

(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
2022年1月20日(20.01.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/014667 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 17/10 (2006.01) **C08G 73/06** (2006.01)

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/026575

(22) 国際出願日: 2021年7月15日(15.07.2021)

(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 2020-122206 2020年7月16日(16.07.2020) JP

(71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(72) 発明者: 村山 智寿(MURAYAMA, Tomohisa); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 星野 舜(HOSHINO, Shun); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 三田寺 淳(MITADERA, Jun); 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱ビル 三菱瓦斯化学株式会社 本社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人大谷特許事務所(OHTANI PATENT OFFICE); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門E S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, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) Title: LAMINATE

(54) 発明の名称: 積層体

(57) Abstract: A laminate in which a polyimide film is adhered on a glass substrate, wherein the surface of the glass substrate that contacts the polyimide film has a surface free energy of not more than 65 mJ/m², and the polyimide film has a proportional limit of 10-45 MPa.

(57) 要約: ガラス基板上にポリイミドフィルムが密着した積層体であって、前記ガラス基板のポリイミドフィルムとの接触面の表面自由エネルギーが65 mJ/m²以下であり、前記ポリイミドフィルムの比例限度が10~45 MPaである、積層体。



WO 2022/014667 A1

明 細 書

発明の名称： 積層体

技術分野

[0001] 本発明は積層体に関し、詳しくはガラス基板上にポリイミドフィルムが密着した積層体に関する。

背景技術

[0002] ポリイミド樹脂は、電気及び電子部品等の分野において様々な利用が検討されている。例えば、液晶ディスプレイやOLEDディスプレイ等の画像表示装置に用いられるガラス基板を、デバイスの軽量化やフレキシブル化を目的として、プラスチック基板へ代替することが望まれており、当該プラスチック基板として適するポリイミドフィルムの研究が進められている。

[0003] ポリイミドフィルムを基板として用いる場合には、用途に応じて酸化インジウムスズ（ITO）膜等の酸化物半導体膜の作成のためのスパッタ工程やエッチング工程等各種工程を経てポリイミドフィルム上に目的とする電子回路が作られる。ポリイミドフィルム上に目的とする電子回路を作る際には、ポリイミドフィルムの平坦性を確保するために、ポリイミドフィルムはガラス板等の硬い支持体上に密着させられる。この際、ポリイミドフィルムが支持体上に密着していないとプロセスに不具合が生じる。また、それらのプロセス後にポリイミドフィルムを支持体から剥離する工程が必要となる。この剥離工程は、基材上の成形体を室温～50℃程度まで冷却後、実施される。

[0004] ポリイミドフィルムと支持体とを密着させる方法としては、ポリイミド自身に密着剤を添加する方法のほかに、いわゆる剥離層と呼ばれる層をポリイミドフィルムと支持体との間に介在させてプロセス中の密着性を担保する方法等が知られている。剥離層は、プロセス中においてはガラス板と剥離層の密着性を向上させ、かつポリイミドフィルムと剥離層の密着性を調整可能な状態にし、さらに最終工程においてポリイミドフィルムとの剥離を容易にするために用いられる。剥離層としては、たとえば、耐熱性ポリマーを含有す

る樹脂薄膜形成用組成物等が挙げられる。

[0005] ポリイミドフィルムを支持体から剥離する方法としては、例えば下記の方法が知られている。

(1) ポリイミド樹脂／支持体を含む構成体を得て、その後支持体側からレーザーを照射することにより、ポリイミド樹脂界面をアブレーション加工することにより、ポリイミド樹脂を剥離する方法（例えば特許文献1を参照）。レーザーの種類としては、固体（YAG）レーザー、ガス（UVエキシマー）レーザーがあり、308nm等のスペクトルが用いられる。

(2) 支持体に樹脂組成物を塗工する前に、支持体に剥離層を形成し、その後ポリイミド樹脂膜／剥離層／支持体を含む構成体を得て、ポリイミド樹脂膜を機械的に剥離する方法（例えば特許文献2を参照）。剥離層としては、パリレン（登録商標、日本パリレン合同会社製）、酸化タングステンを用いた方法や、植物油系、シリコン系、フッ素系、アルキッド系の離型剤を用いた方法等がある。また、上記（1）に記載のレーザー照射を併用する場合もある。

[0006] また、特許文献3には、接着層を介して樹脂基板を支持基板に固定し、樹脂基板上に電子素子を形成し、電子素子と樹脂基板とを含む電子デバイスを支支持基板から剥離する方法であって、水分と接触することにより支持基板との接着力が低下する材料を主成分とする接着層を使用する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特表2007-512568号公報

特許文献2：特開2010-067957号公報

特許文献3：特開2016-021384号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 剥離層をポリイミドフィルムと支持体との間に介在させて密着性を担保する方法を用いると、剥離層が剥離後のポリイミドフィルムに残存し、剥離面の平坦性が欠けるという不具合がある。そのため、剥離層を用いない方法が望まれていた。

また、上記（１）による方法では、レーザー照射の際に基体上に形成された樹脂基板に損傷を与えることがあり、問題となっていた。また、高額なレーザー照射装置を導入しなければならず、コスト的な課題があった。

上記（２）による方法では、レーザー照射装置が不要であるものの、ポリイミドの種類によっては、剥離層が十分にその機能を発揮しない場合があった。

特許文献３の方法では、電子素子を形成する際には、接着力を低減させないように接着層が水分と接触するのを防ぐために、接着層が露出する箇所を封止する封止層を形成する必要があった。

そこで、本発明はこのような状況に鑑みてなされたものであり、上記のような問題がなく、剥離層を用いることなく、ガラス基板からポリイミドフィルムを安定的に剥離することができる積層体を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、鋭意検討の結果、ガラス基板表面の表面自由エネルギーと、ポリイミドフィルムの比例限度を、それぞれ特定の値にしたポリイミド・ガラス積層体が、上記課題を解決できることを見出した。本発明はこのような知見に基づき完成に至ったものである。

[0010] すなわち本発明は、以下に関する。

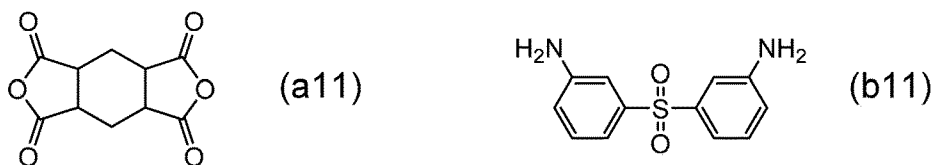
<１> ガラス基板上にポリイミドフィルムが密着した積層体であって、前記ガラス基板のポリイミドフィルムとの接触面の表面自由エネルギーが 65 mJ/m^2 以下であり、前記ポリイミドフィルムの比例限度が $10 \sim 45 \text{ MPa}$ である、積層体。

<２> 前記ポリイミドフィルムの、ガラス基板からの剥離強度が 20 gf/cm 以下である、上記<１>に記載の積層体。

<3> 前記ポリイミドフィルムの厚さが3～20 μm である、上記<1>又は<2>に記載の積層体。

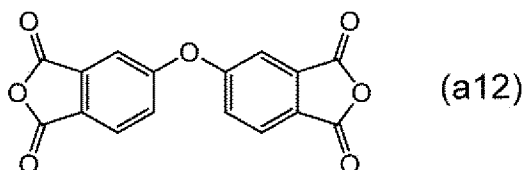
<4> 前記ポリイミドフィルムのポリイミド樹脂が、テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位A1及びジアミンに由来する構成単位B1を有し、構成単位A1が下記式(a11)で表される化合物に由来する構成単位(A11)を含み、構成単位B1が下記式(b11)で表される化合物に由来する構成単位(B11)を含むポリイミド樹脂である、上記<1>～<3>のいずれか1つに記載の積層体。

[化1]



<5> 前記構成単位A1が、更に下記式(a12)で表される化合物に由来する構成単位(A12)を含む、上記<4>に記載の積層体。

[化2]



<6> 前記ポリイミドフィルム上に金属膜、半導体膜、及び絶縁膜からなる群より選ばれる少なくとも1つが更に積層されている、上記<1>～<5>のいずれか1つに記載の積層体。

<7> 前記半導体膜が、酸化インジウムスズ、アモルファスシリコン、インジウム・ガリウム・亜鉛酸化物及び低温ポリシリコンからなる群より選ばれる少なくとも1つである、上記<6>に記載の積層体。

<8> ガラス基板上にポリイミドワニス、ポリアミド酸ワニス、及びイミド繰り返し構造単位とアミド酸繰り返し構造単位を有する共重合体が有機溶媒に溶解してなるワニスからなる群より選ばれる少なくとも1つのワニスを塗布し、乾燥させ、ポリイミドフィルムを形成する積層体の製造方法であつ

て、前記ワニスを塗布する前にガラス基板アルカリ洗浄工程及びガラス基板オゾン処理工程から選ばれる少なくとも1つの工程を有し、得られるポリイミドフィルムの比例限度を10～45 MPaとなるように調整する工程を有する、積層体の製造方法。

<9> 得られるポリイミドフィルムの比例限度を10～45 MPaとなるように調整する前記工程が、樹脂添加剤を前記ワニスに添加する工程である、上記<8>に記載の積層体の製造方法。

<10> 前記樹脂添加剤が、リン酸エステル化合物、アミノ変性シリコンオイル、シリコン含有ポリマーからなる群より選ばれる少なくとも1つである、上記<9>に記載の積層体の製造方法。

<11> 上記<6>又は<7>に記載の積層体から前記ガラス基板を剥離除去して得られる導電性フィルム。

発明の効果

[0011] 本発明の積層体は、剥離層を用いることなく、ガラス基板からポリイミドフィルムを機械的に剥離する場合であっても、容易かつ安定的に剥離することができる。したがって、本発明の積層体は、樹脂基板を備えるフレキシブル電子デバイスの製造プロセスの簡便化やその歩留り向上等に寄与し得る。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の一実施形態について説明する。本発明の内容は以下に説明する実施形態に限定されるものではない。

なお、本明細書において、数値の記載に関する「A～B」という用語は、「A以上B以下」（ $A \leq B$ の場合）又は「A以下B以上」（ $A \geq B$ の場合）を意味する。また、本発明において、好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

[0013] [積層体]

本発明の積層体は、ガラス基板上にポリイミドフィルムが密着した積層体であって、前記ガラス基板のポリイミドフィルムとの接触面の表面自由エネルギーが 65 mJ/m^2 以下であり、前記ポリイミドフィルムの比例限度が1

0～45 MPaである。

[0014] <ガラス基板>

本発明の積層体に用いられるガラス基板は、ポリイミドフィルムとの接触面の表面自由エネルギーが 65 mJ/m^2 以下であれば、特に限定されず、ポリイミドフィルムを基板とした電子デバイス（導電性フィルム）を製造する際にポリイミドフィルムを担持できる程度の強度があればよい。

ガラス基板のポリイミドフィルムとの接触面の表面自由エネルギーは、 65 mJ/m^2 以下であり、好ましくは 60 mJ/m^2 以下であり、より好ましくは 58 mJ/m^2 以下であり、更に好ましくは 57 mJ/m^2 以下である。また、好ましくは 30 mJ/m^2 以上である。

ガラスの種類についても特に限定されず、無アルカリガラス（ホウケイ酸ガラス）、アルカリガラス、ソーダガラス、無蛍光ガラス、リン酸系ガラス、ホウ酸系ガラス、石英等を利用することができる。

ポリイミドフィルムとの密着性をよくするため、ガラス基板の上面の平坦性は高いことが好ましい。具体的には、表面粗さ R_{max} が $10 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 R_{max} が $1 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0015] <ポリイミドフィルム>

本発明の積層体は、ガラス基板上にポリイミドフィルムが密着している。ポリイミドフィルムはガラス基板上に直接密着していることが好ましく、ガラス基板とポリイミドフィルムとの間に接着層等を介在しないことが好ましい。

[0016] 本発明の積層体に用いられるポリイミドフィルムの比例限度は、10～45 MPaであり、好ましくは20～45 MPaであり、より好ましくは25～45 MPaであり、更に好ましくは25～40 MPaである。

前記比例限度が10 MPa以上であることで、剥離時や使用時に必要な強度を有し、前記比例限度が45 MPa以下であることで、剥離時の変形に必要な柔軟性を有すると考えられる。

ここで比例限度とは、以下の通りである。ポリイミドフィルムの引張試験

において、引張試験初期にひずみに対して応力が直線的に変化する。つまり、ひずみに対して応力が比例している。この比例範囲内の最大応力を比例限度という。比例限度はJIS K 7127 : 1999に準拠した引張試験によって測定することができ、具体的には実施例に記載した方法によって求めることができる。

ポリイミドフィルムの比例限度が前記の範囲内であると、剥離層を用いることなく、ガラス基板からフィルムを安定的に剥離することができる。その理由は定かではないが、フィルムは曲げ変形を経て剥離するため、比例限度が適度に小さいことで曲げやすくかつ剥離しやすくなると考えられる。

[0017] ポリイミドフィルムの厚さは、好ましくは $3 \sim 20 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $4 \sim 15 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $5 \sim 10 \mu\text{m}$ である。ポリイミドフィルムの厚さがこの範囲内であると、電子デバイス製造中にポリイミドフィルムがダメージを受けることが無く、電子デバイスの製造が容易であり、電子デバイス製造後に、ガラス基板から安定的に剥離することができる。なお、ポリイミドフィルムの厚さはマイクロメータ等を用いて物理的に測定することもできるし、レーザー顕微鏡等を用いて光学観察し、フィルム上面とガラス接触面との高さを測定して求めることもできる。

[0018] ポリイミドフィルムの、ガラス基板からの剥離強度は、好ましくは 20 gf/cm 以下であり、より好ましくは 15 gf/cm 以下であり、更に好ましくは 10 gf/cm 以下であり、より更に好ましくは 9 gf/cm 以下であり、より更に好ましくは 7 gf/cm 以下である。剥離強度がこの範囲内であると、電子デバイス製造中にポリイミドフィルムはガラス基板上に密着し、剥がれることが無く、かつ電子デバイス製造後に、ガラス基板から安定的に剥離することができる。

[0019] 本発明の積層体に用いられるポリイミドフィルムは、ポリイミド樹脂のみからなっているもよいが、各種添加剤を含んでもよい。添加剤としては、樹脂添加剤や後述の各ワニスの説明の項に記載した各種添加剤が挙げられるが、ポリイミドフィルムには、樹脂添加剤を含むことが好ましい。

好ましい樹脂添加剤としては、リン酸エステル化合物、アミノ変性シリコンオイル、シリコン含有ポリマー、アクリルポリマー、及びフッ素含有ポリマー等が挙げられ、リン酸エステル化合物、アミノ変性シリコンオイル、シリコン含有ポリマーからなる群より選ばれる少なくとも1つがより好ましい。積層体の剥離強度を低減する観点からは、2種以上の樹脂添加剤を併用することが好ましく、リン酸エステル化合物及びシリコン含有ポリマーを併用することがより好ましく、リン酸エステル化合物、アミノ変性シリコンオイル及びシリコン含有ポリマーを併用することが更に好ましい。

リン酸エステル化合物としては、酸性リン酸エステル類化合物が好ましく、ジブチルホスフェートがより好ましい。

添加剤を含むことで、比例限度を低減させることが可能となり、比例限度を前記の範囲とすることができる。

添加剤の含有量は、ポリイミドフィルムを構成するポリイミド樹脂に対し、好ましくは0.01～0.7質量%であり、より好ましくは0.05～0.5質量%であり、更に好ましくは0.05～0.2質量%である。

