

(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
2019年1月17日(17.01.2019)



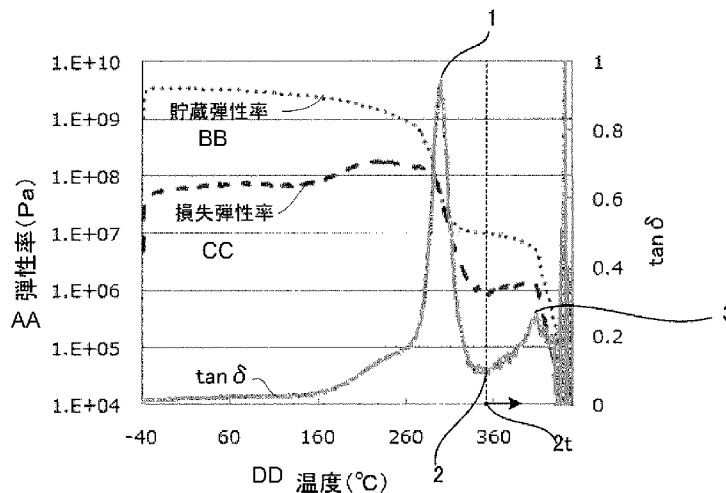
(10) 国際公開番号

WO 2019/013169 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 5/18 (2006.01) *C08J 7/04* (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01) *G02B 1/04* (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01) *G09F 9/30* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/025899
- (22) 国際出願日: 2018年7月9日(09.07.2018)
- (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 2017-136570 2017年7月12日(12.07.2017) JP
- (71) 出願人: 大日本印刷株式会社 (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 金澤 奈保美 (KANAZAWA, Nahomi); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 坂寄 勝哉 (SAKAYORI, Katsuya); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 太田 貴之 (OTA, Takayuki); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 岡田 滉大 (OKADA, Koudai); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 小林 義弘 (KOBAYASHI, Yoshihiro); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 勝又 綾 (KATSUMATA, Aya); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 古瀬 綾子 (FURUSE, Ayako); 〒1628001

(54) Title: POLYIMIDE FILM, LAMINATE, DISPLAY SURFACE MATERIAL, TOUCH PANEL MEMBER, LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: ポリイミドフィルム、積層体、ディスプレイ用表面材、タッチパネル部材、液晶表示装置、及び有機エレクトロルミネッセンス表示装置



AA Elastic modulus (Pa)
 BB Storage elastic modulus
 CC Loss elastic modulus
 DD Temperature (°C)

(57) Abstract: A polyimide film wherein, in a temperature-loss tangent ($\tan\delta$) curve obtained by dynamic viscoelastic measurement, the maximum $\tan\delta$ in a temperature range, said temperature range being from the minimum temperature in the high temperature side of the first peak attaining the maximum peak value to 500°C inclusive, is 0.18 or more and the total light transmittance measured in accordance with JIS K7361-1 is 85% or more.



WO 2019/013169 A1

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 前田 高德 (MAEDA, Takanori); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 脇田 敬輔 (WAKITA, Keisuke); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 溝尻 誠 (MIZOSHIRI, Makoto); 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 岸本 達人, 外 (KISHIMOTO, Tatsuhito et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目16番10号 オークビル京橋3階 東京セントラル特許事務所内 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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 動的粘弾性測定により得られる温度-損失正接 ($\tan \delta$) 曲線において、極大値が最大である第1ピークの高温側極小値の温度以上500°C以下の温度領域における $\tan \delta$ の最大値が0.18以上であり、JIS K 7361-1に準拠して測定する全光線透過率が、85%以上である、ポリイミドフィルム。

明 細 書

発明の名称：

ポリイミドフィルム、積層体、ディスプレイ用表面材、タッチパネル部材、液晶表示装置、及び有機エレクトロルミネッセンス表示装置

技術分野

[0001] 本開示の実施形態は、ポリイミドフィルム、積層体、ディスプレイ用表面材、タッチパネル部材、液晶表示装置、及び有機エレクトロルミネッセンス表示装置に関するものである。

背景技術

[0002] 薄い板ガラスは、硬度、耐熱性等に優れている反面、曲げにくく、落とすと割れやすく、加工性に問題があり、また、プラスチック製品と比較して重いといった欠点があった。このため、近年、樹脂基材や樹脂フィルム等の樹脂製品が、加工性、軽量化の観点でガラス製品と置き換わりつつあり、ガラス代替製品となる樹脂製品の研究が行われてきている。

[0003] 例えば、液晶や有機EL等のディスプレイや、タッチパネル等のエレクトロニクス急速な進歩に伴い、デバイスの薄型化や軽量化、更には、フレキシブル化が要求されるようになってきた。これらのデバイスには従来、薄い板ガラス上に様々な電子素子、例えば、薄型トランジスタや透明電極等が形成されているが、この薄い板ガラスを樹脂フィルムに置き換えることにより、パネル自体の耐衝撃性の強化、フレキシブル化、薄型化や軽量化が図れる。

[0004] ポリイミド樹脂は、テトラカルボン酸無水物とジアミン化合物との縮合反応により得られたポリアミド酸を脱水閉環反応させて得られる高耐熱性の樹脂である。しかしながら、一般にポリイミド樹脂は黄色或いは褐色に着色を示すことから、ディスプレイ用途や光学用途など透明性が要求される分野に用いることは困難であった。そこで、透明性が向上したポリイミドを、ディスプレイ部材へ適用することが検討されている。

例えば、特許文献1には、高耐熱性、高透明性、低吸水性のポリイミド樹脂として、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物およびこれらの反応性誘導体からなる群より選ばれる少なくとも1種のアシル含有化合物と、特定の式で表される、少なくとも一つのフェニレン基とイソプロピリデン基を有する化合物から選ばれる少なくとも1種のイミノ形成化合物とを反応させてなるポリイミド樹脂が発明されており、フラットパネルディスプレイや携帯電話機器等の基板材料に好適であると記載されている。

[0005] さらに、特許文献2には、芳香族ジアンヒドリドおよび芳香族ジアミンに由来する単位構造を含み、引裂強度改善用添加剤、またはヘキサフルオロ基、スルホン基およびオキシ基よりなる群から選ばれる官能基を有するモノマーに由来する単位構造をさらに含む、透明ポリイミドフィルムが記載されている。

[0006] また、特許文献3には、透明性及び耐熱性が優れたポリイミドフィルムとして、損失弾性率を保存弾性率で分けた値である $\tan \delta$ の曲線で、ピークの最頂点が280乃至380℃範囲内にあり、フィルム厚さ50~100 μm を基準にUV分光光度計で測定された400乃至740 nmでの平均透過度が85%以上であるポリイミドフィルムが記載されている。当該特許文献3には、 $\tan \delta$ 曲線でピークの最頂点を示す温度区間以前の温度区間で第2の頂点を見せるポリイミドフィルムの場合、透明性を向上させることが出来る旨が記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2006-199945号公報
特許文献2：特表2014-501301号公報
特許文献3：特表2012-503701号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] ガラスに代わる樹脂フィルムとしては、上述した透明性や耐久性に加えて、光学的歪みが小さいことが求められる。

しかしながら、本開示者らは、従来の透明ポリイミドを用いた樹脂フィルムは、光学的歪みが大きく、特に膜厚方向の位相差が大きいという問題があることを知見した。

[0009] 本開示は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、良好な透明性と耐久性を有し、光学的歪みが低減された樹脂フィルムを提供することを主目的とする。

また、本開示は、前記樹脂フィルムを有する積層体、及び、前記樹脂フィルム又は前記積層体であるディスプレイ用表面材、並びに、前記樹脂フィルム又は前記積層体を備えるタッチパネル部材、液晶表示装置、及び有機エレクトロルミネッセンス表示装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本開示の1実施形態は、動的粘弾性測定により得られる温度-損失正接 ($\tan \delta$) 曲線において、極大値が最大である第1ピークの高温側極小値の温度以上500℃以下の温度領域における $\tan \delta$ の最大値が0.18以上であり、

JIS K7361-1に準拠して測定する全光線透過率が、85%以上である、ポリイミドフィルムを提供する。

[0011] 本開示の1実施形態は、前記第1ピークの高温側極小値の温度以上であって、300℃以上450℃以下の温度領域における $\tan \delta$ の最大値が0.18以上である、前記ポリイミドフィルムを提供する。

本開示の1実施形態は、前記第1ピークの高温側極小値の温度以上であって、350℃以上450℃以下の温度領域における $\tan \delta$ の最大値が0.18以上である、前記ポリイミドフィルムを提供する。

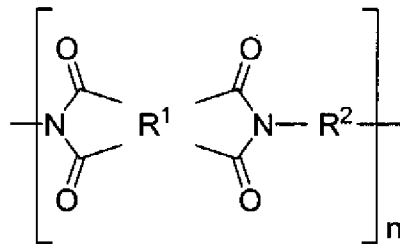
[0012] 本開示の1実施形態は、芳香族環を含み、且つ、(i) フッ素原子、(ii) 脂肪族環、及び (iii) 芳香族環同士をスルホニル基又はフッ素で置

換されていても良いアルキレン基で連結した構造、からなる群から選択される少なくとも1つを含むポリイミドを含有する、前記ポリイミドフィルムを提供する。

[0013] 本開示の1実施形態は、下記一般式(1)で表される構造を有するポリイミドを含有する、前記ポリイミドフィルムを提供する。

[化1]

一般式(1)



(一般式(1)において、R¹は芳香族環又は脂肪族環を有するテトラカルボン酸残基である4価の基を表し、R²はジアミン残基である2価の基を表し、芳香族環又は脂肪族環を有するジアミン残基を含む。nは繰り返し単位数を表す。)

[0014] 本開示の1実施形態は、前記一般式(1)で表される構造を有するポリイミドにおいて、前記一般式(1)中のR²は、ケイ素原子を有しないジアミン残基、及び、主鎖にケイ素原子を1個又は2個有するジアミン残基から選ばれる少なくとも1種である2価の基を表し、R²の総量の2.5モル%以上50モル%以下が、主鎖にケイ素原子を1個又は2個有するジアミン残基であり、50モル%以上97.5モル%以下が、ケイ素原子を有さず、芳香族環又は脂肪族環を有するジアミン残基である、前記ポリイミドフィルムを提供する。

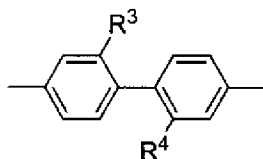
[0015] 本開示の1実施形態は、前記一般式(1)で表される構造を有するポリイミドにおいて、前記一般式(1)中のR¹が、シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物残基、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物残基、ジシクロヘキサン-3,4,3',4'-テトラカルボン酸二無水物残基、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物残基、ピロメリット酸二無水物残基、3,3

’, 4, 4’-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基、2, 2’, 3, 3’-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基、4, 4’-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物残基、3, 4’-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物残基、3, 3’-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物残基、4, 4’-オキシジフタル酸無水物残基、及び、3, 4’-オキシジフタル酸無水物残基からなる群から選ばれる少なくとも1種の4価の基である、前記ポリイミドフィルムを提供する。

[0016] 本開示の1実施形態は、前記一般式(1)で表される構造を有するポリイミドにおいて、前記一般式(1)中の R^2 における、前記芳香族環又は脂肪族環を有するジアミン残基が、*trans*-シクロヘキサンジアミン残基、*trans*-1, 4-ビスメチレンシクロヘキサンジアミン残基、4, 4’-ジアミノジフェニルスルホン残基、3, 4’-ジアミノジフェニルスルホン残基、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン残基、3, 3’-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4’-[(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン-2, 2-ジイル)ビス(4, 1-フェニレンオキシ)] ジアニリン残基、2, 2-ビス[3-(3-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン残基、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン残基、及び下記一般式(2)で表される2価の基からなる群から選ばれる少なくとも1種の2価の基である、前記ポリイミドフィルムを提供する。

[化2]

一般式(2)



(一般式(2)において、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に、水素原子、アルキ

ル基、またはパーフルオロアルキル基を表す。)

[0017] 本開示の1実施形態は、前記本開示の1実施形態のポリイミドフィルムと、ラジカル重合性化合物及びカチオン重合性化合物の少なくとも1種の重合物を含有するハードコート層とを有する積層体を提供する。

[0018] 本開示の1実施形態は、前記本開示の1実施形態のポリイミドフィルム、又は、前記本開示の1実施形態の積層体である、ディスプレイ用表面材を提供する。

[0019] また、本開示の1実施形態は、前記本開示の1実施形態のポリイミドフィルム又は前記本開示の1実施形態の積層体と、
前記ポリイミドフィルム又は前記積層体の一方の面側に配置された、複数の導電部からなる透明電極と、
前記導電部の端部の少なくとも一方側において電氣的に接続される複数の取り出し線と、を有するタッチパネル部材を提供する。

[0020] また、本開示の1実施形態は、前記本開示の1実施形態のポリイミドフィルム又は前記本開示の1実施形態の積層体と、
前記ポリイミドフィルム又は前記積層体の一方の面側に配置された、対向基板間に液晶層を有してなる液晶表示部と、を有する液晶表示装置を提供する。

[0021] また、本開示の1実施形態は、前記本開示の1実施形態のポリイミドフィルム又は前記本開示の1実施形態の積層体と、
前記ポリイミドフィルム又は前記積層体の一方の面側に配置された、対向基板間に有機エレクトロルミネッセンス層を有してなる有機エレクトロルミネッセンス表示部と、を有する有機エレクトロルミネッセンス表示装置を提供する。

発明の効果

[0022] 本開示によれば、良好な透明性と耐久性を有し、光学的歪みが低減された樹脂フィルムを提供することができる。

また、本開示によれば、前記樹脂フィルムを有する積層体、及び、前記樹

脂フィルム又は前記積層体であるディスプレイ用表面材、並びに、前記樹脂フィルム又は前記積層体を備えるタッチパネル部材、液晶表示装置、及び有機エレクトロルミネッセンス表示装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]本開示のポリイミドフィルムの $\tan \delta$ 曲線、貯蔵弾性率曲線、及び損失弾性率曲線の一例を示す図である。

[図2]本開示のタッチパネル部材の一例の一方の面の概略平面図である。

[図3]図2に示すタッチパネル部材のもう一方の面の概略平面図である。

[図4]図2及び図3に示すタッチパネル部材のA-A'断面図である。

[図5]本開示の積層体を備える導電性部材の一例を示す概略平面図である。

[図6]本開示の積層体を備える導電性部材の別の一例を示す概略平面図である。

[図7]本開示のタッチパネル部材の別の一例を示す概略断面図である。

[図8]本開示の液晶表示装置の一例を示す概略断面図である。

[図9]本開示の液晶表示装置の別の一例を示す概略断面図である。

[図10]本開示の有機エレクトロルミネッセンス表示装置の一例を示す概略断面図である。

[図11]本開示の有機エレクトロルミネッセンス表示装置の別の一例を示す概略断面図である。

[図12]実施例1のポリイミドフィルムの $\tan \delta$ 曲線、貯蔵弾性率曲線、及び損失弾性率曲線を示す図である。

[図13]実施例2のポリイミドフィルムの $\tan \delta$ 曲線、貯蔵弾性率曲線、及び損失弾性率曲線を示す図である。

[図14]実施例3のポリイミドフィルムの $\tan \delta$ 曲線、貯蔵弾性率曲線、及び損失弾性率曲線を示す図である。

[図15]実施例4のポリイミドフィルムの $\tan \delta$ 曲線、貯蔵弾性率曲線、及び損失弾性率曲線を示す図である。

[図16]実施例5のポリイミドフィルムの $\tan \delta$ 曲線、貯蔵弾性率曲線、及

び損失弾性率曲線を示す図である。

[図17]比較例1のポリイミドフィルムの $\tan \delta$ 曲線、貯蔵弾性率曲線、及び損失弾性率曲線を示す図である。

[図18]比較例2のポリイミドフィルムの $\tan \delta$ 曲線、貯蔵弾性率曲線、及び損失弾性率曲線を示す図である。

発明を実施するための形態

[0024] 1. ポリイミドフィルム

本開示の1実施態様のポリイミドフィルムは、動的粘弾性測定により得られる温度-損失正接 ($\tan \delta$) 曲線において、極大値が最大である第1ピークの高温側極小値の温度以上500℃以下の温度領域における $\tan \delta$ の最大値が0.18以上であり、

JIS K7361-1に準拠して測定する全光線透過率が、85%以上である。

[0025] 本開示によれば、動的粘弾性測定により得られる温度-損失正接 ($\tan \delta$) 曲線において、極大値が最大である第1ピークの高温側極小値の温度以上500℃以下の温度領域における $\tan \delta$ の最大値が0.18以上であり、JIS K7361-1に準拠して測定する全光線透過率が、85%以上であるポリイミドフィルムとしたことにより、良好な透明性と耐久性を有し、光学的歪みが低減された樹脂フィルムを提供することができる。

[0026] 本発明者らは、樹脂フィルムの中でも、その化学構造に由来し耐久性に優れることが知られているポリイミドフィルムに着目し検討を行った。当該検討の過程で、ポリイミドフィルムは光学的歪みが大きく、特に膜厚方向の位相差が大きいという問題を有することを知見した。

位相差は、屈折率の異方性が原因で発生する。高分子の場合、屈折率の異方性は、一般に固体中で高分子鎖がランダムに存在せず、方向性を持って規則正しく並んでいる場合に生じる。

ポリイミドは、他の樹脂と比較して、前記化学構造中に折れ曲がり可能な結合箇所が少ないため、高分子鎖中に直線状の分子構造が多くなりやすい。

このような構造は、弾性率を高めることができる要因であるが、直線状の分子構造が膜厚方向に配向した状態で規則的に折り重なりやすくなる要因ともなるため、そのようなポリイミドフィルムでは膜厚方向の位相差が大きくなると想定される。

本発明者らは、ポリイミドフィルムの動的粘弾性測定により得られる温度-損失正接 ($\tan \delta$) 曲線 (以下、単に $\tan \delta$ 曲線と称することがある。) において、第1ピークの高温側極小値の温度以上500℃以下の温度領域 (以下、単に、第1ピーク高温側温度領域と称することがある。) における $\tan \delta$ の最大値が所定より大きいと、膜厚方向の位相差が小さくなる傾向を見出した。この理由は定かではないが、以下のように推測している。

$\tan \delta$ とは、損失弾性率を貯蔵弾性率によって除することによって得られる値であり、高分子材料の粘弾性特性を示す。図1に本開示のポリイミドフィルムの $\tan \delta$ 曲線、貯蔵弾性率曲線、及び損失弾性率曲線の一例を示す。図1において、 $\tan \delta$ 曲線の極大値が最大である第1ピーク (1) の極大値の温度は、ポリイミドフィルムのガラス転移点を示している。そのため、第1ピーク (1) の極大値の温度以上の領域では、高分子鎖の多くは熱振動している状態である。

第1ピーク高温側温度領域において、 $\tan \delta$ の値が大きいということは、粘性が高いことを表し、すなわちそれは高分子の分子間相互作用が小さいことを示していると考えられる。ここで、ポリイミドフィルム中に、直線状の分子構造が規則正しく並んで存在する場合には、分子間相互作用が相対的に大きくなって、第1ピーク高温側温度領域において高分子鎖の運動性が低下し、 $\tan \delta$ の値が小さくなると考えられる。

ガラス転移温度以上の温度領域で $\tan \delta$ の値が小さいということは、分子間の相互作用が強く働くような位置関係に高分子鎖があることを表しており、その位置関係を取る場合に位相差が大きくなると考えられる。

一方、一般に位相差が小さいと言われる、高分子鎖が不規則に偏りなく存在しているポリイミドフィルムでは、分子間力が相対的に小さくなって、第

1ピーク高温側温度領域において高分子鎖が振動しやすくなっていると考えられる。

このような理由から、 $\tan \delta$ 曲線において、第1ピーク高温側温度領域における $\tan \delta$ の最大値が大きいポリイミドフィルムは、不規則に存在している高分子鎖の比率が高いため、低い位相差を示すと考えられる。

なお、後述の実施例4と比較例1で、同じ分子構造を有するポリイミド前駆体を用いてポリイミドフィルムを製造した場合であっても、製造方法が異なりポリイミドフィルム中の高分子鎖の状態が異なると、 $\tan \delta$ 曲線において、第1ピーク高温側温度領域における $\tan \delta$ の最大値は大きく異なり、それに伴って位相差の大きさが大きく異なることが示されている。このことは、ポリイミドフィルムの位相差は、ポリイミドの組成のみに依存するわけではないこと、また、第1ピーク高温側温度領域における $\tan \delta$ の最大値は、位相差に関連したポリイミドフィルム中の高分子鎖の状態を表すことを示していると考えられる。

本発明者らは、上記知見に基づいて検討を進めた結果、第1ピーク高温側温度領域における $\tan \delta$ の最大値が0.18以上であるポリイミドフィルムでは、十分に低減された位相差が得られることを知見した。

[0027] 1. 温度-損失正接 ($\tan \delta$) 曲線

本開示のポリイミドフィルムは、動的粘弾性測定により得られる温度-損失正接 ($\tan \delta$) 曲線において極大値が最大である第1ピークの高温側極小値の温度以上500℃以下の温度領域における $\tan \delta$ の最大値が0.18以上である。本開示のポリイミドフィルムは、 $\tan \delta$ 曲線において極大値が最大である第1ピークの高温側極小値の温度以上460℃以下の温度領域における $\tan \delta$ の最大値が0.18以上であっても良い。

本開示のポリイミドフィルムの $\tan \delta$ 曲線は、極大値が最大である第1ピークを有する。上述のように、第1のピークの極大値における温度はポリイミドフィルムのガラス転移温度を示す。本開示のポリイミドフィルムにおいて、第1ピークが存在する温度範囲に特に制限はないが、透明性の点から

、400℃以下であることが好ましい。一方で、ポリイミドフィルムの耐熱性の点から、第1ピークが存在する温度範囲は、200℃以上であることが好ましく、更に250℃以上であることが好ましい。

図1に示されるように、本開示のポリイミドフィルムは、 $\tan \delta$ 曲線において極大値が最大である第1ピーク(1)の高温側極小値(2)の温度(2t)以上500℃以下の温度領域における $\tan \delta$ の最大値(3)が0.18以上であることを特徴とする。上述のように、前記 $\tan \delta$ の最大値がこのような大きい値をとるポリイミドフィルムでは、不規則に存在する折れ曲がった高分子鎖の割合が増加していると推定され、十分に低減された位相差を得ることが可能になる。更に低減された位相差を得る点から、前記 $\tan \delta$ の最大値は0.20以上であることが好ましく、0.21以上であることがより好ましい。前記 $\tan \delta$ の最大値の上限は、特に限定されるものではないが、0.50以下であることが好ましく、0.30以下であることがより好ましい。

なお、前記第1ピークの高温側極小値の温度以上500℃以下の温度領域における $\tan \delta$ の最大値には、第1ピークの極大値から高温側極小値の温度範囲、即ち、第1ピークの減少局面における $\tan \delta$ の値は含まれない。

前記第1ピークの高温側極小値の温度以上の温度領域は、第1ピークが存在する好ましい温度範囲との関係、即ち、ポリイミドフィルムの透明性及び耐熱性の点から、200℃以上450℃以下の温度領域であることが好ましく、250℃以上450℃以下の温度領域であることがより好ましく、300℃以上450℃以下の温度領域であることがより好ましく、350℃以上450℃以下の温度領域であることがより更に好ましい。

$\tan \delta$ 曲線において、前記第1ピークの高温側極小値の温度以上500℃以下の温度領域にピークが確認される場合には、当該ピークの極大値が0.18以上であってもよく、当該ピークの極大値は、0.20以上であることがより好ましく、0.21以上であることがより更に好ましい。

また、前記第1ピークの高温側極小値の温度以上500℃以下の温度領域

に存在する当該ピークは、 $\tan \delta$ 曲線において、極大値が2番目に大きい第2ピークであることが、位相差を低減する点から好ましい。

また、 $\tan \delta$ 曲線において、極大値が最大である第1ピークを有し、当該第1ピークの極大値の温度より高い温度領域に、極大値が2番目に大きく、0.18以上である第2ピークを有することが、位相差を低減する点から好ましい。更に、 $\tan \delta$ 曲線において、極大値が最大である第1ピークの高温度側極小値の温度以上500℃以下の温度領域に、極大値が2番目に大きい第2ピークを有し、当該第2ピークの極大値が0.18以上であることが好ましく、0.20以上であることがより好ましく、0.21以上であることがより更に好ましい。

[0028] $\tan \delta$ 曲線は、動的粘弾性測定によって、 $\tan \delta$ ($\tan \delta = \text{損失弾性率} (E''') / \text{貯蔵弾性率} (E')$) から求められるものである。動的粘弾性測定は、23℃、56%RHの測定室で動的粘弾性測定装置 RSA-G2 (TAインスツルメント製) によって、測定範囲を-40℃以上500℃以下として、変形様式として引張りを選定し、窒素雰囲気下、周波数1Hz、昇温速度10℃/min、最小荷重2g、Axial force > Dynamic Force 1.5%、Strain 0.1%により行うことができる。また、試験片は長さ40mm、幅5mmを用意し、チャック間距離を20mmとして測定することができる。ピーク及び変曲点の解析時は、目視評価せず、データを数値化して、数値から解析する。

