耐溶剤性を併せ有するポリイミド、及びその前駆体を提供することができる。また、本発明によって、透明性、折り曲げ耐性、高耐熱性などの優れた特性を有し、さらに極めて低い線膨張係数や優れた耐溶剤性、難燃性を併せ有するポリイミド、及びその前駆体も提供することができる。このポリイミド前駆体から得られるポリイミド、

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。

請求の範囲

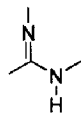
[請求項1] 下記化学式（１）で表される繰り返し単位を含むことを特徴とするポリイミド前駆体。

[化1]



（式中、Aは、化学構造中に少なくとも一つの脂肪族6員環を有し芳香族環を有さない4価の基であり、Bは、化学構造中に少なくとも一つのアミド結合と芳香族環とを有する2価の基であるか、または、Aは、脂肪族の4価の基であり、Bは、化学構造中に少なくとも一つの下記化学式（２）の化学構造を有する2価の基である。

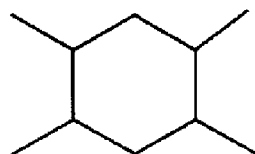
[化2]



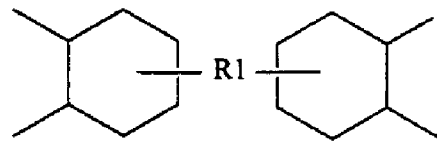
X₁、X₂はそれぞれ独立に水素、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数3～9のアルキルシリル基である。）

[請求項2] Aが、下記化学式（３－１）～（３－４）からなる群から選択される１種以上であ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。

[化3]



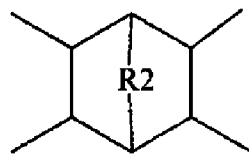
[化4]



化学式(3-2)

(式中、R₁は直接結合、CH₂基、C(CH₃)₂基、SO₂基、Si(CH₃)₂基、C(CF₃)₂基、酸素原子、または硫黄原子である。)

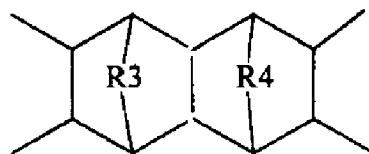
[化5]



化学式(3-3)

(式中、R₂は、CH₂基、CH₂CH₂基、酸素原子、または硫黄原子である。)

[化6]



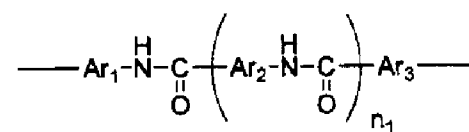
化学式(3-4)

(式中、R₃及びR₄は、それぞれ独立に、CH₂基、CH₂CH₂基、酸素原子、または硫黄原子である。)

[請求項3]

Bが、下記化学式(4-1)～(4-4)からなる群から選択される1種以上であることを特徴とする請求項1または2に記載のポリイミド前駆体。

[化7]

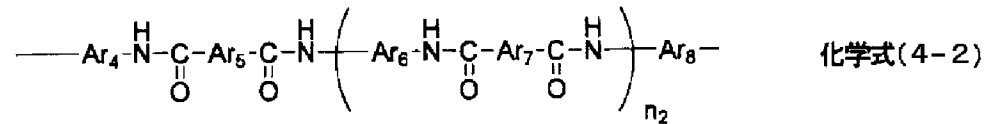


化学式(4-1)

(式中、Ar₁、Ar₂及びAr₃は、それぞれ独立に、炭素数が6～

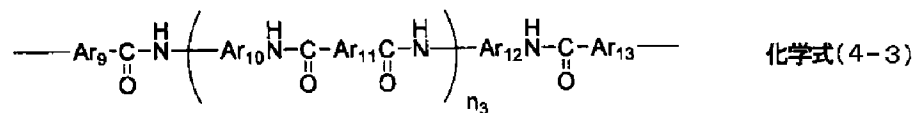
18の芳香族環を有する2価の基であり、 n_1 は、0～5の整数である。）

[化8]



(式中、 Ar_4 、 Ar_5 、 Ar_6 、 Ar_7 及び Ar_8 は、それぞれ独立に、炭素数が6～18の芳香族環を有する2価の基であり、 n_2 は、0～5の整数である。)

[化9]



(式中、 Ar_9 、 Ar_{10} 、 Ar_{11} 、 Ar_{12} 及び Ar_{13} は、それぞれ独立に、炭素数が6～18の芳香族環を有する2価の基であり、 n_3 は、0～5の整数である。)

[化10]



(式中、 Ar_{14} 及び Ar_{15} は、それぞれ独立に、炭素数6～18の2価の芳香族基であり、 R_5 は、水素原子または一価の有機基である。)

[請求項4]

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%以下で含むテトラカルボン酸成分と、全ジアミン成分100モル%中、化学式(1)で表される繰り返し単位を与えるジアミン成分を70モル%以上、それ以外のジ

アミン成分を30モル%以下で含むジアミン成分とから得られる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。

