

(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
2020年7月9日(09.07.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/141614 A2

(51) 国際特許分類:
C08G 73/10 (2006.01) *C09D 179/08* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/016172

(22) 国際出願日: 2020年4月10日(10.04.2020)

(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 2019-089826 2019年5月10日(10.05.2019) JP

(71) 出願人: J X T G エ ネ ル ギ ー
株 式 会 社 (**JXTG NIPPON OIL & ENERGY
CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1008162 東京都千
代田区大手町一丁目1番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 小 松 伸 一 (**KOMATSU Shinichi**);
〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2
号 J X T G エ ネ ル ギ ー 株 式 会 社 内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人セントクレスト国際
特許事務所 (**CENTCREST IP ATTORNEYS**);
〒1040031 東京都中央区京橋2-8-21
喜久家ビル9階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, 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 出願人の請求に基づく第21条(2)(a)による期
間経過前の公開。
- 一 国際調査報告なし; 国際調査報告を受け取り次
第公開される。(規則48.2(g))

(54) **Title:** POLYIMIDE, POLYAMIC ACID, RESIN SOLUTION, COATING AGENT, AND POLYIMIDE FILM

(54) 発明の名称: ポリイミド、ポリアミド酸、樹脂溶液、コーティング剤及びポリイミドフィルム

(57) **Abstract:** A polyimide comprising a polycondensate of: a cyclic aliphatic tetra carboxylic acid dianhydride having an aliphatic 6-membered ring structure; and at least one aliphatic diamine compound selected from the group consisting of an aliphatic diamine (A) having two structural sites (a), at which a primary amino group is bonded to a primary carbon atom, per molecule, and an aliphatic diamine (B) having said structural site (a) and a structural site (b), at which a primary amino group is bonded to a secondary carbon atom, per molecule.

(57) 要約: 脂肪族6員環構造を有する環状脂肪族テトラカルボン酸二無水物と; 分子中に第1級アミノ基が第1級炭素原子に結合した構造部位(a)を2つ有する脂肪族系ジアミン(A)、及び、分子中に前記構造部位(a)と第1級アミノ基が第2級炭素原子に結合した構造部位(b)とを有する脂肪族系ジアミン(B)からなる群から選択される少なくとも1種の脂肪族系ジアミン化合物と; の重縮合物からなる、ポリイミド。



WO 2020/141614 A2

明 細 書

発明の名称：

ポリイミド、ポリアミド酸、樹脂溶液、コーティング剤及びポリイミドフィルム

技術分野

[0001] 本発明は、ポリイミド、ポリアミド酸、樹脂溶液、コーティング剤並びにポリイミドフィルムに関する。

背景技術

[0002] 従来より、高度な耐熱性を有しかつ軽くて柔軟な素材としてポリイミドが着目されている。このようなポリイミドの分野においては、近年では、耐熱性ととともにガラス代替用途等に使用可能な十分な光透過性を有するポリイミドが求められており、様々なポリイミドが開発されてきた。例えば、国際公開第2011/099518号（特許文献1）においては、特定の一般式で記載される繰り返し単位を有するポリイミドが開示されている。このようなポリイミドは十分な耐熱性及び光透過性を有するものであった。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2011/099518号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上記特許文献1に記載のポリイミドは、前述のように、十分な耐熱性及び光透過性を有するものであり、ガラス代替用途に十分に利用可能であった。しかしながら、上記特許文献1に記載のポリイミドは、波長248nmのKrFエキシマレーザー光のような短波長の光を透過させる必要があるような用途（例えば半導体分野、レジスト分野、レーザー関連分野等の短波長領域の光を透過させる必要がある分野）に応用するといった点では必ずしも十分

なものではなかった。

[0005] 本発明は、前記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、波長 248 nm の光の透過率を十分なものとすることが可能なポリイミド；該ポリイミドの前駆体であり、該ポリイミドを製造するために好適に使用することが可能なポリアミド酸；前記ポリイミド及びポリアミド酸のうちの少なくとも 1 種の樹脂を含む樹脂溶液；かかる樹脂溶液からなるコーティング剤；並びに、前記樹脂溶液を用いて得られるポリイミドフィルム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