なお、本開示において、 $\tan \delta$ 曲線のピークとは、極大値である変曲点を有し、且つ、ピークの谷と谷の間であるピーク幅が3℃以上であるものをいい、ノイズ等測定由来の細かい上下変動については、前記ピークと解釈しない。

また、第1ピーク高温側温度領域において、測定対象であるポリイミドフィルムの試験片が溶融すると、 $\tan \delta$ の値を正確に測定できなくなるため、数値に連続性が無くなり、極めて高い $\tan \delta$ の値を示すことがある。フィルムが溶融して $\tan \delta$ の数値が不連続になる場合とは、1℃ピッチで0

、3以上大きさが変化した場合を目安とすることができる。しかし、このような値は、 $\tan \delta$ 曲線の値とはいえないため、第1ピークの高温側極小値の温度以上500℃以下の温度領域における $\tan \delta$ の最大値とは解釈しない。即ち、第1ピークの高温側極小値の温度以上フィルムが溶融する温度未満の領域における値を $\tan \delta$ の最大値として解釈する。

[0029] 2. 全光線透過率

本開示のポリイミドフィルムは、前記JIS K7361-1に準拠して測定する全光線透過率が、85%以上である。このように透過率が高いことから、透明性が良好になり、ガラス代替材料となり得る。本開示のポリイミドフィルムの前記JIS K7361-1に準拠して測定する全光線透過率は、更に88%以上であることが好ましく、より更に89%以上であることが好ましく、特に90%以上であることが好ましい。

本開示のポリイミドフィルムは、厚み5 μm 以上100 μm 以下において、前記JIS K7361-1に準拠して測定する全光線透過率が、85%以上であることが好ましく、更に88%以上であることが好ましく、より更に89%以上であることが好ましく、特に90%以上であることが好ましい。

また、本開示のポリイミドフィルムは、厚み50 $\mu\text{m} \pm 5 \mu\text{m}$ において、前記JIS K7361-1に準拠して測定する全光線透過率が、85%以上であることが好ましく、更に88%以上であることが好ましく、より更に89%以上であることが好ましく、特に90%以上であることが好ましい。

JIS K7361-1に準拠して測定する全光線透過率は、例えば、ヘイズメーター（例えば村上色彩技術研究所製 HM150）により測定することができる。なお、ある厚みの全光線透過率の測定値から、異なる厚みの全光線透過率は、ランベルトベールの法則により換算値を求めることができ、それを利用することができる。

具体的には、ランベルトベールの法則によれば、透過率Tは、

$$\text{Log}_{10}(1/T) = kcb$$

(k = 物質固有の定数、 c = 濃度、 b = 光路長) で表される。

フィルムの透過率の場合、膜厚が変化しても密度が一定であると仮定すると c も定数となるので、上記式は、定数 f を用いて

$$\text{Log}_{10} (1 / T) = f b$$

($f = k c$) と表すことができる。ここで、ある膜厚の時の透過率がわかれば、各物質の固有の定数 f を求めることができる。従って、 $T = 1 / 10^{f \cdot b}$

の式を用いて、 f に固有の定数、 b に目標の膜厚を代入すれば、所望の膜厚の時の透過率を求めることができる。

[0030] 3. ポリイミド

本開示において、ポリイミドは、テトラカルボン酸成分とジアミン成分とを反応させて得られるものである。テトラカルボン酸成分とジアミン成分の重合によって前駆体であるポリアミド酸を得た後、この前駆体をイミド化する。従って、本開示で用いられるポリイミドは、主鎖にテトラカルボン酸残基とジアミン残基とを含むものである。なお、テトラカルボン酸残基とは、テトラカルボン酸から、4つのカルボキシル基を除いた残基をいい、テトラカルボン酸二無水物から酸二無水物構造を除いた残基と同じ構造を表す。また、ジアミン残基とは、ジアミンから2つのアミノ基を除いた残基をいう。

[0031] 本開示で特定される前記粘弾性特性と透明性が得られる限り、ポリイミドフィルムの製造は、ポリイミド前駆体の状態で成形しそのあと、熱処理によってポリイミドとする熱イミド化法で行っても、既にポリイミドとなっている（たとえば化学イミド化によってポリイミドとされた）溶液から溶媒を除去することで行ってもよく、また、それら熱イミド化と化学イミド化とを併用した方法で行うこともできる。しかし、中でも、位相差を低減しやすい点から、本開示のポリイミドフィルムは、ポリイミド前駆体溶液を用いて製膜後に加熱（熱イミド化）によりポリイミドフィルムとする方法で製造することが好ましい。

一般に、ポリイミドよりもポリイミド前駆体の方が骨格の柔軟性が高く、フィルム中に不規則な形で存在しやすい。そういった不規則な状態で存在し

ているポリイミド前駆体から、実質的な固層中でイミド化をすることで、ポリイミドとした後でも、不規則な構造を取りやすい。その結果、ポリイミド前駆体の製膜後に加熱によりポリイミドフィルムとする製造方法の方が、位相差が低くなりやすいと推定される。

化学イミド化により溶液中でポリイミド前駆体（ポリアミド酸）をイミド化して得られたポリイミドは、製膜時に、分子構造の折れ曲がり可能な可動部が減少しているためにより直線状の分子構造になりやすい。得られるポリイミドフィルム中のポリイミドが、膜厚に平行方向に配向した状態で規則的に折り重なりやすくなることから、分子間相互作用が大きくなるとともに、位相差が大きくなりやすい。ただし、ポリイミド溶液からの製膜でも、ポリイミドが柔軟な骨格を有していたり、瞬間的に溶媒を除去するなど手法で、不規則な状態を作り出すことができる場合もある。

このような理由から、 $\tan \delta$ 曲線において、第1ピーク高温側温度領域における $\tan \delta$ の最大値を0.18以上の範囲にするためには、熱イミド化を用いることが好ましい。

[0032] 本開示で用いられるポリイミドにおいて、テトラカルボン酸残基になる、テトラカルボン酸成分としては、例えば、芳香族環を有するテトラカルボン酸成分が、ポリイミドフィルムの表面硬度を向上する点から好ましい。

芳香族環を有するテトラカルボン酸成分としては、芳香族環を有するテトラカルボン酸二無水物、例えば、ピロメリット酸二無水物、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、3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2'-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、1, 1'-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)

) メタン二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) メタン二無水物、2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2-ビス (2, 3-ジカルボキシフェニル) -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、1, 3-ビス [(3, 4-ジカルボキシ) ベンゾイル] ベンゼン二無水物、1, 4-ビス [(3, 4-ジカルボキシ) ベンゾイル] ベンゼン二無水物、2, 2-ビス {4-[4-(1, 2-ジカルボキシ) フェノキシ] フェニル} プロパン二無水物、2, 2-ビス {4-[3-(1, 2-ジカルボキシ) フェノキシ] フェニル} プロパン二無水物、ビス {4-[4-(1, 2-ジカルボキシ) フェノキシ] フェニル} ケトン二無水物、ビス {4-[3-(1, 2-ジカルボキシ) フェノキシ] フェニル} ケトン二無水物、4, 4'-ビス [4-(1, 2-ジカルボキシ) フェノキシ] ビフェニル二無水物、4, 4'-ビス [3-(1, 2-ジカルボキシ) フェノキシ] ビフェニル二無水物、ビス {4-[4-(1, 2-ジカルボキシ) フェノキシ] フェニル} ケトン二無水物、ビス {4-[3-(1, 2-ジカルボキシ) フェノキシ] フェニル} ケトン二無水物、ビス {4-[4-(1, 2-ジカルボキシ) フェノキシ] フェニル} スルホン二無水物、ビス {4-[3-(1, 2-ジカルボキシ) フェノキシ] フェニル} スルホン二無水物、ビス {4-[4-(1, 2-ジカルボキシ) フェノキシ] フェニル} スルフィド二無水物、ビス {4-[3-(1, 2-ジカルボキシ) フェノキシ] フェニル} スルフィド二無水物、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, 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'- (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸無水物、4, 4'-オキシジフタル酸無水物、3, 4'-オキシジフタル酸無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ア

ントラセンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 7, 8-フェナントレンテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。

[0033] また、本開示に用いるテトラカルボン酸成分としては、ポリイミドフィルムの光透過性の点から、脂肪族環を有するテトラカルボン酸成分も好ましい。

脂肪族環を有するテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、シクロヘキサントラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、ジシクロヘキサン-3, 4, 3', 4'-テトラカルボン酸二無水物、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。

なお、上述したテトラカルボン酸成分は、単独でも、2種以上を混合して用いることもできる。

[0034] ジアミン成分としては、例えば、芳香族環を有するジアミンが、ポリイミドフィルムの耐久性と、表面硬度の点から好ましい。

また、本開示に用いるジアミン成分としては、ポリイミドフィルムの光透過性の点から、脂肪族環を有するジアミンも好ましい。

また、本開示に係るポリイミドフィルムは、中でも、主鎖にケイ素原子を有するジアミン残基を含むポリイミドを含有することが好ましい。主鎖にケイ素原子を有するジアミン残基を含むポリイミドでは、ケイ素原子部分が折れ曲がり構造となり得るため、より多くの折れ曲がった分子構造を含む高分子鎖を有するポリイミドを得やすく、本開示のポリイミドフィルムを得やすい点から好ましい。

[0035] 芳香族環を有するジアミンとしては、例えば、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、p-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、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エーテル、3, 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フィド、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-ジアミ

ノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、1, 1-ジ(4-アミノフェニル)-1-フェニルエタン、1-(3-アミノフェニル)-1-(4-アミノフェニル)-1-フェニルエタン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノベンゾイル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノベンゾイル)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノ- α , α -ジトリフルオロメチルベンジル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノ- α , α -ジトリフルオロメチルベンジル)ベンゼン、N, N'-ビス(4-アミノフェニル)テレフタルアミド、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、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]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、1, 4-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、1, 3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)- α , α -ジメチルベンジル]ベンゼン、1, 4-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)- α , α -ジメチルベンジル]ベンゼン、4, 4'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス[4-(4-アミノ- α

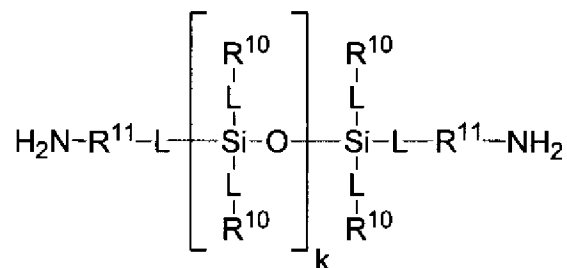
、 α -ジメチルベンジル) フェノキシ] ベンゾフェノン、4, 4'-ビス [4-(4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル) フェノキシ] ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェノキシ] ジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジフェノキシベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジビフェノキシベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノ-4-フェノキシベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノ-4-ビフェノキシベンゾフェノン、6, 6'-ビス(4-アミノフェノキシ)-3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビインダン等、及び、前記ジアミンの芳香族環上水素原子の一部若しくは全てをフルオロ基、メチル基、メトキシ基、トリフルオロメチル基、又はトリフルオロメトキシ基から選ばれた置換基で置換したジアミンを使用することができる。

[0036] 脂肪族環を有するジアミンとしては、例えば、trans-シクロヘキサンジアミン、trans-1, 4-ビスメチレンシクロヘキサンジアミン、2, 6-ビス(アミノメチル)ピシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、2, 5-ビス(アミノメチル)ピシクロ[2, 2, 1]ヘプタン等が挙げられる。

[0037] 主鎖にケイ素原子を有するジアミンとしては、例えば、下記一般式(A)で表されるジアミンが挙げられる。

[0038] [化3]

一般式(A)



(一般式(A)において、Lはそれぞれ独立して、直接結合又は-O-結合であり、R¹⁰はそれぞれ独立して、置換基を有していても良く、酸素原子又は窒素原子を含んでも良い炭素数1以上20以下の1価の炭化水素基を表す。R¹¹はそれぞれ独立して、置換基を有していても良く、酸素原子又は

窒素原子を含んでも良い炭素数 1 以上 20 以下の 2 価の炭化水素基を表す。k は 0 ~ 200 の数である。複数ある L、R¹⁰ 及び R¹¹ は、それぞれ同一であっても異なっても良い。)

[0039] R¹⁰ で表される 1 価の炭化水素基としては、炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基、アリール基、及びこれらの組み合わせが挙げられる。アルキル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよく、直鎖状又は分岐状と環状の組合せであっても良い。

炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基としては、炭素数 1 以上 10 以下のアルキル基であることが好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。前記環状のアルキル基としては、炭素数 3 以上 10 以下のシクロアルキル基であることが好ましく、具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。前記アリール基としては、炭素数 6 以上 12 以下のアリール基であることが好ましく、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。また、R¹⁰ で表される 1 価の炭化水素基としては、アラルキル基であっても良く、例えば、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等が挙げられる。

酸素原子又は窒素原子を含んでも良い炭化水素基としては、例えば後述する 2 価の炭化水素基と前記 1 価の炭化水素基とをエーテル結合、カルボニル結合、エステル結合、アミド結合、及びイミノ結合 (—NH—) の少なくとも 1 つで結合した基が挙げられる。

R¹⁰ で表される 1 価の炭化水素基が有していても良い置換基としては、本開示の効果が損なわれない範囲で特に限定されず、例えば、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子、水酸基等が挙げられる。

[0040] R¹⁰ で表される 1 価の炭化水素基としては、屈曲耐性の向上と表面硬度の両立性の点から、炭素数 1 以上 3 以下のアルキル基、又は炭素数 6 以上 10 以下のアリール基であることが好ましい。炭素数 1 以上 3 以下のアルキル基としては、メチル基であることがより好ましく、前記炭素数 6 以上 10 以下

のアリール基としては、フェニル基であることがより好ましい。

[0041] R¹¹で表される2価の炭化水素基としては、炭素数1以上20以下のアルキレン基、アリーレン基、及びこれらの組み合わせの基が挙げられる。アルキレン基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよく、直鎖状又は分岐状と環状の組合せであっても良い。

炭素数1以上20以下のアルキレン基としては、炭素数1以上10以下のアルキレン基であることが好ましく、例えば、メチレン基、エチレン基、各種プロピレン基、各種ブチレン基、シクロヘキシレン基等の直鎖状又は分岐状アルキレン基と環状アルキレン基との組合せの基などを挙げるができる。

前記アリーレン基としては、炭素数6~12のアリーレン基であることが好ましく、アリーレン基としては、フェニレン基、ビフェニレン基、ナフチレン基等が挙げられ、更に後述する芳香族環に対する置換基を有していても良い。

酸素原子又は窒素原子を含んでいても良い2価の炭化水素基としては、前記2価の炭化水素基同士をエーテル結合、カルボニル結合、エステル結合、アミド結合、及びイミノ結合(-NH-)の少なくとも1つで結合した基が挙げられる。

R¹¹で表される2価の炭化水素基が有していても良い置換基としては、前記R¹⁰で表される1価の炭化水素基が有していても良い置換基と同様であっても良い。

[0042] R¹¹で表される2価の炭化水素基としては、屈曲耐性の向上と表面硬度の両立性の点から、炭素数1以上6以下のアルキレン基、又は炭素数6以上10以下のアリーレン基であることが好ましく、更に、炭素数2以上4以下のアルキレン基であることがより好ましい。

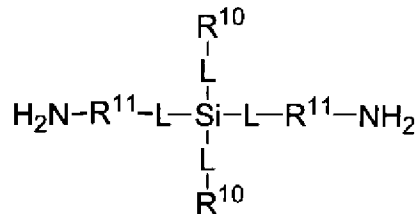
[0043] 中でも、低位相差を実現し、且つ、屈曲耐性及び表面硬度の両立性を向上する観点から、主鎖にケイ素原子を有するジアミン残基は、主鎖にケイ素原子を1個又は2個有するジアミン残基であることが好ましい。

ジアミン残基が主鎖に有するケイ素原子の個数に特に制限はないが、1個又は2個であることが好ましく、2個であることより好ましい。珪素原子が3個以上になると、低位相差を実現するための効果が飽和するうえに、ポリイミドの柔軟性が高くなりすぎて耐熱性に影響がでる可能性があるためである。

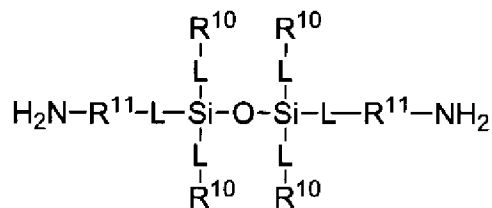
[0044] 主鎖にケイ素原子を1個有するジアミンとしては、例えば、下記一般式(A-1)で表されるジアミンが挙げられる。また、主鎖にケイ素原子を2個有するジアミンとしては、例えば、下記一般式(A-2)で表されるジアミンが挙げられる。

[0045] [化4]

一般式(A-1)



一般式(A-2)



(一般式(A-1)及び一般式(A-2)において、Lはそれぞれ独立して、直接結合又は-O-結合であり、R¹⁰はそれぞれ独立して、置換基を有していても良く、酸素原子又は窒素原子を含んでいても良い炭素数1以上20以下の1価の炭化水素基を表す。R¹¹はそれぞれ独立して、置換基を有していても良く、酸素原子又は窒素原子を含んでいても良い炭素数1以上20以下の2価の炭化水素基を表す。複数あるL、R¹⁰及びR¹¹は、それぞれ同一であっても異なっても良い。)

[0046] 低位相差と耐熱性の両立の点から、主鎖にケイ素原子を有するジアミン残

基の分子量は、1000以下であることが好ましく、800以下であることがより好ましく、500以下であることがより更に好ましく、300以下であることが特に好ましい。

ジアミン残基の分子量は、ジアミンの分子量からアミノ基 ($-NH_2$) 2個の分子量 (32) を減じて算出される。

主鎖にケイ素原子を有するジアミン残基は単独でも、2種以上を混合して用いることもできる。

[0047] また、主鎖にケイ素原子を1個又は2個有するジアミンが、ケイ素原子を2個有するジアミンであることが、得られるポリイミドの光透過性の点、及び屈曲耐性及び表面硬度の点から好ましく、更に、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス(4-アミノブチル)テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス(5-アミノペンチル)テトラメチルジシロキサン等が、これら化合物の入手容易性や得られるポリイミドの光透過性と表面硬度の両立の観点から好ましい。

[0048] 主鎖にケイ素原子を有するジアミンを用いる場合、ジアミンの総量のうち、主鎖にケイ素原子を有するジアミンの割合は、特に限定はされないが、得られるポリイミドフィルムの位相差を低減する点から、1モル%以上であることが好ましく、2.5モル%以上であることがより好ましく、5モル%以上であることがより更に好ましい。また、得られるポリイミドフィルムの耐熱性の点から、50モル%以下であることが好ましく、45モル%以下であることがより好ましく、40モル%以下であることがより好ましく、20モル%以下であることがより更に好ましい。

[0049] また、得られるポリイミドの表面硬度が向上する点から、テトラカルボン酸成分とジアミン成分の総量を100モル%としたときに、芳香族環を有するテトラカルボン酸及び芳香族環を有するジアミンの合計が50モル%以上であることが好ましく、60モル%以上であることがより好ましく、75モル%以上であることがより更に好ましい。

[0050] 本開示においては、前記ポリイミドが、芳香族環を含み、且つ、(i)フ

ッ素原子、(i i) 脂肪族環、及び(i i i) 芳香族環同士をスルホニル基又はフッ素で置換されていても良いアルキレン基で連結した構造、からなる群から選択される少なくとも1つを含むことが光透過性と表面硬度の点から好ましく、更に、これらの構造に加えて、主鎖にケイ素原子を有するジアミン残基を含むことが低位相差及び屈曲耐性の点から好ましい。

本開示においては、前記ポリイミドが、芳香族環を有するテトラカルボン酸残基及び芳香族環を有するジアミン残基から選ばれる少なくとも一種を含むことにより、分子骨格が剛直となり耐久性が高まり、表面硬度が向上するが、剛直な芳香族環骨格は吸収波長が長波長に伸びる傾向があり、可視光領域の透過率が低下する傾向がある。

ポリイミドに(i) フッ素原子を含むと、ポリイミド骨格内の電子状態を電荷移動し難くすることができる点から光透過性が向上する。

ポリイミドに(ii) 脂肪族環を含むと、ポリイミド骨格内の π 電子の共役を断ち切ることで骨格内の電荷の移動を阻害することができる点から光透過性が向上する。

ポリイミドに(iii) 芳香族環同士をスルホニル基又はフッ素で置換されていても良いアルキレン基で連結した構造を含むと、ポリイミド骨格内の π 電子の共役を断ち切ることで骨格内の電荷の移動を阻害することができる点から光透過性が向上する。

[0051] 中でも、フッ素原子を含むポリイミドであることが、光透過性を向上し、且つ、表面硬度を向上する点から好ましく用いられる。

フッ素原子の含有割合は、ポリイミド表面をX線光電子分光法により測定したフッ素原子数(F)と炭素原子数(C)の比率(F/C)が、0.01以上であることが好ましく、更に0.05以上であることが好ましい。一方でフッ素原子の含有割合が高すぎるとポリイミド本来の耐熱性などが低下する恐れがあることから、前記フッ素原子数(F)と炭素原子数(C)の比率(F/C)が1以下であることが好ましく、更に0.8以下であることが好ましい。

ここで、X線光電子分光法（XPS）の測定による上記比率は、X線光電子分光装置（例えば、Thermo Scientific社 Theta Probe）を用いて測定される各原子の原子%の値から求めることができる。

- [0052] また、得られるポリイミドの表面硬度と光透過性の点、及び屈曲耐性の点から、テトラカルボン酸、及びケイ素原子を有しないジアミンの少なくとも1つが、芳香族環とフッ素原子とを含むことが好ましく、更に、テトラカルボン酸、及びケイ素原子を有しないジアミンの両方が、芳香族環とフッ素原子とを含むことが好ましい。

得られるポリイミドの表面硬度と光透過性の点、及び屈曲耐性の点から、テトラカルボン酸成分とジアミン成分の総量を100モル%としたときに、芳香族環及びフッ素原子を有するテトラカルボン酸及び芳香族環及びフッ素原子を有するジアミンの総量が50モル%以上であることが好ましく、60モル%以上であることがより好ましく、75モル%以上であることがより更に好ましい。

- [0053] また、テトラカルボン酸成分及びジアミン成分にそれぞれ含まれる、炭素原子に結合する水素原子の50%以上が、芳香族環に直接結合する水素原子であることが、得られるポリイミドの光透過性を向上し、且つ、表面硬度を向上する点、及び屈曲耐性の点から好ましく用いられる。炭素原子に結合する全水素原子（個数）中の、芳香族環に直接結合する水素原子（個数）の割合は、更に、60%以上であることが好ましく、70%以上であることがより好ましい。

テトラカルボン酸成分及びジアミン成分にそれぞれ含まれる、炭素原子に結合する水素原子の50%以上が、芳香族環に直接結合する水素原子である場合には、大気中における加熱工程を経ても、例えば200℃以上で延伸を行っても、光学特性、特に全光線透過率や黄色度YI値の変化が少ない点、及び屈曲耐性の低下を抑制する点から好ましい。炭素原子に結合する水素原子の50%以上が、芳香族環に直接結合する水素原子である場合には、酸素

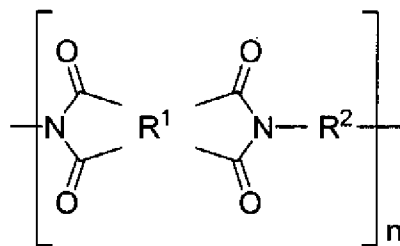
との反応性が低いため、得られるポリイミドの化学構造が変化し難く、酸化によるポリイミドフィルムの劣化が抑制されることが推定される。ポリイミドフィルムはその高い耐熱性を利用し、加熱を伴う加工工程が必要なデバイスなどに用いられる場合が多いが、テトラカルボン酸成分及びジアミン成分にそれぞれ含まれる炭素原子に結合する水素原子の50%以上が、芳香族環に直接結合する水素原子である場合には、これら後工程を透明性維持のために不活性雰囲気下で実施する必要が生じないので、設備コストや雰囲気制御にかかる費用を抑制できるというメリットがある。

ここで、ポリイミドに含まれる炭素原子に結合する全水素原子（個数）中の、芳香族環に直接結合する水素原子（個数）の割合は、ポリイミドの分解物を高速液体クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフ質量分析計及びNMRを用いて求めることができる。例えば、サンプルを、アルカリ水溶液、又は、超臨界メタノールにより分解し、得られた分解物を、高速液体クロマトグラフィーで分離し、当該分離した各ピークの定性分析をガスクロマトグラフ質量分析計及びNMR等を用いて行い、高速液体クロマトグラフィーを用いて定量することでポリイミドに含まれる全水素原子（個数）中の、芳香族環に直接結合する水素原子（個数）の割合を求めることができる。

