

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5708676号  
(P5708676)

(45) 発行日 平成27年4月30日(2015.4.30)

(24) 登録日 平成27年3月13日(2015.3.13)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>CO8L</b>	<b>79/08</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>CO8L</b> 79/08 A
<b>CO8K</b>	<b>5/17</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>CO8K</b> 5/17
<b>CO8G</b>	<b>73/10</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>CO8G</b> 73/10

請求項の数 5 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2013-17930 (P2013-17930)	(73) 特許権者	000005496
(22) 出願日	平成25年1月31日(2013.1.31)		富士ゼロックス株式会社
(65) 公開番号	特開2014-148600 (P2014-148600A)		東京都港区赤坂九丁目7番3号
(43) 公開日	平成26年8月21日(2014.8.21)	(74) 代理人	110001519
審査請求日	平成26年7月24日(2014.7.24)		特許業務法人太陽国際特許事務所
早期審査対象出願		(72) 発明者	宮本 剛
			神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士
			ゼロックス株式会社内
		(72) 発明者	額田 克己
			神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士
			ゼロックス株式会社内
		審査官	繁田 えい子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリイミド前駆体組成物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水溶性エーテル系溶剤、水溶性ケトン系溶剤、及び水溶性アルコール系溶剤から選択される1種以上の有機溶剤、並びに、水を含む溶剤中で、テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを重合して樹脂を生成する工程と、

前記樹脂を生成した後、前記溶剤に有機アミン化合物を添加する工程と、

を有し、

前記ジアミン化合物のモル当量は、前記テトラカルボン酸二無水物のモル当量より過剰に添加するポリイミド前駆体組成物の製造方法。

【請求項 2】

前記有機アミン化合物を添加する工程が、前記樹脂を生成した後、前記溶剤に水を添加して、前記樹脂と前記溶剤とを分離し、分離後の前記溶剤の一部を除去した後、残部に水及び前記有機アミン化合物を添加する工程である請求項1に記載のポリイミド前駆体組成物の製造方法。

【請求項 3】

前記有機アミン化合物を添加する工程が、前記樹脂を生成した後、前記溶剤の一部を除去した後又は前記溶剤の一部を留去しながら、残部に前記有機アミン化合物を添加する工程である請求項1に記載のポリイミド前駆体組成物の製造方法。

【請求項 4】

前記有機溶剤の沸点が、160 以下である請求項1～3のいずれか1項に記載のポリ

10

20

イミド前駆体組成物の製造方法。

【請求項 5】

前記有機アミン化合物の沸点が、60 以上 200 以下である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のポリイミド前駆体組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリイミド前駆体組成物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリイミド樹脂は、高耐久性、耐熱性に優れた特性を有する材料であり、電子材料用途に広く使用されている。

ポリイミド樹脂の成形体を製造する方法として、その前駆体であるポリアミック酸を、N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) 等の非プロトン系極性溶剤に溶解したポリイミド前駆体組成物を基材上に塗布して、熱処理によって、乾燥・イミド化することでポリイミド成形体を製造する方法が知られている (例えば、特許文献 1 参照)。

【0003】

また、ポリイミド前駆体組成物の製造において、NMP 等の非プロトン系極性溶剤中でポリイミド前駆体樹脂を重合し、再沈殿法によりポリイミド前駆体樹脂を取り出した後にアミン塩を作用させて水に溶解させるプロセスを経ることも知られている (例えば、特許文献 2 ~ 5 参照)。

【0004】

なお、ポリアミック酸を溶解する溶剤としては、NMP の他、ジメチルアセトアミド (DMAc)、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、- ブチロラクトン (BL) などが挙げられる (例えば非特許文献 1 参照)。

【0005】

一方、非プロトン系極性溶媒として、水溶性アルコール系溶剤化合物、及びノ又は水溶性エーテル系溶剤化合物を用いて、具体的には、テトラヒドロフラン (THF) 及びメタノールの混合溶媒中、又は THF 及び水の混合溶媒中の反応系に 3 級アミンを添加することで、析出させないでポリイミド前駆体組成物を得ることが知られている (例えば、特許文献 6 参照)。

【0006】

アミン化合物として特定構造のイミダゾールの共存下、水中でポリイミド前駆体を重合して水系ポリイミド前駆体組成物を得ることも知られている (例えば、特許文献 7 参照)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】米国特許第 4 2 3 8 5 2 8 号公報

【特許文献 2】特開平 0 8 - 1 2 0 0 7 7 号公報

【特許文献 3】特開平 0 8 - 0 1 5 5 1 9 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 0 3 - 1 3 3 5 1 号公報

【特許文献 5】特開平 0 8 - 0 5 9 8 3 2 号公報

【特許文献 6】特開平 0 8 - 1 5 7 5 9 9 号公報

【特許文献 7】特開 2 0 1 2 - 0 3 6 3 8 2 号公報

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献 1】Journal of Polymer Science. Macromolecular Reviews, Vol.11, P164 (1976)

【発明の概要】

10

20

30

40

50

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0009】

本発明の課題は、機械的強度の高いポリイミド成形体を得られるポリイミド前駆体組成物の製造方法を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0010】

上記目的を達成するため、以下の発明が提供される。

## 【0020】

請求項1に係る発明は、

水溶性エーテル系溶剤、水溶性ケトン系溶剤、及び水溶性アルコール系溶剤から選択される1種以上の有機溶剤、並びに、水を含む溶剤中で、テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを重合して樹脂を生成する工程と、

前記樹脂を生成した後、前記溶剤に有機アミン化合物を添加する工程と、

を有するポリイミド前駆体組成物の製造方法。

10

## 【0021】

請求項2に係る発明は、

前記有機アミン化合物を添加する工程が、前記樹脂を生成した後、前記溶剤に水を添加して、前記樹脂と前記溶剤とを分離し、分離後の前記溶剤の一部を除去した後、残部に水及び前記有機アミン化合物を添加する工程である請求項1に記載のポリイミド前駆体組成物の製造方法。

20

## 【0022】

請求項3に係る発明は、

前記有機アミン化合物を添加する工程が、前記樹脂を生成した後、前記溶剤の一部を除去した後又は前記溶剤の一部を留去しながら、残部に前記有機アミン化合物を添加する工程である請求項1に記載のポリイミド前駆体組成物の製造方法。

## 【0023】

請求項4に係る発明は、

前記有機溶剤の沸点が、160 以下である請求項1～3のいずれか1項に記載のポリイミド前駆体組成物の製造方法。

## 【0024】

請求項5に係る発明は、

前記有機アミン化合物の沸点が、60 以上200 以下である請求項1～4のいずれか1項に記載のポリイミド前駆体組成物の製造方法。

30

## 【発明の効果】

## 【0029】

請求項1、2、又は3に係る発明によれば、溶剤としてN-メチル-2-ピロリドン(NMP)等の非プロトン系極性溶剤を用いる場合に比べ、機械的強度の高いポリイミド成形体を得られるポリイミド前駆体組成物の製造方法が提供される。

## 【0030】

請求項4に係る発明によれば、有機溶剤の沸点が上記範囲外の場合に比べ、機械的強度の高いポリイミド成形体を得られるポリイミド前駆体組成物の製造方法が提供される。

40

請求項5に係る発明によれば、有機アミン化合物の沸点が上記範囲外の場合に比べ、製膜性に優れたポリイミド前駆体組成物の製造方法が提供される。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0031】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

## 【0032】

<ポリイミド前駆体組成物>

本実施形態に係るポリイミド前駆体組成物は、溶剤に、一般式(I)で表される繰り返し単位を有し、且つイミド化率が0.2以下である樹脂(以下、「特定ポリイミド前駆体

50

」と称する)と、有機アミン化合物と、が溶解している組成物である。つまり、特定ポリイミド前駆体及び有機アミン化合物は、溶剤に溶解した状態で組成物中に含まれる。なお、溶解とは、溶解物の残存が目視にて確認でない状態を示す。

そして、溶剤として、水溶性エーテル系溶剤、水溶性ケトン系溶剤、及び水溶性アルコール系溶剤から選択される１種以上の有機溶剤（以下、「特定有機溶剤」と称する）、並びに、水を含む溶剤が適用される。

#### 【００３３】

ここで、本実施形態に係るポリイミド前駆体組成物は、非プロトン系極性溶剤を含まない組成物である。

なお、非プロトン系極性溶剤とは、沸点１５０ 以上３００ 以下で、双極子モーメントが３．０Ｄ以上５．０Ｄ以下の溶剤である。非プロトン系極性溶剤として具体的には、例えば、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド（ＤＭＡｃ）、ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）、ヘキサメチレンホスホルアミド（ＨＭＰＡ）、Ｎ－メチルカプロラクタム、Ｎ－アセチル－２－ピロリドン等が挙げられる。

#### 【００３４】

Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）に代表される非プロトン系極性溶剤は、沸点が１５０ 以上と高く、ポリイミド成形体の製造における乾燥工程後も、組成物中の溶剤が成形体中に残留することが多い。この非プロトン系極性溶剤が、ポリイミド成形体中に残留すると、ポリイミド前駆体の高分子鎖の再配向を引き起こし、高分子鎖のパッキング性を損なうため、得られるポリイミド成形体の機械的強度の低下を引き起こすことがある。

#### 【００３５】

これに対して、本実施形態に係るポリイミド前駆体組成物では、溶剤として、非プロトン系極性溶剤を適用せず、特定有機溶剤及び水を含む溶剤を適用するため、得られるポリイミド成形体中に、非プロトン系極性溶剤が含まれない。

ポリイミド前駆体としての特定ポリイミド前駆体は、低分子化合物ではなく、また、一次構造に屈曲鎖や脂肪族環状構造等を導入して高分子鎖間の相互作用力を下げて、溶剤への溶解性を高めた構造ではなく、溶剤として、特定有機溶剤及び水を含む溶剤を適用し、これに特定ポリイミド前駆体（そのカルボキシル基）が有機アミン化合物によりアミン塩化された状態で溶解している。このため、ポリイミド前駆体を低分子化したり、構造変更を行うことに伴って生じるポリイミド成形体の機械的強度の低下が抑制される。

#### 【００３６】

このため、本実施形態に係るポリイミド前駆体組成物は、上記組成により、機械的強度の高いポリイミド樹脂成形体が得られると考えられる。

また、本実施形態に係るポリイミド前駆体組成物は、機械的強度に加え、耐熱性、電気特性、耐溶剤性等の諸特性に優れたポリイミド樹脂成形体が得られ易い。

#### 【００３７】

また、本実施形態に係るポリイミド前駆体組成物は、溶剤として、特定有機溶剤及び水を含む混合溶剤を適用し、これに特定ポリイミド前駆体（そのカルボキシル基）が有機アミン化合物によりアミン塩化された状態で溶解しているため、製膜性が高く、環境適性に優れる。