[0006] 本発明者らは、前記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、ポリイミドを、脂肪族 6 員環構造を有する環状脂肪族テトラカルボン酸二無水物と、第 1 級アミノ基が第 1 級炭素原子に結合した構造部位を有する脂肪族系ジアミンとの重縮合物からなるものとするることにより、波長 248 nm の光の透過率を十分なものとすることが可能となることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0007] すなわち、本発明のポリイミドは、
脂肪族 6 員環構造を有する環状脂肪族テトラカルボン酸二無水物と、
分子中に第 1 級アミノ基が第 1 級炭素原子に結合した構造部位（a）を 2 つ有する脂肪族系ジアミン（A）、及び、分子中に前記構造部位（a）と第 1 級アミノ基が第 2 級炭素原子に結合した構造部位（b）とを有する脂肪族系ジアミン（B）からなる群から選択される少なくとも 1 種の脂肪族系ジアミン化合物と、
の重縮合物からなるものである。

[0008] また、本発明のポリアミド酸は、
脂肪族 6 員環構造を有する環状脂肪族テトラカルボン酸二無水物と、
分子中に第 1 級アミノ基が第 1 級炭素原子に結合した構造部位（a）を 2 つ有する脂肪族系ジアミン（A）、及び、分子中に前記構造部位（a）と第 1 級アミノ基が第 2 級炭素原子に結合した構造部位（b）とを有する脂肪族

系ジアミン（Ｂ）からなる群から選択される少なくとも１種の脂肪族系ジアミン化合物と、
の重付加物からなるものである。

[0009] さらに、本発明の樹脂溶液は、上記本発明のポリイミド及び上記本発明のポリアミド酸の中から選択される少なくとも１種の樹脂と、有機溶媒とを含有するものである。

[0010] また、本発明のコーティング剤は、上記本発明の樹脂溶液からなるものである。

[0011] また、本発明のポリイミドフィルムは、上記本発明の樹脂溶液の硬化物である。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、波長 248 nm の光の透過率を十分なものとすることが可能なポリイミド；該ポリイミドの前駆体であり、該ポリイミドを製造するために好適に使用することが可能なポリアミド酸；前記ポリイミド及びポリアミド酸のうちの少なくとも１種の樹脂を含む樹脂溶液；かかる樹脂溶液からなるコーティング剤；並びに、前記樹脂溶液を用いて得られるポリイミドフィルムを提供することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]実施例 1～3 及び比較例 1 で得られたポリイミドフィルムの波長 200 nm～900 nm の光の透過率を示すグラフである。

[図2]実施例 4～7 及び比較例 4 で得られたポリイミドコートガラス、並びに、石英製スライガラスの波長 200 nm～900 nm の光の透過率を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明をその好適な実施形態に即して詳細に説明する。

[0015] ＜ポリイミド＞

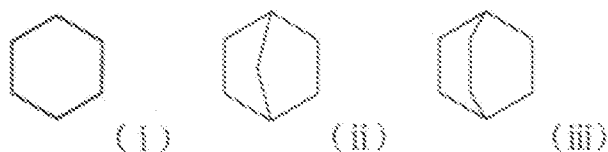
本発明のポリイミドは、前記脂肪族 6 員環構造を有する環状脂肪族テトラカルボン酸二無水物と、前記脂肪族系ジアミン化合物との重縮合物からなる

ものである。

[0016] このような環状脂肪族テトラカルボン酸二無水物は、脂肪族6員環構造を有するものである。ここで、「脂肪族6員環構造」としては、環状の構造部分を形成する炭素原子の数が6個となっている環であればよく、例えば、炭素原子の数が6個の環を含む構造であれば、シクロヘキサン環の構造の他、いわゆる橋かけ環（例えばノルボルナン環等）の構造を有するものであってもよい。このように、本発明において「脂肪族6員環構造」は、例えば、多環構造を形成している場合（例えば、ノルボルナン環構造やビスシクロオクタン環構造のような架橋構造を含む二環式の構造等）においても、そのうちのいずれかの環状構造の部分の炭素原子の数が6個となっていればよい。

[0017] このような脂肪族6員環構造としては、特に制限されるものではないが、例えば、下記式(i)～(iii)：

[0018] [化1]