特にリン酸エステル化合物を用いた場合、ポリイミドフィルムを構成するポリイミド樹脂に対し、好ましくは0.01～0.7質量%であり、より好ましくは0.01～0.3質量%であり、更に好ましくは0.01～0.1質量%である。

また、アミノ変性シリコンオイルを用いた場合、ポリイミドフィルムを構成するポリイミド樹脂に対し、好ましくは0.3～0.7質量%であり、より好ましくは0.3～0.6質量%であり、更に好ましくは0.3～0.5質量%である。

さらにシリコン含有ポリマーを用いた場合、ポリイミドフィルムを構成するポリイミド樹脂に対し、好ましくは0.05～0.7質量%であり、より好ましくは0.05～0.3質量%であり、更に好ましくは0.05～0.1質量%である。

ポリイミドフィルムに樹脂添加剤を含む場合、ポリイミドフィルムを構成するポリイミド樹脂の含有量は、ポリイミドフィルム中、好ましくは 99.3～99.99 質量%であり、より好ましくは 99.5～99.95 質量%であり、更に好ましくは 99.8～99.95 質量%である。

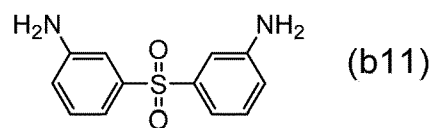
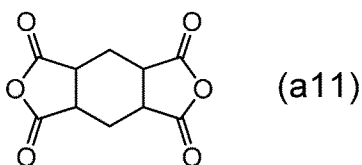
[0020] 次に本発明の積層体に用いられるポリイミドフィルムに使用し得るポリイミド樹脂の好ましい例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

下記に挙げたポリイミド樹脂 1 及びポリイミド樹脂 2 のうち、剥離容易性の観点からは、ポリイミド樹脂 1 が好ましい。なお、ポリイミド樹脂 2 は、イミド繰り返し構造単位とアミド酸繰り返し構造単位を有する共重合体 2 をイミド化して得ることが好ましい。

[0021] [ポリイミド樹脂 1]

ポリイミド樹脂 1 は、テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位 A 1 及びジアミンに由来する構成単位 B 1 を有し、構成単位 A 1 が下記式 (a 1 1) で表される化合物に由来する構成単位 (A 1 1) を含み、構成単位 B 1 が下記式 (b 1 1) で表される化合物に由来する構成単位 (B 1 1) を含む。

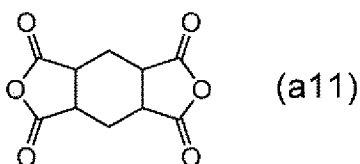
[0022] [化3]



[0023] <構成単位 A 1>

構成単位 A 1 は、ポリイミド樹脂 1 に占めるテトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位であって、下記式 (a 1 1) で表される化合物に由来する構成単位 (A 1 1) を含む。

[0024] [化4]



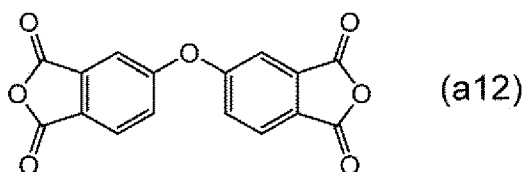
[0025] 式 (a 1 1) で表される化合物は、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物である。

構成単位 (A 1 1) は無色透明性及び光学的等方性を向上させることができる。

構成単位 A 1 中における構成単位 (A 1 1) の比率は、好ましくは5モル%以上、より好ましくは20モル%以上、更に好ましくは50モル%以上、更に好ましくは70モル%以上、より更に好ましくは90モル%以上である。構成単位 (A 1 1) の比率の上限値は特に限定されず、100モル%以下である。構成単位 A 1 は構成単位 (A 1 1) のみからなってもよい。

[0026] 構成単位 A 1 は、更に下記式 (a 1 2) で表される化合物に由来する構成単位 (A 1 2) を含むことが好ましい。

[0027] [化5]



[0028] 式 (a 1 2) で表される化合物は、4, 4'-オキシジフタル酸無水物である。

構成単位 A 1 が構成単位 (A 1 1) と構成単位 (A 1 2) との両方を含むことによって、フィルムの無色透明性、光学的等方性、及び耐薬品性を向上させることができる。構成単位 (A 1 2) は特に耐薬品性の向上への寄与が大きい。

[0029] 構成単位 A 1 が構成単位 (A 1 1) と構成単位 (A 1 2) との両方を含む場合の構成単位 A 1 中における構成単位 (A 1 1) の比率は、好ましくは5～95モル%、より好ましくは15～95モル%、更に好ましくは20～90モル%、より更に好ましくは50～90モル%、特に好ましくは70～90モル%である。

構成単位 A 1 中における構成単位 (A 1 2) の比率は、好ましくは5～95モル%、より好ましくは5～85モル%、更に好ましくは10～80モル

％、より更に好ましくは10～50モル％、特に好ましくは10～30モル％である。

構成単位A1中における構成単位(A11)及び(A12)の合計の比率は、好ましくは50モル％以上、より好ましくは70モル％以上、更に好ましくは90モル％以上、特に好ましくは99モル％以上である。構成単位(A11)及び(A12)の合計の比率の上限値は特に限定されず、100モル％以下である。構成単位A1は構成単位(A11)と構成単位(A12)とのみからなってもよい。

[0030] 構成単位A1は、構成単位(A11)及び(A12)以外の構成単位を含んでもよい。そのような構成単位を与えるテトラカルボン酸二無水物としては、特に限定されないが、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、9,9'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)フルオレン二無水物、及び4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物；1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物及びノルボルナン-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等の脂環式テトラカルボン酸二無水物；並びに1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸二無水物等の脂肪族テトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

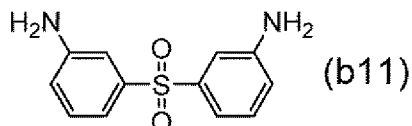
なお、本明細書において、芳香族テトラカルボン酸二無水物とは芳香環を1つ以上含むテトラカルボン酸二無水物を意味し、脂環式テトラカルボン酸二無水物とは脂環を1つ以上含み、かつ芳香環を含まないテトラカルボン酸二無水物を意味し、脂肪族テトラカルボン酸二無水物とは芳香環も脂環も含まないテトラカルボン酸二無水物を意味する。

構成単位A1に任意に含まれる構成単位(即ち、構成単位(A11)及び(A12)以外の構成単位)は、1種でもよいし、2種以上であってもよい。

[0031] <構成単位B1>

構成単位 B 1 は、ポリイミド樹脂に占めるジアミンに由来する構成単位であって、下記式 (b 1 1) で表される化合物に由来する構成単位 (B 1 1) を含む。

[化6]



[0032] 式 (b 1 1) で表される化合物は、3, 3' -ジアミノジフェニルスルホンである。

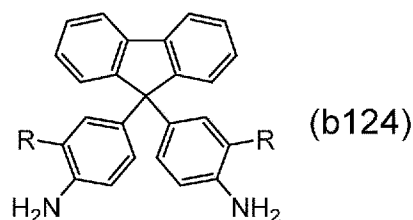
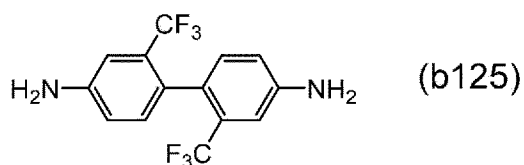
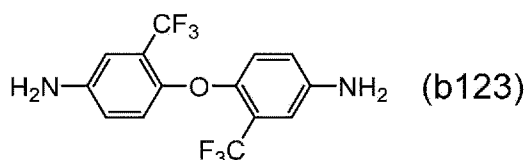
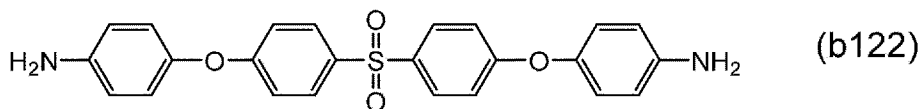
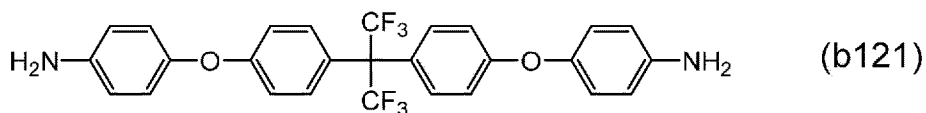
構成単位 B 1 が構成単位 (B 1 1) を含むことによって、フィルムの光学的等方性及び耐薬品性を向上させることができる。

構成単位 B 1 中における構成単位 (B 1 1) の比率は、好ましくは 5 モル % 以上、より好ましくは 20 モル % 以上、更に好ましくは 50 モル % 以上、より更に好ましくは 70 モル % 以上、より更に好ましくは 80 モル % 以上である。構成単位 (B 1 1) の比率の上限値は特に限定されず、100 モル % 以下である。構成単位 B 1 は構成単位 (B 1 1) のみからなってもよい。

[0033] 構成単位 B 1 は、更に構成単位 (B 1 2) を含むことが好ましい。構成単位 (B 1 2) としては、下記式 (b 1 2 1) で表される化合物に由来する構成単位 (B 1 2 1)、下記式 (b 1 2 2) で表される化合物に由来する構成単位 (B 1 2 2)、下記式 (b 1 2 3) で表される化合物に由来する構成単位 (B 1 2 3)、下記式 (b 1 2 4) で表される化合物に由来する構成単位 (B 1 2 4)、及び下記式 (b 1 2 5) で表される化合物に由来する構成単位 (B 1 2 5) から選ばれる少なくとも 1 つであることが好ましい。

これらのなかでは、下記式 (b 1 2 1) で表される化合物に由来する構成単位 (B 1 2 1)、及び下記式 (b 1 2 2) で表される化合物に由来する構成単位 (B 1 2 2) から選ばれる少なくとも 1 つであることがより好ましく、下記式 (b 1 2 1) で表される化合物に由来する構成単位 (B 1 2 1) であることが更に好ましい。

[0034] [化7]



(式 (b 1 2 4) 中、R はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子又はメチル基である。)

[0035] 式 (b 1 2 1) で表される化合物は、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である。

構成単位 B 1 が構成単位 (B 1 2 1) を含むことによって、フィルムの無色透明性を向上させることができる。

[0036] 式 (b 1 2 2) で表される化合物は、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] スルホンである。

構成単位 B 1 が構成単位 (B 1 2 2) を含むことによって、フィルムの引張伸び率を向上させることができる。

式 (b 1 2 3) で表される化合物は、2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル (6 F O D A) である。

構成単位 B 1 が構成単位 (B 1 2 3) を含むことによって、フィルムの無色透明性を向上させることができる。

[0037] 式 (b 1 2 4) において、R はそれぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、及び炭素数 1 ~ 5 のアルキル基からなる群より選択され、水素原子、フッ

素原子、又はメチル基であり、水素原子であることが好ましい。式 (b 1 2 4) で表される化合物としては、9, 9-ビス (4-アミノフェニル) フルオレン、9, 9-ビス (3-フルオロ-4-アミノフェニル) フルオレン、及び9, 9-ビス (3-メチル-4-アミノフェニル) フルオレン等が挙げられ、これら3種の化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく、9, 9-ビス (4-アミノフェニル) フルオレンが好ましい。

構成単位 B 1 が構成単位 (B 1 2 4) を含むことによって、フィルムの光学的等方性及び耐熱性を向上させることができる。

[0038] 式 (b 1 2 5) で表される化合物は、2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) ベンジジンである。

構成単位 B 1 が構成単位 (B 1 2 5) を含むことによって、フィルムの無色透明性、耐薬品性、及び機械的特性を向上させることができる。

[0039] 構成単位 (B 1 2) は、構成単位 (B 1 2 1) のみであってもよく、構成単位 (B 1 2 2) のみであってもよく、構成単位 (B 1 2 3) のみであってもよく、構成単位 (B 1 2 4) のみであってもよく、又は構成単位 (B 1 2 5) のみであってもよい。

また、構成単位 (B 1 2) は、構成単位 (B 1 2 1) ~ (B 1 2 5) からなる群より選ばれる2つ以上の構成単位の組み合わせであってもよい。

[0040] 構成単位 B 1 が構成単位 (B 1 1) と構成単位 (B 1 2) との両方を含む場合の構成単位 B 1 中における構成単位 (B 1 1) の比率は、好ましくは5 ~ 95 モル%、より好ましくは15 ~ 95 モル%、更に好ましくは20 ~ 90 モル%、より更に好ましくは50 ~ 90 モル%、特に好ましくは70 ~ 90 モル%である。

構成単位 B 1 中における構成単位 (B 1 2) の比率は、好ましくは5 ~ 95 モル%、より好ましくは5 ~ 85 モル%、更に好ましくは10 ~ 80 モル%、より更に好ましくは10 ~ 50 モル%、特に好ましくは10 ~ 30 モル%である。

構成単位 B 1 中における構成単位 (B 1 1) 及び (B 1 2) の合計の比率

は、好ましくは50モル%以上、より好ましくは70モル%以上、更に好ましくは90モル%以上、特に好ましくは99モル%以上である。構成単位（B11）及び（B12）の合計の比率の上限値は特に限定されず、100モル%以下である。構成単位B1は構成単位（B11）と構成単位（B12）とのみからなってもよい。

[0041] 構成単位B1は構成単位（B11）及び（B12）以外の構成単位を含んでもよい。そのような構成単位を与えるジアミンとしては、特に限定されないが、1,4-フェニレンジアミン、p-キシリレンジアミン、3,5-ジアミノ安息香酸、1,5-ジアミノナフタレン、2,2'-ジメチルビフェニル-4,4'-ジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,2-ビス（4-アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノベンズアニリド、1-（4-アミノフェニル）-2,3-ジヒドロ-1,3,3-トリメチル-1H-インデン-5-アミン、 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、N, N'-ビス（4-アミノフェニル）テレフタルアミド、4,4'-ビス（4-アミノフェノキシ）ビフェニル、2,2-ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕プロパン、及び4,4'-ジアミノ-2,2'-ビストリフルオロメチルジフェニルエーテル等の芳香族ジアミン（ただし、式（b-11）で表される化合物を除く）；1,3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン及び1,4-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン等の脂環式ジアミン；並びにエチレンジアミン及びヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミンが挙げられる。

なお、本明細書において、芳香族ジアミンとは芳香環を1つ以上含むジアミンを意味し、脂環式ジアミンとは脂環を1つ以上含み、かつ芳香環を含まないジアミンを意味し、脂肪族ジアミンとは芳香環も脂環も含まないジアミンを意味する。

構成単位B1に任意に含まれる構成単位（即ち、構成単位（B11）及び（B12）以外の構成単位）は、1種でもよいし、2種以上であってもよい。

。

[0042] ポリイミド樹脂 1 の数平均分子量は、得られるポリイミドフィルムの機械的強度の観点から、好ましくは 5,000~200,000 である。なお、ポリイミド樹脂の数平均分子量は、例えば、ゲルろ過クロマトグラフィー測定による標準ポリメチルメタクリレート (PMMA) 換算値より求めることができる。