また、溶剤として、特定有機溶剤及び水を含む混合溶剤を適用すると、ポリイミド前駆体組成物を用いたポリイミド成形体の成形のとき、溶剤留去のための加熱温度の低減、及び加熱時間の短縮化が実現される。

また、有機アミン化合物は、特定ポリイミド前駆体（そのカルボキシル基）にアミン塩化した状態で溶剤に溶解していることから、アミン化合物特有の臭気も抑えられる。

#### 【００３８】

特に、一般式（Ⅰ）中、Ａが４価の芳香族系有機基を示し、Ｂが２価の芳香族系有機基を示す特定ポリイミド前駆体（つまり、芳香族系ポリイミド前駆体）を適用した場合、通常、溶剤に溶解し難い傾向があるものの、溶剤として、特定有機溶剤及び水を含む溶剤を

10

20

30

40

50

適用し、これに特定ポリイミド前駆体が有機アミン化合物によりアミン塩化された状態で溶解する。このため、特定ポリイミド前駆体として、芳香族系ポリイミド前駆体を適用した場合であっても、製膜性が高く、環境適性に優れる。

【 0 0 3 9 】

以下、本実施形態に係るポリイミド前駆体組成物の各成分について説明する。

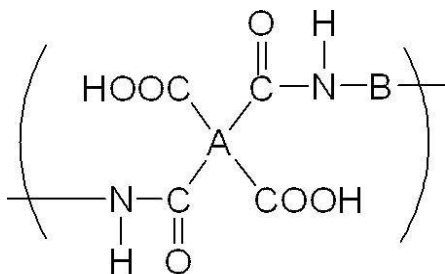
【 0 0 4 0 】

(特定ポリイミド前駆体)

特定ポリイミド前駆体は、一般式 ( I ) で表される繰り返し単位を有し、且つイミド化率が 0 . 2 以下である樹脂 ( ポリアミック酸 ) である。

【 0 0 4 1 】

【 化 2 】



(I)

【 0 0 4 2 】

一般式 ( I ) 中、A は 4 価の有機基を示し、B は 2 価の有機基を示す。

【 0 0 4 3 】

ここで、一般式 ( I ) 中、A が表す 4 価の有機基としては、原料となるテトラカルボン酸二無水物より 4 つのカルボキシル基を除いたその残基である。

一方、B が表す 2 価の有機基としては、原料となるジアミン化合物から 2 つのアミノ基を除いたその残基である。

【 0 0 4 4 】

つまり、一般式 ( I ) で表される繰り返し単位を有する特定ポリイミド前駆体は、テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物との重合体である。

【 0 0 4 5 】

テトラカルボン酸二無水物としては、芳香族系、脂肪族系いずれの化合物が挙げられるが、芳香族系の化合物であることがよい。つまり、一般式 ( I ) 中、A が表す 4 価の有機基は、芳香族系有機基であることがよい。

【 0 0 4 6 】

芳香族系テトラカルボン酸としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ベンゾエノントテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8 - ナフタレントテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7 - ナフタレントテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ジメチルジフェニルシラントテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - テトラフェニルシラントテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - フラントテトラカルボン酸二無水物、4, 4' - ビス ( 3, 4 - ジカルボキシフェノキシ ) ジフェニルスルフィド二無水物、4, 4' - ビス ( 3, 4 - ジカルボキシフェノキシ ) ジフェニルスルホン二無水物、4, 4' - ビス ( 3, 4 - ジカルボキシフェノキシ ) ジフェニルプロパン二無水物、3, 3', 4, 4' - パーフルオロイソプロピレンジフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス ( フ

10

20

30

40

50

タル酸)フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p-フェニレン-ビス(トリフェニル  
フタル酸)二無水物、m-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、ビス(トリ  
フェニルフタル酸)-4,4'-ジフェニルエーテル二無水物、ビス(トリフェニル  
フタル酸)-4,4'-ジフェニルメタン二無水物等を挙げられる。

#### 【0047】

脂肪族テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ブタン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、1,3-ジメチル-1,2,  
3,4-シクロブタンテトラカルボン酸、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカル  
ボン酸二無水物、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、3,5,6  
-トリカルボキシノルボナン-2-酢酸二無水物、2,3,4,5-テトラヒドロフラン  
テトラカルボン酸二無水物、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフル) -3-メチル  
-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸二無水物、ビスクロ[2,2,2]-オク  
ト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物等の脂肪族又は脂環式テトラ  
カルボン酸二無水物;、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-2,5-ジオキソ  
-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン、1,3,3a,4,  
5,9b-ヘキサヒドロ-5-メチル-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フ  
ラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン、1,3,3a,4,5,9b  
-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)  
-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン等の芳香環を有する脂肪族テトラカルボ  
ン酸二無水物等が挙げられる。

#### 【0048】

これらの中でも、テトラカルボン酸二無水物としては、芳香族系テトラカルボン酸二無  
水物がよく、具体的には、例えば、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、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二  
無水物、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3,3',  
4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物がよく、更に、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、3,3',4,4'  
'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物がよく、特に、3,3',4,4'-ビフ  
ェニルテトラカルボン酸二無水物がよい。

#### 【0049】

なお、テトラカルボン酸二無水物は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上組み合わ  
せて併用してもよい。また、2種以上を組み合わせると併用する場合、芳香族テトラカルボ  
ン酸、又は脂肪族テトラカルボン酸を各々併用しても、芳香族テトラカルボン酸と脂肪族  
テトラカルボン酸とを組み合わせてもよい。

#### 【0050】

一方、ジアミン化合物は、分子構造中に2つのアミノ基を有するジアミン化合物である。  
ジアミン化合物としては、芳香族系、脂肪族系いずれの化合物が挙げられるが、芳香族  
系の化合物であることがよい。つまり、一般式(I)中、Bが表す2価の有機基は、芳香  
族系有機基であることがよい。

#### 【0051】

ジアミン化合物としては、例えば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン  
、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエタン、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スルフィド、4,4'  
'-ジアミノジフェニルスルホン、1,5-ジアミノナフタレン、3,3'-ジメチル-4  
、4'-ジアミノビフェニル、5-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1,3,3  
-トリメチルインダン、6-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1,3,3-トリ  
メチルインダン、4,4'-ジアミノベンズアニリド、3,5-ジアミノ-3'-トリフ  
ルオロメチルベンズアニリド、3,5-ジアミノ-4'-トリフルオロメチルベンズアニ  
リド、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、2,7-ジアミノフルオレン、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'-メチレン-ビス(2-

クロロアニリン)、2,2',5,5'-テトラクロロ-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジクロロ-4,4'-ジアミノ-5,5'-ジメトキシビフェニル、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル)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、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)-ビフェニル、1,3'-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、4,4'-(p-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、4,4'-(m-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、2,2'-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチル)フェノキシ]-オクタフルオロビフェニル等の芳香族ジアミン;、ジアミノテトラフェニルチオフェン等の芳香環に結合された2個のアミノ基と当該アミノ基の窒素原子以外のヘテロ原子を有する芳香族ジアミン;、1,1-メタキシリレンジアミン、1,3-プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、4,4'-ジアミノヘプタメチレンジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、イソフォロレンジアミン、テトラヒドロジシクロペンタジエニレンジアミン、ヘキサヒドロ-4,7-メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ[6,2,1,0<sup>2,7</sup>]-ウンデシレンジメチルジアミン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)等の脂肪族ジアミン及び脂環式ジアミン等が挙げられる。

#### 【0052】

これらの中でも、ジアミン化合物としては、芳香族系ジアミン化合物がよく、具体的には、例えば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルホンがよく、特に、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、p-フェニレンジアミンがよい。

#### 【0053】

なお、ジアミン化合物は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて併用してもよい。また、2種以上を組み合わせて併用する場合、芳香族ジアミン化合物、または脂肪族ジアミン化合物を各々併用しても、芳香族ジアミン化合物と脂肪族ジアミン化合物とを組み合わせてもよい。

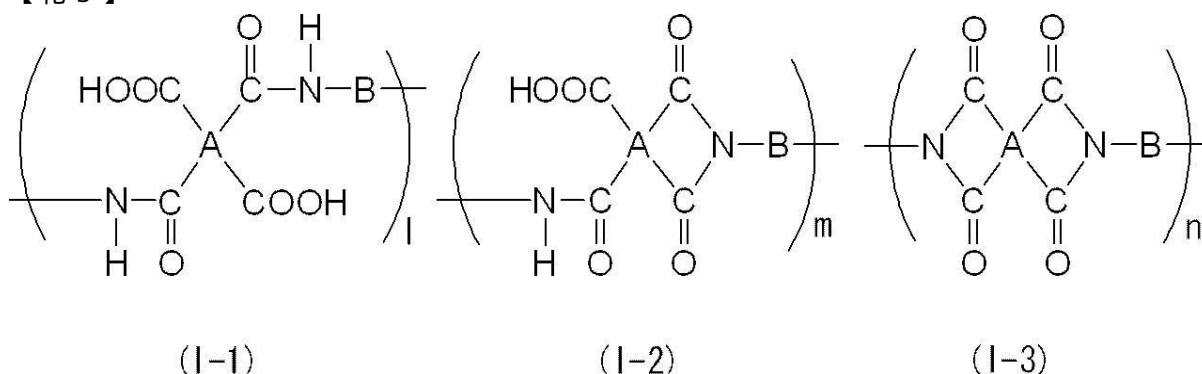
#### 【0054】

特定ポリイミド前駆体は、イミド化率が0.2以下の樹脂である。つまり、特定ポリイミド前駆体は、一部がイミド化された樹脂であってもよい。

具体的には、特定ポリイミド前駆体としては、例えば、一般式(I-1)、一般式(I-2)及び一般式(I-3)で表される繰り返し単位を有する樹脂が挙げられる。

#### 【0055】

##### 【化3】



#### 【0056】

一般式 (I - 1)、一般式 (I - 2) 及び一般式 (I - 3) 中、A は 4 価の有機基を示し、B は 2 価の有機基を示す。なお、A 及び B は、一般式 (I) 中の A 及び B と同義である。

1 は 1 以上の整数を示し、m 及び n は、各々独立に 0 又は 1 以上の整数を示し、且つ  $(2n + m) / (2l + 2m + 2n) \leq 0.2$  の関係を満たす。

【0057】

一般式 (I - 1) ~ (I - 3) 中、1 は 1 以上の整数を示すが、望ましくは 1 以上 200 以下の整数、より望ましくは 1 以上 100 以下の整数を示すことがよい。m 及び n は、各々独立に 0 又は 1 以上の整数を示すが、望ましくは各々独立に 0 又は 1 以上 200 以下の整数、より望ましくは 0 又は 1 以上 100 以下の整数を示すことがよい。