[0054] 本開示に係るポリイミドフィルムは、下記一般式（1）で表される構造を有するポリイミドを含有することが、光透過性と、耐熱性及び剛性の点から好ましい。

[化5]

一般式（1）



（一般式（1）において、R¹は芳香族環又は脂肪族環を有するテトラカルボン酸残基である4価の基を表し、R²は、前記ジアミン残基である2価の基を

表し、芳香族環又は脂肪族環を有するジアミン残基を含む。nは繰り返し単位数を表す。)

[0055] R¹における芳香族環を有するテトラカルボン酸二無水物、及び、脂肪族環を有するテトラカルボン酸二無水物としては、前記と同様のものを用いることができる。

これらは単独でも、2種以上を混合して用いることもできる。

[0056] 中でも、得られるポリイミドにおける光透過性の点、及び屈曲耐性及び表面硬度の点から、前記一般式(1)中のR¹が、シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物残基、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物残基、ジシクロヘキサン-3, 4, 3', 4'-テトラカルボン酸二無水物残基、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物残基、ピロメリット酸二無水物残基、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基、4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物残基、3, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物残基、3, 3'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物残基、4, 4'-オキシジフタル酸無水物残基、及び、3, 4'-オキシジフタル酸無水物残基からなる群から選ばれる少なくとも1種の4価の基であることが好ましい。

[0057] 特に光透過性が良い点から、テトラカルボン酸成分は、4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物、3, 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'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物、4, 4'-オキシジフタル酸無水物、及び、3, 4'-オキシジフタル酸無水物からなる群から選ばれる少なくとも1種であることがより好ましい。

[0058] テトラカルボン酸成分としては、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、及び、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物からなる群から選択される少なくとも一種のような、得られるポリイミドに対し剛直性を向上するのに適したテ

トラカルボン酸群（グループA）と、シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、ジシクロヘキサン-3, 4, 3', 4'-テトラカルボン酸二無水物、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、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, 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'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物、4, 4'-オキシジフタル酸無水物、及び、3, 4'-オキシジフタル酸無水物からなる群から選択される少なくとも一種のような光透過性を向上するのに適したテトラカルボン酸群（グループB）とを混合して用いることも好ましい。この場合、前記剛直性を向上するのに適したテトラカルボン酸群（グループA）と、光透過性を向上するのに適したテトラカルボン酸群（グループB）との含有比率は、光透過性を向上するのに適したテトラカルボン酸群（グループB）1モルに対して、前記剛直性を向上するのに適したテトラカルボン酸群（グループA）が0.05モル以上9モル以下であることが好ましく、更に0.1モル以上5モル以下であることが好ましく、より更に0.3モル以上4モル以下であることが好ましい。

中でも、前記グループBとしては、フッ素原子を含む、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、及び3, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物の少なくとも一種を用いることが、得られるポリイミドにおける光透過性の向上の点から好ましい。

[0059] 前記一般式(1)において R^2 は、ジアミン残基である2価の基を表し、芳香族環又は脂肪族環を有するジアミン残基を含むものであれば特に制限はない。2価のジアミン残基としては、前記と同様のものを用いることができる。

これらは単独でも、2種以上を混合して用いることもできる。

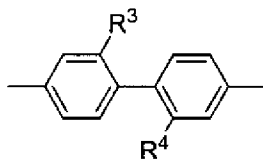
[0060] R^2 に含まれる芳香族環又は脂肪族環を有するジアミン残基としても、それぞれ、前記と同様のものを用いることができる。

これらは単独でも、2種以上を混合して用いることもできる。

[0061] 中でも、光透過性と屈曲耐性の点及び表面硬度の点、低吸湿性の観点から、前記一般式(1)中の R^2 における芳香族環又は脂肪族環を有するジアミン残基が、*trans*-シクロヘキサンジアミン残基、*trans*-1,4-ビスメチレンシクロヘキサンジアミン残基、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン残基、3,4'-ジアミノジフェニルスルホン残基、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン残基、3,3'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-[(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン-2,2-ジイル)ビス(4,1-フェニレンオキシ)]ジアニリン残基、2,2-ビス[3-(3-アミノフェノキシ)フェニル]-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン残基、及び下記一般式(2)で表される2価の基からなる群から選ばれる少なくとも1種の2価の基であることが好ましい。下記一般式(2)で表される2価の基としては、 R^3 及び R^4 がパーフルオロアルキル基であることがより好ましい。

[0062] [化6]

一般式(2)



(一般式(2)において、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、またはパーフルオロアルキル基を表す。)

これらは単独でも、2種以上を混合して用いることもできる。

[0063] また、位相差を低減する点から、 R^2 として主鎖にケイ素原子を有するジアミン残基が含まれることが好ましい。 R^2 として好ましく使用することができる主鎖にケイ素原子を有するジアミン残基は、上述のとおりであるため、ここでは説明を省略する。

[0064] 前記一般式(1)の R^2 として主鎖にケイ素原子を有するジアミン残基を含

む場合には、前記一般式(1)の R^2 において、 R^2 の総量の2.5モル%以上50モル%以下が、主鎖にケイ素原子を有するジアミン残基であり、 R^2 の総量の50モル%以上97.5モル%以下が、ケイ素原子を有さず、芳香族環又は脂肪族環を有するジアミン残基であることにより、位相差が低減し、且つ、保護フィルムとして十分な表面硬度を有することができるため好ましい。前記一般式(1)の R^2 は、位相差が低減する点から、主鎖にケイ素原子を有するジアミン残基が、 R^2 の総量の3.5モル%以上であることが好ましく、更に5モル%以上であることが好ましい。前記一般式(1)の R^2 は、位相差が低減する点から、主鎖にケイ素原子を有するジアミン残基が、 R^2 の総量の10モル%以上、更に20モル%以上であっても良い。一方、前記一般式(1)の R^2 は、表面硬度と光透過性を向上する点から、主鎖にケイ素原子を有するジアミン残基が、 R^2 の総量の45モル%以下であることが好ましく、更に40モル%以下であることが好ましい。

なお、 R^2 の総量の2.5モル%以上50モル%以下が、主鎖にケイ素原子を有するジアミン残基であり、 R^2 の総量の50モル%以上97.5モル%以下が、ケイ素原子を有さず、芳香族環又は脂肪族環を有するジアミン残基であることを満たせば、前記一般式(1)の R^2 に、主鎖にケイ素原子を有するジアミン残基及びケイ素原子を有さず芳香族環又は脂肪族環を有するジアミン残基とは異なる他のジアミン残基を含むことを妨げるものではない。当該他のジアミン残基は、 R^2 の総量の10モル%以下であることが好ましく、更に5モル%以下であることが好ましく、より更に3モル%以下であることが好ましく、特に1モル%以下であることが好ましい。当該他のジアミン残基としては、例えば、ケイ素原子を有さず、且つ芳香族環又は脂肪族環を有しないジアミン残基等が挙げられる。

中でも、 R^2 の総量の2.5モル%以上50モル%以下が、主鎖にケイ素原子を有するジアミン残基であり、 R^2 の総量(100モル%)のうち、前記主鎖にケイ素原子を有するジアミン残基のモル%(x モル%)の残り(100%- x %)である50モル%以上99モル%以下が、ケイ素原子を有さず、

芳香族環又は脂肪族環を有するジアミン残基であることが好ましい。

[0065] 中でも、位相差を低減し、且つ、屈曲耐性及び表面硬度を両立させて向上する点から、前記一般式(1)における R^2 は、ケイ素原子を有しないジアミン残基、及び、主鎖にケイ素原子を1個又は2個有するジアミン残基から選ばれる少なくとも1種である2価の基を表し、 R^2 の総量の2.5モル%以上50モル%以下が、主鎖にケイ素原子を1個又は2個有するジアミン残基であり、50モル%以上97.5モル%以下が、ケイ素原子を有さず、芳香族環又は脂肪族環を有するジアミン残基であることが好ましい。

中でも、 R^2 の総量の2.5モル%以上50モル%以下が、主鎖にケイ素原子を1個又は2個有するジアミン残基であり、 R^2 の総量(100モル%)のうち、前記主鎖にケイ素原子を1個又は2個有するジアミン残基のモル%(x モル%)の残余($100\% - x\%$)である50モル%以上97.5モル%以下が、ケイ素原子を有さず、芳香族環又は脂肪族環を有するジアミン残基であることが好ましい。

前記一般式(1)の R^2 は、位相差を低減し、且つ、屈曲耐性を向上する点から、主鎖にケイ素原子を1個又は2個有するジアミン残基が、 R^2 の総量の3モル%以上であることが好ましく、より更に5モル%以上であることが好ましく、ケイ素原子を有さず、芳香族環又は脂肪族環を有するジアミン残基は、上記に対応して、 R^2 の総量の97モル%以下であることが好ましく、より更に95モル%以下であることが好ましい。

前記一般式(1)の R^2 は、位相差が低減する点から、主鎖にケイ素原子を1個又は2個有するジアミン残基が、 R^2 の総量の10モル%以上、更に20モル%以上であっても良く、この場合、ケイ素原子を有さず、芳香族環又は脂肪族環を有するジアミン残基は、上記に対応して、 R^2 の総量の90モル%以下、更に80モル%以下であっても良い。

一方、前記一般式(1)の R^2 は、位相差を低減しながら、表面硬度と光透過性を向上する点から、主鎖にケイ素原子を1個又は2個有するジアミン残基が、 R^2 の総量の45モル%以下であることが好ましく、更に40モル%以

下であることが好ましく、ケイ素原子を有さず、芳香族環又は脂肪族環を有するジアミン残基は、上記に対応して、 R^2 の総量の55モル%以上であることが好ましく、より更に60モル%以上であることが好ましい。

[0066] 前記一般式(1)で表される構造において、 n は繰り返し単位数を表し、1以上である。

ポリイミドにおける繰り返し単位数 n は、適宜選択されれば良く、特に限定されない。

平均繰り返し単位数は、通常10~2000であり、更に15~1000であることが好ましい。

なお、各繰り返し単位における R^1 は各々同一であっても異なっても良く、各繰り返し単位における R^2 は各々同一でも異なっても良い。

[0067] また、前記一般式(1)で表される構造を有するポリイミドは、フィルムとした際の強度及び屈曲耐性の点から、数平均分子量が10000以上であることが好ましく、20000以上であることがより好ましく、30000以上であることがより更に好ましく、50000以上であることが特に好ましい。上限は特に限定はされないが、合成が容易であり、入手し易い点から、10000000以下であることが好ましく、更に500000以下であることが好ましい。

なお、ポリイミドの数平均分子量は、後述するポリイミド前駆体の数平均分子量と同様にして測定することができる。

[0068] また、前記一般式(1)で表される構造を有するポリイミドは、フィルムとした際の強度及び屈曲耐性の点から、重量平均分子量が、20000以上であることが好ましく、30000以上であることがより好ましく、40000以上であることがより更に好ましく、80000以上であることが特に好ましい。上限は特に限定はされないが、合成が容易であり、入手し易い点から、10000000以下であることが好ましく、更に500000以下であることが好ましい。

ポリイミドの重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)に

よって測定できる。具体的には、ポリイミドを0.1重量%の濃度のN-メチルピロリドン（NMP）溶液とし、展開溶媒は、含水量500ppm以下の30mmol%LiBr-NMP溶液を用い、東ソー製GPC装置（HLC-8120、使用カラム：SHODEX製GPC LF-804）を用い、サンプル打ち込み量50 μ L、溶媒流量0.4mL/分、37 $^{\circ}$ Cの条件で測定を行う。重量平均分子量は、サンプルと同濃度のポリスチレン標準サンプルを基準に求める。

[0069] 本開示に用いられるポリイミドは、本開示の効果が損なわれない限り、ポリアミド構造など、その一部にポリイミドとは異なる構造を有していても良い。

また、本開示に用いられるポリイミドは、本開示の効果が損なわれない限り、その一部に前記一般式（1）で表される構造とは異なる構造を有していても良い。本開示に用いられるポリイミドは、前記一般式（1）で表される構造が、ポリイミドの全繰り返し単位数の95%以上であることが好ましく、98%以上であることがより好ましく、100%であることがより更に好ましい。

前記一般式（1）で表される構造とは異なる構造としては、例えば、芳香族環又は脂肪族環を有しないテトラカルボン酸残基等が含まれる場合や、ポリアミド構造が挙げられる。

含んでいても良いポリアミド構造としては、例えば、トリメリット酸無水物のようなトリカルボン酸残基を含むポリアミドイミド構造や、テレフタル酸のようなジカルボン酸残基を含むポリアミド構造が挙げられる。

[0070] ポリイミド中の各繰り返し単位の含有割合、各テトラカルボン酸残基や各ジアミン残基の含有割合（モル%）は、ポリイミド製造時には仕込みの分子量から求めることができる。また、ポリイミド中の各テトラカルボン酸残基や各ジアミン残基の含有割合（モル%）は、上記と同様に、アルカリ水溶液、又は、超臨界メタノールにより分解して得られたポリイミドの分解物について、高速液体クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフ質量分析計、NM

R、元素分析、XPS/ESCA及びTOF-SIMSを用いて求めることができる。

[0071] 2. 添加剤

本開示のポリイミドフィルムは、前記ポリイミドの他に、必要に応じて更に添加剤を含有していてもよい。前記添加剤としては、例えば、無機粒子、巻き取りを円滑にするためのシリカフィラーや、製膜性や脱泡性を向上させる界面活性剤等が挙げられる。

[0072] 3. ポリイミドフィルムの特性

本開示のポリイミドフィルムにおける、前記 $\tan \delta$ 曲線、全光線透過率については、前述したのでここでの記載を省略する。

[0073] また、本開示のポリイミドフィルムでは、位相差が低減されている。位相差の測定値は膜厚の影響を受けることから、測定値のみでポリイミドフィルムの位相差の優劣を評価できない場合があるため、通常、位相差を膜厚で除することにより算出される複屈折率に変換して評価する。

本開示のポリイミドフィルムにおいて、波長590nmにおける膜厚方向の複屈折率は、より小さい方が好ましく、中でも、0.008未満であることが好ましく、0.005以下であることが更に好ましく、0.004以下であることがより更に好ましい。

位相差が低減された本開示のポリイミドフィルムは、ディスプレイ用表面材として用いた場合に、ディスプレイの表示品質の低下を抑制することができる。

なお、本開示のポリイミドフィルムの波長590nmにおける膜厚方向の位相差及び複屈折率は、以下のように求めることができる。

まず、位相差測定装置（例えば、王子計測機器株式会社製、製品名「KOBRA-WR」）を用いて、25℃、波長590nmの光で、ポリイミドフィルムの膜厚方向位相差値（ R_{th} ）を測定する。膜厚方向位相差値（ R_{th} ）は、0度入射の位相差値と、斜め40度入射の位相差値を測定し、これらの位相差値から膜厚方向位相差値 R_{th} を算出する。前記斜め40度入射

の位相差値は、位相差フィルムの法線から40度傾けた方向から、波長590nmの光を位相差フィルムに入射させて測定する。

ポリイミドフィルムの膜厚方向の複屈折率は、式： Rth/d に代入して求めることができる。前記dは、ポリイミドフィルムの膜厚（nm）を表す。

なお、膜厚方向位相差値は、フィルムの面内方向における遅相軸方向（フィルム面内方向における屈折率が最大となる方向）の屈折率を n_x 、フィルム面内における進相軸方向（フィルム面内方向における屈折率が最小となる方向）の屈折率を n_y 、及びフィルムの膜厚方向の屈折率を n_z としたときに、 $Rth[nm] = \{(n_x + n_y) / 2 - n_z\} \times d$ と表すことができる。

[0074] また、本開示のポリイミドフィルムは、JIS K7373-2006に準拠して算出される黄色度（YI値）が、30以下であることが好ましい。黄色度（YI値）が30以下である場合には、黄色味の着色が抑制され、光透過性が向上し、良好なガラス代替材料となり得る。前記JIS K7373-2006に準拠して算出される黄色度（YI値）は、20以下であることが好ましく、15以下であることが更に好ましく、10以下であることがより更に好ましい。

本開示のポリイミドフィルムは、厚み5 μ m以上100 μ m以下において、前記JIS K7373-2006に準拠して算出される黄色度（YI値）が30以下であることが好ましく、20以下であることが更に好ましく、15以下であることがより更に好ましく、10以下であることが特に好ましい。

また、本開示のポリイミドフィルムは、厚み50 μ m \pm 5 μ mにおいて、前記JIS K7373-2006に準拠して算出される黄色度（YI値）が、10以下であることが好ましく、7以下であることが更に好ましく、5以下であることがより更に好ましい。

なお、黄色度（YI値）は、JIS K7373-2006に準拠して、

紫外可視近赤外分光光度計（例えば、日本分光（株） V-7100）を用い、分光測色方法により、補助イルミナントC、2度視野を用いて、250 nm以上800 nm以下の範囲を1 nm間隔で測定される透過率をもとに、XYZ表色系における三刺激値X, Y, Zを求め、そのX, Y, Zの値から以下の式より算出することができる。

$$YI = 100 (1.2769X - 1.0592Z) / Y$$

なお、ある厚みの黄色度の測定値から、異なる厚みの黄色度は、ある特定の膜厚のサンプルの250 nm以上800 nm以下の間の1 nm間隔で測定された各波長における各透過率について、前記全光線透過率と同様にランベルトベールの法則により異なる厚みの各波長における各透過率の換算値を求め、それを元に算出し用いることができる。

[0075] 本開示のポリイミドフィルムのヘイズ値は、光透過性の点から、2.0以下であることが好ましく、1.5以下であることが更に好ましく、1.0以下であることがより更に好ましい。当該ヘイズ値は、ポリイミドフィルムの厚みが5 μm以上100 μm以下において達成できることが好ましい。

前記ヘイズ値は、JIS K-7105に準拠した方法で測定することができ、例えば村上色彩技術研究所製のヘイズメーターHM150により測定することができる。

[0076] また、本開示のポリイミドフィルムは、15 mm×40 mmの試験片をJIS K7127に準拠し、引張り速度を8 mm/分、チャック間距離を20 mmとして測定する25℃における引張弾性率が、表面硬度の点から1.8 GPa以上であることが好ましく、屈曲耐性の点から5.0 GPa以下であってよい。屈曲耐性及び表面硬度の点から、更に、2.0 GPa以上4.0 GPa以下であることが好ましく、より更に、2.0 GPa以上3.5 GPa以下であることが好ましい。

前記引張弾性率は、引張り試験機（例えば島津製作所製：オートグラフAG-X 1N、ロードセル：SBL-1KN）を用い、幅15 mm×長さ40 mmの試験片をポリイミドフィルムから切り出して、25℃で、引張り速

度8mm/分、チャック間距離は20mmとして測定することができる。前記引張弾性率を求める際のポリイミドフィルムは厚みが55 μ m \pm 5 μ mであることが好ましい。

[0077] 本開示のポリイミドフィルムにおいて、鉛筆硬度は6B以上であってもよいが、表面硬度の点からはB以上であることがより好ましく、HB以上であることがより更に好ましい。

前記ポリイミドフィルムの鉛筆硬度は、測定サンプルを温度25 $^{\circ}$ C、相対湿度60%の条件で2時間調湿した後、JIS-S-6006が規定する試験用鉛筆を用いて、JIS K5600-5-4(1999)に規定する鉛筆硬度試験(0.98N荷重)をフィルム表面に行い、傷がつかない最も高い鉛筆硬度を評価することにより行うことができる。試験機としては、例えば東洋精機(株)製鉛筆引っかき塗膜硬さ試験機を用いることができる。

[0078] 4. ポリイミドフィルムの構成

本開示のポリイミドフィルムの厚さは、用途により適宜選択されれば良いが、強度の点から、1 μ m以上であることが好ましく、更に5 μ m以上であることが好ましく、より更に10 μ m以上であることが好ましい。

[0079] また、本開示のポリイミドフィルムには、例えば、けん化処理、グロー放電処理、コロナ放電処理、紫外線処理、火炎処理等の表面処理が施されていてもよい。

[0080] 5. ポリイミドフィルムの製造方法

本開示のポリイミドフィルムの製造方法は、前記本開示のポリイミドフィルムを製造できる方法であれば特に制限はないが、例えば、前述のように、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸を加熱によりイミド化する方法であることが好ましく、下記第1の製造方法が好ましい。

<第1の製造方法>

本開示のポリイミドフィルムの製造方法としては、第1の製造方法として、
、
ポリイミド前駆体であるポリアミド酸と、有機溶剤とを含むポリイミド前駆

体樹脂組成物を調製する工程（以下、ポリイミド前駆体樹脂組成物調製工程という）と、

前記ポリイミド前駆体樹脂組成物を支持体に塗布して、ポリイミド前駆体樹脂塗膜を形成する工程（以下、ポリイミド前駆体樹脂塗膜形成工程という）と、

加熱をすることにより、前記ポリイミド前駆体をイミド化する工程（以下、熱イミド化工程という）と、を含むポリイミドフィルムの製造方法が挙げられる。

[0081] 本開示のポリイミドフィルムの製造方法においては、更に、前記ポリイミド前駆体樹脂塗膜、及び、前記ポリイミド前駆体樹脂塗膜をイミド化したイミド化後塗膜の少なくとも一方を延伸する工程（以下、延伸工程という）を有していてもよい。

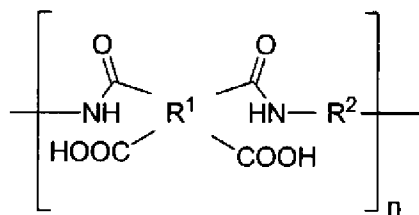
以下、熱イミド化工程を有する本開示のポリイミドフィルムの製造方法の例について工程ごとに詳細に説明する。

[0082] (1) ポリイミド前駆体樹脂組成物調製工程

ポリイミド前駆体樹脂組成物は、ポリイミド前駆体と、有機溶剤とを含有し、必要に応じて添加剤等を含有していてもよい。前記ポリイミド前駆体としては、例えば、下記一般式(1')で表されるポリイミド前駆体が挙げられる。前記一般式(1')で表されるポリイミド前駆体は、前記一般式(1')のR¹におけるテトラカルボン酸残基となるテトラカルボン酸成分と、前記一般式(1')のR²におけるジアミン残基となるジアミン成分との重合によって得られるポリアミド酸である。

[0083] [化7]

一般式(1')



(一般式(1′)において、 R^1 、 R^2 及び n は、前記一般式(1)と同様である。)

[0084] 前記一般式(1′)で表されるポリイミド前駆体は、数平均分子量、または重量平均分子量の少なくともいずれかが、フィルムとした際の強度の点から、10000以上であることが好ましく、更に20000以上であることが好ましい。一方、平均分子量が大きすぎると、高粘度となり、ろ過などの作業性が低下の恐れがある点から、10000000以下であることが好ましく、更に500000以下であることが好ましい。

ポリイミド前駆体の数平均分子量は、NMR(例えば、BRUKER製、AVANCE III)により求めることができる。例えば、ポリイミド前駆体溶液をガラス板に塗布して100℃で5分乾燥後、固形分10mgをジメチルスルホキシド-d₆溶媒7.5mlに溶解し、NMR測定を行い、芳香族環に結合している水素原子のピーク強度比から数平均分子量を算出することができる。

ポリイミド前駆体の重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によって測定できる。

ポリイミド前駆体を0.5重量%の濃度のN-メチルピロリドン(NMP)溶液とし、展開溶媒は、含水量500ppm以下の10mmol%LiBr-NMP溶液を用い、東ソー製GPC装置(HLC-8120、使用カラム:SHODEX製GPC-LF-804)を用い、サンプル打ち込み量50μL、溶媒流量0.5mL/分、40℃の条件で測定を行う。重量平均分子量は、サンプルと同濃度のポリスチレン標準サンプルを基準に求める。

[0085] 前記ポリイミド前駆体溶液は、上述のテトラカルボン酸二無水物と、上述のジアミンとを、溶剤中で反応させて得られる。ポリイミド前駆体(ポリイミド酸)の合成に用いる溶剤としては、上述のテトラカルボン酸二無水物及びジアミンを溶解可能であれば特に制限はなく、例えば非プロトン性極性溶剤または水溶性アルコール系溶剤等を用い得る。本開示においては、中でも、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-

ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の窒素原子を含む有機溶剤； γ -ブチロラクトン等を用いることが好ましい。中でも、前記ポリイミド前駆体溶液（ポリアミド酸溶液）をそのままポリイミド前駆体樹脂組成物の調製に用いる場合に、ポリイミド前駆体樹脂組成物が後述する無機粒子を含有する場合は、無機粒子の溶解を抑制する点から、窒素原子を含む有機溶剤を用いることが好ましく、中でも、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンもしくはこれらの組み合わせを用いることが好ましい。なお、有機溶剤とは、炭素原子を含む溶剤である。