[0043] ポリイミド樹脂 1 は、ポリイミド鎖（構成単位 A 1 と構成単位 B 1 とがイミド結合してなる構造）以外の構造を含んでもよい。ポリイミド樹脂中に含まれるポリイミド鎖以外の構造としては、例えばアミド結合を含む構造等が挙げられる。

ポリイミド樹脂 1 は、ポリイミド鎖（構成単位 A 1 と構成単位 B 1 とがイミド結合してなる構造）を主たる構造として含むことが好ましい。したがって、ポリイミド樹脂 1 中に占めるポリイミド鎖の比率は、好ましくは 50 質量%以上、より好ましくは 70 質量%以上、更に好ましくは 90 質量%以上、特に好ましくは 99 質量%以上であり、100 質量%以下である。

[0044] [ポリイミド樹脂 1 の製造方法]

ポリイミド樹脂 1 は、上述の構成単位 (A 1 1) を与える化合物を含むテトラカルボン酸成分と、上述の構成単位 (B 1 1) を与える化合物を含むジアミン成分とを反応させることにより製造することができる。

テトラカルボン酸成分には、上述の構成単位 (A 1 2) を与える化合物を含んでもよい。また、ジアミン成分には、上述の構成単位 (B 1 2) を与える化合物を含むことが好ましい。

[0045] 構成単位 (A 1 1) を与える化合物としては、式 (a 1 1) で表される化合物が挙げられるが、それに限らず、同じ構成単位を与える範囲でその誘導体であってもよい。当該誘導体としては、式 (a 1 1) で表されるテトラカルボン酸二無水物に対応するテトラカルボン酸（即ち、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントラカルボン酸）及び当該テトラカルボン酸のアルキルエステルが挙げられる。構成単位 (A 1 1) を与える化合物としては、式 (a

1 1) で表される化合物 (即ち、二無水物) が好ましい。

同様に、構成単位 (A 1 2) を与える化合物としては、式 (a 1 2) で表される化合物が挙げられるが、それに限られず、同じ構成単位を与える範囲でその誘導体であってもよい。当該誘導体としては、式 (a 1 2) で表されるテトラカルボン酸二無水物に対応するテトラカルボン酸及び当該テトラカルボン酸のアルキルエステルが挙げられる。構成単位 (A 1 2) を与える化合物としては、式 (a 1 2) で表される化合物 (即ち、二無水物) が好ましい。

[0046] テトラカルボン酸成分は、構成単位 (A 1 1) を与える化合物を、好ましくは5モル%以上、より好ましくは20モル%以上、更に好ましくは50モル%以上、更に好ましくは70モル%以上、より更に好ましくは90モル%以上含む。構成単位 (A 1 1) を与える化合物の比率の上限值は特に限定されず、100モル%以下含む。

テトラカルボン酸成分が、構成単位 (A 1 1) を与える化合物と構成単位 (A 1 2) を与える化合物との両方を含む場合、構成単位 (A 1 1) を与える化合物を、好ましくは5～95モル%、より好ましくは15～95モル%、更に好ましくは20～90モル%、より更に好ましくは50～90モル%、特に好ましくは70～90モル%含む。また、構成単位 (A 1 2) を与える化合物を、好ましくは5～95モル%、より好ましくは5～85モル%、更に好ましくは10～80モル%、より更に好ましくは10～50モル%、特に好ましくは10～30モル%含む。

テトラカルボン酸成分は、構成単位 (A 1 1) を与える化合物及び構成単位 (A 1 2) を与える化合物を合計で、好ましくは50モル%以上、より好ましくは70モル%以上、更に好ましくは90モル%以上、特に好ましくは99モル%以上含む。構成単位 (A 1 1) を与える化合物及び構成単位 (A 1 2) を与える化合物の合計の含有比率の上限值は特に限定されず、100モル%以下である。テトラカルボン酸成分は構成単位 (A 1 1) を与える化合物と構成単位 (A 1 2) を与える化合物とのみからなってもよい。

[0047] テトラカルボン酸成分は、構成単位（A 1 1）を与える化合物及び構成単位（A 1 2）を与える化合物以外の化合物を含んでもよく、当該化合物としては、上述の芳香族テトラカルボン酸二無水物、脂環式テトラカルボン酸二無水物、及び脂肪族テトラカルボン酸二無水物、並びにそれらの誘導体（テトラカルボン酸、テトラカルボン酸のアルキルエステル等）が挙げられる。

テトラカルボン酸成分に任意に含まれる化合物（即ち、構成単位（A 1 1）を与える化合物及び構成単位（A 1 2）を与える化合物以外の化合物）は、1種でもよいし、2種以上であってもよい。

[0048] 構成単位（B 1 1）を与える化合物としては、式（b 1 1）で表される化合物が挙げられるが、それに限らず、同じ構成単位を与える範囲でその誘導体であってもよい。当該誘導体としては、式（b 1 1）で表されるジアミンに対応するジイソシアネートが挙げられる。構成単位（B 1 1）を与える化合物としては、式（b 1 1）で表される化合物（即ち、ジアミン）が好ましい。

構成単位（B 1 2）を与える化合物としては、式（b 1 2 1）で表される化合物、式（b 1 2 2）で表される化合物、式（b 1 2 3）で表される化合物、式（b 1 2 4）で表される化合物、及び式（b 1 2 5）で表される化合物が挙げられるが、それに限らず、同じ構成単位を与える範囲でその誘導体であってもよい。当該誘導体としては、これらのジアミンに対応するジイソシアネートが挙げられる。構成単位（B 1 2）を与える化合物としては、ジアミンが好ましい。

[0049] ジアミン成分は、構成単位（B 1 1）を与える化合物を、好ましくは5モル%以上、より好ましくは20モル%以上、更に好ましくは50モル%以上、より更に好ましくは70モル%以上、より更に好ましくは80モル%以上含む。構成単位（B 1 1）を与える化合物の比率の上限値は特に限定されず、100モル%以下含む。

ジアミン成分が、構成単位（B 1 1）を与える化合物と構成単位（B 1 2）を与える化合物との両方を含む場合、構成単位（B 1 1）を与える化合物

を、好ましくは5～95モル%、より好ましくは15～95モル%、更に好ましくは20～90モル%、より更に好ましくは50～90モル%、特に好ましくは70～90モル%含む。また、構成単位（B12）を与える化合物を、好ましくは5～95モル%、より好ましくは5～85モル%、更に好ましくは10～80モル%、より更に好ましくは10～50モル%、特に好ましくは10～30モル%含む。

ジアミン成分は構成単位（B11）を与える化合物及び構成単位（B12）を与える化合物を合計で、好ましくは50モル%以上、より好ましくは70モル%以上、更に好ましくは90モル%以上、特に好ましくは99モル%以上含む。構成単位（B11）を与える化合物及び構成単位（B12）を与える化合物の合計の比率の上限値は特に限定されず、100モル%以下含む。ジアミン成分は構成単位（B11）を与える化合物と構成単位（B12）を与える化合物とのみからなってもよい。

[0050] ジアミン成分は構成単位（B11）を与える化合物及び構成単位（B12）を与える化合物以外の化合物を含んでもよく、当該化合物としては、上述の芳香族ジアミン、脂環式ジアミン、及び脂肪族ジアミン、並びにそれらの誘導体（ジイソシアネート等）が挙げられる。

ジアミン成分に任意に含まれる化合物（即ち、構成単位（B11）を与える化合物及び構成単位（B12）を与える化合物以外の化合物）は、1種でもよいし、2種以上であってもよい。

[0051] ポリイミド樹脂1の製造に用いるテトラカルボン酸成分とジアミン成分の仕込み量比は、テトラカルボン酸成分1モルに対してジアミン成分が0.9～1.1モルであることが好ましい。

[0052] また、ポリイミド樹脂1の製造には、前述のテトラカルボン酸成分及びジアミン成分の他に、末端封止剤を用いてもよい。末端封止剤としてはモノアミン類あるいはジカルボン酸類が好ましい。導入される末端封止剤の仕込み量としては、テトラカルボン酸成分1モルに対して0.0001～0.1モルが好ましく、特に0.001～0.06モルが好ましい。モノアミン類末

端封止剤としては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ベンジルアミン、4-メチルベンジルアミン、4-エチルベンジルアミン、4-ドデシルベンジルアミン、3-メチルベンジルアミン、3-エチルベンジルアミン、アニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン等が推奨される。これらのうち、ベンジルアミン、アニリンが好適に使用できる。ジカルボン酸類末端封止剤としては、ジカルボン酸類が好ましく、その一部を閉環していてもよい。例えば、フタル酸、無水フタル酸、4-クロロフタル酸、テトラフルオロフタル酸、2,3-ベンゾフェノンジカルボン酸、3,4-ベンゾフェノンジカルボン酸、シクロペンタン-1,2-ジカルボン酸、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸等が推奨される。これらのうち、フタル酸、無水フタル酸が好適に使用できる。

[0053] 前述のテトラカルボン酸成分とジアミン成分とを反応させる方法には特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。

具体的な反応方法としては、(1) テトラカルボン酸成分、ジアミン成分、及び反応溶剤を反応器に仕込み、10～110℃で0.5～30時間攪拌し、その後に昇温してイミド化反応を行う方法、(2) ジアミン成分及び反応溶剤を反応器に仕込んで溶解させた後、テトラカルボン酸成分を仕込み、必要に応じて10～110℃で0.5～30時間攪拌し、その後に昇温してイミド化反応を行う方法、(3) テトラカルボン酸成分、ジアミン成分、及び反応溶剤を反応器に仕込み、直ちに昇温してイミド化反応を行う方法等が挙げられる。

[0054] ポリイミド樹脂1の製造に用いられる反応溶剤は、イミド化反応を阻害せず、生成するポリイミド樹脂を溶解できるものであればよい。例えば、非プロトン性溶剤、フェノール系溶剤、エーテル系溶剤、カーボネート系溶剤等が挙げられる。

[0055] 非プロトン性溶剤の具体例としては、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-メチルカプロラクタム、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、テトラメチル尿素等の

アミド系溶剤、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等のラクトン系溶剤、ヘキサメチルホスホリックアミド、ヘキサメチルホスフィントリアミド等の含リン系アミド系溶剤、ジメチルスルホン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の含硫黄系溶剤、アセトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン等のケトン系溶剤、ピコリン、ピリジン等のアミン系溶剤、酢酸（2-メトキシ-1-メチルエチル）等のエステル系溶剤等が挙げられる。

[0056] フェノール系溶剤の具体例としては、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、2,6-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール等が挙げられる。

エーテル系溶剤の具体例としては、1,2-ジメトキシエタン、ビス（2-メトキシエチル）エーテル、1,2-ビス（2-メトキシエトキシ）エタン、ビス〔2-（2-メトキシエトキシ）エチル〕エーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等が挙げられる。

また、カーボネート系溶剤の具体的な例としては、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等が挙げられる。

上記反応溶剤の中でも、アミド系溶剤又はラクトン系溶剤が好ましい。また、上記の反応溶剤は単独で又は2種以上混合して用いてもよい。

[0057] イミド化反応では、ディーンスターク装置等を用いて、製造時に生成する水を除去しながら反応を行うことが好ましい。このような操作を行うことで、重合度及びイミド化率をより上昇させることができる。

[0058] 上記のイミド化反応においては、公知のイミド化触媒を用いることができる。イミド化触媒としては、塩基触媒又は酸触媒が挙げられる。

塩基触媒としては、ピリジン、キノリン、イソキノリン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、2,4-ルチジン、2,6-ルチジン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリエチレンジアミン、イミダゾール、*N,N*-ジメチルアニリン、*N,N*-ジエチルア

ニリン等の有機塩基触媒、水酸化カリウムや水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム等の無機塩基触媒が挙げられる。

また、酸触媒としては、クロトン酸、アクリル酸、トランス-3-ヘキセノイック酸、桂皮酸、安息香酸、メチル安息香酸、オキシ安息香酸、テレフタル酸、ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸等が挙げられる。上記のイミド化触媒は単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

上記のうち、取り扱い性の観点から、塩基触媒を用いることが好ましく、有機塩基触媒を用いることがより好ましく、トリエチルアミンを用いることが更に好ましく、トリエチルアミンとトリエチレンジアミンを組み合わせ用いることが特に好ましい。

[0059] イミド化反応の温度は、反応率及びゲル化等の抑制の観点から、好ましくは120～250℃、より好ましくは160～200℃である。また、反応時間は、生成水の留出開始後、好ましくは0.5～10時間である。

[0060] イミド化反応時の固形分濃度は30～60質量%が好ましく、35～58質量%がより好ましく、40～56質量%が特に好ましい。イミド化反応時の固形分濃度がこの範囲であると、イミド化反応が良好に進行し、反応時に生成する水を除去しやすくなるため、重合度及びイミド化率を上昇させることができる。

ただし、イミド化反応時の固形分濃度は、反応系内に添加したテトラカルボン酸成分、反応系内のジアミン成分、及び反応溶剤の質量に基づいて下記式から算出される値である。

イミド化反応時の固形分濃度（質量％）＝（テトラカルボン酸成分及びジアミン成分の合計質量）／（テトラカルボン酸成分、ジアミン成分、及び反応溶剤の合計質量）×100

[0061] [ポリイミド樹脂2及び共重合体2]

ポリイミド樹脂2は、イミド繰り返し構造単位とアミド酸繰り返し構造単

位を有する共重合体 2 をイミド化して得られるポリイミド樹脂である。以下は共重合体 2 について説明するが、本発明の積層体に用いられるポリイミドフィルムには、共重合体 2 がイミド化されたポリイミド樹脂 2 が用いられる。

[0062] 共重合体 2 は、ポリイミド樹脂 2 の前駆体であり、テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位 A 2 i 及びジアミンに由来する構成単位 B 2 i を有するイミド繰り返し構造単位と、

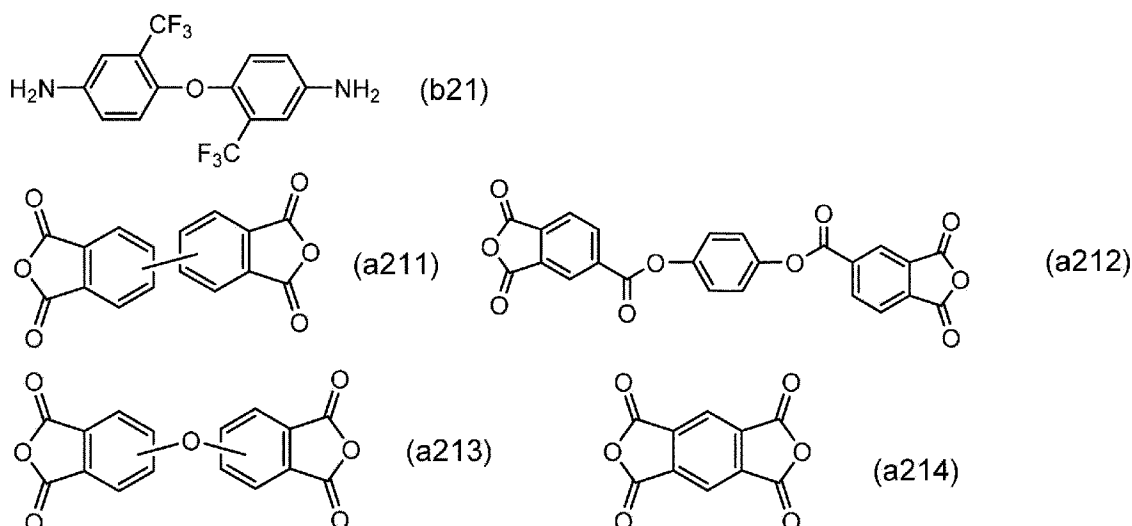
テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位 A 2 a 及びジアミンに由来する構成単位 B 2 a を有するアミド酸繰り返し構造単位と、を有し、