10

そして、1、m 及び n は、 $(2n + m) / (2l + 2m + 2n) \leq 0.2$  の関係を満たすが、望ましくは  $(2n + m) / (2l + 2m + 2n) \leq 0.15$  の関係、より望ましくは  $(2n + m) / (2l + 2m + 2n) \leq 0.10$  を満たすことである。

【0058】

一般式 (I - 1)、一般式 (I - 2) 及び一般式 (I - 3) 中、A は 4 価の有機基を示し、B は 2 価の有機基を示す。なお、A 及び B は、一般式 (I) 中の A 及び B と同義である。

1、m 及び n は、各々独立に 0 又は 1 以上の整数を示し、且つ  $(2n + m) / (2l + 2m + 2n) \leq 0.2$  の関係を満たす。但し、1 及び m の少なくとも一方は 1 以上の整数を示す。

20

【0059】

一般式 (I - 1) ~ (I - 3) 中、1、m 及び n は、各々独立に 0 又は 1 以上の整数を示すが、望ましくは各々独立に 0 又は 1 以上 200 以下の整数、より望ましくは 0 又は 1 以上 100 以下の整数を示すことがよい。

そして、1、m 及び n は、 $(2n + m) / (2l + 2m + 2n) \leq 0.2$  の関係を満たすが、望ましくは  $(2n + m) / (2l + 2m + 2n) \leq 0.15$  の関係、より望ましくは  $(2n + m) / (2l + 2m + 2n) \leq 0.10$  を満たすことである。

但し、1 及び m の少なくとも一方は 1 以上の整数を示す。

【0060】

ここで、「 $(2n + m) / (2l + 2m + 2n)$ 」は、特定ポリイミド前駆体の結合部 (テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物との反応部) において、イミド閉環している結合部数  $(2n + m)$  の全結合部数  $(2l + 2m + 2n)$  に対する割合を示している。つまり、「 $(2n + m) / (2l + 2m + 2n)$ 」は特定ポリイミド前駆体のイミド化率を示している。

30

そして、特定ポリイミド前駆体のイミド化率 (「 $(2n + m) / (2l + 2m + 2n)$ 」の値) を 0.2 以下 (望ましくは 0.15 以下、より望ましくは 0.10) とすることにより、特定ポリイミド前駆体のゲル化や析出分離を引き起こすことが抑制される。

【0061】

特定ポリイミド前駆体のイミド化率 (「 $(2n + m) / (2l + 2m + 2n)$ 」の値) は、次の方法により測定される。

40

【0062】

- ポリイミド前駆体のイミド化率の測定 -
- ・ ポリイミド前駆体試料の作製

(i) 測定対象となるポリイミド前駆体組成物を、シリコンウェハー上に、膜厚 1  $\mu$ m 以上 10  $\mu$ m 以下の範囲で塗布して、塗膜試料を作製する。

(ii) 塗膜試料をテトラヒドロフラン (THF) 中に 20 分間浸漬させて、塗膜試料中の溶剤をテトラヒドロフラン (THF) に置換する。浸漬させる溶剤は、THF に限定されることなく、ポリイミド前駆体を溶解せず、ポリイミド前駆体組成物に含まれている溶剤成分と混和し得る溶剤より選択できる。具体的には、メタノール、エタノールなどのアルコール溶剤、ジオキサンなどのエーテル化合物が使用できる。

50



( i i i ) 塗膜試料を、T H F 中より取り出し、塗膜試料表面に付着している T H F に  $N_2$  ガスを吹き付け、取り除く。10 mmHg以下の減圧下、5 以上25 以下の範囲にて12時間以上処理して塗膜試料を乾燥させ、ポリイミド前駆体試料を作製する。

#### 【0063】

・100%イミド化標準試料の作製

( i v ) 上記( i )と同様に、測定対象となるポリイミド前駆体組成物をシリコンウェハー上に塗布して、塗膜試料を作製する。

( v ) 塗膜試料を380 にて60分間加熱してイミド化反応を行い、100%イミド化標準試料を作製する。

#### 【0064】

・測定と解析

( v i ) フーリエ変換赤外分光光度計(堀場製作所製FT-730)を用いて、100%イミド化標準試料、ポリイミド前駆体試料の赤外吸光スペクトルを測定する。100%イミド化標準試料の $1500\text{ cm}^{-1}$ 付近の芳香環由来吸光ピーク( $A b'(1500\text{ cm}^{-1})$ )に対する、 $1780\text{ cm}^{-1}$ 付近のイミド結合由来の吸光ピーク( $A b'(1780\text{ cm}^{-1})$ )の比 $I'(100)$ を求める。

( v i i ) 同様にして、ポリイミド前駆体試料について測定を行い、 $1500\text{ cm}^{-1}$ 付近の芳香環由来吸光ピーク( $A b(1500\text{ cm}^{-1})$ )に対する、 $1780\text{ cm}^{-1}$ 付近のイミド結合由来の吸光ピーク( $A b(1780\text{ cm}^{-1})$ )の比 $I(x)$ を求める。

#### 【0065】

そして、測定した各吸光ピーク $I'(100)$ 、 $I(x)$ を使用し、下記式に基づき、ポリイミド前駆体のイミド化率を算出する。

・式： ポリイミド前駆体のイミド化率 =  $I(x) / I'(100)$

・式：  $I'(100) = (A b'(1780\text{ cm}^{-1})) / (A b'(1500\text{ cm}^{-1}))$

・式：  $I(x) = (A b(1780\text{ cm}^{-1})) / (A b(1500\text{ cm}^{-1}))$

#### 【0066】

なお、このポリイミド前駆体のイミド化率の測定は、芳香族系ポリイミド前駆体のイミド化率の測定に適用される。脂肪族ポリイミド前駆体のイミド化率を測定する場合、芳香環の吸収ピークに代えて、イミド化反応前後で変化のない構造由来のピークを内部標準ピークとして使用する。

#### 【0067】

・ポリイミド前駆体の末端アミノ基 -

特定ポリイミド前駆体は、末端にアミノ基を有するポリイミド前駆体(樹脂)を含むことがよく、望ましくは全ての末端にアミノ基を有するポリイミド前駆体とすることがよい。

ポリイミド前駆体の分子両末端にアミノ基を持たせるには、例えば、重合反応の際に使用するジアミン化合物のモル当量を、テトラカルボン酸二無水物のモル当量より過剰に添加することで実現される。ジアミン化合物とテトラカルボン酸二無水物とのモル当量の比は、テトラカルボン酸のモル当量を1に対して、1.0001以上1.2以下の範囲とすることが望ましく、より望ましくは、1.001以上1.2以下の範囲である。

ジアミン化合物とテトラカルボン酸二無水物とのモル当量の比が1.0001以上であれば、分子末端のアミノ基の効果が大きく、良好な分散性が得られる。また、モル当量の比が1.2以下であれば、得られるポリイミド前駆体の分子量が大きく、例えば、フィルム状のポリイミド成形体としたときに、十分なフィルム強度(引裂き強度、引張り強度)が得られ易い。

#### 【0068】

特定ポリイミド前駆体の末端アミノ基は、ポリイミド前駆体組成物にトリフルオロ酢酸無水物(アミノ基に対して定量的に反応)を作用させることによって検出される。すなわち、特定ポリイミド前駆体の末端アミノ基をトリフルオロ酢酸によりアミド化する。処理

10

20

30

40

50

後、特定ポリイミド前駆体を再沈殿などで精製して過剰のトリフルオロ酢酸無水物、トリフルオロ酢酸残渣を除去する。処理後の特定ポリイミド前駆体について、核磁気共鳴(NMR)法によって定量することで、特定ポリイミド前駆体の末端アミノ基量が測定される。

#### 【0069】

特定ポリイミド前駆体の数平均分子量は、1000以上10000以下であることがよく、望ましくは5000以上50000以下、より望ましくは10000以上30000以下である。

特定ポリイミド前駆体の数平均分子量を上記範囲とすると、特定ポリイミド前駆体の溶剤に対する溶解性の低下が抑制され、製膜性が確保され易くなる。特に、末端にアミノ基を有する特定ポリイミド前駆体を適用した場合、分子量が低くなると、末端アミノ基の存在率が高まり、ポリイミド前駆体組成物中の共存する有機アミン化合物の影響を受けて溶解性が低下し易いが、特定ポリイミド前駆体の数平均分子量の範囲を上記範囲にすることで、溶解性の低下を抑制することができる。

10

なお、テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とのモル当量の比を、調整することで、目的する数平均分子量の特定ポリイミド前駆体を得られる。

#### 【0070】

特定ポリイミド前駆体の数平均分子量は、下記測定条件のゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)法で測定される。

- ・カラム：東ソーTSKgel - M(7.8mm I.D×30cm)
- ・溶離液：DMF(ジメチルホルムアミド)/30mM LiBr/60mMリン酸
- ・流速：0.6mL/min
- ・注入量：60μL
- ・検出器：RI(示差屈折率検出器)

20

#### 【0071】

特定ポリイミド前駆体の含有量(濃度)は、全ポリイミド前駆体組成物に対して、0.1質量以上40質量%以下であることがよく、望ましくは0.5質量%以上25質量%以下、より望ましくは1質量%以上20重量%以下である。

#### 【0072】

(有機アミン化合物)

有機アミン化合物は、特定ポリイミド前駆体(そのカルボキシル基)をアミン塩化して、その溶剤に対する溶解性を高めると共に、イミド化促進剤としても機能する化合物である。

30

なお、有機アミン化合物は、水溶性の化合物であることがよい。ここで、水溶性とは、25において、対象物質が水に対して1質量%以上溶解することを意味する。

#### 【0073】

有機アミン化合物としては、1級アミン化合物、2級アミン化合物、3級アミン化合物が挙げられる。

これらの中でも、有機アミン化合物としては、2級アミン化合物、及び3級アミン化合物から選択される少なくとも一種(特に、3級アミン化合物)がよい。有機アミン化合物として、3級アミン化合物又は2級アミン化合物を適用すると、特定ポリイミド前駆体の溶剤に対する溶解性が高まり易くなり、製膜性が向上し易くなり、また、ポリイミド前駆体組成物の溶液安定性が向上し易くなる。

40

#### 【0074】

また、有機アミン化合物としては、1価のアミン化合物以外にも、2価以上の多価アミン化合物も挙げられる。2価以上の多価アミン化合物を適用すると、特定ポリイミド前駆体の分子間に疑似架橋構造を形成し易くなり、また、ポリイミド前駆体組成物の溶液安定性が向上し易くなる。

#### 【0075】

1級アミン化合物としては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、2-エタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロピ

50

パノール、などが挙げられる。

2級アミン化合物としては、例えば、ジメチルアミン、2-(メチルアミノ)エタノール、2-(エチルアミノ)エタノール、モルホリンなどが挙げられる。

3級アミン化合物としては、例えば、2-ジメチルアミノエタノール、2-ジエチルアミノエタノール、2-ジメチルアミノプロパノール、ピリジン、トリエチルアミン、ピコリン、メチルモルホリン、エチルモルホリンなどが挙げられる。

【0076】

多価アミン化合物としては、例えば、イソキノリン類、ピリミジン類、ピラジン類、ペラジン類、トリアジン類、ポリアニリン、ポリピリジン、ポリアミンなどが挙げられる。

10

【0077】

これらの中でも、有機アミン化合物としては、沸点が60以上(望ましくは60以上200以下、より望ましくは70以上150以下)の化合物であることがよい。有機アミン化合物の沸点を60以上とすると、保管時に、ポリイミド前駆体組成物から有機アミン化合物が揮発するのを抑制し、特定ポリイミド前駆体の溶剤に対する溶解性の低下が抑制され易くなる。

【0078】

有機アミン化合物は、特定ポリイミド前駆体中に含まれるカルボキシル基に対して、50モル%以上500モル%以下で含有することがよく、望ましくは80モル%以上250モル%以下、より望ましくは100モル%以上200モル%以下で含有することである。

20

有機アミン化合物の含有量を上記範囲とすると、特定ポリイミド前駆体の溶剤に対する溶解性が高まり易くなり、製膜性が向上し易くなる。また、ポリイミド前駆体組成物の溶液安定性も向上し易くなる。

【0079】

(溶剤)

溶剤としては、特定有機溶剤及び水の混合溶剤が適用される。そして、特定有機溶剤は、水溶性エーテル系溶剤、水溶性ケトン系溶剤、及び水溶性アルコール系溶剤から選択される1種以上の有機溶剤が適用される。ここで、水溶性とは、25において、対象物質が水に対して1質量%以上溶解することを意味する。

【0080】

30

混合溶剤の組合わせとしては、例えば、水溶性エーテル系溶剤と水との組合わせ、水溶性ケトン系溶剤と水との組合わせがよい。

また、特定有機溶剤は、1種単独で用いてもよいが、2種以上併用する場合、例えば、水溶性エーテル系溶剤と水溶性アルコール系溶剤との組合せ、水溶性ケトン系溶剤と水溶性アルコール系溶剤との組合せ、水溶性エーテル系溶剤と水溶性ケトン系溶剤と水溶性アルコール系溶剤との組合せが挙げられる。

【0081】

水溶性エーテル系溶剤は、一分子中にエーテル結合を持つ水溶性の溶剤である。水溶性エーテル系溶剤としては、例えば、テトラヒドロフラン(THF)、ジオキサン、トリオキサン、1,2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等が挙げられる。これらの中でも、水溶性エーテル系溶剤としては、テトラヒドロフラン、ジオキサンが望ましい。

40

【0082】

水溶性ケトン系溶剤は、一分子中にケトン基を持つ水溶性の溶剤である。水溶性ケトン系溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等が挙げられる。これらの中でも、水溶性ケトン系溶剤としては、アセトンが望ましい。

【0083】

水溶性アルコール系溶剤は、一分子中にアルコール性水酸基を持つ水溶性の溶剤である。水溶性アルコール系溶剤は、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、tert-ブチルアルコール、エチレングリコール、1,2-プロパン

50

ジオール、1, 3 - プロパンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、2, 3 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、2 - ブテン - 1, 4 - ジオール、2 - メチル - 2, 4 - ペンタンジオール、グリセリン、2 - エチル - 2 - ヒドロキシメチル - 1, 3 - プロパンジオール、1, 2, 6 - ヘキサントリオール等が挙げられる。これらの中でも、水溶性アルコール系溶剤としては、メタノール、エタノール、2 - プロピパノール、エチレングリコールが望ましい。

#### 【0084】

特定有機溶剤は、沸点が160 以下であることがよく、望ましくは40 以上150 以下、より望ましくは50 以上120 以下である。特定有機溶剤の沸点を上記範囲とすると、特定有機溶剤がポリイミド成形体に残留し難くなり、機械的強度の高いポリイミド成形体を得られ易くなる。

10

#### 【0085】

一方、水としては、例えば、蒸留水、イオン交換水、限外濾過水、純水等が挙げられる。

#### 【0086】

水は、全溶剤に対して30質量%以上99.9質量%以下で含有することがよく、望ましくは50質量%以上99.9質量%以下、より望ましくは80質量%以上99.9質量%以下で含有することである。なお、溶剤には、全溶剤の水を除いた残部として特定有機溶剤が含まれる。

水の含有量を上記範囲とすると、アミン塩化した特定ポリイミド前駆体の溶剤に対する溶解性が上がり、製膜性が向上する。

20

#### 【0087】

ここで、特定ポリイミド前駆体が溶剤に溶解する範囲は、水の含有率、有機アミン化合物の種類・量によって制御される。水の含有率の低い範囲では、有機アミン化合物の添加量が少ない領域で特定ポリイミド前駆体は溶解し易くなる。逆に、水の含有率の高い範囲では、有機アミン化合物の添加量が多い領域で特定ポリイミド前駆体は溶解し易くなる。また、有機アミン化合物が水酸基を含むなど親水性が高い場合は、水の含有率の高い領域で特定ポリイミド前駆体は溶解し易くなる。

#### 【0088】

(その他の添加剤)

30

本実施形態に係るポリイミド前駆体組成物は、これを用いて製造するポリイミド成形体に導電性や、機械強度などの各種機能を付与することを目的として、各種フィラーなどを含んでもよいし、また、イミド化反応促進のための触媒や、製膜品質向上のためのレベリング材などを含んでもよい。

#### 【0089】

導電性付与のため添加される導電材料としては、導電性(例えば体積抵抗率 $10^7 \cdot \text{cm}$ 未満、以下同様である)もしくは半導電性(例えば体積抵抗率 $10^7 \cdot \text{cm}$ 以上 $10^{13} \cdot \text{cm}$ 以下、以下同様である)のものが挙げられ、使用目的により選択される。

導電剤としては、例えば、カーボンブラック(例えばpH5.0以下の酸性カーボンブラック)、金属(例えばアルミニウムやニッケル等)、金属酸化物(例えば酸化イットリウム、酸化錫等)、イオン導電性物質(例えばチタン酸カリウム、LiCl等)、導電性高分子(例えばポリアニリン、ポリピロール、ポリサルフォン、ポリアセチレンなど)等が挙げられる。

40

これら導電材料は、1種単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。

また、導電材料が粒子状の場合、その一次粒径が $10 \mu\text{m}$ 未満、望ましくは $1 \mu\text{m}$ 以下の粒子であることがよい。

#### 【0090】

機械強度向上のため添加されるフィラーとしては、シリカ粉、アルミナ粉、硫酸バリウム粉、酸化チタン粉、マイカ、タルクなどの粒子状材料が挙げられる。また、ポリイミド成形体表面の撥水性、離型性改善のためには、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)

50

、テトラフルオロエチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）などのフッ素樹脂粉末などを添加してもよい。

【0091】

イミド化反応促進のための触媒には、酸無水物など脱水剤、フェノール誘導体、スルホン酸誘導体、安息香酸誘導体などの酸触媒などを使用してもよい。

【0092】

ポリイミド成形体の製膜品質の向上には、界面活性剤を添加してもよい。使用する界面活性剤は、カチオン系、アニオン系、ノニオン系、のいずれを用いてもよい。

【0093】

その他の添加剤の含有量は、製造するポリイミド成形体の使用目的に応じて選択すればよい。

10

【0094】

<ポリイミド前駆体組成物の製造方法>

本実施形態に係るポリイミド前駆体組成物の製造方法は、水溶性エーテル系溶剤、水溶性ケトン系溶剤、及び水溶性アルコール系溶剤から選択される１種以上の有機溶剤（以下、「特定有機溶剤」と称する）、並びに、水を含む溶剤中で、テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とを重合して樹脂（以下、「ポリイミド前駆体」と称する）を生成する工程（以下「重合工程」と称する）と、樹脂を生成した後、溶剤に有機アミン化合物を添加する工程（以下、「アミン塩化工程」と称する）と、を有する。また、必要に応じて、重合工程後、溶剤を置換又は溶剤組成を変更する工程（以下、「溶剤置換工程」と称する）を有してもよい。

20

【0095】

本実施形態に係るポリイミド前駆体組成物の製造方法では、非プロトン系極性溶剤を含まず、特定有機溶剤及び水を含む溶剤中で、ポリイミド前駆体を生成した後、その溶剤に有機アミン化合物を添加し、ポリイミド前駆体（そのカルボキシル基）のアミン塩化を行う。

【0096】

本実施形態に係るポリイミド前駆体組成物の製造方法は、溶剤として、ポリイミド成形体の機械的強度の低下の原因となる非プロトン系極性溶剤を使用しない。また、ポリイミド前駆体の生成後に、有機アミン化合物を添加する（重合工程では有機アミン化合物を添加しない）ことから、有機アミン化合物によりポリイミド前駆体の生成阻害（重合反応の阻害）が抑制される。

30

【0097】

このため、本実施形態に係るポリイミド前駆体組成物の製造方法では、機械的強度の高いポリイミド成形体が得られるポリイミド前駆体組成物が製造される。

また、本実施形態に係るポリイミド前駆体組成物の製造方法では、機械的強度に加え、耐熱性、電気特性、耐溶剤性等の諸特性に優れたポリイミド成形体が得られ易いポリイミド前駆体組成物が製造される。

【0098】

また、本実施形態に係るポリイミド前駆体組成物の製造方法では、溶剤として、特定有機溶剤及び水を含む混合溶剤を適用しているため、生産性も高く、ポリイミド前駆体組成物が製造される。特に、溶剤置換を行う場合、過剰な加熱が必要なく、生成されたポリイミド前駆体の熱イミド化が抑制され易い。

40

【0099】

以下、本実施形態に係るポリイミド前駆体組成物の製造方法の各工程について説明する。なお、使用する各材料は、上記本実施形態に係るポリイミド前駆体組成物で説明したものと同様であるため、説明を省略する。

【0100】

（重合工程）

重合工程では、特定有機溶剤及び水を含む溶剤中で、テトラカルボン酸二無水物とジア

50

ミン化合物とを重合してポリイミド前駆体を生成する。

【0101】

ポリイミド前駆体の重合反応時の反応温度は、例えば、0 以上70 以下であることがよく、望ましくは10 以上60 以下、より望ましくは20 以上55 以下である。この反応温度を0 以上とすることで、重合反応により発生する反応熱を除去して重合反応の進行を促進し、反応に要する時間が短時間化され、生産性が向上し易くなる。一方、反応温度を70 以下とすると、生成したポリイミド前駆体の分子内で生じるイミド化反応の進行が抑制され、ポリイミド前駆体の溶解性低下に伴う析出、又はゲル化が抑制され易くなる。