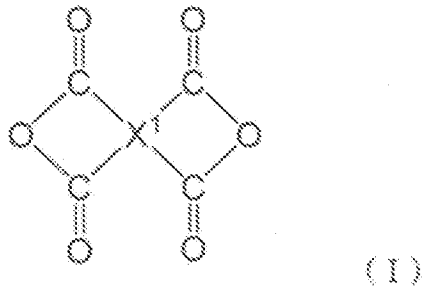


[0019] で表される環状構造が挙げられる。このような脂肪族6員環構造としては、より高度な耐熱性が得られるといった観点から、上記一般式(i)で表される環状構造（シクロヘキサン環の構造）、上記一般式(ii)で表される環状構造（ノルボルナン環の構造）であることが好ましく、上記一般式(ii)で表される環状構造がより好ましい。

[0020] また、このような脂肪族6員環構造を有する環状脂肪族テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、下記一般式(I)：

[0021]

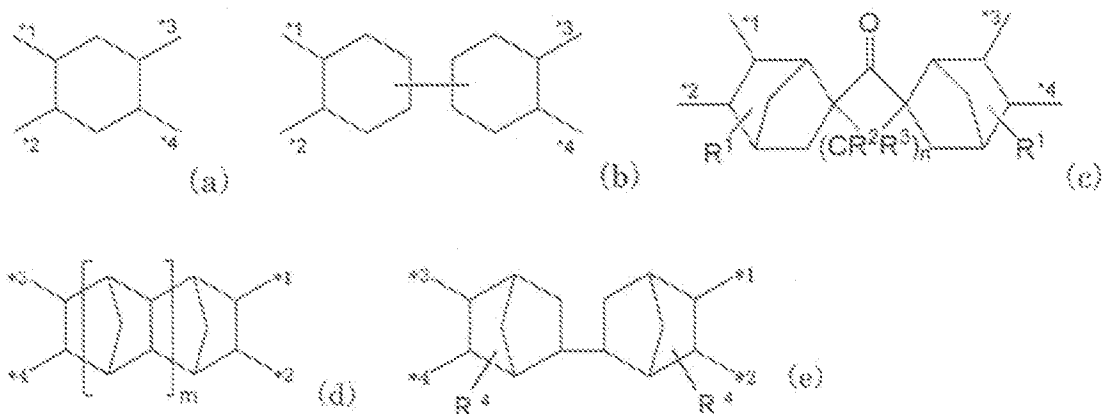
[化2]



[0022] [式 (I) 中、 X^1 は前記脂肪族6員環構造を有する4価の有機基を示す。]で表されるテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。このような式 (I) 中の X^1 として選択され得る、前記脂肪族6員環構造を有する4価の有機基としては、前記脂肪族6員環構造を有していればよく、前記脂肪族6員環構造を形成する炭素原子には、水素原子、水素原子以外の原子等の各種原子や、他の置換基（他の有機基を含む）等が結合していてもよい。

[0023] このような X^1 としては、中でも、透明性や耐熱性の観点から、下記式 (a) ~ (e) :

[0024] [化3]



[0025] [式 (c) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1~10のアルキル基及びフッ素原子よりなる群から選択される1種を示し、 n は0~12の整数を示し、式 (d) 中、 m は0~2の整数を示し、式 (e) 中、 R^4 はそれぞれ独立に水素原子及び炭素数1~10のアルキル基よりなる群から選択される1種を示し、式 (a) ~ (e) 中、記号*1~*4は該記号の付された結合手がそれぞれ X^1 に結合している4本の結合手のうちのいずれかで

あることを示す。]