前記構成単位 A 2 i 及び A 2 a を含む構成単位 A 2 が、テトラカルボン酸二無水物 (a 2 1) に由来する構成単位 (A 2 1) を含み、

前記構成単位 B 2 i 及び B 2 a を含む構成単位 B 2 が、下記式 (b 2 1) で表される化合物に由来する構成単位 (B 2 1) を含み、

構成単位 (A 2 1) が、下記式 (a 2 1 1) で表される化合物に由来する構成単位 (A 2 1 1)、下記式 (a 2 1 2) で表される化合物に由来する構成単位 (A 2 1 2)、下記式 (a 2 1 3) で表される化合物に由来する構成単位 (A 2 1 3)、及び下記式 (a 2 1 4) で表される化合物に由来する構成単位 (A 2 1 4) からなる群から選ばれる少なくとも 1 つを含む、共重合体であることが好ましい。

[0063] [化8]



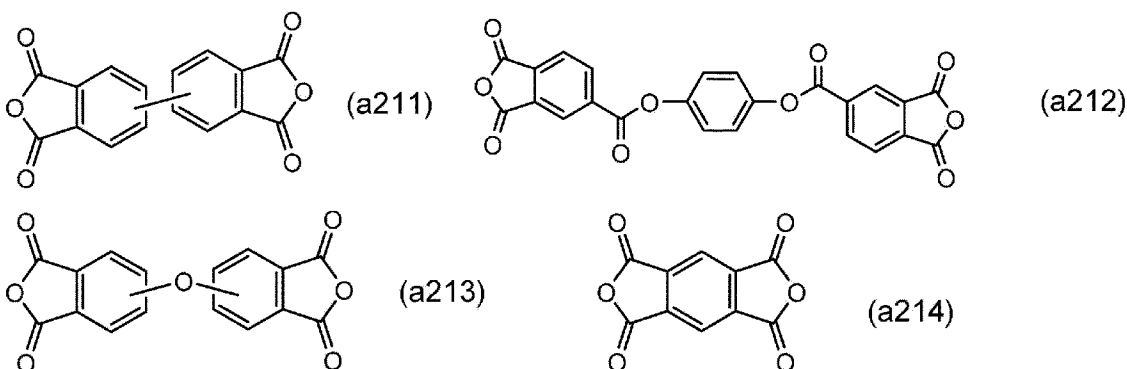
[0064] <構成単位 A 2>

構成単位 A 2 は、共重合体 2 に占めるテトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位であって、テトラカルボン酸二無水物 (a 2 1) に由来する構成単位 (A 2 1) を含む。

構成単位 (A 2 1) は、高耐熱性、及び低残留応力の観点から、下記式 (a 2 1 1) で表される化合物に由来する構成単位 (A 2 1 1)、下記式 (a 2 1 2) で表される化合物に由来する構成単位 (A 2 1 2)、下記式 (a 2 1 3) で表される化合物に由来する構成単位 (A 2 1 3)、及び下記式 (a 2 1 4) で表される化合物に由来する構成単位 (A 2 1 4) からなる群から選ばれる少なくとも 1 つを含む。

なお、構成単位 (A 2 1) は、イミド繰り返し構造単位に含まれるテトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位 A 2 i に含まれるが、アミド酸繰り返し構造単位に含まれるテトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位 A 2 a も、構成単位 (A 2 1) を含むことが好ましい。

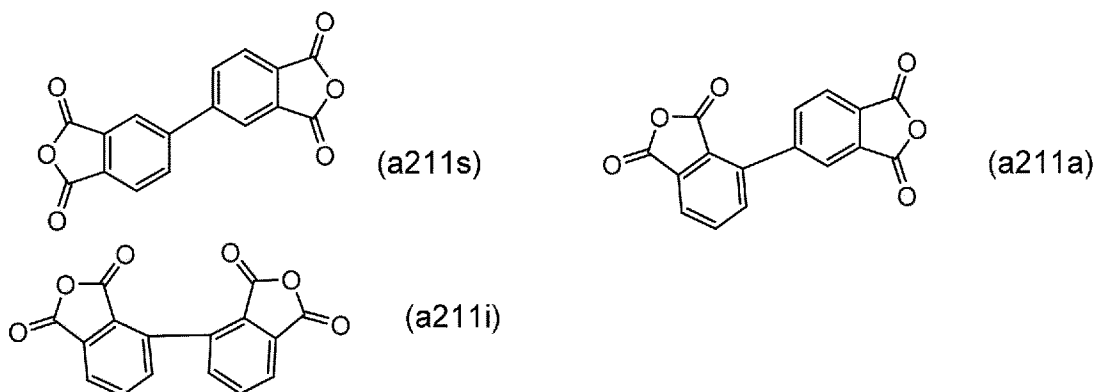
[0065] [化9]



[0066] 式 (a 2 1 1) で表される化合物は、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) であり、その具体例としては、下記式 (a 2 1 1 s) で表される 3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (s-BPDA)、下記式 (a 2 1 1 a) で表される 2, 3, 3', 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (a-BPDA)、下記式 (a 2 1 1 i) で表される 2, 2', 3, 3' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (i-BPDA) が挙げられる。中でも、下記式 (a 2 1 1 s) で表される 3, 3',

4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (s-BPDA) が好ましい。

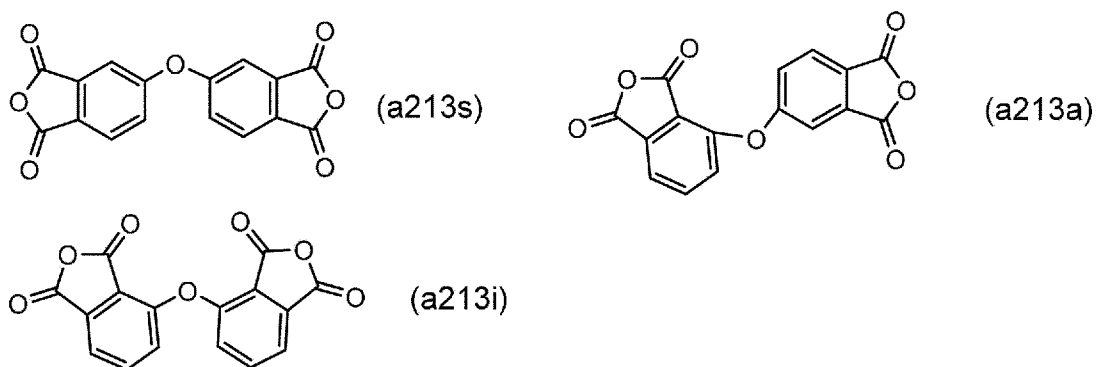
[0067] [化10]



[0068] 式 (a 2 1 2) で表される化合物は、p-フェニレンビス (トリメリート) 二無水物 (TAHQ) である。

[0069] 式 (a 2 1 3) で表される化合物は、オキシジフタル酸無水物 (ODPA) であり、その具体例としては、下記式 (a 2 1 3 s) で表される 4, 4'-オキシジフタル酸無水物 (s-ODPA)、下記式 (a 2 1 3 a) で表される 3, 4'-オキシジフタル酸無水物 (a-ODPA)、下記式 (a 2 1 3 i) で表される 3, 3'-オキシジフタル酸無水物 (i-ODPA) が挙げられる。中でも、下記式 (a 2 1 3 s) で表される 4, 4'-オキシジフタル酸無水物 (s-ODPA) が好ましい。

[0070] [化11]



[0071] 式 (a 2 1 4) で表される化合物は、ピロメリット酸二無水物 (PMDA) である。

[0072] 構成単位 (A 2 1) は、高耐熱性及び低残留応力の観点から、構成単位 (A 2 1 1) 及び構成単位 (A 2 1 2) からなる群から選ばれる少なくとも 1 つを含むことが好ましく、い。構成単位 (A 2 1 1) を含むことがより好ましい。

構成単位 (A 2 1 1) はフィルムの耐熱性及び熱安定性が向上し、残留応力をより低下させる観点から好ましく、構成単位 (A 2 1 2) は Y 1 が低下し、無色透明性により優れる観点から好ましい。

[0073] 構成単位 A 2 中における、構成単位 (A 2 1) の比率は、好ましくは 4 5 モル%以上、より好ましくは 7 0 モル%以上、更に好ましくは 9 0 モル%以上、特に好ましくは 9 9 モル%以上である。その比率の上限值は特に限定されず、1 0 0 モル%以下である。構成単位 (A 2 1) は、構成単位 (A 2 1 1) ~ 構成単位 (A 2 1 4) から選ばれる少なくとも 1 種を含んでいればよく、構成単位 (A 2 1 1) ~ 構成単位 (A 2 1 4) から選ばれるいずれか 1 種のみからなってもよい。

[0074] 構成単位 A 2 i 中における、構成単位 (A 2 1) の比率は、好ましくは 4 5 モル%以上、より好ましくは 7 0 モル%以上、更に好ましくは 9 0 モル%以上、特に好ましくは 9 9 モル%以上である。その比率の上限值は特に限定されず、1 0 0 モル%以下である。構成単位 (A 2 1) は、構成単位 (A 2 1 1) ~ 構成単位 (A 2 1 4) から選ばれる少なくとも 1 種を含んでいればよく、構成単位 (A 2 1 1) ~ 構成単位 (A 2 1 4) から選ばれるいずれか 1 種のみからなってもよい。

[0075] 構成単位 A 2 a 中における、構成単位 (A 2 1) の比率は、好ましくは 4 5 モル%以上、より好ましくは 7 0 モル%以上、更に好ましくは 9 0 モル%以上、特に好ましくは 9 9 モル%以上である。その比率の上限值は特に限定されず、1 0 0 モル%以下である。構成単位 (A 2 1) は、構成単位 (A 2 1 1) ~ 構成単位 (A 2 1 4) から選ばれる少なくとも 1 種を含んでいればよく、構成単位 (A 2 1 1) ~ 構成単位 (A 2 1 4) から選ばれるいずれか 1 種のみからなってもよい。

[0076] 構成単位 A 2 は、構成単位 (A 2 1) 以外の構成単位を含んでもよい。そのような構成単位を与えるテトラカルボン酸二無水物としては、特に限定されないが、4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸無水物、3, 3', 4, 4' - ジフェニルスルホン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', 3, 3' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物；ノルボルナン-2-スピロ- α -シクロペンタン- 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、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、ビスクロ [2. 2. 2] オクター-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、及びジシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物等の脂環式テトラカルボン酸二無水物；並びに 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物等の脂肪族テトラカルボン酸二無水物が挙げられる。これらの中では、芳香族テトラカルボン酸二無水物が好ましい。

構成単位 A 2 に任意に含まれる構成単位 (即ち、構成単位 (A 2 1) 以外の構成単位) は 1 種を単独でも、2 種以上を組み合わせてもよい。

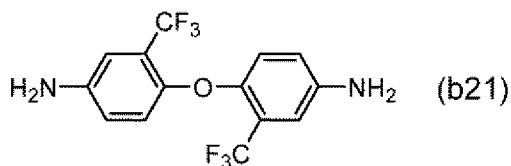
[0077] <構成単位 B 2>

構成単位 B 2 は、本発明の共重合体に占めるジアミンに由来する構成単位であって、下記式 (b 2 1) で表される化合物に由来する構成単位 (B 2 1) を含む。構成単位 B 2 が構成単位 (B 2 1) を含むことによって、透明性に優れ、かつ低残留応力及び低リタデーションの特性を両立させることができる。

構成単位 (B 2 1) は、イミド繰り返し構造単位に含まれるジアミンに由来する構成単位 B 2 i に由来する構成単位に含まれる。

[0078]

[化12]



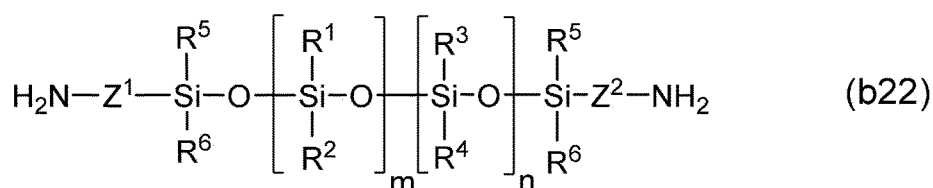
[0079] 式 (b 2 1) で表される化合物は、上述した式 (b 1 2 3) で表される化合物と同一であり、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル (6 F O D A) である。

構成単位 B 2 が構成単位 (B 2 1) を含むことによって、フィルムの無色透明性を向上させることができる。

[0080] 構成単位 B 2 は、更に下記一般式 (b 2 2) で表される化合物に由来する構成単位 (B 2 2) を含むことが好ましい。構成単位 B 2 が構成単位 (B 2 2) を含むことによって、比例限度を低下させることができる。

なお、構成単位 (B 2 2) は、アミド酸繰り返し構造単位に含まれるジアミンに由来する構成単位 B 2 a に含まれることが好ましい。

[0081] [化13]



[0082] 式 (b 2 2) 中、 Z^1 及び Z^2 はそれぞれ独立に、酸素原子を含んでもよい 2 価の脂肪族基、又は 2 価の芳香族基を示し、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に 1 価の芳香族基又は 1 価の脂肪族基を示し、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に 1 価の脂肪族基を示し、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に 1 価の脂肪族基又は 1 価の芳香族基を示し、 m 及び n はそれぞれ独立に 1 以上の整数を示し、 m と n との和は 2 ~ 1 0 0 0 の整数を示す。

なお、式 (b 2 2) において、[] 内に記載されている 2 以上の異なる繰り返し単位は、[] の順序にかかわらず、それぞれランダム状、交互状又はブロック状のいずれの形及び順序で繰り返されていてもよい。

[0083] 式 (b 2 2) 中、 Z^1 及び Z^2 における 2 価の脂肪族基又は 2 価の芳香族基は

、フッ素原子で置換されていてもよい。2価の脂肪族基としては、炭素数1～20の2価の飽和又は不飽和の脂肪族基、酸素原子を含む脂肪族基が挙げられる。2価の脂肪族基の炭素数は3～20が好ましい。

2価の飽和脂肪族基としては炭素数1～20のアルキレン基が挙げられ、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基、ドデカメチレン基等が例示できる。

2価の不飽和脂肪族基としては、炭素数2～20のアルケニレン基が挙げられ、例えば、ビニレン基、プロペニレン基、末端に不飽和二重結合を有するアルケニレン基が例示できる。

酸素原子を含む脂肪族基としては、アルキレンオキシ基、エーテル結合を有する脂肪族基が挙げられる。

アルキレンオキシ基としては、プロピレンオキシ基、トリメチレンオキシ基等が例示できる。

2価の芳香族基としては炭素数6～20のアリーレン基、炭素数7～20のアラルキレン基等が例示できる。Z¹及びZ²における炭素数6～20のアリーレン基の具体例としては、*o*-フェニレン基、*m*-フェニレン基、*p*-フェニレン基、4,4'-ビフェニリレン基、2,6-ナフチレン基等が挙げられる。