なお、ポリイミド前駆体の重合反応時の時間は、反応温度により1時間以上24時間以下の範囲とすることがよい。

10

【0102】

ここで、重合工程における特定有機溶剤と水との混合溶剤の混合比率（質量比）は、重合反応の進行を阻害しない観点から、特定有機溶剤よりも水が少ない比率であることがよく、例えば98：2乃至70：30（望ましくは90：10乃至80：20）とすることがよい。

具体的には、この混合比率（質量比）は、水溶性エーテル系溶剤と水との組合わせの場合、96：4乃至70：30（望ましくは90：10乃至80：20）、水溶性ケトン系溶剤化合物と水の場合は90：10乃至75：25（望ましくは90：10乃至80：20）がよい。

20

【0103】

（アミン塩化工程）

アミン塩化工程では、ポリイミド前駆体を生成した後、溶剤に有機アミン化合物を添加し、ポリイミド前駆体（そのカルボキシル基）のアミン塩化を行う。これにより、ポリイミド前駆体の溶剤に対する溶解性が高まる。

【0104】

アミン塩化工程では、溶剤としての水も添加してもよい。

【0105】

（溶剤置換工程）

溶剤置換工程は、例えば、ポリイミド前駆体の生成後の溶液中の溶剤組成を変更し、製造するポリイミド前駆体組成物の安定化、生成するポリイミド前駆体の溶解及び固形分濃度の調整等を目的として行われる。

30

溶剤置換工程は、水、その他溶剤を添加することや、目的とする溶剤を除去することで行われる。溶剤の除去には、加熱及び減圧を行って溶剤を留去する方法（留去法）、水を添加して、ポリイミド前駆体を析出させた後、溶剤を分離除去する再沈殿法が挙げられる。溶剤の除去は、留去法と再沈法と組み合わせて行ってもよい。

溶剤置換工程又は溶剤組成変更工程とアミン塩化工程とはどちらを先に行ってもよい。また、両工程を並行して行ってもよい。

なお、溶剤置換工程は、ポリイミド前駆体の生成後の溶液中の溶剤組成の変更が必要がなければ、実施しなくてもよい任意の工程である。

40

【0106】

ここで、溶剤置換工程を実施する場合、アミン塩化工程は、以下の第1アミン塩化工程又は第2アミン塩化工程を実施することがよい。

【0107】

- 第1アミン塩化工程 -

第1アミン塩化工程では、ポリイミド前駆体を生成した後、溶剤に水を添加して、ポリイミド前駆体と溶剤とを分離し、分離後の溶剤の一部を除去した後、残部に水及び有機アミン化合物を添加する。

【0108】

具体的には、例えば、第1アミン塩化工程では、ポリイミド前駆体を生成した後、溶剤

50

に水を過剰に添加すると、ポリイミド前駆体の溶解性が低下し、析出する結果、ポリイミド前駆体と溶剤とが分離する。溶剤に添加する水の添加量は、例えば、全溶剤に対して、例えば、10質量%以上300質量%以下（望ましくは50質量%以上200質量%以下）がよい。

ポリイミド前駆体と溶剤とが分離すると、ポリイミド前駆体が沈降し、上澄みが溶剤となり、この上澄み液を除去することで、分離後の溶剤の一部を除去する。この溶剤の一部の除去は、上澄み液の除去に限られず、ろ過等により行ってよい。

そして、残部に、溶剤となる水と共に有機アミン化合物（例えば、有機アミン化合物が溶解した水溶液）を添加すると、溶剤置換が行われると共に、ポリイミド前駆体（そのカルボキシル基）のアミン塩化が行われる。

第1アミン塩化工程を行うと、純度の高いポリイミド前駆体組成物が得られ易くなる。

【0109】

- 第2アミン塩化工程 -

第2アミン塩化工程では、ポリイミド前駆体を生成した後、溶剤の一部を留去した後又は溶剤の一部を留去しながら、残部に有機アミン化合物を添加する。

【0110】

具体的には、例えば、第2アミン塩化工程では、ポリイミド前駆体を生成した後、加熱及び減圧にして、溶剤の一部を留去する。この溶剤の留去は、主に特定有機溶剤の留去である。そして、この溶剤の留去をした後又は溶剤の一部を留去しながら、有機アミン化合物を添加すると、溶剤組成変更が行われると共に、ポリイミド前駆体（そのカルボキシル基）のアミン塩化が行われる。なお、有機アミン化合物を添加するとき、溶剤として水も添加してもよい。

第2アミン塩化工程を行うと、ポリイミド前駆体の析出等を経ずに、簡易な工程で、溶剤置換されたポリイミド前駆体組成物が得られ易くなる。

【0111】

< ポリイミド前駆体組成物の使用例 >

本実施形態に係るポリイミド前駆体組成物は、ポリイミド成形体の形成用塗工液として利用される。ポリイミド成形体の形成用塗工液としては、例えば、ポリイミドフィルム形成用塗工液、ポリイミド被膜形成用塗工液等が挙げられる。

なお、ポリイミド成形体としてのポリイミドフィルムは、フレキシブル電子基板フィルム、銅張積層フィルム、ラミネートフィルム、電気絶縁フィルム、燃料電池用多孔質フィルム、分離フィルム等が例示される。

ポリイミド成形体としてのポリイミド被膜は、絶縁被膜、耐熱性皮膜、ICパッケージ、接着膜、液晶配向膜、レジスト膜、平坦化膜、マイクロレンズアレイ膜、電線被覆膜、光ファイバー被覆膜等が例示される。

その他のポリイミド成形体としては、ベルト部材が挙げられる。ベルト部材としては、駆動ベルト、電子写真方式の画像形成装置用のベルト（例えば、中間転写ベルト、転写ベルト、定着ベルト、搬送ベルト）等が例示される。

【0112】

< ポリイミド成形体の製造方法 >

本実施形態に係るポリイミド前駆体組成物を被塗布物上に塗布して形成した塗膜に加熱処理を施すことでポリイミド成形体得られる。

ポリイミド前駆体組成物を用いて製造するポリイミド成形体は特に限定されない。以下、本実施形態に係るポリイミド前駆体組成物を用いてポリイミド成形体を製造する方法の一例として、無端ベルトを製造する方法について詳細に説明する。

本実施形態に係るポリイミド前駆体組成物を用いてポリイミド成形体を製造する方法は、本実施形態に係るポリイミド前駆体組成物を被塗布物上に塗布して塗膜を形成する工程と、前記被塗布物上に形成した前記塗膜に加熱処理を施して無端ベルトを形成する工程と、前記被塗布物から前記無端ベルトを取り外す工程と、を含む。

【0113】

まず、本実施形態に係るポリイミド前駆体組成物を金型の内面又は外面に塗布する。金型としては、例えば、円筒形の金属製金型が好適に用いられる。金属製の代わりに、樹脂製、ガラス製、セラミック製など、他の素材の成型型を用いてもよい。また、成型型の表面にガラスコートやセラミックコートなどを設けたり、シリコン系やフッ素系の剥離剤を使用してもよい。

【0114】

次に、ポリイミド前駆体組成物を塗布した円筒状金属製金型を、加熱又は真空環境に置いて乾燥を行い、含有溶剤の30質量%以上、望ましくは50質量%以上を揮発させる。

【0115】

次に、乾燥膜に対して、イミド化処理を行う。これにより、ポリイミド樹脂層が形成される。

イミド化処理の加熱条件としては、例えば150 以上400 以下（望ましくは200 以上300 以下）で、20分間以上60分間以下加熱することで、イミド化反応が起こり、ポリイミド樹脂層が形成される。加熱反応の際、加熱の最終温度に達する前に、温度を段階的、又は一定速度で徐々に上昇させて加熱することがよい。イミド化の温度は、例えば原料として用いたテトラカルボン酸二無水物及びジアミンの種類によって異なり、イミド化が不十分であると機械的特性及び電気的特性に劣るため、イミド化が完結する温度に設定する。

その後、円筒状金属製金型から表面に形成された円筒状フィルムを取り外し、無端ベルトを得る。

【0116】

（ポリイミド成形体）

本実施形態に係るポリイミド前駆体組成物より成形されるポリイミド成形体には、ポリイミド前駆体組成物に含まれる特定有機溶剤（水溶性エーテル系溶剤、水溶性ケトン系溶剤、及び水溶性アルコール系溶剤から選択される1種以上の有機溶剤）と、有機アミン化合物と、を含有している。

本実施形態に係るポリイミド前駆体組成物より成形されるポリイミド成形体に含有される特定有機溶剤（水溶性エーテル系溶剤、水溶性ケトン系溶剤、及び水溶性アルコール系溶剤）は、ポリイミド成形体中、1ppb以上1%未満である。ポリイミド成形体中に含有される特定有機溶剤はポリイミド成形体を加熱して発生するガス分をガスクロマトグラフィー法により定量される。また、ポリイミド成形体中に含まれる有機アミン化合物についても同様にポリイミド成形体を加熱して発生するガス分をガスクロマトグラフィー法により定量される。

【実施例】

【0117】

以下に実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。なお、以下の説明において、特に断りのない限り、「部」及び「%」はすべて質量基準である。

【0118】

<実施例1>

（ポリイミド前駆体組成物（A-1）、（A-2）の作製）

- 重合工程 -

攪拌棒、温度計、滴下ロートを取り付けたフラスコに、テトラヒドロフラン（以下、THFと表記）360g、水40gを充填した。乾燥した窒素ガスを通じながら、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル（以下、ODAと表記：分子量200.24）41.23g（205.92ミリモル）を添加した。溶液温度を30 に保ちながら攪拌を行い、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（以下、BPDAと表記：分子量294.22）58.77g（199.75ミリモル）を徐々に添加した。ジアミン化合物、テトラカルボン酸二無水物の溶解を確認後、さらに、反応温度を30 に保持しな

10

20

30

40

50



から、24時間反応を行った。後述の方法でポリイミド前駆体溶液（固形分20質量％）の粘度を測定したところ、150 Pa sであった。

なお、生成したポリイミド前駆体のイミド化率は0.02であり、既述の末端アミノ基量の測定の結果、全末端にアミノ基を有するものであった。

#### 【0119】

- アミン塩化工程 -

重合工程で得たポリイミド前駆体溶液を攪拌しながら、ジメチルアミノエタノール（以下、DMAEtと表記：分子量89.14）35.62 g（399.5ミリモル）と水400 gを添加した。これにより、ポリイミド前駆体がアミン塩化により水溶化したポリイミド前駆体水溶液を得た。