[0086] また、前記ポリイミド前駆体溶液を、2種以上のジアミンを組み合わせで調製する場合には、少なくとも2種のジアミンの混合溶液に酸二無水物を添加し、ポリアミド酸を合成してもよいし、少なくとも2種のジアミン成分を適切なモル比で段階を踏んで反応液に添加し、ある程度、各原料が高分子鎖へ組み込まれるシーケンスをコントロールしてもよい。

たとえば、主鎖にケイ素原子を有するジアミンが溶解された反応液に、主鎖にケイ素原子を有するジアミンの0.5等量のモル比の酸二無水物を投入し反応させることで、酸二無水物の両端に主鎖にケイ素原子を有するジアミンが反応したアミド酸を合成し、そこへ、残りのジアミンを全部、又は一部投入し、酸二無水物を加えてポリアミド酸を重合しても良い。この方法で重合すると、主鎖にケイ素原子を有するジアミンが1つの酸二無水物を介して、連結した形でポリアミド酸の中に導入される。

このような方法でポリアミド酸を重合することは、主鎖にケイ素原子を有するアミド酸の位置関係がある程度特定され、表面硬度を維持しつつ低位相異なる膜を得易い点から好ましい。

[0087] 前記ポリイミド前駆体溶液（ポリアミド酸溶液）中のジアミンのモル数をX、テトラカルボン酸二無水物のモル数をYとしたとき、 Y/X を0.9以上1.1以下とすることが好ましく、0.95以上1.05以下とすることがより好ましく、0.97以上1.03以下とすることがさらに好ましく、

0.99以上1.01以下とすることが特に好ましい。このような範囲とすることにより得られるポリアミド酸の分子量（重合度）を適度に調整することができる。

重合反応の手順は、公知の方法を適宜選択して用いることができ、特に限定されない。

また、合成反応により得られたポリイミド前駆体溶液をそのまま用い、そこに必要に応じて他の成分を混合しても良いし、ポリイミド前駆体溶液の溶剤を乾燥させ、別の溶剤に溶解して用いても良い。

[0088] 前記ポリイミド前駆体溶液の25℃での粘度は、均一な塗膜及びポリイミドフィルムを形成する点から、500cps以上200000cps以下であることが好ましい。

ポリイミド前駆体溶液の粘度は、粘度計（例えば、TVE-22HT、東機産業株式会社）を用いて、25℃で測定することができる。

[0089] 前記ポリイミド前駆体樹脂組成物は、必要に応じて添加剤を含有してもよい。前記添加剤としては、例えば、巻き取りを円滑にするためのシリカフィラーや、製膜性や脱泡性を向上させる界面活性剤等が挙げられ、前述のポリイミドフィルムにおいて説明したものと同様のものを用いることができる。

[0090] 前記ポリイミド前駆体樹脂組成物に用いられる有機溶剤は、前記ポリイミド前駆体が溶解可能であれば特に制限はない。例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の窒素原子を含む有機溶剤； γ -ブチロラクトン等を用いることができるが、中でも、前述した理由により窒素原子を含む有機溶剤を用いることが好ましい。

[0091] 前記ポリイミド前駆体樹脂組成物中の前記ポリイミド前駆体の含有量は、均一な塗膜及びハンドリング可能な強度を有するポリイミドフィルムを形成する点から、樹脂組成物の固形分中に50質量%以上であることが好ましく

、更に60質量%以上であることが好ましく、上限は含有成分により適宜調整されればよい。

前記ポリイミド前駆体樹脂組成物中の有機溶剤は、均一な塗膜及びポリイミドフィルムを形成する点から、樹脂組成物中に40質量%以上であることが好ましく、更に50質量%以上であることが好ましく、また99質量%以下であることが好ましい。

[0092] また、前記ポリイミド前駆体樹脂組成物は、含有水分量が1000ppm以下であることが、ポリイミド前駆体樹脂組成物の保存安定性が良好になり、生産性を向上することができる点から好ましい。ポリイミド前駆体樹脂組成物中に水分を多く含むと、ポリイミド前駆体が分解しやすくなる恐れがある。

なお、ポリイミド前駆体樹脂組成物の含有水分量は、カールフィッシャー水分計（例えば、三菱化学株式会社製、微量水分測定装置CA-200型）を用いて求めることができる。

[0093] 前記ポリイミド前駆体樹脂組成物の固形分15質量%濃度の25℃での粘度は、均一な塗膜及びポリイミドフィルムを形成する点から、500cps以上100000cps以下であることが好ましい。

ポリイミド前駆体樹脂組成物の粘度は、粘度計（例えば、TVE-22HT、東機産業株式会社）を用いて、25℃で、サンプル量0.8mLとして測定することができる。

[0094] (2) ポリイミド前駆体樹脂塗膜形成工程

前記ポリイミド前駆体樹脂組成物を支持体に塗布して、ポリイミド前駆体樹脂塗膜を形成する工程において、用いられる支持体としては、表面が平滑で耐熱性および耐溶剤性のある材料であれば特に制限はない。例えばガラス板などの無機材料、表面を鏡面処理した金属板等が挙げられる。また支持体の形状は塗布方式によって選択され、例えば板状であってもよく、またドラム状やベルト状、ロールに巻き取り可能なシート状等であってもよい。

[0095] 前記塗布手段は目的とする膜厚で塗布可能な方法であれば特に制限はなく

、例えばダイコータ、コンマコータ、ロールコータ、グラビアコータ、カーテンコータ、スプレーコータ、リップコータ等の公知のものを用いることができる。

塗布は、枚葉式の塗布装置により行ってもよく、ロール to ロール方式の塗布装置により行ってもよい。

[0096] ポリイミド前駆体樹脂組成物を支持体に塗布した後は、塗膜がタックフリーとなるまで、150℃以下の温度、好ましくは30℃以上120℃以下で前記塗膜中の溶剤を乾燥する。溶剤の乾燥温度を150℃以下とすることにより、ポリアミド酸のイミド化を抑制することができる。

[0097] 乾燥時間は、ポリイミド前駆体樹脂塗膜の膜厚や、溶剤の種類、乾燥温度等に応じて適宜調整されれば良いが、通常1分～60分、好ましくは2分～30分とする。上限値を超える場合には、ポリイミドフィルムの作製効率の面から好ましくない。一方、下限値を下回る場合には、急激な溶剤の乾燥によって、得られるポリイミドフィルムの外観等に影響を与える恐れがある。

[0098] 溶剤の乾燥方法は、上記温度で溶剤の乾燥が可能であれば特に制限はなく、例えばオープンや、乾燥炉、ホットプレート、赤外線加熱等を用いることが可能である。

光学特性の高度な管理が必要な場合、溶剤の乾燥時の雰囲気は、不活性ガス雰囲気下であることが好ましい。不活性ガス雰囲気下としては、窒素雰囲気下であることが好ましく、酸素濃度が100ppm以下であることが好ましく、50ppm以下であることがより好ましい。大気下で熱処理を行うと、フィルムが酸化され、着色したり、性能が低下する可能性がある。

[0099] (3) 熱イミド化工程

本開示のポリイミドフィルムの製造方法では加熱によりイミド化することが好ましい。上述のように、熱イミド化では、ポリイミド前駆体の状態で塗膜を形成後イミド化するが、製膜された状態では熱による分子鎖の運動の影響でポリイミド前駆体のアミド結合が折れ曲がり形状になりやすいため、得られるポリイミド中の高分子鎖が折れ曲がり形状の分子構造をとりやすい。

そのため、 $\tan \delta$ 曲線において、第1ピークの高温側極小値の温度以上500℃以下の温度領域における $\tan \delta$ の最大値を0.18以上のポリイミドフィルムを得るために、イミド化は当該熱イミド化工程を行うことが好ましい。

当該製造方法において、延伸工程を有する場合、熱イミド化工程は、延伸工程前の前記ポリイミド前駆体樹脂塗膜中のポリイミド前駆体に対して行っても良いし、延伸工程後の前記ポリイミド前駆体樹脂塗膜中のポリイミド前駆体に対して行っても良いし、延伸工程前の前記ポリイミド前駆体樹脂塗膜中のポリイミド前駆体及び延伸工程後の膜中に存在するポリイミド前駆体の両方に対して行っても良い。

[0100] イミド化の温度は、得られるポリイミド中の高分子鎖が折れ曲がり形状の分子構造をとりやすい、即ちポリイミド前駆体中の高分子鎖が折れ曲がり形状の分子構造をとりやすいように、ポリイミド前駆体の構造に合わせて適宜選択されれば良い。

通常、昇温開始温度を30℃以上とすることが好ましく、100℃以上とすることがより好ましい。一方、昇温終了温度は250℃以上とすることが好ましい。

[0101] 昇温速度は、得られるポリイミドフィルムの膜厚によって適宜選択することが好ましく、ポリイミドフィルムの膜厚が厚い場合には、昇温速度を遅くすることが好ましい。

ポリイミドフィルムの製造効率の点から、5℃/分以上とすることが好ましい。一方、昇温速度の上限は、通常50℃/分以下とされ、好ましくは40℃/分以下、さらに好ましくは30℃/分以下である。上記昇温速度とすることが、フィルムの外観不良や強度低下の抑制、イミド化反応に伴う白化をコントロールでき、光透過性が向上する点から好ましい。

[0102] 昇温は、連続的でも段階的でもよいが、連続的とすることが、得られるポリイミド中の高分子鎖が折れ曲がり形状の分子構造がとりやすくなるため好ましい。また、上述の全温度範囲において、昇温速度を一定としてもよく、

また途中で変化させてもよい。

[0103] イミド化の昇温時の雰囲気は、不活性ガス雰囲気下であることが好ましい。不活性ガス雰囲気下としては、窒素雰囲気下であることが好ましく、酸素濃度が500ppm以下であることが好ましく、200ppm以下であることがより好ましく、100ppm以下であることがさらに好ましい。大気下で熱処理を行うと、フィルムが酸化され、着色したり、性能が低下する可能性がある。

ただし、ポリイミドに含まれる炭素原子に結合する水素原子の50%以上が、芳香族環に直接結合する水素原子である場合は、光学特性に対する酸素の影響が少なく、不活性ガス雰囲気を用いなくても光透過性の高いポリイミドが得られる。

[0104] イミド化のための加熱方法は、上記温度で昇温が可能であれば特に制限はなく、例えばオーブンや、加熱炉、赤外線加熱、電磁誘導加熱等を用いることが可能である。

[0105] 中でも、延伸工程前に、ポリイミド前駆体のイミド化率を50%以上とすることがより好ましい。延伸工程前にイミド化率を50%以上とすることにより、当該工程後に延伸を行い、その後さらに高い温度で一定時間加熱を行い、イミド化を行った場合であっても、フィルムの外観不良や白化が抑制される。中でもポリイミドフィルムの表面硬度が向上する点から、延伸工程前に、当該イミド化工程において、イミド化率を80%以上とすることが好ましく、90%以上、さらには100%まで反応を進行させることが好ましい。イミド化後に延伸することにより、剛直な高分子鎖が配向しやすいことから表面硬度が向上すると推定される。

なお、イミド化率の測定は、赤外測定（IR）によるスペクトルの分析等により行うことができる。

[0106] 最終的なポリイミドフィルムを得るには、イミド化を90%以上、さらには95%以上、さらには100%まで反応を進行させることが好ましい。

イミド化を90%以上、さらには100%まで反応を進行させるには、昇

温終了温度で一定時間保持することが好ましく、当該保持時間は、通常1分～180分、更に、5分～150分とすることが好ましい。

[0107] <第2の製造方法>

本開示のポリイミドフィルムの製造方法は、 $\tan \delta$ 曲線において、第1ピークの高温側極小値の温度以上500℃以下の温度領域における $\tan \delta$ の最大値を0.18以上のポリイミドフィルムを得ることができれば、下記第2の製造方法を用いても良い。

本開示のポリイミドフィルムの製造方法としては、第2の製造方法として、

ポリイミドと、有機溶剤とを含むポリイミド樹脂組成物を調製する工程（以下、ポリイミド樹脂組成物調製工程という）と、

前記ポリイミド樹脂組成物を支持体に塗布して、溶剤を乾燥させてポリイミド樹脂塗膜を形成する工程（以下、ポリイミド樹脂塗膜形成工程という）と、を含むポリイミドフィルムの製造方法が挙げられる。

[0108] 前記ポリイミドが25℃で有機溶剤に5質量%以上溶解するような溶剤溶解性を有する場合には、当該製造方法を好適に用いることができる。

[0109] ポリイミド樹脂組成物調製工程において、前記ポリイミドは、前記ポリイミドフィルムにおいて説明したものと同様のポリイミドの中から、前述した溶剤溶解性を有するポリイミドを選択して用いることができる。イミド化する方法としては、ポリイミド前駆体の脱水閉環反応について、加熱脱水の代わりに、化学イミド化剤を用いて行う化学イミド化を用いることが好ましい。化学イミド化を行う場合は、脱水触媒としてピリジンや β -ピコリン酸等のアミン、ジシクロヘキシルカルボジイミドなどのカルボジイミド、無水酢酸等の酸無水物等、公知の化合物を用いても良い。酸無水物としては無水酢酸に限らず、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が挙げられるが特に限定されない。また、その際にピリジンや β -ピコリン酸等の3級アミンを併用してもよい。ただし、これらアミン類は、フィルム中に残存すると光学特性、特に黄色度（YI値）を低

下させるため、前駆体からポリイミドへと反応させた反応液をそのままキャストして製膜するのではなく、再沈殿などにより精製し、ポリイミド以外の成分をそれぞれ、ポリイミド全重量の100ppm以下まで除去してから製膜することが好ましい。

[0110] ポリイミド樹脂組成物調製工程において、ポリイミド前駆体の化学イミド化を行う反応液に用いられる有機溶剤としては、例えば、前記第1の製造方法における前記ポリイミド前駆体樹脂組成物調製工程において説明したものと同様のものを用いることができる。ポリイミド樹脂組成物調製工程において、反応液から精製したポリイミドを再溶解させる際に用いられる有機溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノノルマルブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、オルト-ジクロロベンゼン、キシレン、クレゾール、クロロベンゼン、酢酸イソブチル、酢酸イソペンチル、酢酸ノルマルブチル、酢酸ノルマルプロピル、酢酸ノルマルペンチル、シクロヘキサノール、シクロヘキサノン、1,4-ジオキサン、テトラクロロエチレン、トルエン、メチルイソブチルケトン、メチルシクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノン、メチルノルマルブチルケトン、ジクロロメタン、ジクロロエタン及びこれらの混合溶剤等が挙げられ、中でも、ジクロロメタン、酢酸ノルマルブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びこれらの混合溶剤からなる群から選ばれる少なくとも1種を好ましく用いることができる。

[0111] 前記ポリイミド樹脂組成物は、必要に応じて添加剤を含有していてもよい。前記添加剤としては、前記第1の製造方法における前記ポリイミド前駆体樹脂組成物調製工程において説明したものと同様のものを用いることができる。

また、前記第2の製造方法において、前記ポリイミド樹脂組成物の含有水分量1000ppm以下とする方法、前記無機粒子を有機溶剤中に分散させ

る方法としては、前記第1の製造方法における前記ポリイミド前駆体樹脂組成物調製工程において説明した方法と同様の方法を用いることができる。

[0112] また、前記第2の製造方法におけるポリイミド樹脂塗膜形成工程において、支持体や、塗布方法は、前記第1の製造方法のポリイミド前駆体樹脂塗膜形成工程において説明したものと同様のものを用いることができる。

前記第2の製造方法におけるポリイミド樹脂塗膜形成工程において、乾燥温度としては、常圧下では80℃以上150℃以下とすることが好ましい。減圧下では10℃以上100℃以下の範囲とすることが好ましい。

[0113] また、前記第2の製造方法は、前記ポリイミド樹脂塗膜形成工程の後、残留する溶媒を揮発させる点から、ポリイミド樹脂塗膜を更に加熱する工程を有していてもよい。このような加熱工程を有すると、膜強度や、耐薬品性が向上する点から好ましい。

当該加熱工程は、前記第1の製造方法における加熱によるイミド化工程と同様にすることができる。

[0114] また、前記第2の製造方法は、前記ポリイミド樹脂塗膜形成工程の後、ポリイミド樹脂塗膜を延伸する延伸工程を有していてもよい。当該延伸工程は、前記第1の製造方法における延伸工程と同様にすることができる。

[0115] 6. ポリイミドフィルムの用途

本開示のポリイミドフィルムの用途は特に限定されるものではなく、従来薄い板ガラス等ガラス製品が用いられていた基材や表面材等の部材として用いることができる。本開示のポリイミドフィルムは、透明性に優れ且つ低位相であるため、中でも、ディスプレイ用表面材として好適に用いることができ、特に、大型ディスプレイ用の表面材として好適に用いることができる。

また、本開示のポリイミドフィルムは、液晶表示装置、有機EL表示装置等の画像表示装置用部材や、タッチパネル用部材、フレキシブルプリント基板、表面保護膜や基板材料等の太陽電池パネル用部材、光導波路用部材、その他半導体関連部材等に適用することもできる。

[0116] 11. 積層体

本開示の積層体は、前述した本開示のポリイミドフィルムと、ラジカル重合性化合物及びカチオン重合性化合物の少なくとも1種の重合物を含有するハードコート層とを有する積層体である。

本開示の積層体は、前述した本開示のポリイミドフィルムを用いたものであるため、透明性に優れ、位相差が低減されたものである。

[0117] 1. ポリイミドフィルム

本開示の積層体に用いられるポリイミドフィルムとしては、前述した本開示のポリイミドフィルムを用いることができるので、ここでの説明を省略する。

[0118] 2. ハードコート層

本開示の積層体に用いられるハードコート層は、ラジカル重合性化合物及びカチオン重合性化合物の少なくとも1種の重合物を含有する。

[0119] (1) ラジカル重合性化合物

ラジカル重合性化合物とは、ラジカル重合性基を有する化合物である。前記ラジカル重合性化合物が有するラジカル重合性基としては、ラジカル重合反応を生じ得る官能基であればよく、特に限定されないが、例えば、炭素-炭素不飽和二重結合を含む基などが挙げられ、具体的には、ビニル基、(メタ)アクリロイル基などが挙げられる。なお、前記ラジカル重合性化合物が2個以上のラジカル重合性基を有する場合、これらのラジカル重合性基はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0120] 前記ラジカル重合性化合物が1分子中に有するラジカル重合性基の数は、ハードコート層の硬度を向上する点から、2つ以上であることが好ましく、更に3つ以上であることが好ましい。

前記ラジカル重合性化合物としては、反応性の高さの点から、中でも(メタ)アクリロイル基を有する化合物が好ましく、1分子中に2~6個の(メタ)アクリロイル基を有する多官能アクリレートモノマーと称される化合物やウレタン(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレートと称される分子内に数個の(メタ)アクリロイ

ル基を有する分子量が数百から数千のオリゴマーを好ましく使用できる。

なお、本明細書において、(メタ)アクリロイルとは、アクリロイル及びメタクリロイルの各々を表し、(メタ)アクリレートとは、アクリレート及びメタクリレートの各々を表す。

[0121] 前記ラジカル重合性化合物としては、具体的には、例えば、ジビニルベンゼンなどのビニル化合物；エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAエポキシジ(メタ)アクリレート、9,9-ビス[4-(2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ)フェニル]フルオレン、アルキレンオキサイド変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート(例えば、エトキシ化(エチレンオキサイド変性)ビスフェノールAジ(メタ)アクリレートなど)、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等のポリオールポリアクリレート類、ビスフェノールAジグリシジルエーテルのジアクリレート、ヘキサンジオールジグリシジルエーテルのジアクリレート等のエポキシアクリレート類、ポリイソシナネートとヒドロキシエチルアクリレート等の水酸基含有アクリレートの反応によって得られるウレタンアクリレート等を挙げることができる。

[0122] (2) カチオン重合性化合物

カチオン重合性化合物とは、カチオン重合性基を有する化合物である。前記カチオン重合性化合物が有するカチオン重合性基としては、カチオン重合反応を生じ得る官能基であればよく、特に限定されないが、例えば、エポキシ基、オキセタニル基、ビニルエーテル基などが挙げられる。なお、前記カチオン重合性化合物が2個以上のカチオン重合性基を有する場合、これらのカチオン重合性基はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0123] 前記カチオン重合性化合物が1分子中に有するカチオン重合性基の数は、ハードコート層の硬度を向上する点から、2つ以上であることが好ましく、更に3つ以上であることが好ましい。

また、前記カチオン重合性化合物としては、中でも、カチオン重合性基としてエポキシ基及びオキセタニル基の少なくとも1種を有する化合物が好ましい。エポキシ基、オキセタニル基等の環状エーテル基は、重合反応に伴う収縮が小さいという点から好ましい。また、環状エーテル基のうちエポキシ基を有する化合物は多様な構造の化合物が入手し易く、得られたハードコート層の耐久性に悪影響を与えず、ラジカル重合性化合物との相溶性もコントロールし易いという利点がある。また、環状エーテル基のうちオキセタニル基は、エポキシ基と比較して重合度が高い、低毒性であり、得られたハードコート層をエポキシ基を有する化合物と組み合わせた際に塗膜中でのカチオン重合性化合物から得られるネットワーク形成速度を早め、ラジカル重合性化合物と混在する領域でも未反応のモノマーを膜中に残さずに独立したネットワークを形成する等の利点がある。

[0124] エポキシ基を有するカチオン重合性化合物としては、例えば、脂環族環を有する多価アルコールのポリグリシジルエーテル又は、シクロヘキセン環、シクロペンテン環含有化合物を、過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化する事によって得られる脂環族エポキシ樹脂；脂肪族多価アルコール、又はそのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖多塩基酸のポリグリシジルエステル、グリシジル（メタ）アクリレート、ビスフェノールA、ビスフェノールFや水添ビスフェノールA等のビスフェノール類、又はそれらのアルキレンオキサイド付加体、カプロラクトン付加体等の誘導体と、エピクロルヒドリンとの反応によって製造されるグリシジルエーテル、及びノボラックエポキシ樹脂等でありビスフェノール類から誘導されるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0125] 上記脂環族エポキシ樹脂としては、3，4-エポキシシクロヘキシルメチ

ル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート (UVR-6105、UVR-6107、UVR-6110)、ビス-3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルアディペート (UVR-6128) (以上、カッコ内は商品名で、ダウ・ケミカル製である。) が挙げられる。

[0126] また、上記グリシジルエーテル型エポキシ樹脂としては、ソルビトールポリグリシジルエーテル (デナコールEX-611、デナコールEX-612、デナコールEX-614、デナコールEX-614B、デナコールEX-622)、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル (デナコールEX-512、デナコールEX-521)、ペンタエリスリトルポリグリシジルエーテル (デナコールEX-411)、ジグリセロールポリグリシジルエーテル (デナコールEX-421)、グリセロールポリグリシジルエーテル (デナコールEX-313、デナコールEX-314)、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル (デナコールEX-321)、レソルチノールジグリシジルエーテル (デナコールEX-201)、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル (デナコールEX-211)、1, 6ヘキサンジオールジグリシジルエーテル (デナコールEX-212)、ヒドロジビスフェノールAジグリシジルエーテル (デナコールEX-252)、エチレングリコールジグリシジルエーテル (デナコールEX-810、デナコールEX-811)、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル (デナコールEX-850、デナコールEX-851、デナコールEX-821)、プロピレングリコールグリシジルエーテル (デナコールEX-911)、ポリプロピレングリコールグリシジルエーテル (デナコールEX-941、デナコールEX-920)、アリルグリシジルエーテル (デナコールEX-111)、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル (デナコールEX-121)、フェニルグリシジルエーテル (デナコールEX-141)、フェノールグリシジルエーテル (デナコールEX-145)、ブチルフェニルグリシジルエーテル (デナコールEX-146)、ジグリシジルフタレート (デナコールEX-721)、ヒドロキノンジグリシジルエーテル (デナコールEX-203)、

ジグリシジルテレフタレート（デナコールEX-711）、グリシジルフタルイミド（デナコールEX-731）、ジブロモフェニルグリシジルエーテル（デナコールEX-147）、ジブロモネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル（デナコールEX-221）（以上、カッコ内は商品名で、ナガセケムテックス製である。）が挙げられる。

[0127] また、その他の市販品のエポキシ樹脂としては、商品名エピコート825、エピコート827、エピコート828、エピコート828EL、エピコート828XA、エピコート834、エピコート801、エピコート801P、エピコート802、エピコート815、エピコート815XA、エピコート816A、エピコート819、エピコート834X90、エピコート1001B80、エピコート1001X70、エピコート1001X75、エピコート1001T75、エピコート806、エピコート806P、エピコート807、エピコート152、エピコート154、エピコート871、エピコート191P、エピコートYX310、エピコートDX255、エピコートYX8000、エピコートYX8034等（以上商品名、ジャパンエポキシレジン製）が挙げられる。

[0128] オキシタニル基を有するカチオン重合性化合物としては、例えば、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシタン（OXT-101）、1,4-ビス-3-エチルオキシタン-3-イルメトキシメチルベンゼン（OXT-121）、ビス-1-エチル-3-オキシタニルメチルエーテル（OXT-221）、3-エチル-3-2-エチルヘキシロキシメチルオキシタン（OXT-212）、3-エチル-3-フェノキシメチルオキシタン（OXT-211）（以上、カッコ内は商品名で東亜合成製である。）や、商品名エタナコールEHO、エタナコールOXBP、エタナコールOXTP、エタナコールOXMA（以上商品名、宇部興産製）が挙げられる。