で表される4価の有機基が好ましく、上記一般式(c)及び(e)で表される4価の有機基がより好ましく、上記一般式(c)で表される4価の有機基が特に好ましい。

[0026] ここにおいて、前記式(c)中の R^1 、 R^2 、 R^3 及び式(e)中の R^4 として選択され得るアルキル基はいずれも炭素数1～10のアルキル基である。このようなアルキル基の炭素数としては、精製がより容易となるという観点から、1～6であることが好ましく、1～5であることがより好ましく、1～4であることが更に好ましく、1～3であることが特に好ましい。また、このような式(c)中の R^1 、 R^2 、 R^3 及び式(e)中の R^4 として選択され得るアルキル基は直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。更に、このようなアルキル基としては精製の容易さの観点から、メチル基、エチル基がより好ましい。また、前記式(c)中の R^1 、 R^2 、 R^3 及び上記式(e)中の R^4 としては、樹脂を製造した際により高度な耐熱性が得られるという観点から、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基又はイソプロピル基であることがより好ましく、水素原子又はメチル基であることが更に好ましく、いずれも水素原子であることが特に好ましい。また、このような式(c)中の複数の R^1 、 R^2 、 R^3 としては、精製の容易さ等の観点から、同一のものであることが特に好ましい。また、上記式(e)中の R^4 も同様の観点から同一のものであることが特に好ましい。さらに、前記一般式(c)中の n に関して、より精製が容易となるといった観点から、上限値は5（特に好ましくは3）であることがより好ましく、また、式(c)中の n は、原料化合物の安定性の観点から、下限値は1（特に好ましくは2）であることがより好ましく、2であることが特に好ましい。このように、一般式(c)中の n としては、2～3の整数であることが特に好ましい。

[0027] また、一般式(d)中の m は0～2（より好ましくは1～2、更に好ましくは1）の整数である。このような m の値が前記上限を超えると製造および精製が困難となる傾向にある。

[0028] また、このような脂肪族6員環構造を有する環状脂肪族テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ビスクロヘプタンテトラカルボン酸二無水物（BHDA）、ジメタノナフタレンテトラカルボン酸二無水物（DNDA）、ビスクロオクタンテトラカルボン酸二無水物（BODA）、ジシクロヘキサン-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物（別名「3, 3', 4, 4'-ビスシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物、[1, 1'-ビ（シクロヘキサン）]-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物」：H-BPDA）、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物（H-PMDA）、[1, 1'-ビ（シクロヘキサン）]-2, 3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物（別名：[1, 1'-ビ（シクロヘキサン）]-2, 2', 3, 3'-テトラカルボン酸二無水物）、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸無水物）、4, 4'-（プロパン-2, 2-ジイル）ビス（シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸無水物）、4, 4'-オキシビス（シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸無水物）、4, 4'-チオビス（シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸無水物）、4, 4'-スルホニルビス（シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸無水物）、4, 4'-（ジメチルシランジイル）ビス（シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸無水物）、4, 4'-（テトラフルオロプロパン-2, 2-ジイル）ビス（シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸無水物）、オクタヒドロペンタレン-1, 3, 4, 6-テトラカルボン酸二無水物、ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、6-（カルボキシメチル）ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2, 3, 5-トリカルボン酸二無水物、ビスシクロ[2.2.2]オクタン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、ビスシクロ[2.2.2]オクター5-エン-2, 3, 7, 8-テトラカルボン酸二無水物、トリシクロ[4.2.2.0^{2,5}]デカン-3, 4, 7, 8-テトラカルボン酸二無水物、トリシクロ[4.2.2.0^{2,5}]デカ-7-エン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物、9-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{2,5}]ノナン-3, 4,

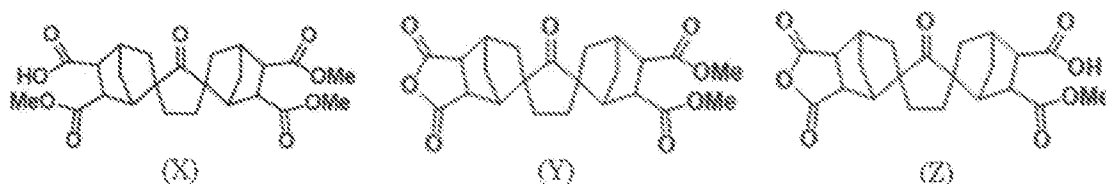
7, 8-テトラカルボン酸二無水物、(4 a r H, 8 a c H)-デカヒドロ-1 t, 4 t : 5 c, 8 c-ジメタノナフタレン-2 c, 3 c, 6 c, 7 c-テトラカルボン酸二無水物、(4 a r H, 8 a c H)-デカヒドロ-1 t, 4 t : 5 c, 8 c-ジメタノナフタレン-2 t, 3 t, 6 c, 7 c-テトラカルボン酸二無水物、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、ビスクロ[2. 2. 2]オクタン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、(4 a r H, 8 a c H)-デカヒドロ-1 t, 4 t : 5 c, 8 c-ジメタノナフタレン-2 c, 3 c, 6 c, 7 c-テトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン-2-スピロ- α -シクロペンタノン- α' -スピロ-2''-ノルボルナン-5, 5'', 6, 6''-テトラカルボン酸二無水物(C p O D A)、ノルボルナン-2-スピロ- α -シクロヘキサノン- α' -スピロ-2''-ノルボルナン-5, 5'', 6, 6''-テトラカルボン酸二無水物、[2, 2'-ビ(ノルボルナン)]-5, 5'', 6, 6''-テトラカルボン酸二無水物、1, 4-フェニレンビス(2-ノルボルナン-5, 6-ジカルボン酸無水物)、4, 4'-ビフェニレンビス(2-ノルボルナン-5, 6-ジカルボン酸無水物)、4, 4''-ターフェニレンビス(2-ノルボルナン-5, 6-ジカルボン酸無水物)、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物のトランス異性体、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物のシス異性体等が挙げられる。