Z¹及びZ²としては、特に、トリメチレン基、*p*-フェニレン基が好ましく、トリメチレン基がより好ましい。

[0084] 式(b22)中、R¹～R⁶における1価の脂肪族基としては、1価の飽和又は不飽和脂肪族基が挙げられる。1価の飽和脂肪族基としては炭素数1～22のアルキル基が挙げられ、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等が例示できる。1価の不飽和脂肪族基としては炭素数2～22のアルケニル基が挙げられ、例えば、ビニル基、プロペニル基等が例示できる。これらの基はフッ素原子で置換されていてもよい。

式(b22)のR¹、R²、R⁵及びR⁶における1価の芳香族基としては、炭

素数 6 ～ 20 のアリール基、炭素数 7 ～ 30 であり、かつアルキル基で置換されたアリール基、炭素数 7 ～ 30 のアラルキル基等が例示できる。1 価の芳香族基としては、アリール基が好ましく、フェニル基がより好ましい。

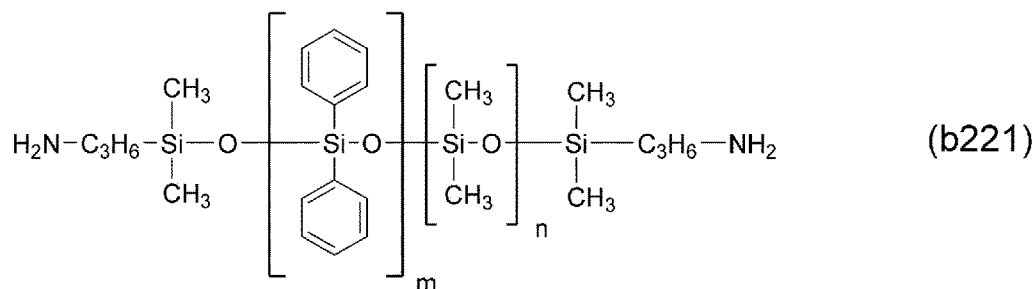
R^1 及び R^2 の少なくとも一方は 1 価の芳香族基であることが好ましく、 R^1 及び R^2 がともに 1 価の芳香族基であることがより好ましく、 R^1 及び R^2 がともにフェニル基であることが更に好ましい。

R^3 及び R^4 としては、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

R^5 及び R^6 としては、1 価の脂肪族基が好ましく、メチル基がより好ましい。

[0085] 以上のように、上記一般式 (b 2 2) で表される化合物のなかでも、下記式 (b 2 2 1) で表される化合物が好ましい。

[0086] [化14]



(式 (b 2 2 1) 中、 m 及び n は式 (b 2 2) の m 及び n とそれぞれ同義であり、好ましい範囲も同様である。)

[0087] 式 (b 2 2) 及び式 (b 2 2 1) における m は 1 価の少なくとも 1 つの芳香族基が結合するシロキサン単位の繰り返し数を示し、式 (b 2 2) 及び式 (b 2 2 1) における n は 1 価の脂肪族基が結合するシロキサン単位の繰り返し数を示す。

式 (b 2 2) 及び式 (b 2 2 1) における m 及び n はそれぞれ独立に 1 以上の整数を示し、 m 及び n の和 ($m+n$) は 2 ～ 1000 の整数を示す。 m 及び n の和は、好ましくは 3 ～ 500 の整数、より好ましくは 3 ～ 100、更に好ましくは 3 ～ 50 の整数を示す。

式 (b 2 2) 及び式 (b 2 2 1) における m/n の比は、好ましくは $5/95 \sim 50/50$ 、より好ましくは $10/90 \sim 40/60$ 、更に好ましくは $20/80 \sim 30/70$ である。

[0088] 式 (b 2 2) で表される化合物の官能基当量 (アミン当量) は、好ましくは $150 \sim 5,000 \text{ g/mol}$ 、より好ましくは $400 \sim 4,000 \text{ g/mol}$ 、更に好ましくは $500 \sim 3,000 \text{ g/mol}$ である。

なお、官能基当量とは、官能基 (アミノ基) 1 モルあたりの式 (b 2 2) で表される化合物の質量を意味する。

[0089] 上記一般式 (b 2 2) で表される化合物のうち、市販品として入手できるものとしては、信越化学工業株式会社製の「X-22-9409」、「X-22-1660B」、「X-22-161A」、「X-22-161B」等が挙げられる。

[0090] 構成単位 B 中における構成単位 (B 2 2) の比率は、好ましくは $1 \sim 10$ モル%であり、より好ましくは $2 \sim 5$ モル%である。

構成単位 A 2 及び構成単位 B 2 の合計に対するポリオルガノシロキサン単位の含有量は、好ましくは $5 \sim 45$ 質量%、より好ましくは $7 \sim 40$ 質量%、更に好ましくは $10 \sim 35$ 質量%である。当該ポリオルガノシロキサン単位の含有量が前記範囲内にあると、低リタデーションと低残留応力とをより高度に両立できる。

ポリオルガノシロキサン単位は、構成単位 (B 2 2) と同じ意味をもつものであって、構成単位 A 2 及び構成単位 B 2 の合計に対するポリオルガノシロキサン単位の含有量は、構成単位 A 2 及び構成単位 B 2 を与える原料の合計仕込み量に対する構成単位 (B 2 2) を与える化合物、好ましくは式 (b 2 2) で表される化合物の仕込み量の質量比から算出される。

[0091] 構成単位 B 2 i は構成単位 (B 2 1) を含むことが好ましく、構成単位 B 2 i 中における、構成単位 (B 2 1) の比率は、好ましくは 45 モル%以上、より好ましくは 70 モル%以上、更に好ましくは 90 モル%以上、特に好ましくは 99 モル%以上である。その比率の上限値は特に限定されず、 10

0モル%以下である。構成単位B 2 iは、構成単位（B 2 1）のみからなっているてもよい。

[0092] 構成単位B 2 aは構成単位（B 2 2）を含むことが好ましく、構成単位B 2 a中における、構成単位（B 2 2）の比率は、好ましくは45モル%以上、より好ましくは70モル%以上、更に好ましくは90モル%以上、特に好ましくは99モル%以上である。その比率の上限値は特に限定されず、100モル%以下である。構成単位B 2 aは、構成単位（B 2 2）のみからなっているてもよい。

[0093] 構成単位B 2は構成単位（B 2 1）及び（B 2 2）以外の構成単位を含んでもよい。

そのような構成単位を与えるジアミンとしては、特に限定されないが、1, 4-フェニレンジアミン、p-キシリレンジアミン、3, 5-ジアミノ安息香酸、1, 5-ジアミノナフタレン、2, 2'-ジメチルビフェニル-4, 4'-ジアミン、2, 2'-ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン、2, 2'-ジメチルビフェニル-4, 4'-ジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、1, 4-ビス[2-（4-アミノフェニル）-2-プロピル]ベンゼン、2, 2-ビス（4-アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1-（4-アミノフェニル）-2, 3-ジヒドロ-1, 3, 3-トリメチル-1H-インデン-5-アミン、 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、N, N'-ビス（4-アミノフェニル）テレフタルアミド、4, 4'-ビス（4-アミノフェノキシ）ビフェニル、2, 2-ビス[4-（4-アミノフェノキシ）フェニル]プロパン、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（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、及び1, 4-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン、9, 9-ビス（4-アミノフェニル）フルオレン等の芳香族ジアミン

； 1， 3－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、及び 1， 4－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン等の脂環式ジアミン；並びにエチレンジアミン及びヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミンが挙げられる。

構成単位 B 2 に任意に含まれる構成単位（B 2 1）及び（B 2 2）以外の構成単位は、1 種でもよいし、2 種以上であってもよい。

[0094] [共重合体 2 の製造方法]

共重合体 2 は、構成単位 A 2 i を与える化合物及び構成単位 A 2 a を与える化合物からなるテトラカルボン酸成分と、構成単位 B 2 i を与える化合物及び構成単位 B 2 a を与える化合物を含むジアミン成分とを反応させることにより製造することができ、好ましくは、下記工程 1 及び工程 2 を有する方法により製造される。

工程 1：構成単位 A 2 i を与える化合物と、構成単位 B 2 i を与える化合物とを反応させ、イミド繰り返し構造単位を有するオリゴマーを得る工程

工程 2：工程 1 で得られたオリゴマーと、構成単位 B 2 a を与える化合物、及び任意の構成単位 A 2 a を与える化合物を反応させ、イミド繰り返し構造単位及びアミド酸繰り返し構造単位を有する共重合体 2 を得る工程

前記工程 1 及び工程 2 を有する製造方法により、無色透明性及び耐熱性に優れるとともに、低リタデーション及び低残留応力に優れるフィルムが形成可能な共重合体 2 を製造することができる。

以下、共重合体 2 の製造方法について説明する。

[0095] <テトラカルボン酸成分>

構成単位 A 2 i を与える化合物及び構成単位 A 2 a を与える化合物は、構成単位（A 2 1）を与える化合物を含むことが好ましい。

構成単位（A 2 1）を与える化合物としては、式（a 2 1 1）で表される化合物、式（a 2 1 2）で表される化合物、式（a 2 1 3）で表される化合物、及び式（a 2 1 4）で表される化合物であるテトラカルボン酸二無水物が挙げられるが、それに限らず、同じ構成単位を与える範囲でその誘導体であってもよい。当該誘導体としては、各テトラカルボン酸二無水物に対応

するテトラカルボン酸及び当該テトラカルボン酸のアルキルエステルが挙げられる。構成単位（A 2 1）を与える化合物としては、テトラカルボン酸二無水物が好ましい。

[0096] テトラカルボン酸成分は、構成単位（A 2 1）を与える化合物を、好ましくは45モル%以上、より好ましくは70モル%以上、更に好ましくは90モル%以上、特に好ましくは99モル%以上含む。その比率の上限値は特に限定されず、100モル%以下である。構成単位（A 2 1）を与える化合物は、構成単位（A 2 1 1）～構成単位（A 2 1 4）を与える化合物から選ばれる少なくとも1種を含んでいればよく、構成単位（A 2 1 1）～構成単位（A 2 1 4）を与える化合物から選ばれるいずれか1種のみからなっているもよい。

[0097] <ジアミン成分>

構成単位B 2 iを与える化合物は、構成単位（B 2 1）を与える化合物を含むことが好ましい。

構成単位（B 2 1）を与える化合物としては、ジアミンが挙げられるが、それに限られず、同じ構成単位を与える範囲でその誘導体であってもよい。当該誘導体としては、ジアミンに対応するジイソシアネートが挙げられる。構成単位（B 2 1）を与える化合物としては、ジアミンが好ましい。

[0098] イミド繰り返し構造単位の原料となるジアミン成分は、構成単位（B 2 1）を与える化合物を、好ましくは45モル%以上、より好ましくは70モル%以上、更に好ましくは90モル%以上、特に好ましくは99モル%以上含む。その比率の上限値は特に限定されず、100モル%以下である。イミド繰り返し構造単位の原料となるジアミン成分は、構成単位（B 2 1）を与える化合物のみからなっているもよい。

[0099] 構成単位B 2 aを与える化合物は、構成単位（B 2 2）を与える化合物を含むことが好ましい。

構成単位（B 2 2）を与える化合物としては、ジアミンが挙げられるが、それに限られず、同じ構成単位を与える範囲でその誘導体であってもよい。

当該誘導体としては、ジアミンに対応するジイソシアネートが挙げられる。

構成単位（B 2 2）を与える化合物としては、ジアミンが好ましい。

[0100] アミド酸繰り返し構造単位の原料となるジアミン成分は、構成単位（B 2 2）を与える化合物を、好ましくは45モル%以上、より好ましくは70モル%以上、更に好ましくは90モル%以上、特に好ましくは99モル%以上含む。その比率の上限値は特に限定されず、100モル%以下である。イミド繰り返し構造単位の原料となるジアミン成分は、構成単位（B 2 2）を与える化合物のみからなってもよい。

[0101] アミン成分全体における構成単位（B 2 2）を与える化合物の比率は、好ましくは1～10モル%であり、より好ましくは2～5モル%である。

[0102] 共重合体2の製造に用いるテトラカルボン酸成分とジアミン成分の仕込み量比は、テトラカルボン酸成分1モルに対してジアミン成分が0.9～1.1モルであることが好ましい。

なお、工程1において、テトラカルボン酸成分とジアミン成分のいずれかを過剰に用いることによって、得られるオリゴマーの末端をカルボン酸あるいはアミンとすることができる。

[0103] <溶剤>

共重合体2の製造に用いられる溶剤は、生成する共重合体を溶解できるものであればよい。反応溶剤の具体例としてはポリイミド樹脂1に関して説明したとおりである。上記反応溶剤の中でも、アミド系溶剤又はラクトン系溶剤が好ましく、アミド系溶剤がより好ましく、N-メチル-2-ピロリドンが更に好ましい。上記の反応溶剤は単独で又は2種以上混合して用いてもよい。

[0104] <工程1>

工程1は、構成単位A 2 iを与える化合物と、構成単位B 2 iを与える化合物とを反応させ、イミド繰り返し構造単位を有するオリゴマーを得る工程である。

工程1で使用するテトラカルボン酸成分としては、構成単位（A 2 1）を

与える化合物を含むことが好ましく、工程 1 で使用するジアミン成分としては、構成単位 (B 2 1) を与える化合物を含むことが好ましい。

工程 1 で使用する成分の仕込み量比は、ジアミン成分に対して工程 1 で使用するテトラカルボン酸成分が 0.9 ~ 1.1 モルであることが好ましく、1.0 ~ 1.1 モルであることがより好ましい。

[0105] 工程 1 でオリゴマーを得るための、テトラカルボン酸成分とジアミン成分とを反応させる方法には特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。具体的な反応方法としては、ポリイミド樹脂 1 に関して説明したとおりである。

[0106] 上記のイミド化反応においては、公知のイミド化触媒を用いることができる。イミド化触媒の具体例としてはポリイミド樹脂 1 に関して説明したとおりであり、好ましい範囲も同様である。

[0107] イミド化反応の温度は、反応率及びゲル化等の抑制の観点から、好ましくは 120 ~ 250℃、より好ましくは 160 ~ 200℃である。また、反応時間は、生成水の留出開始後、好ましくは 0.5 ~ 10 時間である。

[0108] 工程 1 で得られたオリゴマーは、構成単位 A 2 i と、構成単位 B 2 i を有するイミド繰り返し構造単位を有する。

工程 1 で得られるオリゴマーは、分子鎖の主鎖の両末端にカルボキシ基を有することが好ましい。ここでいうカルボキシ基には誘導体も含む。

上記方法により、溶剤に溶解したオリゴマーを含む溶液が得られる。工程 1 で得られたオリゴマーを含む溶液には、本発明の効果を損なわない範囲で、工程 1 においてテトラカルボン酸成分やジアミン成分として使用した成分の少なくとも一部が未反応モノマーとして含有されていてもよい。

[0109] <工程 2>

工程 2 は、工程 1 で得られたオリゴマーと、構成単位 B 2 a を与える化合物、及び任意の構成単位 A 2 a を与える化合物を反応させ、イミド繰り返し構造単位及びアミド酸繰り返し構造単位を有する共重合体 2 を得る工程である。