[0129] (3) 重合開始剤

本開示に用いられるハードコート層が含有する前記ラジカル重合性化合物及びカチオン重合性化合物の少なくとも1種の重合物は、例えば、前記ラジ

カル重合性化合物及び前記カチオン重合性化合物の少なくとも1種に、必要に応じて重合開始剤を添加して、公知の方法で重合反応させることにより得ることができる。

[0130] 前記重合開始剤としては、ラジカル重合開始剤、カチオン重合開始剤、ラジカル及びカチオン重合開始剤等を適宜選択して用いることができる。これらの重合開始剤は、光照射及び加熱の少なくとも一種により分解されて、ラジカルもしくはカチオンを発生してラジカル重合とカチオン重合を進行させるものである。

[0131] ラジカル重合開始剤は、光照射及び加熱の少なくともいずれかによりラジカル重合を開始させる物質を放出することが可能であれば良い。例えば、光ラジカル重合開始剤としては、イミダゾール誘導体、ビスイミダゾール誘導体、N-アリアルグリシン誘導体、有機アジド化合物、チタノセン類、アルミナ錯体、有機過酸化物、N-アルコキシピリジニウム塩、チオキサントン誘導体等が挙げられ、更に具体的には、1, 3-ジ(*tert*-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラキス(*tert*-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3-フェニル-5-イソオキサゾロン、2-メルカプトベンズイミダゾール、ビス(2, 4, 5-トリフェニル)イミダゾール、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン(商品名イルガキュア651、チバ・ジャパン(株)製)、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン(商品名イルガキュア184、チバ・ジャパン(株)製)、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン(商品名イルガキュア369、チバ・ジャパン(株)製)、ビス(η 5-2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2, 6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム(商品名イルガキュア784、チバ・ジャパン(株)製)等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0132] 上記以外にも、市販品が使用でき、具体的には、チバ・ジャパン(株)製

のイルガキュア907、イルガキュア379、イルガキュア819、イルガキュア127、イルガキュア500、イルガキュア754、イルガキュア250、イルガキュア1800、イルガキュア1870、イルガキュアOXE01、DAROCUR TPO、DAROCUR1173、日本シイベルヘグナー（株）製のSpeedcureMBB、SpeedcurePBZ、SpeedcureITX、SpeedcureCTX、SpeedcureEDB、Esacure複屈折率が0.04以下であり、且つ、全光透過率が90%以上ONE、Esacure KIP150、Esacure KTO46、日本化薬（株）製のKAYACURE複屈折率が0.04以下であり、且つ、全光透過率が90%以上DETX-S、KAYACURE複屈折率が0.04以下であり、且つ、全光透過率が90%以上CTX、KAYACURE BMS、KAYACURE DMBI等が挙げられる。

[0133] また、カチオン重合開始剤は、光照射及び加熱の少なくともいずれかによりカチオン重合を開始させる物質を放出することが可能であれば良い。カチオン重合開始剤としては、スルホン酸エステル、イミドスルホネート、ジアルキル-4-ヒドロキシスルホニウム塩、アリールスルホン酸-p-ニトロベンジルエステル、シラノール-アルミニウム錯体、(η^6 -ベンゼン)(η^5 -シクロペンタジエニル)鉄(II)等が例示され、さらに具体的には、ベンゾイントシレート、2,5-ジニトロベンジルトシレート、N-トシタル酸イミド等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0134] ラジカル重合開始剤としても、カチオン重合開始剤としても用いられるものとしては、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ホスホニウム塩、トリアジン化合物、鉄アレーン錯体等が例示され、更に具体的には、ジフェニルヨードニウム、ジトリルヨードニウム、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、ビス(p-クロロフェニル)ヨードニウム等のヨードニウムのクロリド、ブロミド、ホウフッ化塩、ヘキサフルオロホスフェート塩、ヘキサフルオロアンチモネート塩等のヨードニウム塩、トリフェニルスルホニウム、4-tert-ブチルト

リフェニルスルホニウム、トリス（４－メチルフェニル）スルホニウム等のスルホニウムのクロリド、ブロミド、ホウフッ化塩、ヘキサフルオロホスフェート塩、ヘキサフルオロアンチモネート塩等のスルホニウム塩、２，４，６－トリス（トリクロロメチル）－１，３，５－トリアジン、２－フェニル－４，６－ビス（トリクロロメチル）－１，３，５－トリアジン、２－メチル－４，６－ビス（トリクロロメチル）－１，３，５－トリアジン等の２，４，６－置換－１，３，５トリアジン化合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0135] （４）添加剤

本開示に用いられるハードコート層は、前記重合物の他に、必要に応じて、帯電防止剤、防眩剤、防汚剤、硬度を向上させるための無機又は有機微粒子、レベリング剤、各種増感剤等の添加剤を含有していてもよい。

[0136] なお、本開示に用いられるハードコート層に含まれるラジカル重合性化合物及びカチオン重合性化合物の少なくとも１種の重合物等は、フーリエ変換赤外分光光度計（ＦＴＩＲ）、熱分解ガスクロマトグラフ装置（ＧＣ－ＭＳ）や、重合物の分解物について、高速液体クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフ質量分析計、ＮＭＲ、元素分析、ＸＰＳ／ＥＳＣＡ及びＴＯＦ－ＳＩＭＳ等の組み合わせを用いて分析することができる。

[0137] ３．積層体の構成

本開示の積層体は、前記ポリイミドフィルムと、前記ハードコート層とを有するものであれば特に限定はされず、前記ポリイミドフィルムの一側の面側に前記ハードコート層が積層されたものであってもよいし、前記ポリイミドフィルムの両面に前記ハードコート層が積層されたものであってもよい。また、本開示の積層体は、本開示の効果を損なわない範囲で、前記ポリイミドフィルム及び前記ハードコート層の他に、例えば、前記ポリイミドフィルムと前記ハードコート層との密着性を向上させるためのプライマー層等の他の層を有するものであってもよく、前記ポリイミドフィルムと前記ハードコート層とがプライマー層等の他の層を介して積層されたものであっても良い。

。また、本開示の積層体は、前記ポリイミドフィルムと、前記ハードコート層とが隣接して位置するものであってもよい。

[0138] 本開示の積層体の全体厚さは、用途により適宜選択されれば良いが、強度の点から、 $10\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、更に $40\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。一方、屈曲耐性の点から、 $300\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、更に $250\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

また、本開示の積層体において、各ハードコート層の厚さは、用途により適宜選択されれば良いが、 $2\ \mu\text{m}$ 以上 $80\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $3\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。また、カール防止の観点からポリイミドフィルムの両面にハードコート層を形成しても良い。

[0139] 4. 積層体の特性

本開示の積層体は、ハードコート層側表面の鉛筆硬度がH以上であることが好ましく、2H以上であることがより好ましく、3H以上であることがより更に好ましい。

本開示の積層体の鉛筆硬度は、前記ポリイミドフィルムの鉛筆硬度の測定方法において、荷重を9.8Nとする以外は同様にして測定することができる。

[0140] 本開示の積層体は、JIS K7361-1に準拠して測定する全光線透過率が、85%以上であることが好ましく、更に88%以上であることが好ましく、より更に90%以上であることが好ましい。このように透過率が高いことから、透明性が良好になり、ガラス代替材料となり得る。

本開示の積層体の前記全光線透過率は、前記ポリイミドフィルムのJIS K7361-1に準拠して測定する全光線透過率と同様にして測定することができる。

[0141] 本開示の積層体は、JIS K7373-2006に準拠して算出される黄色度(YI値)が、20以下であることが好ましく、12以下であることがより好ましく、10以下であることがより更に好ましく、5以下であることが特に好ましい。

本開示の積層体の前記黄色度（Y I 値）は、前記ポリイミドフィルムの J I S K 7 3 7 3 - 2 0 0 6 に準拠して算出される黄色度（Y I 値）と同様に測定することができる。

[0142] 本開示の積層体のヘイズ値は、光透過性の点から、10以下であることが好ましく、8以下であることが更に好ましく、5以下であることがより更に好ましい。

本開示の積層体のヘイズ値は、前記ポリイミドフィルムのヘイズ値と同様に測定することができる。

[0143] 本開示の積層体の波長590nmにおける膜厚方向の複屈折率は、0.020以下であることが好ましく、0.015以下であることが好ましく、更に0.010以下であることが好ましく、より更に0.008未満であることが好ましい。

本開示の積層体の前記複屈折率は、前記ポリイミドフィルムの波長590nmにおける膜厚方向の複屈折率と同様に測定することができる。

[0144] 5. 積層体の用途

本開示の積層体の用途は特に限定されるものではなく、例えば、前述した本開示のポリイミドフィルムの用途と同様の用途に用いることができる。

[0145] 6. 積層体の製造方法

本開示の積層体の製造方法としては、例えば、

前記発明のポリイミドフィルムの少なくとも一方の面に、ラジカル重合性化合物及びカチオン重合性化合物の少なくとも1種を含有するハードコート層形成用組成物の塗膜を形成する工程と、

前記塗膜を硬化する工程と、を含む製造方法が挙げられる。

[0146] 前記ハードコート層形成用組成物は、ラジカル重合性化合物及びカチオン重合性化合物の少なくとも1種を含有し、必要に応じて更に重合開始剤、溶剤及び添加剤等を含有していてもよい。

ここで、前記ハードコート層形成用組成物が含有するラジカル重合性化合物、カチオン重合性化合物、重合開始剤及び添加剤については、前記ハード

コート層において説明したものと同様のものを用いることができ、溶剤は、公知の溶剤から適宜選択して用いることができる。

[0147] ポリイミドフィルムの少なくとも一方の面に、前記ハードコート層形成用組成物の塗膜を形成する方法としては、例えば、ポリイミドフィルムの少なくとも一方の面に、前記ハードコート層形成用組成物を、公知の塗布手段により塗布する方法が挙げられる。

前記塗布手段は、目的とする膜厚で塗布可能な方法であれば特に制限はなく、例えば、前記ポリイミド前駆体樹脂組成物を支持体に塗布する手段と同様のものが挙げられる。

[0148] 前記ハードコート層用硬化性樹脂組成物の塗膜は必要に応じて乾燥することにより溶剤を除去する。乾燥方法としては、例えば、減圧乾燥又は加熱乾燥、更にはこれらの乾燥を組み合わせる方法等が挙げられる。また、常圧で乾燥させる場合は、30℃以上110℃以下で乾燥させることが好ましい。

[0149] 前記ハードコート層用硬化性樹脂組成物を塗布、必要に応じて乾燥させた塗膜に対し、当該硬化性樹脂組成物に含まれるラジカル重合性化合物及びカチオン重合性化合物の重合性基に応じて、光照射及び加熱の少なくともいずれかにより塗膜を硬化させることにより、ポリイミドフィルムの少なくとも一方の面に、ラジカル重合性化合物及びカチオン重合性化合物の少なくとも1種の重合物を含有するハードコート層を形成することができる。

[0150] 光照射には、主に、紫外線、可視光、電子線、電離放射線等が使用される。紫外線硬化の場合には、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、メタルハライドランプ等の光線から発する紫外線等を使用する。エネルギー線源の照射量は、紫外線波長365nmでの積算露光量として、50～5000mJ/cm²程度である。

加熱をする場合は、通常40℃以上120℃以下の温度にて処理する。また、室温（25℃）で24時間以上放置することにより反応を行っても良い。

[0151] 111. ディスプレイ用表面材

本開示のディスプレイ用表面材は、前述した本開示のポリイミドフィルム又は本開示の積層体である。

[0152] 本開示のディスプレイ用表面材は、各種ディスプレイの表面に位置するように配置して用いられる。本開示のディスプレイ用表面材は、前述した本開示のポリイミドフィルム及び本開示の積層体と同様に、透明性に優れ、位相差が低減されたものであり、大型ディスプレイ用として特に好適に用いることができる。

[0153] 本開示のディスプレイ用表面材は、公知の各種ディスプレイに用いることができ、特に限定はされないが、例えば、前記本開示のポリイミドフィルムの用途で説明したディスプレイ等に用いることができる。

[0154] なお、本開示のディスプレイ用表面材が前記本開示の積層体である場合、ディスプレイの表面に配置した後の最表面となる面は、ポリイミドフィルム側の表面であってもよいし、ハードコート層側の表面であってもよい。中でも、ハードコート層側の表面が、より表側の面となるように本開示のディスプレイ用表面材を配置することが好ましい。また、本開示のディスプレイ用表面材は、最表面に指紋付着防止層を有するものであっても良い。

[0155] また、本開示のディスプレイ用表面材をディスプレイの表面に配置する方法としては、特に限定はされないが、例えば、接着層を介する方法等が挙げられる。前記接着層としては、ディスプレイ用表面材の接着に用いることができる従来公知の接着層を用いることができる。

[0156] I V. タッチパネル部材

本開示のタッチパネル部材は、前述した本開示のポリイミドフィルム又は前述した本開示の積層体と、

前記ポリイミドフィルム又は前記積層体の一方の面側に配置された、複数の導電部からなる透明電極と、

前記導電部の端部の少なくとも一方側において電氣的に接続される複数の取り出し線と、を有する。

[0157] 本開示のタッチパネル部材は、前述した本開示のポリイミドフィルム又は

積層体を備えるものであることから、光学的歪みが低減されたものであるため、光学特性に優れる。

本開示のタッチパネル部材に用いられる本開示の積層体は、ポリイミドフィルム of 両面に隣接して、ラジカル重合性化合物及びカチオン重合性化合物の少なくとも1種の重合物を含有するハードコート層を有するものであることが好ましい。

また、本開示のタッチパネル部材は、特に限定はされないが、前記透明電極が、前記積層体の一方の面側に接して積層されてなるものであることが好ましい。

本開示のタッチパネル部材は、例えば、各種ディスプレイの表面に位置するように配置して用いることができる。また、各種ディスプレイの表面に、本開示のタッチパネル部材と、表面材としての本開示のポリイミドフィルム又は積層体とを、この順に配置して用いることもできる。

[0158] 以下、本開示のタッチパネル部材について、前述した本開示の積層体を用いた例で説明するが、前述した本開示の積層体の代わりに、前述した本開示のポリイミドフィルムも同様に用いることができる。

図2は、本開示のタッチパネル部材の一例の一方の面の概略平面図であり、図3は、図2に示すタッチパネル部材のもう一方の面の概略平面図であり、図4は、図2及び図3に示すタッチパネル部材のA-A'断面図である。図2、図3及び図4に示すタッチパネル部材20は、本開示の積層体10と、積層体10の一方の面に接して配置された第一の透明電極4と、積層体10のもう一方の面に接して配置された第二の透明電極5とを備える。第一の透明電極4においては、x軸方向に伸長するように延在する短冊状の電極片である複数の第一の導電部41が、所定の間隔を空けて配置されている。第一の導電部41には、その長手方向の端部のいずれか一方において、当該第一の導電部41と電氣的に接続される第一の取出し線7が接続されている。積層体10の端縁21まで延設された第一の取出し線7の端部には、外部回路と電氣的に接続するための第一の端子71を設けることがよい。第一の導

電部 4 1 と第一の取出し線 7 とは、一般には、タッチパネルの使用者が視認可能なアクティブエリア 2 2 の外側に位置する、非アクティブエリア 2 3 内において接続される。

第一の導電部 4 1 と第一の取出し線 7 との接続は、例えば図 2 に示すように、接続部 2 4 を介在させた接続構造を採用することができる。接続部 2 4 は、具体的には、第一の導電部 4 1 の長手方向端部から、非アクティブエリア 2 3 内の所定の位置まで導電性材料の層を延設することにより形成することができる。さらに、当該接続部 2 4 上に、第一の取出し線 7 の少なくとも一部を重ねることにより、第一の導電部 4 1 と第一の取出し線 7 との接続構造を形成することができる。

第一の導電部 4 1 と第一の取出し線 7 との接続は、図 2 に示すような、接続部 2 4 を形成する構造には限定されない。例えば、図示は省略するが、第一の導電部 4 1 の長手方向端部を非アクティブエリア 2 3 まで伸長させ、非アクティブエリア 2 3 内において、当該非アクティブエリア 2 3 まで伸長させた第一の導電部 4 1 の端部に、第一の取出し線 7 を乗り上げさせることによって、両者を電氣的に接続させてもよい。

なお、図 2 では、第一の導電部 4 1 の長手方向端部のいずれか一方と、第一の取出し線 7 とを接続する形態を示したが、本開示においては、1 つの第一の導電部 4 1 の長手方向の両端に、それぞれ、第一の取出し線 7 を電氣的に接続する形態としてもよい。

[0159] 図 3 に示すように、タッチパネル部材 2 0 は、積層体 1 0 のもう一方の面に接して配置された第二の透明電極 5 とを備える。第二の透明電極 5 においては、y 軸方向に伸長するように延在する複数の短冊状の電極片である第二の導電部 5 1 が、x 軸方向に所定の間隔を空けて配置されている。

第二の導電部 5 1 には、その長手方向端部の一方において、当該第二の導電部 5 1 と電氣的に接続される第二の取出し線 8 が接続されている。

第二の取出し線 8 は、積層体 1 0 の端縁のうち、前述した第一の取出し線 7 が延設された端縁 2 1 における、第一の端子 7 1 と重ならない位置まで延

設されている。

積層体 10 の端縁 21 まで延設された第二の取出し線 8 の端部には、外部回路と電氣的に接続するための第二の端子 81 を設けることがよい。

第二の導電部 51 と第二の取出し線 8 との電氣的な接続は、第一の取出し線 7 と第一の導電部 41 との電氣的な接続と同様の形態を適用することができる。

[0160] なお、図 2 及び図 3 に示すような、第 1 取出し線 7 を長尺配線とし、第 2 取出し線 8 を短尺配線とするパターンは、本開示のタッチパネル部材の一実施形態に過ぎず、例えば、第一の取出し線 7 を短尺配線とし、第二の取出し線 8 を長尺配線とするパターンとすることも可能である。また、第一の取出し線 7 の伸長方向及び第二の取出し線 8 の伸長方向も、図 2 及び図 3 に示す方向に限られず、任意に設計することが可能である。

[0161] 本開示のタッチパネル部材が備える導電部は、タッチパネル部材において透明電極を構成するものを適宜選択して適用することができ、導電部のパターンは、図 2 及び図 3 に示すものに限定されない。例えば、静電容量方式によって、指などの接触または接触に近い状態による電気容量の変化を検知可能な透明電極のパターンを適宜選択して適用することができる。

前記導電部の材料としては、光透過性の材料であることが好ましく、例えば、インジウム錫オキサイド (ITO)、酸化インジウム、インジウム亜鉛オキサイド (IZO) 等を主たる構成成分とする酸化インジウム系透明電極材料、酸化錫 (SnO₂)、酸化亜鉛 (ZnO) 等を主たる構成成分とする透明導電膜、ポリアニリン、ポリアセチレン等の導電性高分子化合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、第一の導電部 41 及び第二の導電部 51 は、互いに同種の導電性材料を用いて形成してもよいし、異種の材料を用いて形成してもよい。特に同種の導電性材料を用いて第一の導電部 41 及び第 2 導電部 51 を形成すると、タッチパネル部材の反りや歪みの発生をより効果的に抑制できる観点で好ましい。

前記導電部の厚みは、特に限定されないが、例えばフォトリソグラフィ手

法により導電部を形成する場合には、一般的には、10nm～500nm程度に形成することができる。

[0162] 本開示のタッチパネル部材が備える取出し線を構成する導電材料は、光透過性の有無を問わない。一般的には、取出し線は、高い導電性を有する銀や銅などの金属材料を用いて形成することができる。具体的には、金属単体、金属の複合体、金属と金属化合物の複合体、金属合金を挙げることができる。金属単体としては、銀、銅、金、クロム、プラチナ、アルミニウムの単体などを例示することができる。金属の複合体としては、MAM（モリブデン、アルミニウム、モリブデンの3層構造体）等を例示することができる。金属と金属化合物の複合体としては、酸化クロムとクロムの積層体等を例示することができる。金属合金としては、銀合金や銅合金が汎用される。また、金属合金としては、APC（銀、パラジウム及び銅の合金）等を例示することができる。また、前記取出し線には、前述した金属材料に、適宜樹脂成分が混在していてもよい。

本開示のタッチパネル部材において、取出し線の端部に設けられる端子は、例えば、前記取出し線と同じ材料を用いて形成することができる。

前記取出し線の厚み、及び幅寸法は、特に限定されないが、例えばフォトリソグラフィ手法により取出し線を形成する場合には、一般的には、厚みは10nm～1000nm程度に形成され、幅寸法は5 μ m～200 μ m程度に形成される。一方、スクリーン印刷などの印刷により取出し線を形成する場合には、一般的には、厚みは5 μ m～20 μ m程度に形成され、幅寸法は20 μ m～300 μ m程度に形成される。

[0163] 本開示のタッチパネル部材は、図2～図4に示す形態には限られず、例えば、第一の透明電極と、第二の透明電極とが、それぞれ別個の積層体の上に積層されて構成されるものであってもよい。

図5及び図6は、各々本開示の積層体を備える導電性部材の一例を示す概略平面図である。図5に示す第一の導電性部材201は、本開示の積層体10と、当該積層体10の一方の面に接して配置された第一の透明電極4とを

有し、当該第一の透明電極 4 は、複数の第一の導電部 4 1 を有する。図 6 に示す第二の導電性部材 2 0 2 は、本開示の積層体 1 0 ' と、当該積層体 1 0 ' の一方の面に接して配置された第二の透明電極 5 とを有し、当該第二の透明電極 5 は、複数の第二の導電部 5 1 を有する。

図 7 は、本開示のタッチパネル部材の別の一例を示す概略断面図であり、図 7 に示すタッチパネル部材 2 0 ' は、図 5 に示す第一の導電性部材 2 0 1 と、図 6 に示す第二の導電性部材 2 0 2 とを備える。タッチパネル部材 2 0 ' においては、第一の導電性部材 2 0 1 の第一の透明電極 4 を有しない面と、第二の導電性部材 2 0 2 の透明電極 5 を有する面とが、接着層 6 を介して貼り合わせられている。なお、本開示において、例えば、本開示の積層体と本開示のタッチパネル部材とを接着するための接着層、本開示のタッチパネル部材同士を接着するための接着層、本開示のタッチパネル部材と表示装置等を接着するための接着層としては、光学部材に用いられている従来公知の接着層を適宜選択して用いることができる。本開示のタッチパネル部材に用いられる導電性部材において、透明電極、取出し線及び端子の構成及び材料は、前述した本開示のタッチパネル部材に用いられる透明電極、取出し線及び端子と各々同様とすることができる。

[0164] V. 液晶表示装置

本開示の液晶表示装置は、前述した本開示のポリイミドフィルム又は前述した本開示の積層体と、前記ポリイミドフィルム又は前記積層体の一方の面側に配置された、対向基板間に液晶層を有してなる液晶表示部とを有する。

[0165] 本開示の液晶表示装置は、前述した本開示のポリイミドフィルム又は前述した本開示の積層体を備えるものであることから、光学的歪みが低減されたものであるため、光学特性に優れる。

本開示の液晶表示装置に用いられる本開示の積層体は、ポリイミドフィルムの両面に隣接して、ラジカル重合性化合物及びカチオン重合性化合物の少なくとも 1 種の重合物を含有するハードコート層を有するものであることが好ましい。

また、本開示の液晶表示装置は、前述した本開示のタッチパネル部材を備えるものであっても良い。

また、本開示の液晶表示装置が有する対向基板は、本開示のポリイミドフィルム又は積層体を備えるものであっても良い。

[0166] 以下、本開示の液晶表示装置について、前述した本開示の積層体を用いた例で説明するが、前述した本開示の積層体の代わりに、前述した本開示のポリイミドフィルムも同様に用いることができる。

図8は、本開示の液晶表示装置の一例を示す概略断面図である。図8に示す液晶表示装置100は、本開示の積層体10と、本開示の積層体10'の一方の面に第一の透明電極4を備え、もう一方の面に第二の透明電極5を備えるタッチパネル部材20と、液晶表示部30とを有する。液晶表示装置100において、積層体10は表面材として用いられており、積層体10とタッチパネル部材20とは、接着層6を介して貼り合わせられている。

[0167] 本開示の液晶表示装置に用いられる液晶表示部は、対向配置された基板の間に形成された液晶層を有するものであり、従来公知の液晶表示装置に用いられている構成を採用することができる。

本開示の液晶表示装置の駆動方式としては、特に限定はなく一般的に液晶表示装置に用いられている駆動方式を採用することができ、例えば、TN方式、IPS方式、OCB方式、及びMVA方式等を挙げることができる。

本開示の液晶表示装置に用いられる対向基板としては、液晶表示装置の駆動方式等に応じて適宜選択して用いることができ、本開示のポリイミドフィルム又は積層体を備えるものを用いても良い。