10

得られたポリイミド前駆体水溶液を、ポリイミド前駆体組成物（A-1）とした。得られたポリイミド前駆体組成物（A-1）の組成は以下の通りである

～ポリイミド前駆体組成物（A-1）の組成～

- ・固形分： 10％（ポリイミドとしての固形分率）
- ・溶剤組成比： THF / 水 = 360 g / 440 g

#### 【0120】

- 溶剤置換工程 -

得られたポリイミド前駆体水溶液を攪拌しながら、10 mmHg / 30 で減圧し、THFの一部を留去して、下記組成のポリイミド前駆体組成物（A-2）を得た。

～ポリイミド前駆体組成物（A-2）の組成～

20

- ・粘度： 148 Pa s
- ・固形分： 18.0％（ポリイミドとしての固形分率）
- ・溶剤組成比： THF / 水 = 6 / 94

#### 【0121】

なお、各測定は以下の通りである。

#### 【0122】

（粘度測定方法）

粘度は、E型粘度計を用いて下記条件で測定を行った。

- ・測定装置： E型回転粘度計TV-20H（東機産業株式会社）
- ・測定プローブ： No. 3型ローター3°×R14
- ・測定温度： 22

30

#### 【0123】

（固形分測定方法）

固形分は、示差熱重量同時測定装置を用いて下記条件で測定した。なお、380 の測定値をもって、固形分はポリイミドとしての固形分率として測定した。

- ・測定装置： 示差熱重量同時測定装置TG/DTA6200（セイコーインスツルメンツ株式会社）
- ・測定範囲： 20 以上400 以下
- ・昇温速度： 20 /分

#### 【0124】

40

（溶剤組成、溶剤中の水分量）

ポリイミド前駆体組成物中の水分率電量滴定方式自動水分測定装置（カールフィッシャー）を用いて、下記条件で水分率を測定した。測定値から試料中に含まれる樹脂分を除することで、溶剤中の水分量を算出した。これにより、溶剤組成を求めた。

- ・測定装置： 電量滴定方式自動水分測定装置（カールフィッシャー）CA-07型（三菱化学株式会社）
- ・試料量： 10 μl

#### 【0125】

<評価>

得られたポリイミド前駆体組成物（A-1）、（A-2）を用いて製膜を行って、フィ

50

ルムを作製し、その製膜性について評価した。また、得られた製膜フィルムの力学特性（引張り強度、引張り伸び）を測定した。

#### 【0126】

（製膜性）

ポリイミド前駆体組成物（A-1）を用い、下記操作により製膜を行った。製膜フィルムについて、（1）ボイド痕、（2）表面ムラ・模様を評価した。

・塗布方法： 塗布厚100μmとなるようにスパーサーを設置した塗布ブレードを用いたバーコート法。

・塗布基材： 1.1mm厚ガラス板

・乾燥温度： 60℃×10分

・焼成温度： 250℃×30分

10

#### 【0127】

（1）ボイド痕

製膜フィルム表面のボイド痕の有無を評価した。評価基準は以下の通りである。

： ボイド痕の発生が見られない。

： 製膜フィルム表面に1個以上10個未満のボイド痕が確認できる。

： 製膜フィルム表面に10個以上の50個未満のボイド痕が点在する。

×： 製膜フィルム表面に無数のボイド痕が一様に発生している。

#### 【0128】

（2）表面ムラ・模様：

20

製膜フィルム表面に発生する表面ムラ、模様の有無を評価した。評価基準は以下の通りである。

： 表面ムラ、模様の発生が見られない。

： 製膜フィルム表面の一部に表面ムラ、模様が僅かに確認できる（製膜フィルム表面面積の10%未満）。

： 製膜フィルム表面の一部に表面ムラ、模様が確認できる。

×： 製膜フィルム表面に表面ムラ、模様が一様に発生している（製膜フィルム表面面積の10%以上）。

#### 【0129】

（引張り強度・伸び）

30

作製した製膜フィルムより、ダンベル3号を用いて試料片を打ち抜き成形した。試料片を引張り試験機に設置し、下記条件で、試料片が引張り破断する印加荷重（引張り強度）、破断伸び（引張り伸び）を測定した。

・試験装置： アイコーエンジニアリング社製引張り試験機1605型

・試料長さ： 30mm

・試料幅： 5mm

・引張り速度： 10mm/min

#### 【0130】

<実施例2～13>

[ポリイミド前駆体組成物（A-3）～（A-8）、（B-1）～（D-2）の作製]

40

表1～表2に従って、重合工程、アミン塩化工程、溶剤置換工程の条件を変更した以外は、実施例1と同様にして、ポリイミド前駆体組成物（A-3）～（A-8）、（B-1）～（D-2）を作製した。但し、溶剤置換工程は、表1～表2に示す粘度、固形分、溶剤中の水分率となるように実施した。

そして、実施例1と同様にして、製膜フィルムを作製し、評価をした。評価結果を表1～表2に示す。

#### 【0131】

なお、実施例7で生成したポリイミド前駆体は、既述の末端アミノ基量の測定の結果、アミノ基末端を含まず、全末端がカルボキシル基を有するものであった。

#### 【0132】

50

## &lt; 実施例 14 : 再沈殿法 &gt;

## ( ポリイミド前駆体組成物 ( E - 1 ) の作製 )

実施例 1 の重合工程で作製したポリイミド前駆体溶液に、組成物の溶剤に対して 10 倍容量の水を添加し、ポリイミド前駆体を再沈殿した。その後、上澄み液を除去した。

次に、その残部に、処理率が 300 モル % となるように DMA Et 106 . 86 g ( 1198 . 5 ミリモル ) と水 900 g を添加した。これにより、ポリイミド前駆体がアミン塩化により水溶化したポリイミド前駆体水溶液を得た。

得られたポリイミド前駆体水溶液を、ポリイミド前駆体組成物 ( E - 1 ) とした。得られたポリイミド前駆体組成物 ( E - 1 ) の組成は以下の通りである。

~ ポリイミド前駆体組成物 ( E - 1 ) の組成 ~

- ・粘度 : 60 Pa s
- ・固形分 : 9 . 0 % ( ポリイミドとしての固形分率 )
- ・溶剤組成比 : THF / 水 = 2 / 98
- ・イミド化率 : 0 . 02

## 【 0133 】

そして、得られたポリイミド前駆体組成物 ( E - 1 ) を用いて、実施例 1 と同様にして、製膜フィルムを作製し、評価をした。評価結果を表 2 に示す。

## 【 0134 】

## &lt; 実施例 15 : 再沈殿法 &gt;

## ( ポリイミド前駆体組成物 ( E - 2 ) の作製 )

上澄み液を除去した残部に、処理率が 250 モル % となるように DMA Et 89 . 05 g ( 998 . 75 ミリモル ) と水 900 g を添加した以外は実施例 14 と同様にしてポリイミド前駆体組成物 ( E - 2 ) を製造した。得られたポリイミド前駆体組成物 ( E - 2 ) の組成は以下の通りである。

~ ポリイミド前駆体組成物 ( E - 2 ) の組成 ~

- ・粘度 : 55 Pa s
- ・固形分 : 9 . 0 % ( ポリイミドとしての固形分率 )
- ・溶剤組成比 : THF / 水 = 2 / 98
- ・イミド化率 : 0 . 02

## 【 0135 】

そして、得られたポリイミド前駆体組成物 ( E - 2 ) を用いて、実施例 1 と同様にして、製膜フィルムを作製し、評価をした。評価結果を表 2 に示す。

## 【 0136 】

## &lt; 実施例 16 : 再沈殿法 &gt;

## ( ポリイミド前駆体組成物 ( E - 3 ) の作製 )

上澄み液を除去した残部に、処理率が 200 モル % となるように DMA Et 71 . 24 g ( 799 . 0 ミリモル ) と水 900 g を添加した以外は実施例 14 と同様にしてポリイミド前駆体組成物 ( E - 3 ) を製造した。得られたポリイミド前駆体組成物 ( E - 3 ) の組成は以下の通りである。

~ ポリイミド前駆体組成物 ( E - 3 ) の組成 ~

- ・粘度 : 50 Pa s
- ・固形分 : 9 . 0 % ( ポリイミドとしての固形分率 )
- ・溶剤組成比 : THF / 水 = 2 / 98
- ・イミド化率 : 0 . 02

## 【 0137 】

得られたポリイミド前駆体組成物 ( E - 3 ) を用いて、実施例 1 と同様にして、製膜フィルムを作製し、評価をした。評価結果を表 2 に示す。

## 【 0138 】

## &lt; 実施例 17 : 留去法 &gt;

## ( ポリイミド前駆体組成物 ( F - 1 ) の作製 )

10

20

30

40

50

実施例 1 の重合工程で作製したポリイミド前駆体溶液を攪拌しながら、10 mmHg / 30 で減圧し、THFの一部を留去した。

そして、このTHFの一部の留去を行いながら、処理率が300モル%となるようにDMAEt106.86g(1198.5ミリモル)と水900gを添加した。ポリイミド前駆体は、アミン塩化により水溶化したポリイミド前駆体水溶液を得た。

その後、留去を終了し、ポリイミド前駆体がアミン塩化により水溶化したポリイミド前駆体水溶液を得た。

得られたポリイミド前駆体水溶液を、ポリイミド前駆体組成物(F-1)とした。得られたポリイミド前駆体組成物(F-1)の組成は以下の通りである。

～ポリイミド前駆体組成物(F-1)の組成～

- ・粘度： 80 Pa s
- ・固形分： 12% (ポリイミドとしての固形分率)
- ・溶剤組成比： THF / 水 = 30 / 70
- ・イミド化率： 0.08

【0139】

そして、得られたポリイミド前駆体組成物(F-1)を用いて、実施例1と同様にして、製膜フィルムを作製し、評価をした。評価結果を表2に示す。

【0140】

<実施例18：留去法>

(ポリイミド前駆体組成物(F-2)の作製)

THFの一部の留去を行いながら、処理率が250モル%となるようにDMAEt89.05g(998.75ミリモル)と水900gを添加した以外は実施例17と同様にしてポリイミド前駆体組成物(F-2)を製造した。得られたポリイミド前駆体組成物(F-2)の組成は以下の通りである。

～ポリイミド前駆体組成物(F-2)の組成～

- ・粘度： 70 Pa s
- ・固形分： 9.0% (ポリイミドとしての固形分率)
- ・溶剤組成比： THF / 水 = 20 / 80
- ・イミド化率： 0.08

【0141】

そして、得られたポリイミド前駆体組成物(F-2)を用いて、実施例1と同様にして、製膜フィルムを作製し、評価をした。評価結果を表2に示す。

【0142】

<実施例19：留去法>

(ポリイミド前駆体組成物(F-3)の作製)

THFの一部の留去を行いながら、処理率が200モル%となるようにDMAEt71.24g(799.0ミリモル)と水900gを添加した以外は実施例17と同様にしてポリイミド前駆体組成物(F-3)を製造した。得られたポリイミド前駆体組成物(F-3)の組成は以下の通りである。