[0029] また、このような脂肪族6員環を含む環状脂肪族テトラカルボン酸二無水物としては、中でも、透明性や耐熱性の観点から、ノルボルナン-2-スピロ- α -シクロペンタノン- α' -スピロ-2''-ノルボルナン-5, 5'', 6, 6''-テトラカルボン酸二無水物(C p O D A)、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物(H-PMDA)及びジシクロヘキサ-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物(H-BPDA)からなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましく、ノルボルナン-2-スピロ- α -シクロペンタノン- α' -スピロ-2''-

ノルボルナン-5, 5', 6, 6'-テトラカルボン酸二無水物 (CpODA) が特に好ましい。なお、このような脂肪族6員環を含む環状脂肪族テトラカルボン酸二無水物の調製方法は特に制限されず、公知の方法を適宜利用することができる (例えばCpODAを調製する場合には、国際公開第2011/099518号に記載されている方法を適宜採用してもよい)。また、このような脂肪族6員環を含む環状脂肪族テトラカルボン酸二無水物は市販品を適宜利用してもよい。

[0030] 本発明において、前記脂肪族6員環を含む環状脂肪族テトラカルボン酸二無水物には、反応中間体のエステル化合物 (トリエステル化合物、ジエステル化合物、モノエステル化合物からなる群から選択される少なくとも1種のエステル化合物) が含まれていてもよい。一般に、テトラカルボン酸二無水物は、テトラエステル化合物を原料として製造することが可能であるが (例えば、テトラエステル化合物を酸無水物化することにより製造可能である)、その製造時の条件によっては、テトラカルボン酸二無水物に反応中間体のエステル化合物が含まれる場合がある。このような反応中間体のエステル化合物としては、例えば、脂肪族6員環を含む環状脂肪族テトラカルボン酸二無水物がCpODAである場合であって、その製造時の原料にテトラメチルエステルを利用した場合には、下記式 (X) で表されるトリエステル化合物、下記式 (Y) で表されるジエステル化合物 (ハーフエステル)、下記式 (Z) で表されるモノエステル化合物を挙げることができる。

[0031] [化4]



[0032] また、このような脂肪族6員環を含む環状脂肪族テトラカルボン酸二無水物を用いて製造されるポリイミドフィルムの靱性をより向上させることが可能となることから、該環状脂肪族テトラカルボン酸二無水物に前述のような反応中間体のエステル化合物が含まれる場合、その反応中間体のエステル化

合物の含有量は、より少ないことが好ましく、5質量%以下であることがより好ましく、2質量%以下であることが更に好ましい。なお、このような脂肪族6員環を含む環状脂肪族テトラカルボン酸二無水物中に含まれる反応中間体のエステル化合物の含有量は、その化合物の $^1\text{H-NMR}$ 測定を行い、そのプロトン積分比を用いて算出することができる。