液晶層を構成する液晶としては、本開示の液晶表示装置の駆動方式等に応じて、誘電異方性の異なる各種液晶、及びこれらの混合物を用いることができる。

液晶層の形成方法としては、一般に液晶セルの作製方法として用いられる方法を使用することができ、例えば、真空注入方式や液晶滴下方式等が挙げられる。前記方法によって液晶層を形成後、液晶セルを常温まで徐冷するこ

とにより、封入された液晶を配向させることができる。

本開示の液晶表示装置において、対向配置された基板の間には、さらに複数色の着色層や、画素を画定する遮光部を有していてもよい。また、液晶表示部は、対向配置された基板の外側において、タッチパネル部材が位置する側とは反対側の位置に、発光素子や蛍光体を有するバックライト部を有していてもよい。また、対向配置された基板の外表面には、それぞれ偏光板を有していてもよい。

[0168] 図9は、本開示の液晶表示装置の別の一例を示す概略断面図である。図9に示す液晶表示装置200は、本開示の積層体10と、本開示の積層体10'の一方の面に第一の透明電極4を備える第一の導電性部材201と、本開示の積層体10''の一方の面に第二の透明電極5を備える第二の導電性部材202とを有するタッチパネル部材20'と、液晶表示部30とを有する。液晶表示装置200において、積層体10と第一の導電性部材201、及び第一の導電性部材201と第二の導電性部材202とは、各々接着層6を介して貼り合わせられている。タッチパネル部材20'の構成は、例えば、図7に示すタッチパネル部材20'の構成と同様にすることができる。本開示の液晶表示装置に用いられる導電性部材としては、本開示のタッチパネル部材に用いられる導電性部材と同様のものを用いることができる。

[0169] V I . 有機エレクトロルミネッセンス表示装置

本開示の有機エレクトロルミネッセンス表示装置は、前述した本開示のポリイミドフィルム又は前述した本開示の積層体と、前記ポリイミドフィルム又は前記積層体の一方の面側に配置された、対向基板間に有機エレクトロルミネッセンス層を有してなる有機エレクトロルミネッセンス表示部とを有する。

[0170] 本開示の有機エレクトロルミネッセンス表示装置は、前述した本開示のポリイミドフィルム又は前述した本開示の積層体を備えるものであることから、光学的歪みが低減されたものであるため、光学特性に優れる。

本開示の有機エレクトロルミネッセンス表示装置に用いられる本開示の積

層体は、ポリイミドフィルムの両面に隣接して、ラジカル重合性化合物及びカチオン重合性化合物の少なくとも1種の重合物を含有するハードコート層を有するものであることが好ましい。

また、本開示の有機エレクトロルミネッセンス表示装置は、前述した本開示のタッチパネル部材を備えるものであっても良い。

また、本開示の有機エレクトロルミネッセンス表示装置が有する対向基板は、本開示のポリイミドフィルム又は積層体を備えるものであっても良い。

[0171] 図10は、本開示の有機エレクトロルミネッセンス表示装置の一例を示す概略断面図である。図10に示す有機エレクトロルミネッセンス表示装置300は、本開示の積層体10と、本開示の積層体10'の一方の面に第一の透明電極4を備え、もう一方の面に第二の透明電極5を備えるタッチパネル部材20と、有機エレクトロルミネッセンス表示部40とを有する。有機エレクトロルミネッセンス表示装置300において、積層体10は表面材として用いられており、積層体10とタッチパネル部材20とは、接着層6を介して貼り合わせられている。

[0172] 本開示の有機エレクトロルミネッセンス表示装置（有機EL表示装置）に用いられる有機エレクトロルミネッセンス表示部（有機EL表示部）は、対向配置された基板の間に形成された有機エレクトロルミネッセンス層（有機EL層）を有するものであり、従来公知の有機EL表示装置に用いられている構成を採用することができる。

有機EL表示部は、さらに、支持基板と、有機EL層並びに有機EL層を挟持する陽極層及び陰極層を含む有機EL素子と、有機EL素子を封止する封止基材と、を有していてもよい。前記有機EL層としては、少なくとも有機EL発光層を有するものであれば良いが、例えば、上記陽極層側から、正孔注入層、正孔輸送層、有機EL発光層、電子輸送層および電子注入層がこの順で積層した構造を有するものを有するものを用いることができる。

本開示の有機EL表示装置は、例えば、パッシブ駆動方式の有機ELディスプレイにもアクティブ駆動方式の有機ELディスプレイにも適用可能であ

る。本開示の有機EL表示装置に用いられる対向基板としては、有機EL表示装置の駆動方式等に応じて適宜選択して用いることができ、本開示の積層体を備えるものを用いても良い。

[0173] 図11は、本開示の有機エレクトロルミネッセンス表示装置の別の一例を示す概略断面図である。図11に示す有機エレクトロルミネッセンス表示装置400は、本開示の積層体10と、本開示の積層体10'の一方の面に第一の透明電極4を備える第一の導電性部材201と、本開示の積層体10'の一方の面に第二の透明電極5を備える第二の導電性部材202とを有するタッチパネル部材20'と、有機エレクトロルミネッセンス表示部40とを有する。有機エレクトロルミネッセンス表示装置400において、積層体10と第一の導電性部材201、第一の導電性部材201と第二の導電性部材202とは、各々接着層6を介して貼り合わせられている。タッチパネル部材20'の構成は、例えば、図7に示すタッチパネル部材20'の構成と同様にすることができる。本開示の有機エレクトロルミネッセンス表示装置に用いられる導電性部材としては、本開示のタッチパネル部材に用いられる導電性部材と同様のものを用いることができる。

実施例

[0174] 以下、特に断りがない場合は、25℃で測定又は評価を行った。

[0175] [評価方法]

<ポリイミド前駆体の重量平均分子量>

ポリイミド前駆体の重量平均分子量は、ポリイミド前駆体を0.5重量%の濃度のN-メチルピロリドン(NMP)溶液とし、その溶液をシリンジフィルター(孔径:0.45 μ m)に通じて濾過させ、展開溶媒として、含水量500ppm以下の10mmol%LiBr-NMP溶液を用い、GPC装置(東ソー製、HLC-8120、使用カラム:SHODEX製GPC-LF-804)を用い、サンプル打ち込み量50 μ L、溶媒流量0.5mL/分、40℃の条件で測定を行った。ポリイミド前駆体の重量平均分子量は、サンプルと同濃度のポリスチレン標準サンプル(重量平均分子量:364

, 700, 204, 000, 103, 500, 44, 360, 27, 500, 13, 030, 6, 300, 3, 070) を基準に測定した標準ポリスチレンに対する換算値とした。溶出時間を検量線と比較し、重量平均分子量を求めた。

<ポリイミド前駆体溶液の粘度>

ポリイミド前駆体溶液の粘度は、粘度計（例えば、TVE-22HT、東機産業株式会社）を用いて、25℃で、サンプル量0.8mLとして測定した。

[0176] <膜厚測定法>

10cm×10cmの大きさに切り出したポリイミドフィルムの試験片の四隅と中央の計5点の膜厚を、デジタルニアゲージ（株式会社尾崎製作所製、型式PDN12 デジタルゲージ）を用いて測定し、測定値の平均をポリイミドフィルムの膜厚とした。

[0177] <tanδ曲線>

23℃、56%RHの測定室で動的粘弾性測定装置 RSA-G2（TAインスツルメント製）によって、測定範囲を-40℃以上500℃以下として、変形様式として引張りを選定し、窒素雰囲気下、周波数1Hz、昇温速度10℃/min、最小荷重2g、Axial force>Dynamic Force 1.5%、Strain 0.1%により行うことができる。また、試験片は長さ40mm、幅5mmを用意し、チャック間距離を20mmとして動的粘弾性測定を行い、tanδ（tanδ=損失弾性率（E''）/貯蔵弾性率（E'））の曲線を得た。ピーク及び変曲点の解析時は、目視評価せず、データを数値化して、数値から解析した。

<RSA-G2の測定条件>

(Initial value)

Axial force : 3.0 g

Sensitivity : 1.0 g

Proportional force Mode : Force Tr

ack ing

Axial Force > Dynamic Force : 1.5
%

Minimum axial force : 2.0 g

Programmed Extension Below : 0 Pa
(Auto strain)

Mode : Enabled

Strain adjust : 20.0 %

Minimum strain : 0.01 %

Maximum strain : 3.0 %

Minimum force : 1.5 g

Maximum force : 200.0 g

(Test parameters)

Sampling rate : 10pts/s

Strain % : 0.1%

周波数 : Single point

Frequency 1Hz

なお、 $\tan \delta$ 曲線を測定するサンプルとしては、 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ RH30~50%の環境下に24時間静置したポリイミドフィルムを10cm角以上にサンプリングしたフィルムのさらに中央部を、剃刀またはメスにて5mm幅にスリットの入った切り出し治具を用いて、幅5mm×長さ50mmに(チャック時にサンプル長が20mmとなるように)切り出した物を用いた。幅の測定はノギスを用いて、位置を変えて3回計測した平均値を記録した。この際、幅測定の一部に平均値の3%以上の変動幅のある場合、そのサンプルは使用しなかった。ポリイミドフィルムの厚みは、前記膜厚測定法で測定した値を用いた。

[0178] <全光線透過率>

JIS K7361-1に準拠して、ヘイズメーター(村上色彩技術研究

所製 HM150) により測定した。

[0179] <位相差、複屈折率>

位相差測定装置（王子計測機器株式会社製、製品名「KOBRA-WR」）を用いて、25℃、波長590nmの光で、ポリイミドフィルムの膜厚方向位相差値（Rth）を測定した。膜厚方向位相差値（Rth）は、0度入射の位相差値と、斜め40度入射の位相差値を測定し、これらの位相差値から膜厚方向位相差値Rthを算出した。前記斜め40度入射の位相差値は、位相差フィルムの法線から40度傾けた方向から、波長590nmの光を位相差フィルムに入射させて測定した。

ポリイミドフィルムの複屈折率は、式： Rth/d （ポリイミドフィルムの膜厚（nm））に代入して求めた。

[0180] <YI値（黄色度）>

YI値は、JIS K7373-2006に準拠して、紫外可視近赤外分光光度計（日本分光（株） V-7100）を用い、分光測色方法により、補助イルミナントC、2度視野を用いて、250nm以上800nm以下の範囲を1nm間隔で測定される透過率をもとに、XYZ表色系における三刺激値X、Y、Zを求め、そのX、Y、Zの値から以下の式より算出した。

$$YI = 100 (1.2769X - 1.0592Z) / Y$$

[0181] <ヘイズ値>

JIS K-7105に準拠して、ヘイズメーター（村上色彩技術研究所製 HM150）により測定した。

[0182] （合成例1）

500mLのセパラブルフラスコに、脱水されたジメチルアセトアミド302.0g、及び、1,3-ビス（3-アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン（AprTMOS）2.49g（10mmol）、を溶解させた溶液を液温30℃に制御されたところへ、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（6FDA）2.22g（5mmol）を、温度上昇が2℃以下になるように徐々に投入し、メカニカルスターラーで4

時間攪拌した。そこへ、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン(TFMB) 28.8 g (90 mmol) を添加し、完全に溶解したことを確認後、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(6FDA) 42.0 g (94.5 mmol) を温度上昇が2℃以下になるように数回に分けて徐々に投入し、ポリイミド前駆体1が溶解したポリイミド前駆体溶液1(固形分20重量%)を合成した。ポリイミド前駆体1に用いられたTFMBとAprTMOSとのモル比は90:10であった。ポリイミド前駆体溶液1(固形分20質量%)の25℃における粘度は40150 cpsであり、GPCによって測定したポリイミド前駆体1の重量平均分子量は253000であった。

[0183] (合成例2)

前記合成例1の手順で、TFMBとAprTMOSとのモル比(TFMB:AprTMOS)が80:20になるように反応を実施し、ポリイミド前駆体溶液2とした。ポリイミド前駆体溶液2(固形分25質量%)の25℃における粘度は10180 cpsであり、GPCによって測定したポリイミド前駆体2の重量平均分子量は109000であった。

[0184] (合成例3)

前記合成例1の手順で、TFMBとAprTMOSとのモル比(TFMB:AprTMOS)が60:40になるように反応を実施し、ポリイミド前駆体溶液3とした。ポリイミド前駆体溶液3(固形分30質量%)の25℃における粘度は17300 cpsであり、GPCによって測定したポリイミド前駆体3の重量平均分子量は86000であった。

[0185] (合成例4)

前記合成例1の手順で、TFMBとAprTMOSとのモル比(TFMB:AprTMOS)が95:5になるように反応を実施し、ポリイミド前駆体溶液4とした。ポリイミド前駆体溶液4(固形分25質量%)の25℃における粘度は95300 cpsであり、GPCによって測定したポリイミド前駆体4の重量平均分子量は186500であった。

[0186] (合成例5)

500 mLのセパラブルフラスコに、脱水されたジメチルアセトアミド3081 g、及び、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン(TFMB)322 g(1.00 mol)を入れ、TFMBを溶解させた溶液の液温が30℃に制御されたところへ、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(6FDA)443 g(1.00 mol)を温度上昇が2℃以下になるように数回に分けて徐々に投入し、ポリイミド前駆体5が溶解したポリイミド前駆体溶液5(固形分20重量%)を合成した。ポリイミド前駆体溶液5(固形分20重量%)の25℃における粘度は34920 cpsであり、GPCによって測定したポリイミド前駆体5の重量平均分子量は408500であった。

[0187] (実施例1~4、比較例2)

表1に示すポリイミド前駆体溶液を用いて、下記(1)~(3)の手順に従って熱イミド化を行うことで、実施例1~4、及び、比較例2のポリイミドフィルムをそれぞれ作製した。

(1) 各ポリイミド前駆体溶液をガラス上に塗布し、120℃の循環オーブンで10分乾燥した。

(2) 窒素気流下(酸素濃度100 ppm以下)、昇温速度10℃/分で、350℃まで昇温し、350℃で1時間保持後、室温まで冷却した。

(3) ガラスより剥離し、各ポリイミドフィルムを得た。

[0188] (実施例5)

ポリイミド前駆体溶液4を用い、下記(1)~(3)の手順に従って熱イミド化を行うことで、実施例5のポリイミドフィルムを作製した。

(1) 連続した耐熱性ポリイミドフィルム上にポリイミド前駆体溶液4を塗布した。

(2) 熱風式の連続加熱炉を用いて80℃~180℃まで段階的に昇温させ、合計120分程度乾燥する。

(3) 窒素気流下、酸素濃度(100~1,000 ppm)、遠赤外ヒータ

一を備えた連続加熱炉で昇温速度 $8^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で、 330°C まで昇温し、 330°C で15分間保持後、室温まで冷却した。その後、連続した基材からポリイミドフィルムを剥離し、実施例5のポリイミドフィルムを得た。

[0189] (比較例1)

500 mLのセパラブルフラスコにポリイミド前駆体溶液4 (300.0 g)と脱水されたジメチルアセトアミド(120.0 g)を加え均一になるまで攪拌した。攪拌終了後、当該セパラブルフラスコに、触媒であるピリジン34.9 g (0.22 mol)と無水酢酸45.1 g (0.22 mol)を加え24時間室温で攪拌した。

得られた溶液(400.0 g)を5 Lのセパラブルフラスコに移し、酢酸ブチル(272.0 g)を加え均一になるまで攪拌した。攪拌終了後、当該セパラブルフラスコにメタノール(672.0 g)を徐々に加え、僅かに濁りが見られる溶液を得た。得られた溶液にメタノール(2.016 kg)を一気に加え白色スラリーを得た。得られたスラリーをろ過後、メタノールで5回洗浄することによって、ポリイミド1(60.5 g)を得た。ポリイミド1をDMAcに溶かし、固形分20質量%のポリイミド溶液1を作製した。

上述のように得られたポリイミド溶液1を用いて、下記(1)~(3)の手順を行うことで、 $50\mu\text{m}$ の厚みのポリイミドフィルムを作製した。

(1) ポリイミド溶液1をガラス上に塗布し、 40°C の循環オーブンで60分乾燥した後、 100°C の循環オーブンで30分乾燥した。

(2) 窒素気流下(酸素濃度 100 ppm 以下)、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で、 250°C まで昇温し、 250°C で1時間保持後、室温まで冷却した。

(3) ガラスより剥離し、比較例1のポリイミドフィルムを得た。

[0190] 各ポリイミドフィルムについて、前記評価方法を用いて評価した。評価結果を表1に示す。また、実施例1~5、比較例1及び比較例2のポリイミドフィルムの $\tan\delta$ 曲線、貯蔵弾性率曲線、損失弾性率曲線をそれぞれ図12~図18に示す。

[0191] [表1]

表1.

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
イミド化工程	熱イミド化	熱イミド化	熱イミド化	熱イミド化	熱イミド化	化学イミド化	熱イミド化
ポリイミド前駆体溶液	1	2	3	4	4	4	5
Siジアミンモル比 (モル%)	10	20	40	5	5	5	0
膜厚(μm)	45	45	51	57	52	50	54
全光線透過率 (%)	90.6	90.8	90.2	90.8	91.0	90.8	90.5
YI	2.2	2.1	4.5	2.4	2.3	1.7	2
Haze	0.6	0.3	0.6	0.6	0.3	0.6	0.8
膜厚方向の位相差 (nm)	180	135	102	200	224	1,057	411
複屈折	0.0040	0.0030	0.0020	0.0035	0.0043	0.0211	0.0076
第1ピーク極大値温度(Tg, °C)	299	269	211	330	324	331	347
第1ピーク極大値	0.942	1.015	0.842	0.913	0.952	1.095	0.936
第1ピークの高温側極小値	0.092 (389°C)	0.117 (311°C)	0.104 (263°C)	0.115 (372°C)	0.141 (368°C)	0.082 (400°C)	0.092 (398°C)
第1ピーク高温側温度領域最大値 (第2ピーク極大値)	0.264 (409°C)	0.261 (365°C)	0.210 (325°C)	0.282 (423°C)	0.297 (412°C)	0.150 (430°C)	0.151 (427°C)

[0192] 表1に結果を示す。なお、図12～図16に示すように、実施例1～5に

において、第1ピークの高温側極小値の温度以上500℃以下の温度領域における $\tan \delta$ の最大値は、第2ピークの極大値であった。

表1より、 $\tan \delta$ 曲線において、極大値が最大である第1ピークを有し、第1ピーク高温側温度領域における $\tan \delta$ の最大値が0.18未満である比較例1及び2のポリイミドフィルムは、全光透過率が90%以上で透明性に問題は無いものの、複屈折率が0.008以上と位相差が大きいフィルムであった。

これらに対して $\tan \delta$ 曲線において、極大値が最大である第1ピークを有し、第1ピーク高温側温度領域における $\tan \delta$ の最大値が0.18以上であり、本開示のポリイミドフィルムに相当する実施例1～5のポリイミドフィルムは、全光透過率が90%以上であり、且つ、複屈折率が0.004以下であることから、透明性に優れ、低位相差な樹脂フィルムであることが示された。

符号の説明

- [0193]
- 1 $\tan \delta$ 曲線において極大値が最大である第1ピーク
 - 2 第1ピークの高温側極小値
 - 2 t 第1ピークの高温側極小値の温度
 - 3 第1ピークの高温側極小値の温度以上500℃以下の温度領域における $\tan \delta$ の最大値
 - 10、10'、10" 積層体
 - 4 第一の透明電極
 - 41 第一の導電部
 - 5 第二の透明電極
 - 51 第二の導電部
 - 6 接着層
 - 7 第一の取出し線
 - 71 第一の端子
 - 8 第二の取出し線

- 8 1 第二の端子
- 2 0、2 0' タッチパネル部材
- 2 1 積層体の端縁
- 2 2 アクティブエリア
- 2 3 非アクティブエリア
- 2 4 接続部
- 2 0 1 第一の導電性部材
- 2 0 2 第二の導電性部材
- 3 0 液晶表示部
- 4 0 有機エレクトロルミネッセンス表示部
- 1 0 0、2 0 0 液晶表示装置
- 3 0 0、4 0 0 有機エレクトロルミネッセンス表示装置

請求の範囲

[請求項1] 動的粘弾性測定により得られる温度-損失正接 ($\tan \delta$) 曲線において、極大値が最大である第1ピークの高温側極小値の温度以上500℃以下の温度領域における $\tan \delta$ の最大値が0.18以上であり、

JIS K7361-1に準拠して測定する全光線透過率が、85%以上である、ポリイミドフィルム。

[請求項2] 前記第1ピークの高温側極小値の温度以上であって、300℃以上450℃以下の温度領域における $\tan \delta$ の最大値が0.18以上である、請求項1に記載のポリイミドフィルム。

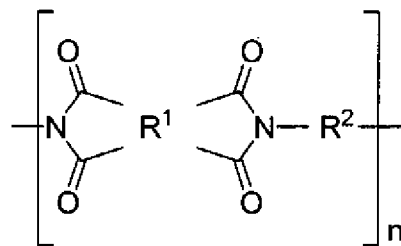
[請求項3] 前記第1ピークの高温側極小値の温度以上であって、350℃以上450℃以下の温度領域における $\tan \delta$ の最大値が0.18以上である、請求項1又は2に記載のポリイミドフィルム。

[請求項4] 芳香族環を含み、且つ、(i) フッ素原子、(ii) 脂肪族環、及び(iii) 芳香族環同士をスルホニル基又はフッ素で置換されていても良いアルキレン基で連結した構造、からなる群から選択される少なくとも1つを含むポリイミドを含有する、請求項1乃至3のいずれか一項に記載のポリイミドフィルム。

[請求項5] 下記一般式(1)で表される構造を有するポリイミドを含有する、請求項1乃至4のいずれか一項に記載のポリイミドフィルム。

[化1]

一般式(1)



(一般式(1)において、 R^1 は芳香族環又は脂肪族環を有するテト

ラカルボン酸残基である4価の基を表し、 R^2 はジアミン残基である2価の基を表し、芳香族環又は脂肪族環を有するジアミン残基を含む。 n は繰り返し単位数を表す。)

[請求項6] 前記一般式(1)で表される構造を有するポリイミドにおいて、前記一般式(1)中の R^2 は、ケイ素原子を有しないジアミン残基、及び、主鎖にケイ素原子を1個又は2個有するジアミン残基から選ばれる少なくとも1種である2価の基を表し、 R^2 の総量の2.5モル%以上50モル%以下が、主鎖にケイ素原子を1個又は2個有するジアミン残基であり、50モル%以上97.5モル%以下が、ケイ素原子を有さず、芳香族環又は脂肪族環を有するジアミン残基である、請求項5に記載のポリイミドフィルム。

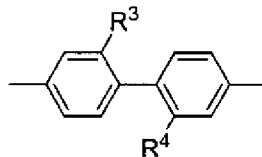
[請求項7] 前記一般式(1)で表される構造を有するポリイミドにおいて、前記一般式(1)中の R^1 が、シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物残基、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物残基、ジシクロヘキサン-3,4,3',4'-テトラカルボン酸二無水物残基、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物残基、ピロメリット酸二無水物残基、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基、4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物残基、3,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物残基、3,3'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物残基、4,4'-オキシジフタル酸無水物残基、及び、3,4'-オキシジフタル酸無水物残基からなる群から選ばれる少なくとも1種の4価の基である、請求項5又は6に記載のポリイミドフィルム。

[請求項8] 前記一般式(1)で表される構造を有するポリイミドにおいて、前記一般式(1)中の R^2 における、前記芳香族環又は脂肪族環を有するジアミン残基が、trans-シクロヘキサンジアミン残基、tr

ans-1, 4-ビスメチレンシクロヘキサンジアミン残基、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン残基、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン残基、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン残基、3, 3'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-[(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン-2, 2-ジイル)ビス(4, 1-フェニレンオキシ)]ジアニリン残基、2, 2-ビス[3-(3-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン残基、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン残基、及び下記一般式(2)で表される2価の基からなる群から選ばれる少なくとも1種の2価の基である、請求項5乃至7のいずれか一項に記載のポリイミドフィルム。

[化2]

一般式(2)



(一般式(2)において、R³及びR⁴はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、またはパーフルオロアルキル基を表す。)

[請求項9] 請求項1乃至8のいずれか一項に記載のポリイミドフィルムと、ラジカル重合性化合物及びカチオン重合性化合物の少なくとも1種の重合物を含有するハードコート層とを有する積層体。