～ポリイミド前駆体組成物(F-3)の組成～

- ・粘度： 60 Pa s
- ・固形分： 9.0% (ポリイミドとしての固形分率)
- ・溶剤組成比： THF / 水 = 15 / 85
- ・イミド化率： 0.06

【0143】

そして、得られたポリイミド前駆体組成物(F-3)を用いて、実施例1と同様にして、製膜フィルムを作製し、評価をした。評価結果を表2に示す。

【0144】

<実施例20～25>

[ポリイミド前駆体組成物(G-1)～(G-2), (H-1)～(H-2), (I-1

10

20

30

40

50

〕～（Ｉ－２）の作製〕

表３に従って、重合工程、アミン塩化工程、溶剤置換工程の条件を変更した以外は、実施例１と同様にして、ポリイミド前駆体組成物（Ｇ－１）～（Ｇ－２）、（Ｈ－１）～（Ｈ－２）、（Ｉ－１）～（Ｉ－２）を作製した。但し、溶剤置換工程は、表３に示す粘度、固形分、溶剤中の水分率となるように実施した。

そして、実施例１と同様にして、製膜フィルムを作製し、評価をした。評価結果を表３に示す。

【０１４５】

<実施例２６>

〔ポリイミド前駆体組成物（Ｊ－１）の作製〕

10

重合工程での反応温度を６０とした以外は、実施例１と同様にして、ポリイミド前駆体組成物（Ａ－８）を作製した。得られたポリイミド前駆体のイミド化率は、０．１８であった。

そして、得られたポリイミド前駆体組成物（Ｊ－１）を用いて、実施例１と同様にして、製膜フィルムを作製し、評価をした。評価結果を表３に示す。

【０１４６】

<実施例２７>

〔ポリイミド前駆体組成物（Ｊ－２）の作製〕

重合工程での反応温度を５０とした以外は、実施例１と同様にして、ポリイミド前駆体組成物（Ｊ－２）を作製した。得られたポリイミド前駆体のイミド化率は、０．１３であった。

20

そして、得られたポリイミド前駆体組成物（Ｊ－２）を用いて、実施例１と同様にして、製膜フィルムを作製し、評価をした。評価結果を表３に示す。

【０１４７】

<比較例１>

〔ポリイミド前駆体組成物（Ｘ－１）の作製〕

攪拌棒、温度計、滴下ロートを取り付けたフラスコに、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（以下、ＮＭＰと表記）４００ｇを充填した。乾燥した窒素ガスを通じながら、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル（以下、ＯＤＡと表記：分子量２００．２４）４１．２３ｇ（２０５．９２ミリモル）を添加した。溶液温度を３０に保ちながら攪拌を行い、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（以下、ＢＰＤＡと表記：分子量２９４．２２）５８．７７ｇ（１９９．７５ミリモル）を徐々に添加した。ジアミン化合物、テトラカルボン酸二無水物の溶解を確認後、さらに、反応温度を３０に保持しながら、２４時間反応を行った。ポリイミド前駆体溶液（固形分２０質量％）の粘度を測定したところ、１２０Ｐａｓであった。

30

得られたポリイミド前駆体溶液を、ポリイミド前駆体組成物（Ｘ－１）とした。

【０１４８】

得られたポリイミド前駆体組成物（Ｘ－１）を用いて、実施例１と同様にして、製膜フィルムを作製し、評価をした。評価結果を表４に示す。

その結果、焼成温度を実施例１と同じく、２５０とすると、膜中にＮＭＰが残留するため、引張り強度、引張り伸びともに、実施例１に比べて低くなってしまった。ポリイミド前駆体組成物（Ｘ－１）に含まれる高沸点のＮＭＰが製膜フィルム中に残留することで、機械的強度低下を引き起こすことが原因の一つと考えられる。

40

【０１４９】

<比較例２>

〔ポリイミド前駆体組成物（Ｘ－２）の作製〕

比較例１で作製したポリイミド前駆体組成物（Ｘ－１）を、１０倍容量のアセトン中に添加し、ポリイミド前駆体を再沈殿した。ろ過後、４０／減圧（１０ｍｍＨｇ）下で２４時間乾燥した。乾燥後、ポリイミド前駆体５０ｇ（カルボキシル基１０１．１０ミリモル当量）に、水２００ｇ、ジメチルアミノエタノール１８．０３ｇ（２０２．２０ミリモ

50

ル)を加え、25 にて6時間攪拌溶解させポリイミド前駆体組成物(X-2)を得た。

【0150】

得られたポリイミド前駆体組成物(X-2)を用いて、実施例1と同様にして、製膜フィルムを作製し、評価をした。結果を表4に示す。

その結果、製膜性は、実施例1同様に良好であった。引張り試験の結果、実施例1に比べ、引張り強度、引張り伸びともに低いことがわかった。

ポリイミド前駆体組成物(X-2)中に残留しているNMP含有率を液体クロマトグラフィー法にて分析したところ、溶剤中6重量%であった。ポリイミド前駆体組成物(X-2)を用いた製膜試料の引張り特性の低下の原因が、比較例1と同様に成膜フィルム中のNMPが残留するためと考えられる。

10

【0151】

<比較例3>

[ポリイミド前駆体組成物(X-3)の作製]

比較例1の重合工程時に有機アミン化合物を添加し、下記に示すようにして重合を行った。

攪拌棒、温度計、滴下ロートを取り付けたフラスコに、NMP400gを充填した。乾燥した窒素ガスを通じながら、ODA41.23g(205.92ミリモル)、DMAEt35.62g(399.5ミリモル)を添加した。溶液温度を30 に保ちながら攪拌を行い、BPDA58.77g(199.75ミリモル)を徐々に添加した。ジアミン化合物、テトラカルボン酸二無水物の溶解を確認後、さらに、反応温度30 に保持しながら、24時間反応を行った。ポリイミド前駆体溶液(固形分20重量%)の粘度を測定したところ、5Pasであった。

20

得られたポリイミド前駆体溶液を、ポリイミド前駆体組成物(X-3)とした。

そして、得られたポリイミド前駆体組成物(X-3)を用いて、実施例1と同様にして、製膜フィルムを作製し、評価をした。評価結果を表4に示す。

【0152】

<比較例4>

[ポリイミド前駆体組成物(X-4)の作製]

重合工程での反応温度を60、反応時間を48時間とした以外は、実施例1と同様にして、ポリイミド前駆体組成物(X-4)を作製したところ、ポリイミド前駆体樹脂が析出した。このため、ポリイミド前駆体組成物(X-4)は、塗液として利用できなかった。得られたポリイミド前駆体のイミド化率は、0.22であった。

30

【0153】

<比較例5>

[ポリイミド前駆体組成物(X-5)の作製]

アミン塩化工程でのDMAEtの添加量を処理率40モル%となるように変えた以外は、実施例1と同様にして、ポリイミド前駆体組成物(X-5)を作製したところ、ポリイミド前駆体樹脂が析出した。このため、ポリイミド前駆体組成物(X-5)は、塗液として利用できなかった。

40

【0154】

<比較例6>

[ポリイミド前駆体組成物(X-6)の作製]

アミン塩化工程で添加する溶剤をTHF150g及び水150gとし、溶剤置換工程で溶剤中の水分率が25%になった時点でTHFの留去を終えた以外は、実施例1と同様にして、ポリイミド前駆体組成物(X-6)を得た。

そして、得られたポリイミド前駆体組成物(X-6)を用いて、実施例1と同様にして、製膜フィルムを作製し、評価をした。評価結果を表4に示す。

その結果、得られたポリイミド前駆体組成物(X-6)は、アミン塩化したポリイミド前駆体が分散しており、塗液として使用した場合には、均質な製膜フィルムを得ることはできず、また、得られた製膜フィルムの力学特性も低くなった。

50

## 【 0 1 5 5 】

## &lt; 比較例 7 &gt;

## [ ポリイミド前駆体組成物 ( X - 7 ) の作製 ]

アミン塩化工程での DMA Et の添加量を処理率 5 2 0 モル % となるように変えた以外は、実施例 1 と同様にして、ポリイミド前駆体組成物 ( X - 7 ) を得た。

そして、得られたポリイミド前駆体組成物 ( X - 7 ) を用いて、実施例 1 と同様にして、製膜フィルムを作製し、評価をした。評価結果を表 4 に示す。

得られたポリイミド前駆体組成物 ( X - 7 ) は一部ゲル化していた。さらに、得られたポリイミド前駆体組成物 ( X - 7 ) を室温環境下 2 4 時間保管したところ、増粘し、7 2 時間後にはゲル化してしまい、塗液として使用できなくなってしまった。

10

## 【 0 1 5 6 】

【 表 1 】

表 1

実施例・比較例		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
ポリイミド前駆体組成物		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	B-1	C-1	
重合工程	テトラカルボン酸二無水物	化学種	BPDA	BPDA	BPDA	BPDA	BPDA	BPDA	BPDA	BPDA	BPDA	
		g	58.77	58.77	58.77	58.77	58.77	58.77	58.77	58.77	58.77	
		mmol	199.75	199.75	199.75	199.75	199.75	199.75	199.75	199.75	199.75	
	ジアミン化合物	化学種	ODA	ODA	ODA	ODA	ODA	ODA	ODA	ODA	ODA	
		g	41.23	41.23	41.23	41.23	41.23	41.23	41.23	41.23	41.23	
		mmol	205.92	205.92	205.92	205.92	205.92	205.92	205.92	205.92	205.92	
	テトラカルボン酸二無水物 / ジアミン化合物 (mol比)		0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	
	溶剤 1	化学種	THF	THF	THF	THF	THF	THF	THF	THF	THF	
		g	360	360	360	360	360	360	360	360	360	
		化学種	水	水	水	水	水	水	水	水	水	
アミン塩化工程	溶剤 2	g	40	40	40	40	40	40	40	40	40	
		溶剤 1/溶剤 2	9/1	9/1	9/1	9/1	9/1	9/1	9/1	9/1	9/1	
		液状	均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解	
	イミダ化率		0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	
		分子量	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	
		固形分	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
	粘度	Pas	150	150	150	150	150	150	150	150	150	
		化学種	DMAEt	DMAEt	DMAEt	DMAEt	DMAEt	DMAEt	DMAEt	DMAEt	γ-Pvc	
		g	35.62	35.62	17.82	28.5	42.74	71.24	89.05	178.1	17.81	
	添加溶剤	mmol	399.5	399.5	199.76	319.6	479.4	799	998.75	1997.5	199.75	
化学種		水	水	水	水	水	水	水	水	水		
g		400	400	400	400	400	400	400	400	300		
溶剤置換工程	処理率	mol%	100	100	50	80	120	200	250	500	50	
		液状	均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解	
		固形分	-	18	18	18	18	18	18	18	14	
	粘度	Pas	-	148	80	100	140	120	100	80	120	
		溶剤中の水分量	-	94	98	82	86	94	98	86	50	
		ポット痕	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	表面膜模様	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
		引張り強度	190	190	190	190	190	190	190	190	190	
		引張り伸び	80	80	80	80	80	80	80	80	80	
	力学特性											