工程 2 で使用するジアミン成分は、構成単位 (B 2 2) を与える化合物を含むことが好ましい。また、工程 1 で得られるオリゴマーを含む溶液中に残存する未反応のジアミン成分を工程 2 のジアミン成分として使用してもよい。

工程 2 において、テトラカルボン酸成分は任意であるが、構成単位 (A 2 1) を与える化合物を含むことが好ましい。また、工程 1 で得られるオリゴマーを含む溶液中に残存する未反応のテトラカルボン酸成分を工程 2 のジアミン成分として使用してもよい。

なお、工程 1 において、オリゴマーの分子鎖の主鎖の両末端にカルボキシ基を有する場合、工程 2 はジアミン成分のみを用いてもよい。

[0110] 工程 2 で共重合体を得るための、工程 1 で得られたオリゴマーと、構成単位 B 2 a を与える化合物、及び任意の構成単位 A 2 a を与える化合物とを反応させる方法には特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。

具体的な反応方法としては、(1) 工程 1 で得られたオリゴマー、ジアミン成分、テトラカルボン酸成分、及び溶剤を反応器に仕込み、0 ~ 120℃、好ましくは 5 ~ 80℃ の範囲で 1 ~ 72 時間攪拌する方法等が挙げられる。

80℃ 以下で反応させる場合には、工程 2 で得られる共重合体の分子量が重合時の温度履歴に依存して変動することなく、また熱イミド化の進行も抑制できるため、当該共重合体を安定して製造できる。

[0111] 共重合体 2 は、アミド酸繰り返し構造単位とイミド繰り返し構造単位とを有する共重合体であり、該共重合体は、工程 1 で得られるオリゴマーと、工程 2 におけるジアミン成分及び任意のテトラカルボン酸成分との重付加反応の生成物である。

共重合体 2 は、工程 1 において構成単位 A 2 i を与える化合物と構成単位 B 2 i を与える化合物とから形成されるイミド繰り返し構造単位を有し、かつ工程 2 において構成単位 B 2 a を与える化合物と任意の構成単位 A 2 a を与える化合物とから形成されるアミド酸繰り返し構造単位を有する。

[0112] 上記方法により、溶剤に溶解した共重合体 2 を含む共重合体溶液が得られる。

得られる共重合体溶液中の共重合体の濃度は、通常 1 ～ 50 質量%であり、好ましくは 3 ～ 35 質量%、より好ましくは 10 ～ 30 質量%の範囲である。

[0113] 共重合体 2 の数平均分子量は、得られるポリイミドフィルムの機械的強度の観点から、好ましくは 5,000 ～ 500,000 である。なお、共重合体 2 の数平均分子量は、例えば、ゲルろ過クロマトグラフィー測定による標準ポリメチルメタクリレート (PMMA) 換算値より求めることができる。

[0114] <金属膜、半導体膜、及び絶縁膜>

本発明の積層体は、ポリイミドフィルム上に金属膜、半導体膜、及び絶縁膜からなる群より選ばれる少なくとも 1 つが更に積層されていることが好ましく、ポリイミドフィルム上に金属膜及び半導体膜からなる群より選ばれる少なくとも 1 つが更に積層されていることがより好ましく、ポリイミドフィルム上に半導体膜が更に積層されていることが更に好ましく、ポリイミドフィルム上に絶縁膜と半導体膜が更に積層されていることがより更に好ましく、ポリイミドフィルム上に絶縁膜と半導体膜がこの順で更に積層されていることがより更に好ましい。ポリイミドフィルム上に金属膜又は半導体膜を積層することにより、ポリイミドフィルム上にタッチセンサーや OLED 等の目的とする電子デバイス（導電性フィルム）を作成することができる。

また、本発明の積層体は、ポリイミドフィルムと、金属膜又は半導体膜との間に絶縁膜を有していてもよく、絶縁膜を有することが好ましい。絶縁膜としては、SiO₂膜が好ましく、SiO₂膜は金属膜又は半導体膜を形成する際のバッファ膜として機能する。

[0115] 金属膜の好ましい具体例としては、銅メッシュ、銀メッシュ等が挙げられる。

半導体膜の好ましい具体例としては、酸化インジウムスズ (ITO)、アモルファスシリコン、インジウム・ガリウム・亜鉛酸化物 (IGZO) 及び

低温ポリシリコン（LTPS）からなる群より選ばれる少なくとも1つが挙げられる。

これらの金属膜又は半導体膜の上に、別の金属膜又は半導体膜を更に積層していてもよい。

金属膜又は半導体膜の厚さは特に限定されないが、好ましくは1～400 nm、より好ましくは10～300 nm、更に好ましくは20～200 nmである。

[0116] <導電性フィルム>

本発明の導電性フィルムは、前記積層体からガラス基板を剥離除去することで得られる。すなわち、ポリイミドフィルム上に金属膜、半導体膜、及び絶縁膜からなる群より選ばれる少なくとも1つが更に積層されている積層体からガラス基板を剥離除去することで得られる。ただし、導電性を付与するため、前記積層体として、金属膜、又は半導体膜のいずれかが積層されている積層体を用いる。

ポリイミドフィルム上に金属膜、半導体膜、及び絶縁膜からなる群より選ばれる少なくとも1つを積層して積層体を製造した後、すぐにガラス基板を剥離して導電性フィルムを得てもよいし、積層体の状態で保管し、必要に応じて、ガラス基板を剥離して導電性フィルムを得てもよい。積層体の状態で保管することが、導電性フィルムの輸送時のハンドリング性が向上するため好ましい。

[0117] 積層体からガラス基板を剥離除去する方法は特に限定されないが、本発明の積層体はガラス基板からポリイミドフィルムを容易かつ安定的に剥離することができるので、剥離層を用いることなく、安定的に剥離することができる。また、レーザー照射も行うことなく機械的に剥離することができる。

[0118] このようにして得られた導電性フィルムは透明電極に用いることができ、本発明の積層体は透明電極形成用の積層体として用いることが好ましい。

[0119] [積層体の製造方法]

本発明の積層体の製造方法は、前記の積層体、つまり、ガラス基板上にポ

リイミドフィルムが密着した積層体であって、前記ガラス基板のポリイミドフィルムとの接触面の表面自由エネルギーが 65 mJ/m^2 以下であり、前記ポリイミドフィルムの比例限度が $10\sim45\text{ MPa}$ である、積層体を得ることができる製造方法であれば、特に制限はないが、以下の方法が好ましい。

すなわち、本発明の好適な積層体の製造方法は、ガラス基板上にポリイミドワニス、ポリアミド酸ワニス、及びイミド繰り返し構造単位とアミド酸繰り返し構造単位を有する共重合体が有機溶媒に溶解してなるワニスから選ばれる少なくとも1つを塗布し、乾燥させ、ポリイミドフィルムを形成する積層体の製造方法であって、前記ワニスを塗布する前にガラス基板アルカリ洗浄工程及びガラス基板オゾン処理工程から選ばれる少なくとも1つの工程を有し、得られるポリイミドフィルムの比例限度を $10\sim45\text{ MPa}$ となるように調整する工程を有する。

[0120] 本発明の積層体の製造方法において、ガラス基板のポリイミドフィルムとの接触面の表面自由エネルギーを 65 mJ/m^2 以下とするために、ポリイミドワニスを塗布する前にガラス基板アルカリ洗浄工程及びガラス基板オゾン処理工程から選ばれる少なくとも1つの工程を有することが好ましく、ガラス基板アルカリ洗浄工程及びガラス基板オゾン処理工程の両工程を有することがより好ましく、両工程をこの順で有することが更に好ましい。

なお、洗浄前に接触面の表面自由エネルギーが 65 mJ/m^2 以下であれば、本工程を行う必要はないが、接触面の表面自由エネルギーには場所によりばらつきがあり、ばらつきを除去し、接触面全体の表面自由エネルギーを揃えるために、本工程を行うことが好ましい。また、複数のガラス基板を用いる場合、全てのガラス基板が前記範囲を満たすために、本工程を行うことが好ましい。

[0121] 本製造方法に用いられるガラスの種類は、上述の通り、特に限定されず、無アルカリガラス（ホウケイ酸ガラス）、アルカリガラス、ソーダガラス、無蛍光ガラス、リン酸系ガラス、ホウ酸系ガラス、石英等を利用することができる。

[0122] 本工程において、まず、ガラス基板をアルカリで洗浄する工程であるガラス基板アルカリ洗浄工程を有することが好ましい。

用いるアルカリとしては、水酸化カリウムが好ましい。

洗浄方法は、アルカリの水溶液中にガラス基板を浸漬し、水で洗浄し、乾燥することが好ましい。

アルカリ水溶液中のアルカリの濃度としては、0.1～1質量%であることが好ましい。

洗浄は、20～30℃、好ましくは23～25℃で行うことが好ましい。

[0123] 次にオゾン処理である、ガラス基板オゾン処理工程を有することが好ましい。

オゾン処理は、ガラス基板表面に紫外線を照射することによって行う。

照射条件としては、積算照射量が、150～250 mJ/cm²であることが好ましく、190～200 mJ/cm²であることがより好ましい。

[0124] また、得られるポリイミドフィルムの比例限度を10～45 MPaとなるように調整する工程を設けることが好ましい。

なお、ポリイミド樹脂又はその前駆体であるポリアミド酸、若しくはイミド繰り返し構造単位とアミド酸繰り返し構造単位を有する共重合体の溶液をそのままガラス基板上に塗布し、乾燥させて得られたポリイミドフィルムが、前記比例限度の範囲であれば、本工程は不要である。

前記のように実質的にポリイミド樹脂のみからなるポリイミドフィルムの比例限度を10～45 MPaとする方法には制限はなく、当該ポリイミド樹脂のモノマー組成や分子量等を調整する方法によることができるが、前記構成単位（B22）をポリイミド樹脂の構成単位に含む方法を用いることで、ポリイミドフィルムの比例限度を前記範囲に容易に調整することができるため、好ましい。

[0125] 得られるポリイミドフィルムの比例限度を10～45 MPaとなるように調整する本工程は、樹脂添加剤を前記ワニスに添加する工程であることが好ましい。

すなわち、本工程においては、ポリイミドワニス、ポリアミド酸ワニス及びイミド繰り返し構造単位とアミド酸繰り返し構造単位を有する共重合体が有機溶媒に溶解してなるワニスから選ばれる少なくとも1つのワニスに、樹脂添加剤を添加することが好ましい。

[0126] 好ましい樹脂添加剤としては、リン酸エステル化合物、アミノ変性シリコーンオイル、シリコーン含有ポリマー、アクリルポリマー、及びフッ素含有ポリマー等が挙げられる。

なかでも、リン酸エステル化合物、アミノ変性シリコーンオイル、シリコーン含有ポリマーからなる群より選ばれる少なくとも1つがより好ましい。積層体の剥離強度を低減する観点からは、2種以上の樹脂添加剤を併用することが好ましく、リン酸エステル化合物及びシリコーン含有ポリマーを併用することがより好ましく、リン酸エステル化合物、アミノ変性シリコーンオイル及びシリコーン含有ポリマーを併用することが更に好ましい。

リン酸エステル化合物としては、酸性リン酸エステル類化合物が好ましく、ジブチルホスフェートがより好ましい。

添加剤を含むことで、比例限度を低減させることが可能となり、比例限度を前記の範囲とすることができる。

添加剤の含有量は、ワニスに含まれるポリイミド樹脂、ポリアミド酸ワニス又はイミド繰り返し構造単位とアミド酸繰り返し構造単位を有する共重合体に対し、好ましくは0.01～0.7質量%であり、より好ましくは0.05～0.5質量%であり、更に好ましくは0.05～0.2質量%である。

特にリン酸エステル化合物を用いた場合、ワニスに含まれるポリイミド樹脂、ポリアミド酸ワニス又はイミド繰り返し構造単位とアミド酸繰り返し構造単位を有する共重合体に対し、好ましくは0.01～0.7質量%であり、より好ましくは0.01～0.3質量%であり、更に好ましくは0.01～0.1質量%である。

また、アミノ変性シリコーンオイルを用いた場合、ワニスに含まれるポリ

イミド樹脂、ポリアミド酸ワニス又はイミド繰り返し構造単位とアミド酸繰り返し構造単位を有する共重合体に対し、好ましくは0.3～0.7質量%であり、より好ましくは0.3～0.6質量%であり、更に好ましくは0.3～0.5質量%である。

さらにシリコン含有ポリマーを用いた場合、ワニスに含まれるポリイミド樹脂、ポリアミド酸ワニス又はイミド繰り返し構造単位とアミド酸繰り返し構造単位を有する共重合体に対し、好ましくは0.05～0.7質量%であり、より好ましくは0.05～0.3質量%であり、更に好ましくは0.05～0.1質量%である。

[0127] 本発明の積層体の製造方法において、ポリイミドフィルムを形成する方法には特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。例えば、ポリイミドワニス、ポリアミド酸ワニス、イミド繰り返し構造単位とアミド酸繰り返し構造単位を有する共重合体のワニスを、ガラス板、金属板、プラスチック等の平滑な支持体上に塗布、又はフィルム状に成形した後、該ワニス中に含まれる反応溶剤や希釈溶剤等の有機溶媒を加熱により除去する方法等が挙げられる。

[0128] ワニスの塗布方法としては、スピンコート、スリットコート、ブレードコート等の公知の塗布方法が挙げられる。中でも、スリットコートが分子間配向を制御し耐薬品性が向上すること、作業性の観点から好ましい。

ワニス中に含まれる有機溶媒を加熱により除去する方法としては、150℃以下の温度で有機溶媒を蒸発させタックフリーにした後、用いた有機溶媒の沸点以上の温度（特に限定されないが、好ましくは200～500℃）で乾燥することが好ましい。また、空気雰囲気下又は窒素雰囲気下で乾燥することが好ましい。乾燥雰囲気の圧力は、減圧、常圧、加圧のいずれでもよい。

[0129] <ポリイミドワニス>

ポリイミドワニスは、ポリイミド樹脂が有機溶媒に溶解してなるものである。即ち、ポリイミドワニスは、ポリイミド樹脂及び有機溶媒を含み、当該

ポリイミド樹脂は当該有機溶媒に溶解している。

ポリイミド樹脂としては、上述のポリイミド樹脂が好ましい。

有機溶媒はポリイミド樹脂が溶解するものであればよく、特に限定されないが、ポリイミド樹脂の製造に用いられる反応溶剤として上述した化合物を、単独又は2種以上を混合して用いることが好ましい。

ポリイミドワニスは、重合法により得られるポリイミド樹脂が反応溶剤に溶解したポリイミド溶液そのものであってもよいし、又は当該ポリイミド溶液に対して更に希釈溶剤を追加したものであってもよい。

[0130] 溶媒溶解性を有するポリイミド樹脂を溶媒に溶解することで、室温で安定な高濃度のワニスとすることができる。ポリイミドワニスは、ポリイミド樹脂を5～40質量%含むことが好ましく、10～30質量%含むことがより好ましい。ポリイミドワニスの粘度は、好ましくは1～200 Pa・s、より好ましくは1.5～100 Pa・s、更に好ましくは2～100 Pa・sである。ポリイミドワニスの粘度は、E型粘度計を用いて25℃で測定された値である。

また、ポリイミドワニスは、ポリイミドフィルムの要求特性を損なわない範囲で、無機フィラー、接着促進剤、難燃剤、紫外線安定剤、レベリング剤、消泡剤、蛍光増白剤、架橋剤、重合開始剤、感光剤、密着性付与剤等の上述の樹脂添加剤以外の各種添加剤を含んでもよい。