[請求項10] 請求項1乃至8のいずれか一項に記載のポリイミドフィルム、又は、請求項9に記載の積層体である、ディスプレイ用表面材。

[請求項11] 請求項1乃至8のいずれか一項に記載のポリイミドフィルム又は請求項9に記載の積層体と、

前記ポリイミドフィルム又は前記積層体の一方の面側に配置された、複数の導電部からなる透明電極と、

前記導電部の端部の少なくとも一方側において電氣的に接続される複数の取り出し線と、を有するタッチパネル部材。

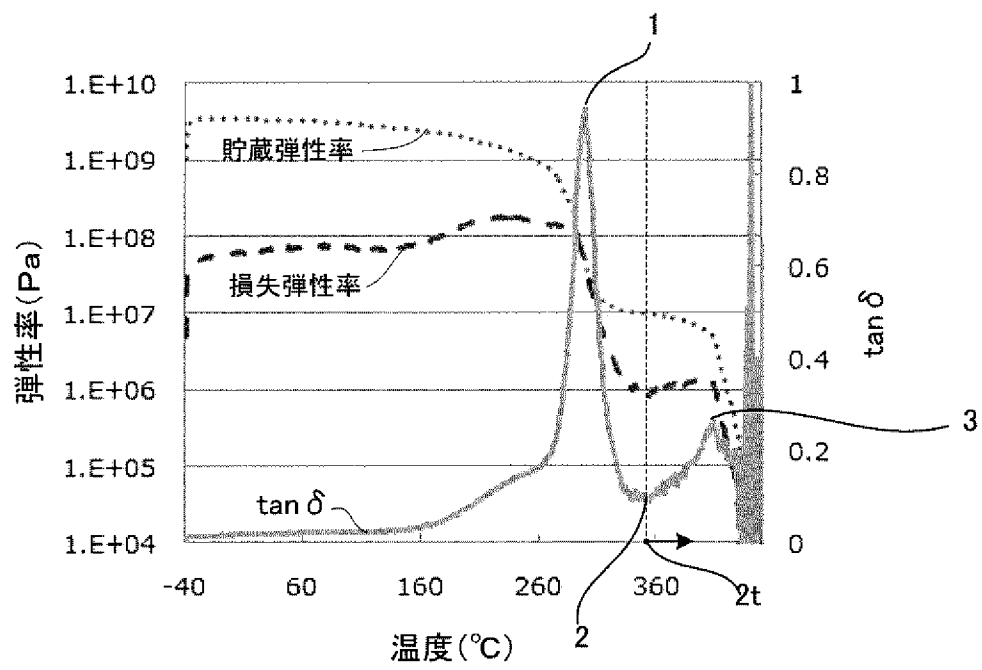
[請求項12] 請求項1乃至8のいずれか一項に記載のポリイミドフィルム又は請求項9に記載の積層体と、

前記ポリイミドフィルム又は前記積層体の一方の面側に配置された、対向基板間に液晶層を有してなる液晶表示部と、を有する液晶表示装置。

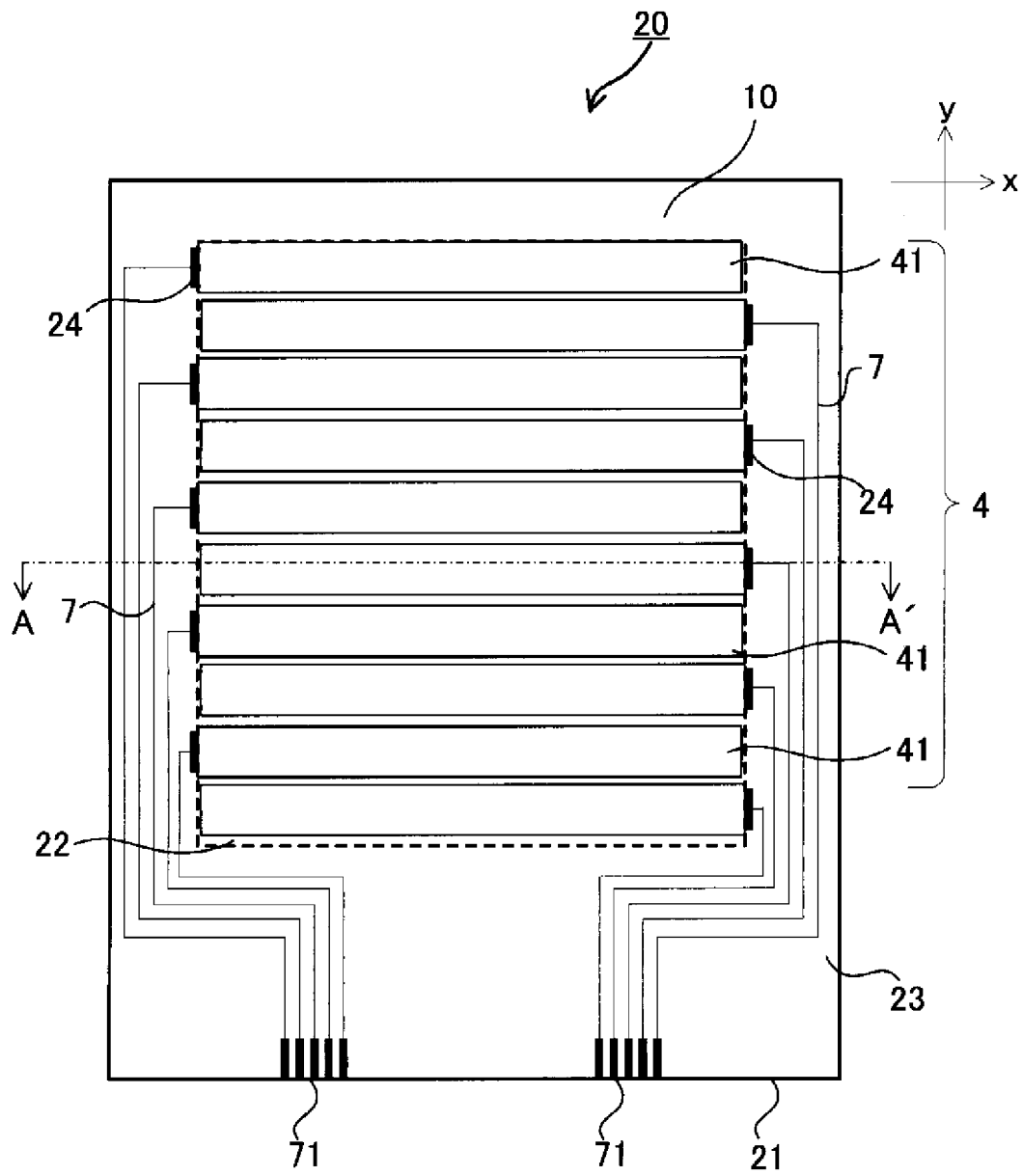
[請求項13] 請求項1乃至8のいずれか一項に記載のポリイミドフィルム又は請求項9に記載の積層体と、

前記ポリイミドフィルム又は前記積層体の一方の面側に配置された、対向基板間に有機エレクトロルミネッセンス層を有してなる有機エレクトロルミネッセンス表示部と、を有する有機エレクトロルミネッセンス表示装置。

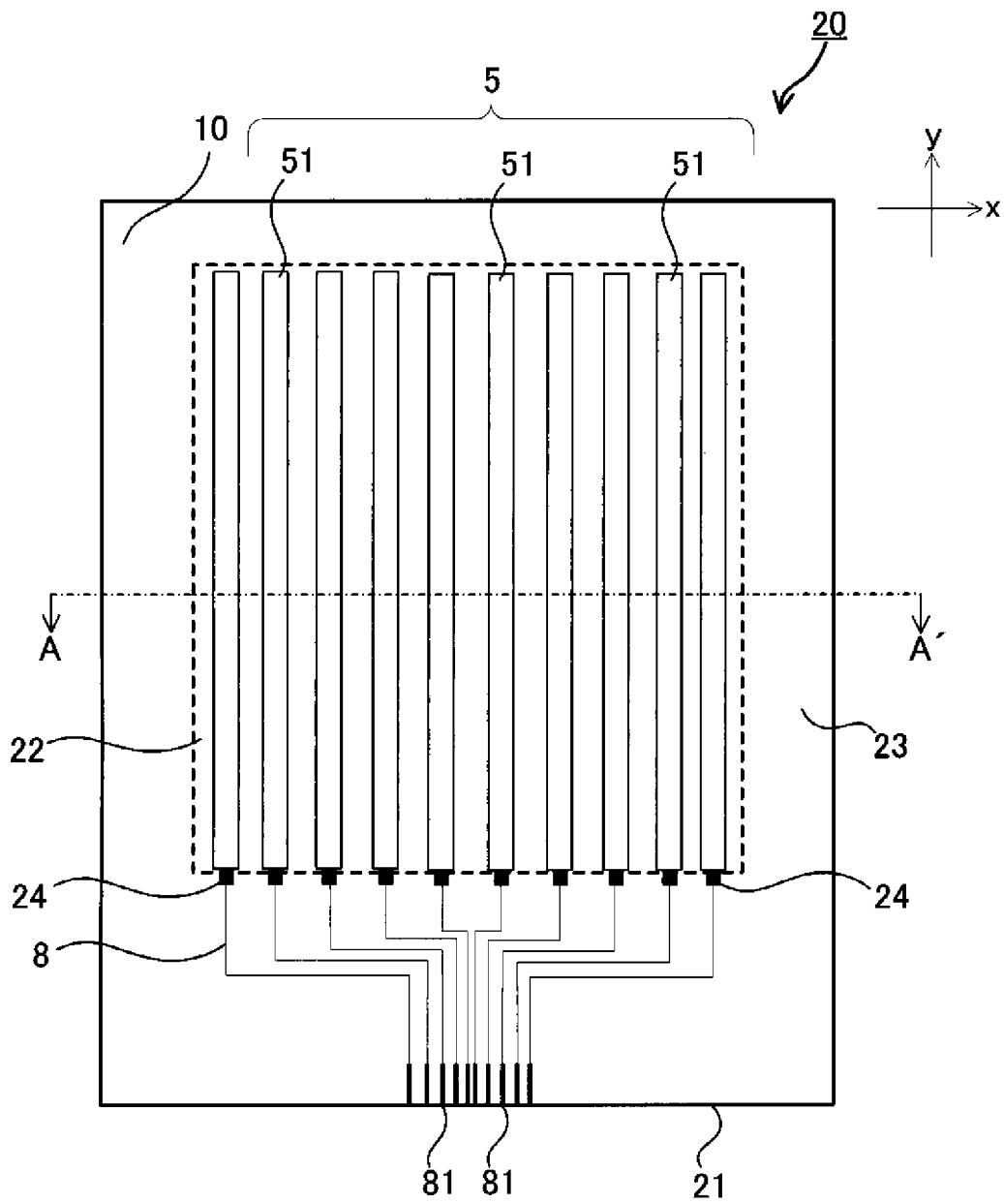
[図1]



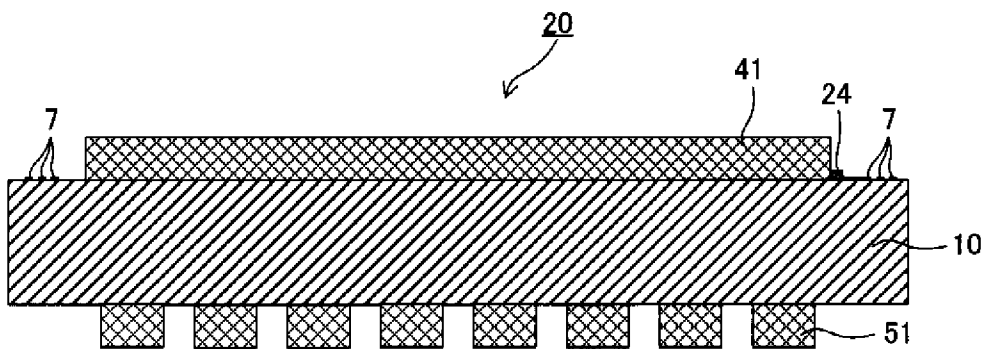
[図2]



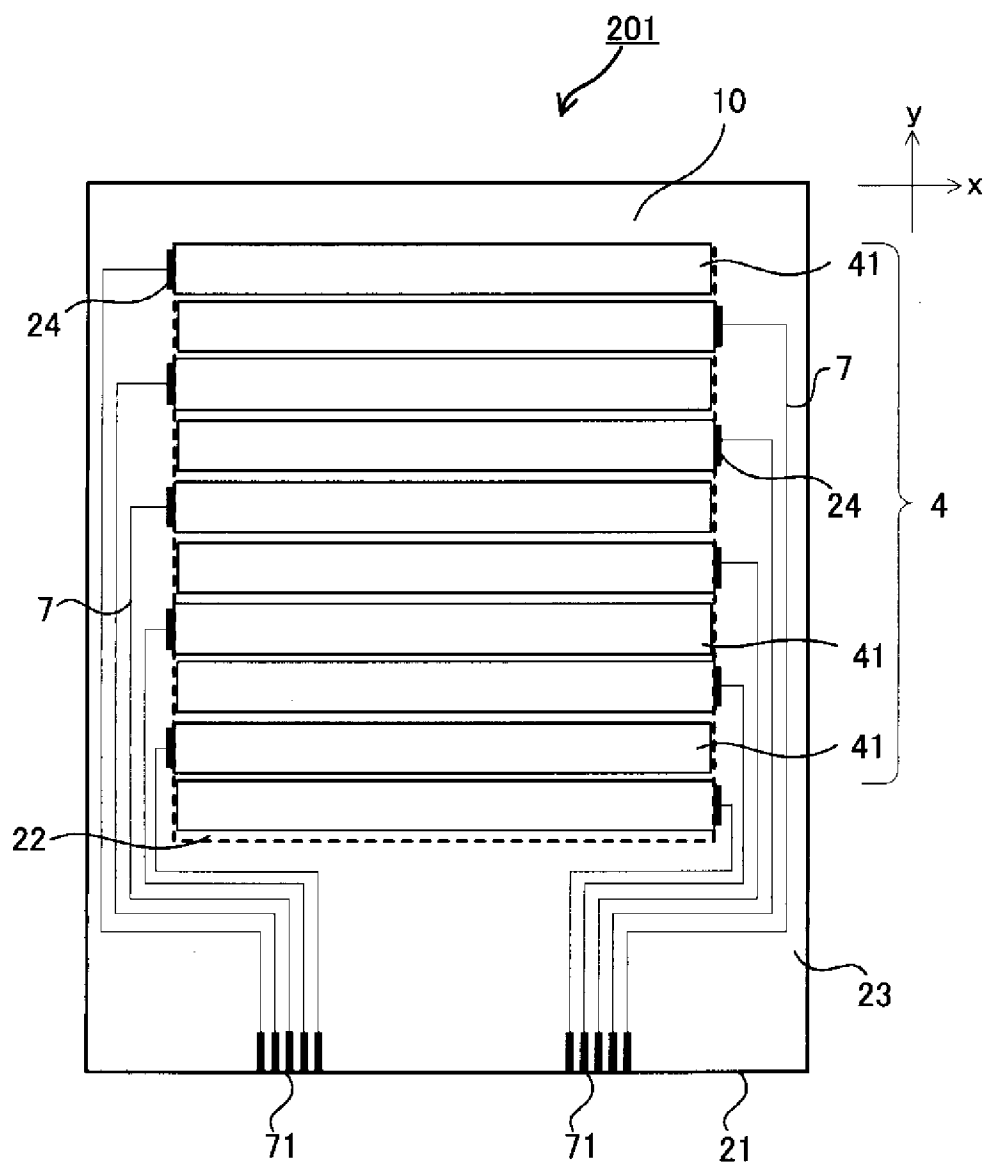
[図3]



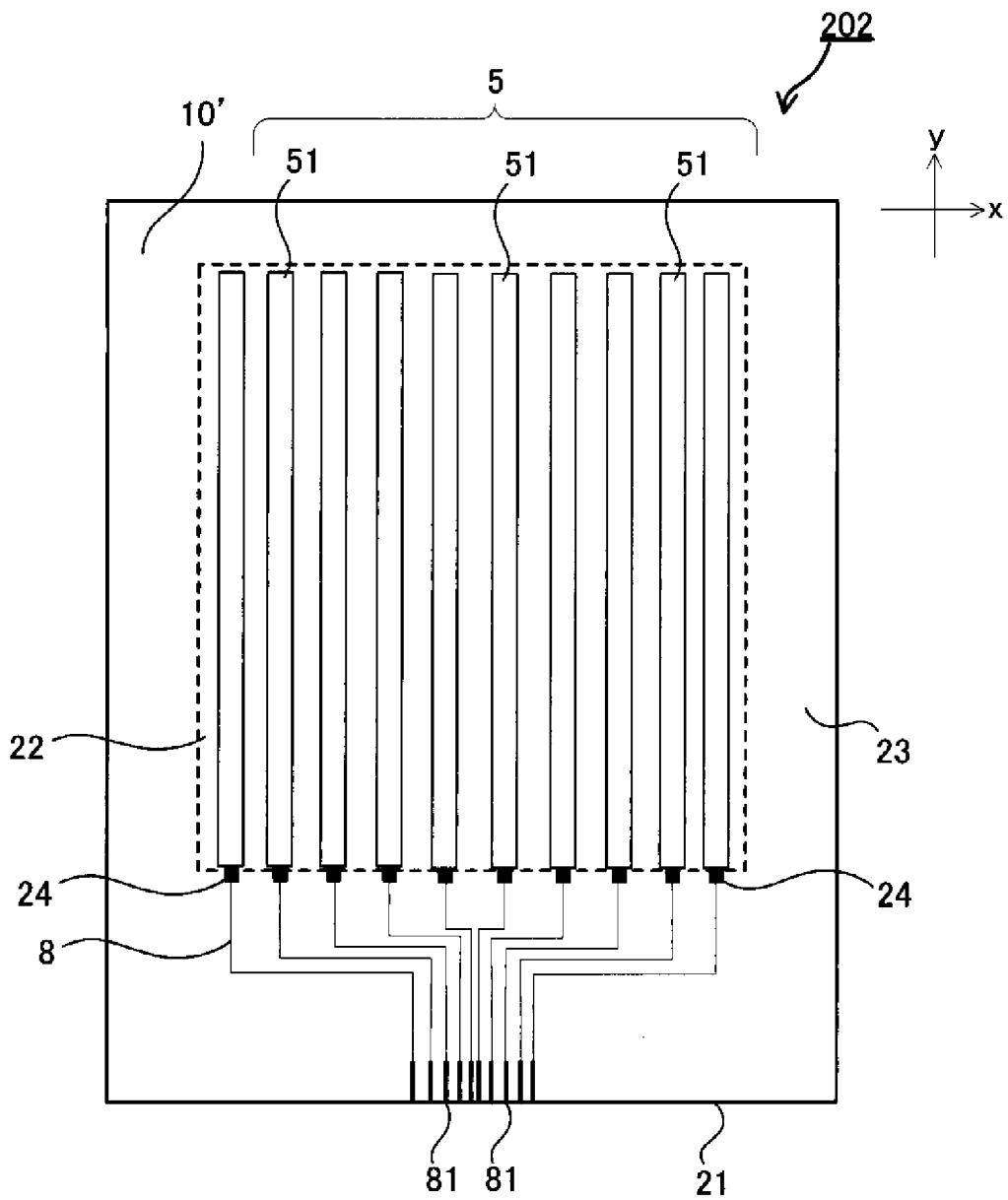
[図4]



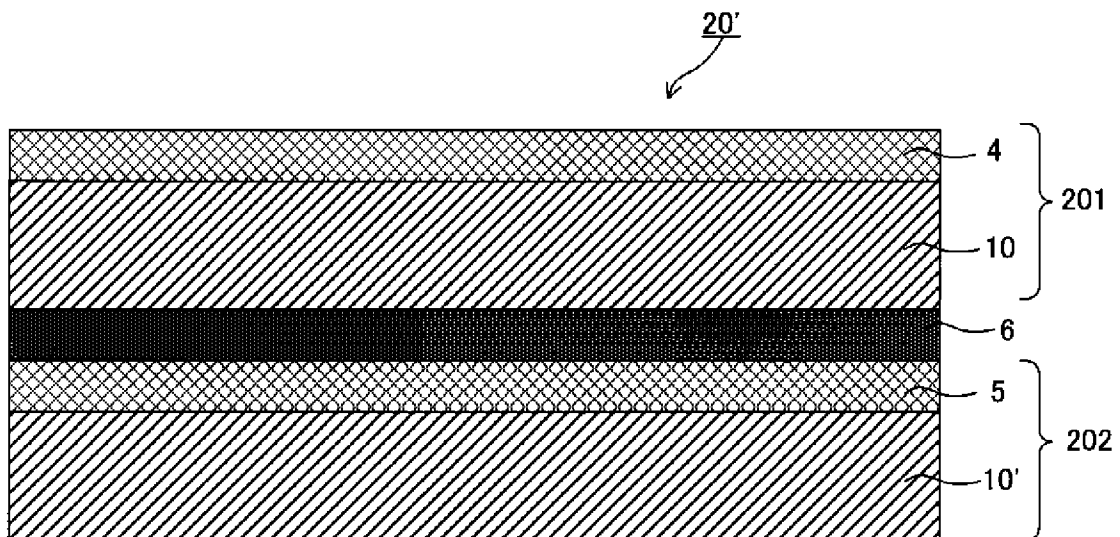
[図5]



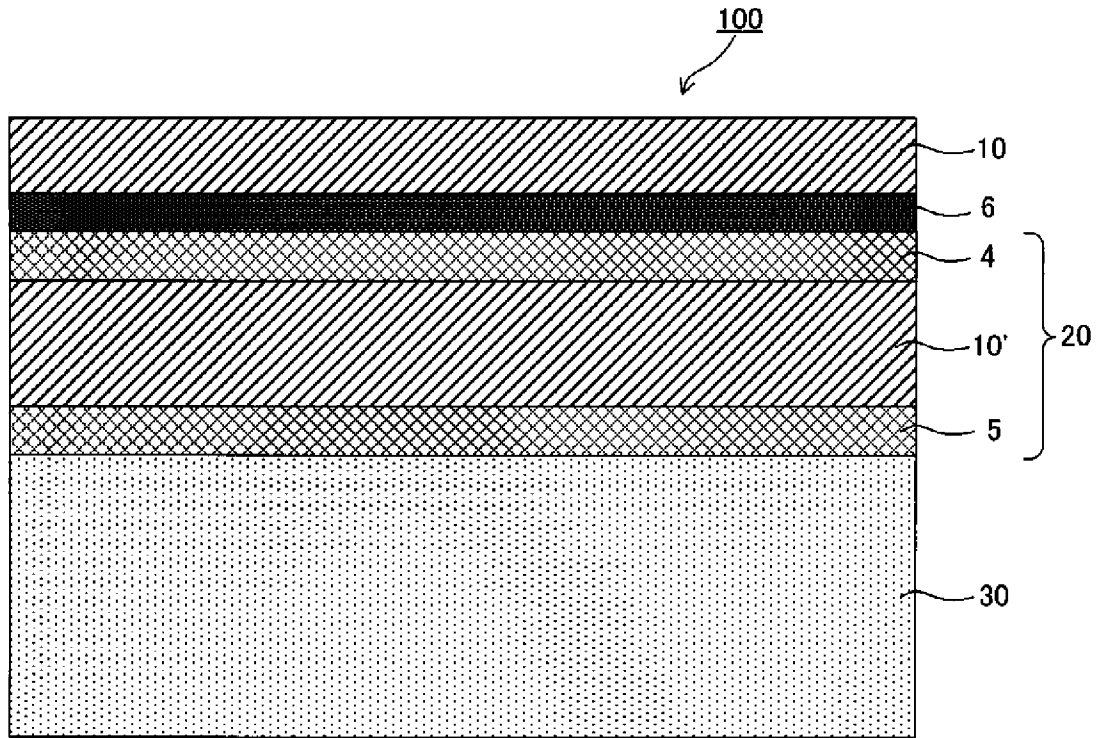
[図6]



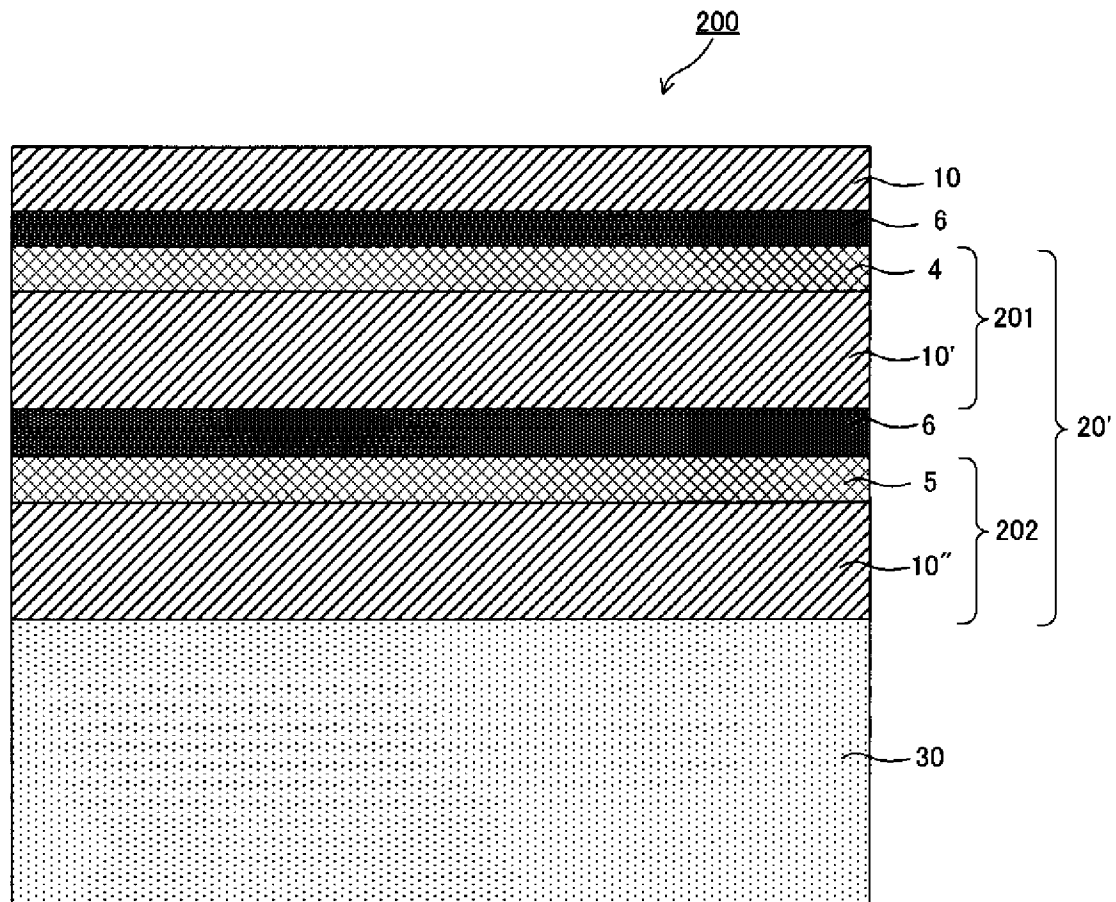
[図7]