[請求項5] 純度（複数の立体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）が99%以上のテトラカルボン酸成分と、純度が99%以上のジアミン成分とから得られることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のポリイミド前駆体。

[請求項6] 光透過率が70%以上のテトラカルボン酸成分（但し、テトラカルボン酸成分の光透過率は、2規定水酸化ナトリウム溶液に10質量%の濃度に溶解して得られた溶液に対する波長400nm、光路長1cmの透過率を表す。）と、光透過率が30%以上のジアミン成分（但し、ジアミン成分の光透過率は、メタノール、水、N，N-ジメチルアセトアミド、酢酸もしくはこれらの塩酸溶液に、8質量%の濃度に溶解して得られた溶液に対する波長400nm、光路長1cmの透過率を表す。）とから得られることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のポリイミド前駆体。

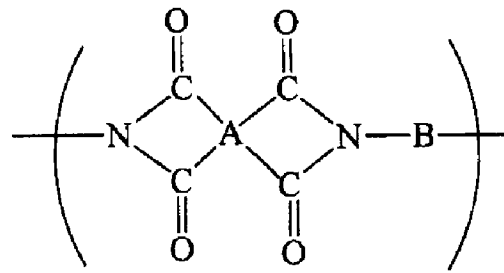
[請求項7] N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルホオキシド及び水より選ばれる溶媒に10質量%の濃度に溶解して得られた溶液に対する波長400nm、光路長1cmの光透過率が40%以上であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のポリイミド前駆体。

[請求項8] 請求項1～7のいずれかに記載のポリイミド前駆体が溶媒中に溶解しているポリイミド前駆体溶液組成物であって、

前記溶媒の波長400nm、光路長1cmの光透過率が89%以上であることを特徴とするポリイミド前駆体溶液組成物。

[請求項9] 下記化学式（5）で表される繰り返し単位を含むことを特徴とするポリイミド。

[化11]



化学式(5)

(式中、Aは、化学構造中に少なくとも一つの脂肪族6員環を有し芳香族環を有さない4価の基であり、Bは、化学構造中に少なくとも一つのアミド結合と芳香族環とを有する2価の基であるか、または、Aは、脂肪族の4価の基であり、Bは、化学構造中に少なくとも一つの前記化学式(2)の化学構造を有する2価の基である。)

[請求項10] 前記化学式(5)中のAは、脂肪族の4価の基であり、Bは、化学構造中に少なくとも一つの前記化学式(2)の化学構造を有する2価の基であって、酸素指数が22%(体積分率)以上であることを特徴とする請求項9に記載のポリイミド。

[請求項11] 脂肪族テトラカルボン酸成分とジアミン成分とを反応して得られたポリイミドであって、酸素指数が22%(体積分率)以上であることを特徴とするポリイミド。

[請求項12] 請求項8に記載のポリイミド前駆体溶液組成物を用いて得られたポリイミド、又は請求項9～11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。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/056310

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G73/10 (2006.01) i, H01L31/04 (2006.01) i, H01M14/00 (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)

C08G73/10, H01L31/04, H01M14/00

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 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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

CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2001-23778 A (Ness Co., Ltd.), 26 January 2001 (26.01.2001), claims; paragraphs [0028], [0067] & US 2002/0098378 A1 & KR 10-0263756 B1	1, 2, 4-12 3
A	JP 2011-37818 A (Iwate University, Japan Aerospace Exploration Agency), 24 February 2011 (24.02.2011), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 2010-31102 A (Iwate University, Unimatec Co., Ltd.), 12 February 2010 (12.02.2010), entire text (Family: none)	1-12



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

15 May, 2012 (15.05.12)

Date of mailing of the international search report

22 May, 2012 (22.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/056310

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-263570 A (Japan Aerospace Exploration Agency, Iwate University), 12 November 2009 (12.11.2009), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 2002-3454 A (Chisso Corp.), 09 January 2002 (09.01.2002), entire text & KR 10-2001-0090757 A	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G73/10(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)i, H01M14/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G73/10, H01L31/04, H01M14/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

CA/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
X A	JP 2001-23778 A (ネース・カンパニー・リミテッド) 2001.01.26, 【特許請求の範囲】, 【0028】, 【0067】 & US 2002/0098378 A1 & KR 10-0263756 B1	1, 2, 4-12 3
A	JP 2011-37818 A (国立大学法人岩手大学、独立行政法人 宇宙航空研究開発機構) 2011.02.24, 文献全体 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2010-31102 A (国立大学法人岩手大学、ユニマテック株式会社) 2010.02.12, 文献全体 (ファミリーなし)	1-12

☒ 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

1 5 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

和田 勇生

4 J

4 1 6 7

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-263570 A (独立行政法人 宇宙航空研究開発機構、 国立大学法人岩手大学) 2009. 11. 12, 文献全体 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2002-3454 A (チッソ株式会社) 2002. 01. 09, 文献全体 & KR 10-2001-0090757 A	1-12