ポリイミドワニスの製造方法は特に限定されず、公知の方法を適用することができる。

[0131] <ポリアミド酸ワニス>

また、ポリイミドフィルムは、ポリアミド酸が有機溶媒に溶解してなるポリアミド酸ワニスを用いて製造することもできる。

前記ポリアミド酸ワニスに含まれるポリアミド酸は、ポリイミド樹脂の前駆体である。したがって、上述のポリイミド樹脂を構成する構成単位を与える化合物を重合して得られるポリアミド酸であることが好ましい。これらのポリアミド酸をイミド化（脱水閉環）することで、最終生成物であるポリイ

ミド樹脂が得られる。

前記ポリアミド酸ワニスに含まれる有機溶媒としては、ポリイミドワニスに含まれる有機溶媒を用いることができる。

本発明において、ポリアミド酸ワニスは、テトラカルボン酸成分とジアミン成分とを反応溶剤中で重付加反応させて得られるポリアミド酸溶液そのものであってもよいし、又は当該ポリアミド酸溶液に対して更に希釈溶剤を追加したものであってもよい。

[0132] ポリアミド酸ワニスを用いてポリイミドフィルムを製造する方法には特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。例えば、ポリアミド酸ワニスを、ガラス板、金属板、プラスチック等の平滑な支持体上に塗布、又はフィルム状に成形し、該ワニス中に含まれる反応溶剤や希釈溶剤等の有機溶媒を加熱により除去してポリアミド酸フィルムを得て、該ポリアミド酸フィルム中のポリアミド酸を加熱によりイミド化することで、ポリイミドフィルムを製造することができる。

ポリアミド酸ワニスを乾燥させてポリアミド酸フィルムを得る際の加熱温度としては、好ましくは50～120℃である。ポリアミド酸を加熱によりイミド化する際の加熱温度としては好ましくは200～400℃である。

なお、イミド化の方法は熱イミド化に限定されず、化学イミド化を適用することもできる。

[0133] <共重合体ワニス>

また、ポリイミドフィルムは、イミド繰り返し構造単位とアミド酸繰り返し構造単位を有する共重合体（以下、単に共重合体ともいう）が有機溶媒に溶解してなる共重合体ワニス（以下、共重合体ワニスともいう）を用いて製造することもできる。

共重合体ワニスは、ポリイミド樹脂の前駆体である、イミド繰り返し構造単位とアミド酸繰り返し構造単位を有する共重合体が有機溶媒に溶解してなるものである。即ち、共重合体ワニスは、共重合体及び有機溶媒を含み、当該共重合体は当該有機溶媒に溶解している。

共重合体としては、前記イミド繰り返し構造単位とアミド酸繰り返し構造単位を有する共重合体が好ましく、上述の共重合体2がより好ましい。

有機溶媒は共重合体が溶解するものであればよく、特に限定されないが、共重合体の製造に用いられる溶剤として上述した化合物を、単独又は2種以上を混合して用いることが好ましい。

共重合体ワニスは、上述の共重合体溶液そのものであってもよいし、又は当該共重合体溶液に対して更に希釈溶剤を追加したものであってもよい。

[0134] 共重合体ワニスは、共重合体中のアミド酸部位のイミド化を効率よく進行させる観点から、更にイミド化触媒及び脱水触媒を含有させることができる。イミド化触媒としては、沸点が40℃以上180℃以下であるイミド化触媒であればよく、沸点が180℃以下のアミン化合物が好ましいものとして挙げられる。沸点が180℃以下のイミド化触媒であれば、フィルム形成後、高温での乾燥時に該フィルムが着色し、外観が損なわれるおそれがない。また、沸点が40℃以上のイミド化触媒であれば、十分にイミド化が進行する前に揮発する可能性を回避できる。

イミド化触媒として好適に用いられるアミン化合物としては、ピリジン又はピコリンが挙げられる。上記のイミド化触媒は単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

脱水触媒としては、無水酢酸、プロピオン酸無水物、n-酪酸無水物、安息香酸無水物、トリフルオロ酢酸無水物等の酸無水物；ジシクロヘキシルカルボジイミド等のカルボジイミド化合物；等を挙げることができる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0135] 共重合体ワニスに含まれる共重合体は溶媒溶解性を有しているため、高濃度のワニスとすることができる。共重合体ワニスは、共重合体2を5～40質量%含むことが好ましく、10～30質量%含むことがより好ましい。共重合体ワニスの粘度は0.1～100Pa・sが好ましく、0.1～20Pa・sがより好ましい。共重合体ワニスの粘度は、E型粘度計を用いて25℃で測定された値である。

また、共重合体ワニスは、ポリイミドフィルムの要求特性を損なわない範囲で、無機フィラー、接着促進剤、難燃剤、紫外線安定剤、レベリング剤、消泡剤、蛍光増白剤、架橋剤、重合開始剤、感光剤、密着性付与剤等、上述の樹脂添加剤以外の各種添加剤を含んでもよい。

ワニスの製造方法は特に限定されず、公知の方法を適用することができる。

[0136] 共重合体ワニスを乾燥させて共重合体フィルムを得る際の加熱温度としては、好ましくは50～150℃である。共重合体を加熱によりイミド化する際の加熱温度としては、好ましくは200～500℃、より好ましくは250～450℃、更に好ましくは300～400℃の範囲から選択することができる。また、加熱時間は、通常1分～6時間であり、好ましくは5分～2時間、より好ましくは15分～1時間である。

加熱雰囲気は、空気ガス、窒素ガス、酸素ガス、水素ガス、窒素／水素混合ガス等が挙げられるが、得られるポリイミド樹脂の着色を抑えるためには、酸素濃度が100ppm以下の窒素ガス、水素濃度が0.5%以下含む窒素／水素混合ガスが好ましい。

なお、イミド化の方法は熱イミド化に限定されず、化学イミド化を適用することもできる。

実施例

[0137] 以下に、実施例により本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。

[0138] 実施例及び比較例において、各物性は以下に示す方法によって測定した。

(1) フィルムの厚さ

フィルムの厚さは、レーザー顕微鏡（株式会社キーエンス製）を用いて測定した。

[0139] (2) ポリイミドフィルムの比例限度

実施例及び比較例の4層積層体を製造する過程で得られた2層積層体から、ポリイミドフィルムを剥離し、細工カッターを用いて該フィルムを10m

m×70mmの大きさに切り分け、試験片を得た。なお、比較例においては、積層体の一部が破壊したが、剥離できた部分を用いて、試験片を得た。

比例限度は、JIS K7127:1999に準拠し、東洋精機株式会社製の引張試験機「ストログラフVG-1E」を用いて測定した。チャック間距離は50mm、試験片サイズは10mm×70mm、試験速度は20mm/minとした。記録された応力-歪曲線から、応力と歪とが比例関係にある最大応力を比例限度とした。

前記のようにして得られたポリイミドフィルムの比例限度を表2に示す。

[0140] (3) ガラス基板の表面自由エネルギー

実施例及び比較例で用いたガラス基板の表面自由エネルギーは下記のようにして求めた。

まず、水、エチレングリコール及びジヨードメタンをプローブ液として、自動接触角計（協和界面科学株式会社製、商品名 DM300）を用い、液滴法により、23℃における各液体のガラス基板表面の接触角を求めた。プローブ液、ガラス基板及び装置内の雰囲気は23℃とし、プローブ液を滴下後、2秒後の接触角を測定した。

後述の未洗浄ガラス基板における接触角は、水 35.4°、エチレングリコール 23.4°、ジヨードメタン 48.1°であり、後述の洗浄済みガラス基板における接触角は、水 35.4°、エチレングリコール 29.6°、ジヨードメタン 55.6°であった。

前記の各液体の接触角の値を下記式(1)に代入して計算し、 γ_{sd} 、 γ_{sp} 及び γ_{sh} を算出した。式(1)において、各液体の γ_{ld} 、 γ_{lp} 、 γ_{lh} 、 γ_L は次の文献に記載の値を用いた（文献：2012年度精密工業会春季大会学術講演会講演論文集、2012年、L69、975ページ）。次に式(2)より固体の表面自由エネルギー γ_s を求め、これをガラス基板の表面自由エネルギーとした。

前記のようにして得られたガラス基板の表面自由エネルギーを表2に示す。

[0141]
$$(\gamma S d \times \gamma L d)^{1/2} + (\gamma S p \times \gamma L p)^{1/2} + (\gamma S h \times \gamma L h)^{1/2} = \gamma L (1 + \cos \theta) / 2 \quad (1)$$

(式(1)中、 $\gamma S d$ は固体におけるファンデルワールス力の分散力成分、 $\gamma S p$ は固体における極性に基づく分子間力による界面相互作用力(極性成分)、 $\gamma S h$ は固体における水素結合性相互作用力(水素結合成分)、 $\gamma L d$ は液体におけるファンデルワールス力の分散力成分、 $\gamma L p$ は液体における極性に基づく分子間力による界面相互作用力(極性成分)、 $\gamma L h$ は液体における水素結合性相互作用力(水素結合成分)、 γL は液体の表面自由エネルギー、 θ は液体の接触角を示す。)

[0142]
$$\gamma S = \gamma S d + \gamma S p + \gamma S h \quad (2)$$

(式(2)中、 γS は固体の表面自由エネルギーを示す。)

[0143] なお、前記式(1)は、下記のYoung-Dupreの式、Dupreの式、及び拡張Fowkesの式より作成した。

(Young-Dupreの式)

$$WSL = \gamma L (1 + \cos \theta)$$

(式中、WSLは接着仕事、 γL 及び θ は前記と同義である。)

[0144] (Dupreの式)

$$\gamma S + \gamma L = WSL + \gamma SL$$

(式中、 γSL は界面自由エネルギー、 γS 、 γL 及びWSLは前記と同義である。)

[0145] (拡張Fowkesの式)

$$\gamma SL = \gamma S + \gamma L - \{2(\gamma S d \times \gamma L d)^{1/2} + 2(\gamma S p \times \gamma L p)^{1/2} + 2(\gamma S h \times \gamma L h)^{1/2}\}$$

(式中、 γSL 、 γS 、 γL 、 $\gamma S d$ 、 $\gamma L d$ 、 $\gamma S p$ 、 $\gamma L p$ 、 $\gamma S h$ 及び $\gamma L h$ は前記と同義である。)

[0146] (4) 剥離性

ガラス基板上から積層体を剥離する際の剥離性を下記の基準で評価した。

なお、ガラス基板上から積層体を剥離する方法は、後述の(5)剥離強度

の評価で用いた90°剥離試験の方法を使用した。

○：ガラス基板上から積層体全面を剥離できた

×：ガラス基板上から積層体を剥離する際に、ガラス基板と積層体の密着性が強く、積層体の一部が破壊した

[0147] (5) 剥離強度

JIS K6854-1に基づき90°剥離試験を実施し、ポリイミドフィルムとガラス基板との剥離強度を測定した。剥離強度は5回測定し、その平均値を剥離強度とした。

[0148] 製造例にて使用したテトラカルボン酸成分及びジアミン成分、その他成分並びにそれらの略号は以下の通りである。

<テトラカルボン酸成分>

HPMDA：1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物（三菱ガス化学株式会社製；式（a11）で表される化合物）

ODPA：4, 4'-オキシジフタル酸無水物（マナック株式会社製；式（a12）で表される化合物）

s-BPDA：3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（三菱ケミカル株式会社製、式（a211s）で表される化合物）

<ジアミン成分>

3, 3'-DDS：3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン（セイカ株式会社製；式（b11）で表される化合物）

HFBAFP：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（セイカ株式会社製；式（b121）で表される化合物）

BAPS：ビス〔4-（4-アミノフェノキシ）フェニル〕スルホン（セイカ株式会社製；式（b122）で表される化合物）

6FODA：2, 2'-ビス（トリフルオロメチル）-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル（ChinaTech (Tianjin) Chemical Co., Ltd.製、式（b21）で表される化合物）

X-22-1660B-3：両末端アミノ変性シリコンオイル（信越化学工業株式会社製、式（b22）で表される化合物（官能基当量：2200g/mol又は2170g/mol））

<その他>

GBL：γ-ブチロラクトン（三菱ケミカル株式会社製）

TEA：トリエチルアミン（関東化学株式会社製）

DMAc：N,N-ジメチルアセトアミド（三菱ガス化学株式会社製）

[0149] <ポリイミドワニス及び共重合体ワニスの製造>

製造例1

ステンレス製半月型攪拌翼、窒素導入管、冷却管を取り付けたディーンスターク、温度計、ガラス製エンドキャップを備えた300mLの5つ口丸底フラスコに、3,3'-DDSを23.530g（0.094モル）、HFBAPPを12.247g（0.024モル）、及びGBLを62.820g投入し、系内温度70℃、窒素雰囲気下、回転数200rpmで攪拌して溶液を得た。

この溶液に、HPMDAを24.216g（0.108モル）、ODPAを3.721g（0.012モル）、及びGBLを15.705g一括で添加した後、イミド化触媒としてTEAを0.596g投入し、マントルヒーターで加熱し、約20分かけて反応系内温度を190℃まで上げた。留去される成分を捕集し、回転数を粘度上昇に合わせて調整しつつ、反応系内温度を190℃に保持して5時間還流した。

その後、固形分濃度20質量%となるようにGBLを161.475g添加して、反応系内温度を100℃まで冷却した後、更に約1時間攪拌して均一化して、ポリイミドワニス1を得た。

[0150] 製造例2

ステンレス製半月型攪拌翼、窒素導入管、冷却管を取り付けたディーンスターク、温度計、ガラス製エンドキャップを備えた300mLの5つ口丸底フラスコに、3,3'-DDSを13.845g（0.056モル）、BA

P Sを24.115 g (0.056モル)、及びG B Lを41.903 g投入し、系内温度70℃、窒素雰囲気下、回転数200 r p mで攪拌して溶液を得た。

この溶液に、H P M D Aを22.499 g (0.100モル)、O D P Aを3.459 g (0.011モル)、及びG B Lを12.804 g一括で添加した後、イミド化触媒としてT E Aを0.564 g投入し、マントルヒーターで加熱し、約20分かけて反応系内温度を190℃まで上げた。留去される成分を捕集し、回転数を粘度上昇に合わせて調整しつつ、反応系内温度を190℃に保持して約5時間還流した。

その後、固形分濃度20質量%となるようにG B Lを175.981 g添加して、反応系内温度を100℃まで冷却した後、更に約1時間攪拌して均一化して、ポリイミドワニス2を得た。

[0151] 製造例3

ステンレス製半月型攪拌翼、窒素導入管、冷却管を取り付けたディーンスターク、温度計、ガラス製エンドキャップを備えた300 mLの5つ口丸底フラスコに、6 F O D Aを21.127 g (0.063モル)、及びD M A cを94.051 g投入し、系内温度25℃、窒素雰囲気下、回転数200 r p mで攪拌して溶液を得た。

この溶液に、s - B P D Aを19.195 g (0.065モル)、及びD M A cを23.513 g一括で添加した後、マントルヒーターで加熱し、約20分かけて反応系内温度を50℃まで上げた。留去される成分を捕集し、回転数を粘度上昇に合わせて調整しつつ、反応系内温度を50℃に保持して約5時間還流した。その後、D M A cを139.190 g添加して、反応系内温度を25℃まで冷却し、イミド繰り返し構造単位を有するオリゴマーを含む溶液を得た。