10

20

30

40

【 0 1 5 7 】



【 表 2 】

表2

実施例・比較例		実施例 10	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	実施例 19
重合 工程	ポリイソブレン前駆体組成物	実施例 10	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	実施例 19
		C-2	C-3	D-1	D-2	E-1	E-2	E-3	F-1	F-2	F-3
		BPDA	BPDA	BPDA	BPDA	BPDA	BPDA	BPDA	BPDA	BPDA	BPDA
	テトラカルボン酸二無水物	化学種	BPDA	BPDA	BPDA	BPDA	BPDA	BPDA	BPDA	BPDA	BPDA
		g	58.77	58.77	58.77	58.77	58.77	58.77	58.77	58.77	58.77
	シアミン化合物	mmmol	199.75	199.75	199.75	199.75	199.75	199.75	199.75	199.75	199.75
		g	41.23	41.23	41.23	41.23	41.23	41.23	41.23	41.23	41.23
	テトラカルボン酸二無水物 /シアミン化合物 (mol比)	mmmol	205.92	205.92	205.92	205.92	205.92	205.92	205.92	205.92	205.92
		0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98
	溶剤 1	化学種	THF	THF	DOX	ATN	THF	THF	THF	THF	THF
		g	360	360	360	360	360	360	360	360	360
アミン 塩化 工程	溶剤 2	化学種	水	水	水	水	水	水	水	水	水
		g	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	溶剤 1/溶剤 2	9/1	9/1	9/1	9/1	9/1	9/1	9/1	9/1	9/1	9/1
		均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解
	イソ化率	0.02	0.02	0.05	0.08	0.02	0.02	0.02	0.08	0.08	0.08
		20000	20000	10000	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000
	分子重	Mn	20	20	20	20	20	20	20	20	20
		%	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	粘度	Pas	150	150	90	150	150	150	150	150	150
		化学種	MAEt	ETA	DMAEt	DMAEt	DMAEt	DMAEt	DMAEt	DMAEt	DMAEt
溶剤 置換 工程	有機アミン化合物	g	35.62	24.4	35.62	35.62	106.86	71.24	106.86	89.05	71.24
		mmmol	399.5	399.5	399.5	399.5	1198.5	799	1198.5	998.75	799
	添加溶剤	化学種	水	水	水	水	水	水	水	水	水
		g	400	400	400	400	900	900	900	900	900
	処理率	mol%	100	100	100	100	250	200	300	250	200
		均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解
	液状	均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解
		固形分	18	18	15	18	9	9	12	9	9
	液状	%	180	180	80	148	60	55	80	70	60
		粘度	90	88	92	96	98	98	70	80	85
製膜性	溶剤中の水分量	%	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		ボイド痕	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	表面凹凸模様	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
力学 特性	引張り強度	Mpa	190	190	190	190	200	190	210	190	180
		%	80	80	80	80	80	80	85	80	75

【 0 1 5 8 】

10

20

30

40

【 冊 3 】

表3

実施例・比較例		実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26	実施例 27	
ポリイミド前駆体組成物		G-1	G-2	H-1	H-2	I-1	I-2	J-1	J-2	
重合 工程	テトラカルボン酸二無水物	化学種	BPDA	BPDA	BPDA	BPDA	BPDA	BPDA	BPDA	
		g	58.77	58.77	72.52	51.38	58.77	56.94	58.77	
		mmol	199.75	199.75	246.48	235.56	199.75	193.53	199.75	
	ジアミン化合物	化学種	ODA	ODA	PDA	ODA	ODA	ODA	ODA	
		g	41.23	41.23	27.48	48.62	41.23	43.09	41.23	
		mmol	205.92	205.92	254.12	242.77	205.92	215.04	205.92	
	テトラカルボン酸二無水物 / ジアミン化合物 (mol比)		0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.9	0.98	
	溶剤 1	化学種	MEK	IPA	THF	DOX	THF	THF	THF	THF
		g	360	360	360	360	320	320	320	320
	溶剤 2	化学種	水	水	水	水	水	水	水	水
g		40	40	40	40	80	80	80	80	
アミン塩化 工程	溶剤 1/溶剤 2		9/1	9/1	9/1	9/1	8/2	8/2	8/2	
	液状	均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解	
		イミド化率	0.08	0.03	0.08	0.05	0.03	0.03	0.18	0.13
	分子量	Mn	20000	20000	20000	20000	15000	1200	12000	
	固形分	%	20	20	20	20	20	20	20	
	粘度	Pas	150	150	150	150	140	2	140	
	有機アミン化合物	化学種	DMAEt	DMAEt	DMAEt	DMAEt	DMAEt	DMAEt	DMAEt	
		g	35.62	35.62	35.62	35.62	35.62	35.62	35.62	
		mmol	399.5	399.5	399.5	399.5	399.5	399.5	399.5	
	添加溶剤	化学種	水	水	水	水	水	水	水	
g		400	400	400	400	400	400	400		
モル%		100	100	100	100	100	100	100		
溶剤置換 工程	液状	均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解	
		均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解	均一溶解		
	固形分	%	18	18	18	18	18	18	18	
	粘度	Pas	148	148	148	148	148	2	148	
	溶剤中の水分量	%	60	80	92	80	96	80	96	
製膜性	ホト痕		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	表面ムラ・模様		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
力学特性	引張り強度	Mpa	190	190	400	120	190	230	210	
	引張り伸び	%	80	80	35	60	80	70	110	

【 0 1 5 9 】

10

20

30

40

【表 4】

表4 実施例・比較例 ポリト 前駆体組成物	比較例 1		比較例 2		比較例 3		比較例 4		比較例 5		比較例 6		比較例 7	
	化学種	g	化学種	g	化学種	g	化学種	g	化学種	g	化学種	g	化学種	g
重合 工程	テトラカルボン 酸二無水物	BPDA	→	BPDA	58.77	→	BPDA	58.77	→	BPDA	58.77	→	BPDA	58.77
	ジアミン 化合物	ODA	→	ODA	199.75	→	ODA	199.75	→	ODA	199.75	→	ODA	199.75
	テトラカルボン酸二無水物 /ジアミン化合物 (mol比)	41.23	→	41.23	205.92	→	41.23	205.92	→	41.23	205.92	→	41.23	205.92
	溶剤 1	NMP	→	NMP	10/0	→	NMP	10/0	→	NMP	10/0	→	NMP	10/0
	溶剤 2	400	→	400	0.02	→	400	0.02	→	400	0.02	→	400	0.02
	溶剤 1/溶剤 2	10/0	→	10/0	0.02	→	10/0	0.02	→	10/0	0.02	→	10/0	0.02
	イミダ化率	0.02	→	0.02	0.02	→	0.02	0.02	→	0.02	0.02	→	0.02	0.02
	分子重量	12000	→	12000	20	→	20	20	→	20	20	→	20	20
	固形分	20	→	20	120	→	120	5	→	5	150	→	150	150
	粘度	Pas	→	Pas	120	→	120	5	→	5	150	→	150	150
アミン 塩化 工程	有機アミン 化合物	DMAEt	→	DMAEt	35.62	→	DMAEt	35.62	→	DMAEt	35.62	→	DMAEt	35.62
	添加溶剤	THF/水	→	THF/水	399.5	→	THF/水	399.5	→	THF/水	399.5	→	THF/水	399.5
	処理率	モル%	→	モル%	400	→	400	40	→	40	100	→	100	100
	液状	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→
	液状	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→
	固形分	18	→	18	120	→	120	5	→	5	15	→	15	15
	粘度	Pas	→	Pas	120	→	120	5	→	5	15	→	15	15
	溶剤中の水分量	0	→	0	0	→	0	0	→	0	25	→	25	25
	沸点	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→	→
	表面ムラ・模様	◎	→	◎	◎	→	◎	◎	→	◎	◎	→	◎	◎
溶剤 置換 工程	引張り強度	80	→	80	70	→	70	50	→	50	170	→	170	170
	引張り伸び	20	→	20	10	→	10	10	→	10	10	→	10	10
製膜性	引張り強度	80	→	80	70	→	70	50	→	50	170	→	170	170
	引張り伸び	20	→	20	10	→	10	10	→	10	10	→	10	10
力学 特性	引張り強度	80	→	80	70	→	70	50	→	50	170	→	170	170
	引張り伸び	20	→	20	10	→	10	10	→	10	10	→	10	10

## 【0160】

上記結果から、本実施例は、比較例に比べ、製膜性、力学特性の評価について良好な結果が得られたことがわかる。

## 【0161】

なお、表1～表4中の略称については、以下の通りである。また、表1～表4中、「-」は未添加又は未実施を意味し、「」は左欄と同じであることを意味している。

## 【0162】

・テトラカルボン酸：「BPDA」（3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物）、「PMDA」（ピロメリット酸二無水物）

・ジアミン化合物：「ODA」（4,4'-ジアミノジフェニルエーテル）、「PDA」（p-フェニレンジアミン）

・有機アミン化合物：DMAEt（ジメチルアミノエタノール：3級アミン：沸点bp133から134）、-Py（ピコリン：3級アミン：沸点bp145）、

M A E t ( N - メチルエタノールアミン：2級アミン：沸点 b p 1 5 6 )、E T A ( 2 - エタノールアミン：1級アミン：沸点 b p 1 7 0 )

・溶剤：T H F ( テトラヒドロフラン：水溶性エーテル系溶剤：沸点 b p 6 7 )、D O X ( ジオキサン：水溶性エーテル系溶剤：沸点 b p 1 0 2 )、A T N ( アセトン：水溶性ケトン系溶剤：沸点 b p 5 6 )、M E K ( メチルエチルケトン：水溶性ケトン系溶剤：沸点 b p 8 0 )、I P A ( イソプロパノール：水溶性アルコール系溶剤：沸点 b p 8 2 )

【 0 1 6 3 】

なお、本実施例において、アミン塩化工程での「処理率」は、ポリイミド前駆体中に含まれるカルボキシル基の理論量に対する有機アミン化合物量（モル％）である。ここでカルボキシル基の理論量とは、ポリイミド前駆体に含まれるテトラカルボン酸のモル量を2倍した値を示す。

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2 0 1 4 - 0 3 1 4 4 5 ( J P , A )  
特開平 1 0 - 0 4 6 1 0 6 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 L

C 0 9 D

C 0 8 G 7 3