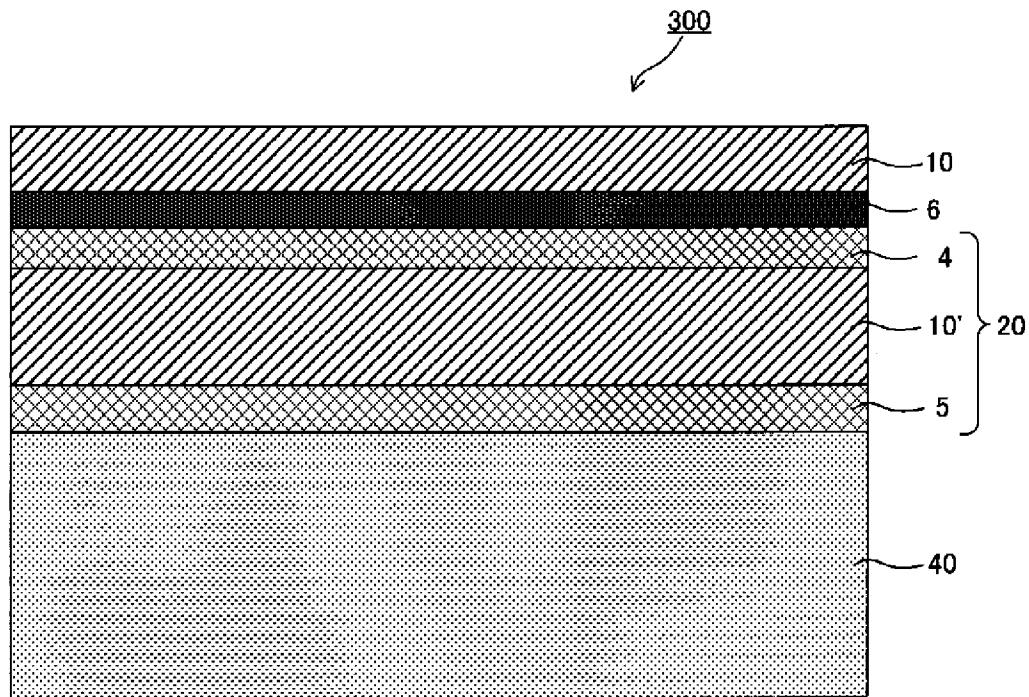
[図8]



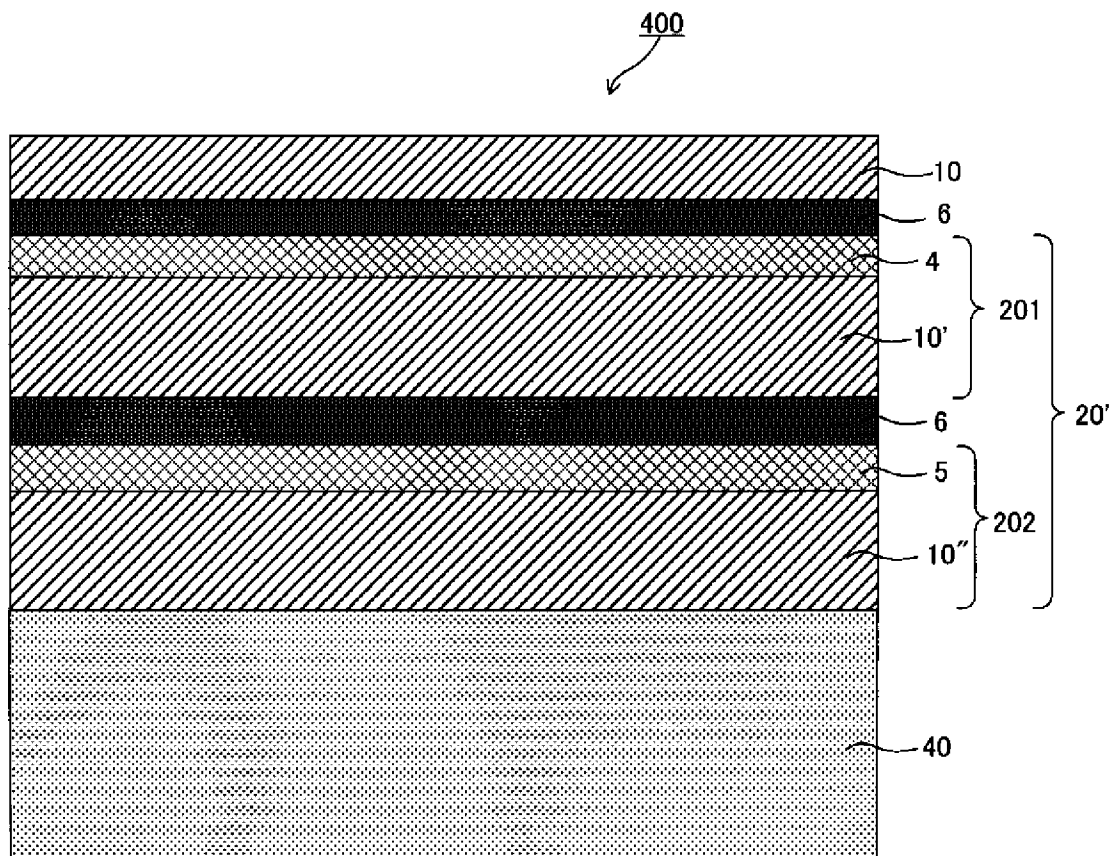
[図9]



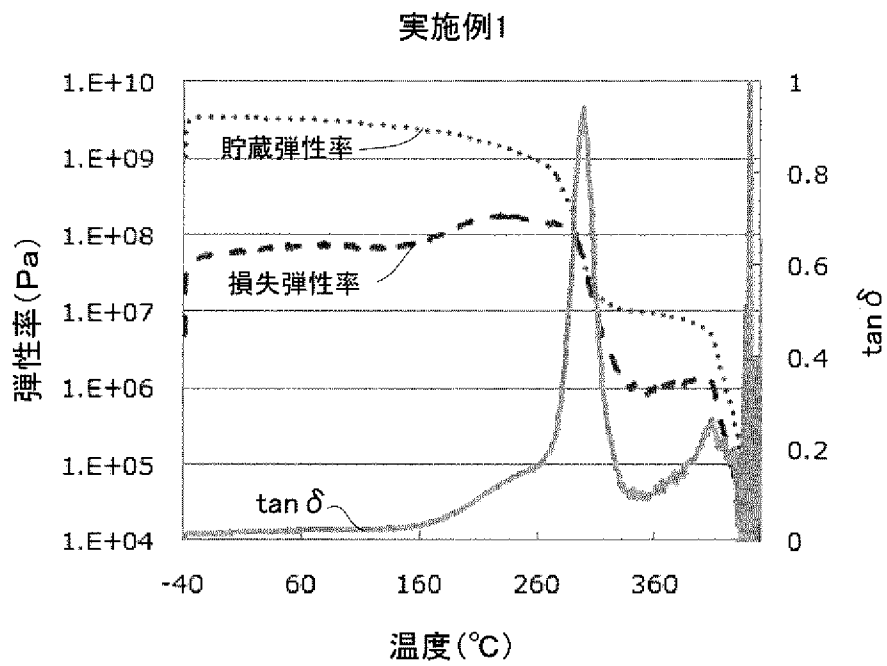
[図10]



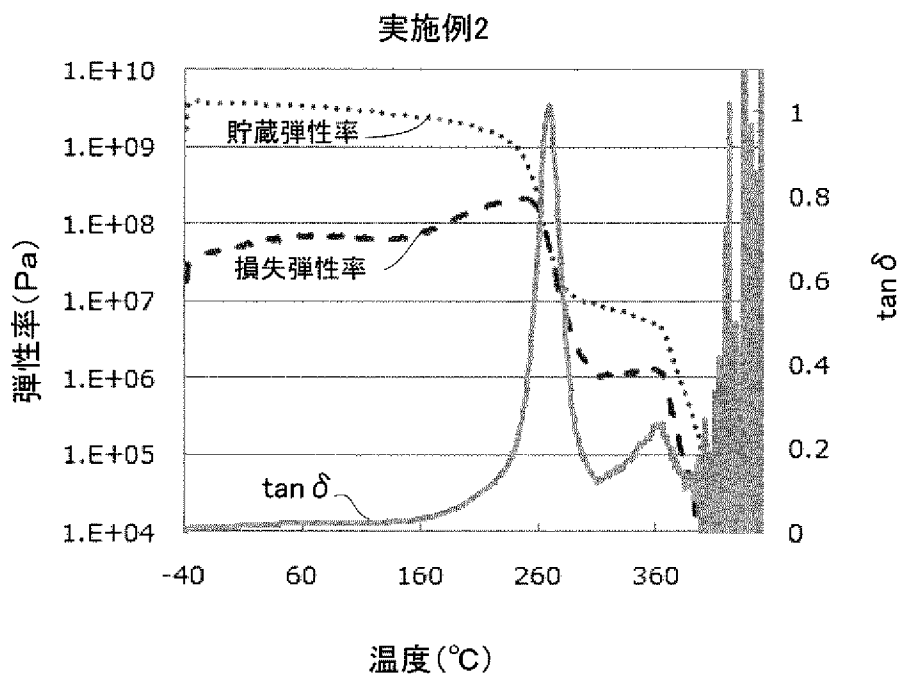
[図11]



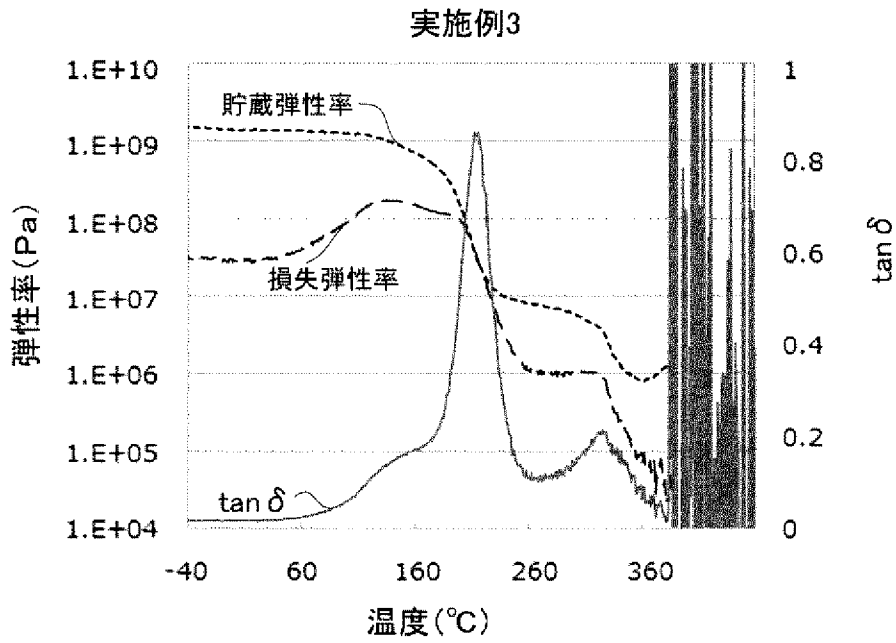
[図12]



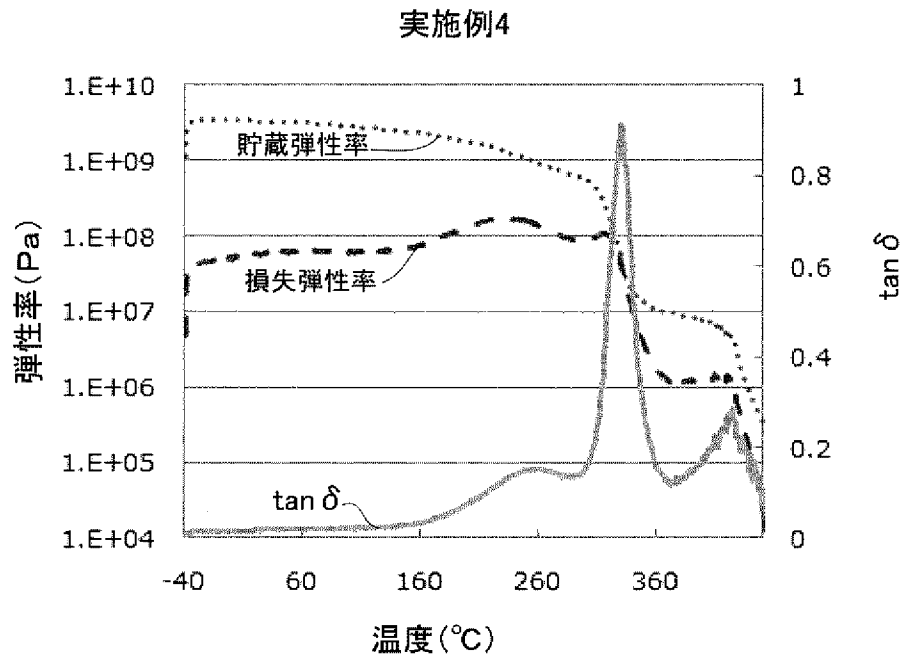
[図13]



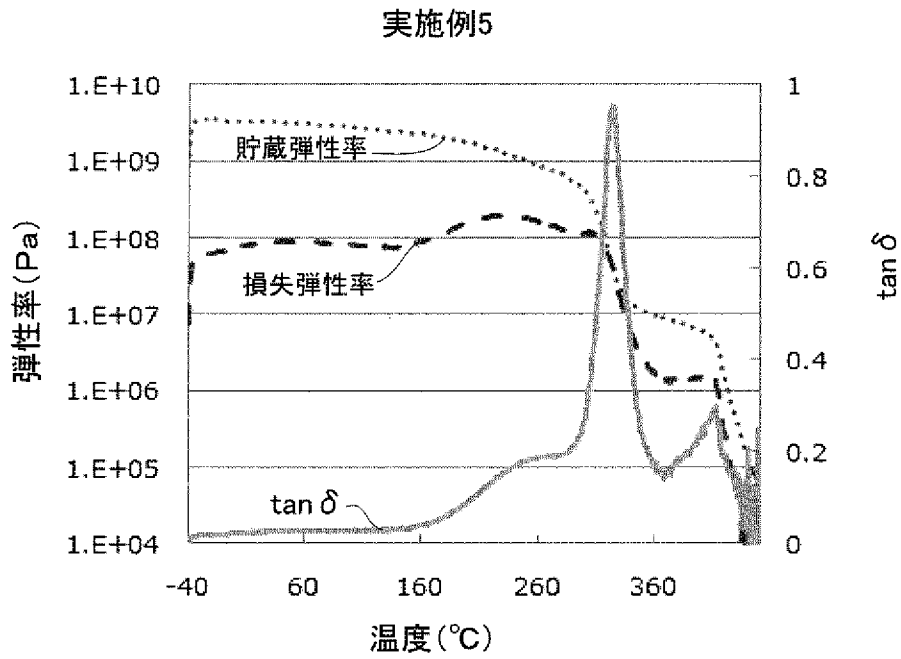
[圖14]



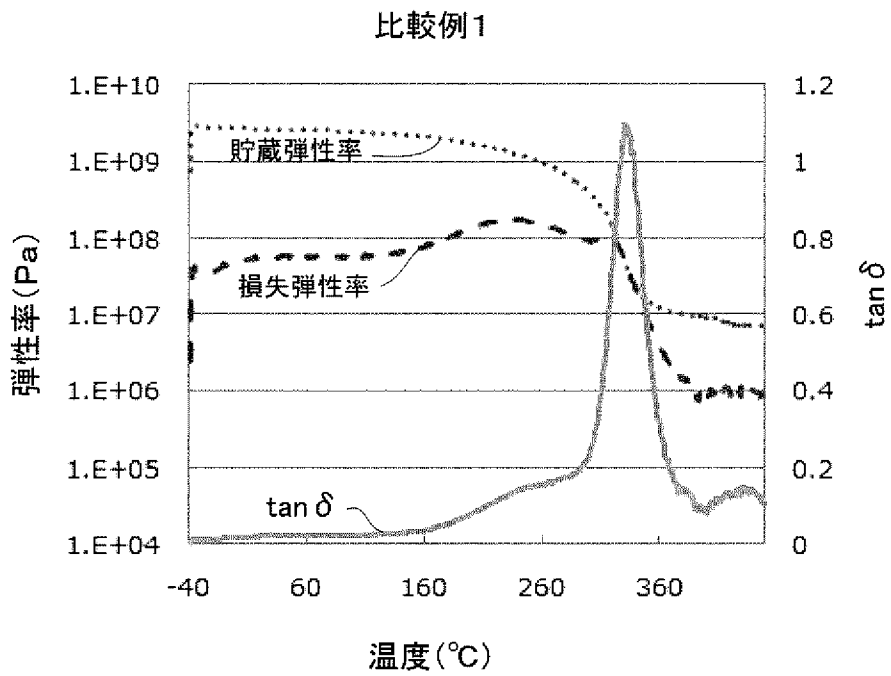
[圖15]



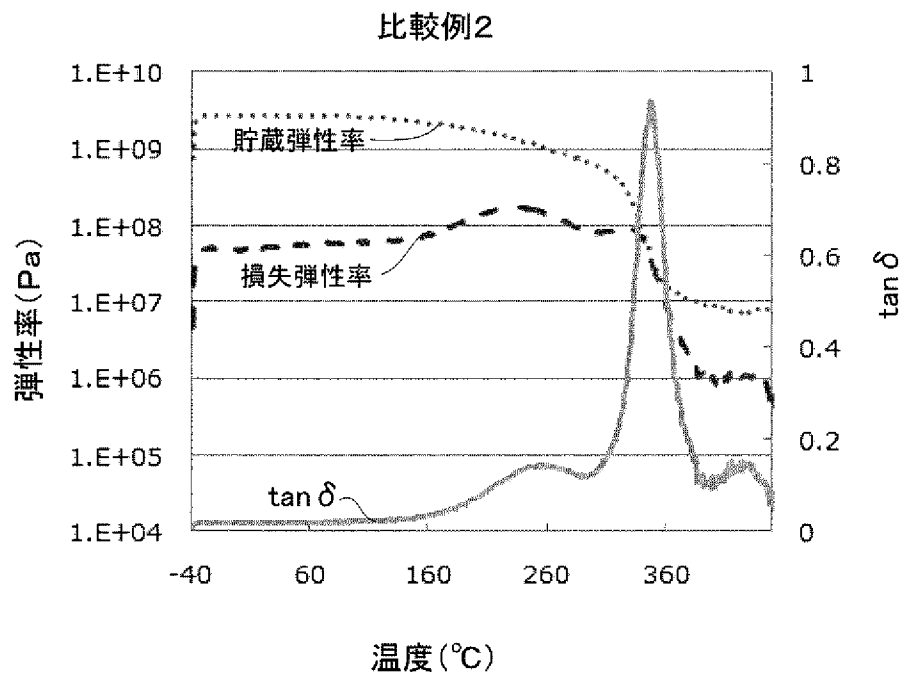
[図16]



[図17]



[図18]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/025899

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08J5/18 (2006.01) i, B32B27/34 (2006.01) i, C08G73/10 (2006.01) i,
C08J7/04 (2006.01) i, G02B1/04 (2006.01) i, G09F9/30 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C08J5/18, C08G73/00-26, C08L, C08K, C08J7/04-06, B32B, G02B1/04,
G02B1/10-18

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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.
X	CN 105461923 A (NANJING UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 06 April 2016, claims, paragraph [0036], examples, paragraph [0086] (Family: none)	1-13
X	WO 2014/162733 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 09 October 2014, claims, paragraphs [0022], [0026], [0034], [0037], [0048], [0051]-[0053], [0102]-[0105], examples, table 1, paragraph [0163] & US 2016/0053135 A1, claims, paragraphs [0031], [0036], [0046], [0049], [0056], [0070], [0071], [0074]-[0076], [0158]-[0162], examples, table 1 & KR 10-2015-0126887 A & CN 105189623 A & TW 201443105 A	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 27 September 2018 (27.09.2018)	Date of mailing of the international search report 09 October 2018 (09.10.2018)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/025899

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 60-166325 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 29 August 1985, entire text (Family: none)	1-13
A	JP 2010-254947 A (JSR CORPORATION) 11 November 2010, entire text (Family: none)	1-13
A	WO 2014/162734 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 09 October 2014, entire text & US 2016/0032055 A1 & CN 105073851 A & KR 10-2015-0124990 A & TW 201500464 A	1-13
A	JP 2016-138280 A (UBE INDUSTRIES, LTD.) 04 August 2016, entire text & JP 2012-41530 A & US 2013/0178597 A1 & WO 2012/011590 A1 & EP 2597111 A1 & TW 201224003 A & KR 10-2013-0041241 A & CN 103228704 A	1-13
P,A	JP 2018-48307 A (ASAHI KASEI CORPORATION) 29 March 2018, entire text & KR 10-2018-0030756 A	1-13
P,A	JP 2017-137443 A (KANEKA CORP.) 10 August 2017, entire text (Family: none)	1-13
P,A	WO 2018/030410 A1 (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 15 February 2018, entire text & JP 2018-28073 A	1-13
P,A	WO 2018/062190 A1 (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 05 April 2018, entire text & JP 2018-59075 A	1-13
P,A	WO 2018/117145 A1 (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 28 June 2018, entire text (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08J5/18(2006.01)i, B32B27/34(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i, G09F9/30(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08J5/18, C08G73/00-26, C08L, C08K, C08J7/04-06, B32B, G02B1/04, G02B1/10-18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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
X	CN 105461923 A (NANJING UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 2016.04.06, 請求の範囲、【0036】、実施例、【0086】 (ファミリーなし)	1-13
X	WO 2014/162733 A1 (三井化学株式会社) 2014.10.09, 請求の範囲、 [0022]、[0026]、[0034]、[0037]、[0048]、[0051]~[0053]、[0102] ~[0105]、実施例、表1、[0163] & US 2016/0053135 A1, クレーム、 [0031]、[0036]、[0046]、[0049]、[0056]、[0070]、[0071]、[0074] ~[0076]、[0158]~[0162]、実施例、表1	1-13

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27.09.2018

国際調査報告の発送日

09.10.2018

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
芦原 ゆりか

4 F

9161

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	& KR 10-2015-0126887 A & CN 105189623 A & TW 201443105 A	
A	JP 60-166325 A (住友ベークライト株式会社) 1985. 08. 29, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2010-254947 A (J S R株式会社) 2010. 11. 11, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	WO 2014/162734 A1 (三井化学株式会社) 2014. 10. 09, 全文 & US 2016/0032055 A1 & CN 105073851 A & KR 10-2015-0124990 A & TW 201500464 A	1-13
A	JP 2016-138280 A (宇部興産株式会社) 2016. 08. 04, 全文 & JP 2012-41530 A & US 2013/0178597 A1 & WO 2012/011590 A1 & EP 2597111 A1 & TW 201224003 A & KR 10-2013-0041241 A & CN 103228704 A	1-13
P, A	JP 2018-48307 A (旭化成株式会社) 2018. 03. 29, 全文 & KR 10-2018-0030756 A	1-13
P, A	JP 2017-137443 A (株式会社カネカ) 2017. 08. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-13
P, A	WO 2018/030410 A1 (大日本印刷株式会社) 2018. 02. 15, 全文 & JP 2018-28073 A	1-13
P, A	WO 2018/062190 A1 (大日本印刷株式会社) 2018. 04. 05, 全文 & JP 2018-59075 A	1-13
P, A	WO 2018/117145 A1 (大日本印刷株式会社) 2018. 06. 28, 全文 (ファミリーなし)	1-13