得られた溶液に、D M A c 15.466 gにX - 22 - 1660 B - 3を10.063 g (0.002モル)溶解させた混合液を投入し、更に約1時間攪拌し、固形分濃度が約20質量%の共重合体 (P I - b - P A A) を含

む共重合体ワニス3を得た。ここで、イミド繰り返し構造単位とアミド酸繰り返し構造単位を有する共重合体を「P I - b - P A A」と称す。

製造例1～3で得られたワニスに含まれるポリイミド樹脂及び共重合体の組成を表1に示す。

[0152] [表1]

表1

			製造例1	製造例2	製造例3
ポリイミド 及び 共重合体 組成	テトラカルボン酸 成分(mol%)	HPMDA (a11)	90	90	-
		ODPA (a12)	10	10	-
		s-BPDA (a211s)	-	-	100
	ジアミン成分 (mol%)	3,3'-DDS (b11)	80	50	-
		HFBAPP (b121)	20	-	-
		BAPS (b122)	-	50	-
		6FODA (b21)	-	-	96.13
		X-22-1660B-3 (b22)	-	-	3.87

[0153] 実施例及び比較例にて使用した添加剤及びガラス基板は以下の通りである。

<樹脂添加剤>

樹脂添加剤1：ジブチルホスフェート（DBP、城北化学工業株式会社）

樹脂添加剤2：アミノ変性シリコンオイル（X-22-9409、信越化学工業株式会社製）

樹脂添加剤3：シリコン含有ポリマー（ポリフローKL-700、共栄社化学株式会社）

<その他の添加剤>

レベリング剤：BYK-378（ビッケミー・ジャパン株式会社）

密着性付与剤：BYK-4513（ビッケミー・ジャパン株式会社）

<ガラス基板>

未洗浄ガラス基板：無アルカリガラス（商品名：AN-100、規格：100mm×100mm×0.7mm、AGC株式会社製）をそのまま用いた。

洗浄済みガラス基板：前記無アルカリガラス AN-100を、薬液処理と

オゾン処理によって洗浄した。薬液処理は、ガラスを水酸化カリウム水溶液（濃度：0.1質量％）に23℃で3分間浸漬後、一度ガラスを取り出しイオン交換水で洗い流し、ガラス表面を室温（23℃）にて十分に乾燥させた。次に、オゾン処理として、ガラス表面に紫外線（積算照射量：190～200 mJ / cm²）を照射して付着物の分解除去を行った。照射時間は8秒とした。

[0154] <積層体の製造>

実施例 1

製造例 1 で得られたポリイミドワニス 1 に、レベリング剤をワニス中のポリイミド樹脂に対し 0.1 質量％、樹脂添加剤 1 をワニス中のポリイミド樹脂に対し 0.1 質量％、樹脂添加剤 2 をワニス中のポリイミド樹脂に対し 0.5 質量％、樹脂添加剤 3 をワニス中のポリイミド樹脂に対し 0.1 質量％となるよう混合したのち、洗浄済みガラス基板上へスピンコートにより塗布し、ワニス塗布済み基板を得た。

得られたワニス塗布済み基板を、ホットプレートを用い、80℃で20分間保持し、その後、空気雰囲気下、熱風乾燥機中、260℃で30分加熱し溶媒を蒸発させて、2層積層体（ガラス／ポリイミドフィルム）を得た。

さらに、2層積層体のポリイミドフィルム上にスパッタにより厚さ30 nmのSiO₂膜を成形し、その上に厚さ120 nmのITO（酸化インジウムスズ）膜を形成し、4層積層体（ガラス／ポリイミドフィルム／SiO₂膜／ITO膜）を得た。

[0155] 比較例 1

製造例 1 で得られたポリイミドワニス 1 にレベリング剤をワニス中のポリイミド樹脂に対し 0.1 質量％となるよう混合したのち、洗浄済みガラス板上へスピンコートにより塗布し、ワニス塗布済み基板を得た以外は、得られたワニス塗布済み基板を実施例 1 と同様に処理して、4層積層体（ガラス／ポリイミドフィルム／SiO₂膜／ITO膜）を得た。

[0156] 実施例 2

製造例 2 で得られたポリイミドワニス 2 にレベリング剤をワニス中のポリイミド樹脂に対し 0.1 質量%、樹脂添加剤 1 をワニス中のポリイミド樹脂に対し 0.1 質量%、樹脂添加剤 3 をワニス中のポリイミド樹脂に対し 0.1 質量%となるよう混合したのち、洗浄済みガラス板上へスピンコートにより塗布し、ワニス塗布済み基板を得た以外は、得られたワニス塗布済み基板を実施例 1 と同様に処理して、4 層積層体（ガラス／ポリイミドフィルム／ SiO_2 膜／ITO 膜）を得た。

[0157] 比較例 2

製造例 2 で得られたポリイミドワニス 2 にレベリング剤をワニス中のポリイミド樹脂に対し 0.1 質量%となるよう混合したのち、未洗浄のガラス板上へスピンコートにより塗布し、ワニス塗布済み基板を得た以外は、得られたワニス塗布済み基板を実施例 1 と同様に処理して、4 層積層体（ガラス／ポリイミドフィルム／ SiO_2 膜／ITO 膜）を得た。

[0158] 比較例 3

製造例 2 で得られたポリイミドワニス 2 にレベリング剤をワニス中のポリイミド樹脂に対し 0.1 質量%となるよう混合したのち、洗浄済みガラス板上へスピンコートにより塗布し、ワニス塗布済み基板を得た以外は、得られたワニス塗布済み基板を実施例 1 と同様に処理して、4 層積層体（ガラス／ポリイミドフィルム／ SiO_2 膜／ITO 膜）を得た。

[0159] 実施例 3

製造例 3 で得られた共重合体ワニス 3 にレベリング剤をワニス中の共重合体に対し 0.1 質量%となるよう混合したのち、洗浄済みガラス板上へスピンコートにより塗布し、ワニス塗布済み基板を得た以外は、得られたワニス塗布済み基板を実施例 1 と同様に処理して、4 層積層体（ガラス／ポリイミドフィルム／ SiO_2 膜／ITO 膜）を得た。

[0160] 実施例 4

製造例 3 で得られた共重合体ワニス 3 にレベリング剤、密着性付与剤をワニス中の共重合体に対し 0.1 質量%となるよう混合したのち、洗浄済みガ

ラス板上ヘスピンコートにより塗布し、ワニス塗布済み基板を得た以外は、得られたワニス塗布済み基板を実施例1と同様に処理して、4層積層体（ガラス／ポリイミドフィルム／SiO₂膜／ITO膜）を得た。

[0161] 比較例4

製造例3で得られた共重合体ワニス3にレベリング剤をワニス中の共重合体に対し0.1質量%となるよう混合したのち、未洗浄のガラス板上ヘスピンコートにより塗布し、ワニス塗布済み基板を得た以外は、得られたワニス塗布済み基板を実施例1と同様に処理して、4層積層体（ガラス／ポリイミドフィルム／SiO₂膜／ITO膜）を得た。

[0162] 上記で得られた積層体について、上記の剥離性及び剥離強度の評価を行った。結果を表2に示す。

[0163] [表2]

表2

			実施例1	比較例1	実施例2	比較例2	比較例3	実施例3	実施例4	比較例4
ポリイミド又は共重合体の製造			製造例1		製造例2			製造例3		
ワニス	樹脂添加剤		樹脂添加剤1 樹脂添加剤2 樹脂添加剤3	なし	樹脂添加剤1 樹脂添加剤3	なし	なし	なし	なし	なし
	その他の添加剤		レベリング剤	レベリング剤	レベリング剤	レベリング剤	レベリング剤	レベリング剤	レベリング剤 密着性付与剤	レベリング剤
ポリイミドフィルム 比例限度測定	フィルムの厚さ	μm	10	10	10	10	10	10	10	10
	比例限度	MPa	34	72.1	42.0	50.2	50.2	24.4	24.4	24.4
ガラス基板 表面自由エネルギー		mJ/m ²	56.3	56.3	56.3	96.5	56.3	56.3	56.3	96.5
積層体の評価	剥離性		○	×	○	×	×	○	○	×
	剥離強度	gf/cm	4.8	試験中に破断	8.5	試験中に破断	試験中に破断	12.2	9.1	試験中に破断

[0164] 表2の結果から、実施例の積層体は、剥離層を用いることなく、ガラス基板からポリイミドフィルムを安定的に剥離することができることがわかる。

請求の範囲

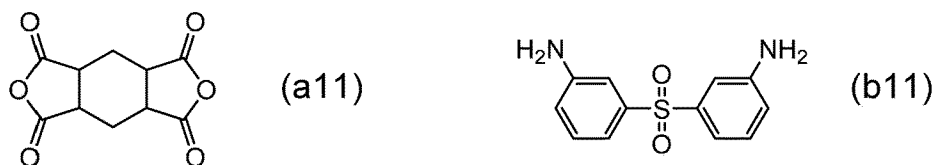
【請求項1】 ガラス基板上にポリイミドフィルムが密着した積層体であって、前記ガラス基板のポリイミドフィルムとの接触面の表面自由エネルギーが 65 mJ/m^2 以下であり、前記ポリイミドフィルムの比例限度が $10 \sim 45 \text{ MPa}$ である、積層体。

【請求項2】 前記ポリイミドフィルムの、ガラス基板からの剥離強度が 20 gf/cm 以下である、請求項1に記載の積層体。

【請求項3】 前記ポリイミドフィルムの厚さが $3 \sim 20 \mu\text{m}$ である、請求項1又は2に記載の積層体。

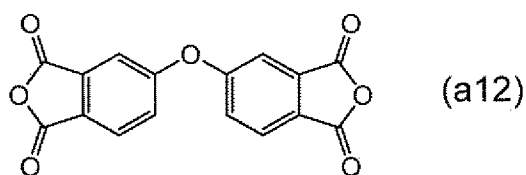
【請求項4】 前記ポリイミドフィルムのポリイミド樹脂が、テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位A1及びジアミンに由来する構成単位B1を有し、構成単位A1が下記式(a11)で表される化合物に由来する構成単位(A11)を含み、構成単位B1が下記式(b11)で表される化合物に由来する構成単位(B11)を含むポリイミド樹脂である、請求項1～3のいずれか1つに記載の積層体。

【化1】



【請求項5】 前記構成単位A1が、更に下記式(a12)で表される化合物に由来する構成単位(A12)を含む、請求項4に記載の積層体。

【化2】



【請求項6】 前記ポリイミドフィルム上に金属膜、半導体膜、及び絶縁膜からなる群より選ばれる少なくとも1つが更に積層されている、請求項1～5のいずれか1つに記載の積層体。

- [請求項7] 前記半導体膜が、酸化インジウムスズ、アモルファスシリコン、インジウム・ガリウム・亜鉛酸化物及び低温ポリシリコンからなる群より選ばれる少なくとも1つである、請求項6に記載の積層体。
- [請求項8] ガラス基板上にポリイミドワニス、ポリアミド酸ワニス、及びイミド繰り返し構造単位とアミド酸繰り返し構造単位を有する共重合体が有機溶媒に溶解してなるワニスからなる群より選ばれる少なくとも1つのワニスを塗布し、乾燥させ、ポリイミドフィルムを形成する積層体の製造方法であって、前記ワニスを塗布する前にガラス基板アルカリ洗浄工程及びガラス基板オゾン処理工程から選ばれる少なくとも1つの工程を有し、得られるポリイミドフィルムの比例限度を10～45 MPaとなるように調整する工程を有する、積層体の製造方法。
- [請求項9] 得られるポリイミドフィルムの比例限度を10～45 MPaとなるように調整する前記工程が、樹脂添加剤を前記ワニスに添加する工程である、請求項8に記載の積層体の製造方法。
- [請求項10] 前記樹脂添加剤が、リン酸エステル化合物、アミノ変性シリコンオイル、シリコン含有ポリマーからなる群より選ばれる少なくとも1つである、請求項9に記載の積層体の製造方法。
- [請求項11] 請求項6又は7に記載の積層体から前記ガラス基板を剥離除去して得られる導電性フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/026575

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**B32B 17/10**(2006.01)i; **C08G 73/06**(2006.01)i

FI: B32B17/10; C08G73/06

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)

B32B1/00-43/00; C08G73/06

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2020/100904 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO.) 22 May 2020 (2020-05-22) entire text, for example, examples	1-11
A	WO 2020/110948 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO.) 04 June 2020 (2020-06-04) entire text	1-11
A	WO 2020/121949 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO.) 18 June 2020 (2020-06-18) entire text	1-11
A	WO 2020/110947 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO.) 04 June 2020 (2020-06-04) entire text	1-11
A	WO 2019/069723 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO.) 11 April 2019 (2019-04-11) entire text	1-11
P, A	WO 2020/226062 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO.) 12 November 2020 (2020-11-12) entire text, for example, examples	1-11



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

28 September 2021

Date of mailing of the international search report

12 October 2021

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/026575

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2021/132196 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO.) 01 July 2021 (2021-07-01) entire text	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/026575

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2020/100904	A1	22 May 2020	(Family: none)	
WO	2020/110948	A1	04 June 2020	(Family: none)	
WO	2020/121949	A1	18 June 2020	(Family: none)	
WO	2020/110947	A1	04 June 2020	(Family: none)	
WO	2019/069723	A1	11 April 2019	KR 10-2020-0052317 A CN 111164131 A TW 201922848 A	
WO	2020/226062	A1	12 November 2020	(Family: none)	
WO	2021/132196	A1	01 July 2021	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 17/10(2006.01)i; C08G 73/06(2006.01)i FI: B32B17/10; C08G73/06		
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）） B32B1/00-43/00; C08G73/06		
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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2020/100904 A1（三菱瓦斯化学株式会社）22.05.2020（2020-05-22） 全文、例えば、実施例	1-11
A	WO 2020/110948 A1（三菱瓦斯化学株式会社）04.06.2020（2020-06-04） 全文	1-11
A	WO 2020/121949 A1（三菱瓦斯化学株式会社）18.06.2020（2020-06-18） 全文	1-11
A	WO 2020/110947 A1（三菱瓦斯化学株式会社）04.06.2020（2020-06-04） 全文	1-11
A	WO 2019/069723 A1（三菱瓦斯化学株式会社）11.04.2019（2019-04-11） 全文	1-11
P, A	WO 2020/226062 A1（三菱瓦斯化学株式会社）12.11.2020（2020-11-12） 全文、例えば、実施例	1-11
P, A	WO 2021/132196 A1（三菱瓦斯化学株式会社）01.07.2021（2021-07-01） 全文	1-11
☐ 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、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 28.09.2021		国際調査報告の発送日 12.10.2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 清水 晋治 4S 3535 電話番号 03-3581-1101 内線 3430

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/026575

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2020/100904	A1	22.05.2020	(ファミリーなし)	
WO	2020/110948	A1	04.06.2020	(ファミリーなし)	
WO	2020/121949	A1	18.06.2020	(ファミリーなし)	
WO	2020/110947	A1	04.06.2020	(ファミリーなし)	
WO	2019/069723	A1	11.04.2019	KR 10-2020-0052317	A
				CN 111164131	A
				TW 201922848	A
WO	2020/226062	A1	12.11.2020	(ファミリーなし)	
WO	2021/132196	A1	01.07.2021	(ファミリーなし)	