[0033] また、このような脂肪族6員環を含む環状脂肪族テトラカルボン酸二無水物に含まれる水分量は、当該化合物を用いて得られるポリイミド前駆体ワニス（ポリアミド酸ワニス）、ポリイミドワニスの保存安定性の観点から、500ppm以下であることが好ましく、300ppm以下であることがより好ましい。このような水分量が前記上限値を超えると、その水分に起因してワニス中においてポリマー鎖中のアミド酸部位が加水分解を受けてしまい、分子量が低下してしまうことから、ワニスの粘度が低下してしまう傾向にある。なお、このような脂肪族6員環を含む環状脂肪族テトラカルボン酸二無水物における水分量（含水量）は、電量滴定法によるカールフィッシャー法を採用して測定される値を採用することができる。

[0034] また、本発明にかかる脂肪族系ジアミン化合物は、分子中に第1級アミノ基が第1級炭素原子に結合した構造部位（a）を2つ有する脂肪族系ジアミン（A）、及び、分子中に前記構造部位（a）と第1級アミノ基が第2級炭素原子に結合した構造部位（b）とを有する脂肪族系ジアミン（B）からなる群から選択される少なくとも1種の化合物である。

[0035] ここで、本明細書において「第1級アミノ基が第1級炭素原子に結合した構造部位（a）」は、式： $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ で表される構造部位（なお、式中の炭素原子は第1級炭素原子であり、式中に記載されている結合手のうちの NH_2 に結合していない結合手は別の炭素原子に結合する）であり、また、「第1級アミノ基が第2級炭素原子に結合した構造部位（b）」は、式： $>\text{CH}-\text{NH}_2$ で表される構造部位（なお、式中の炭素原子は第2級炭素原子であり、式中に記載されている結合手のうちの NH_2 に結合していない2つの結合手はそれぞれ別の炭素原子に結合する）である。

[0036] このような構造部位（a）を分子中に2つ有する脂肪族系ジアミン（A）としては、下記一般式（X1）：



（式中の X^2 は、単結合、又は、エーテル結合（式： $-\text{O}-$ で表される構造部分）、シロキサン結合（式： $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ で表される構造部分）及びチオエーテル構造（式： $-\text{S}-$ で表される構造部分）の中から選択される少なくとも1種の結合部位を有していてもよい2価の脂肪族炭化水素基を示す。）

で表される脂肪族ジアミンを好適なものとして挙げることができる。なお、このような式（X1）で表される化合物において、 X^2 が単結合である場合、その化合物は式： $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ で表される化合物となる。また、このような X^2 として選択され得る2価の脂肪族炭化水素基としては、炭素数が1～50のものがより好ましい。

[0037] また、このような X^2 として選択され得る2価の脂肪族炭化水素基は、非環式のものであっても、あるいは、環式のものであってもよい。また、このような2価の脂肪族炭化水素基が非環式のものである場合には、直鎖状のものであっても、分岐鎖状のものであってもよいが、耐熱性の観点から、直鎖状のものが好ましい。また、2価の脂肪族炭化水素基が環式のものである場合には、2価の脂肪族炭化水素基は、橋かけ構造を有するものであってもよい（例えば、ノルボルナン環を含む構造等）。

[0038] このような X^2 として選択され得る2価の脂肪族炭化水素基としては、例えば、置換基を有していてもよい2価の直鎖状脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよい2価の環状脂肪族炭化水素基（橋かけ構造を有するものを含む）、置換基を有していてもよくかつ主鎖中に炭素原子がヘテロ原子としての酸素原子に置換されて式： $-\text{O}-$ で表される構造部分（エーテル結合）が導入された2価の直鎖状脂肪族炭化水素基、置換基を有していてもよくかつ主鎖中に式： $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ で表される構造部分が導入された2価の直鎖状脂肪族炭化水素基を好適なものとして挙げることができる。

[0039] このような X^2 として選択され得る2価の脂肪族炭化水素基が2価の直鎖状の脂肪族炭化水素基である場合、その炭素数は1～50であることが好ましく、2～40であることがより好ましく、4～30であることが更に好ましい。このような炭素数が前記下限未満では脆くなる傾向にあり、他方、前記上限を超えると耐熱性が低下する傾向にある。このように、 X^2 として選択され得る2価の直鎖状の脂肪族炭化水素基としては、炭素数が上記範囲にあるアルキレン基が特に好ましい。

[0040] また、上記 X^2 として選択され得る2価の脂肪族炭化水素基が、2価の環状脂肪族炭化水素基である場合、その炭素数は3～50であることが好ましく、4～40であることがより好ましく、5～30であることが更に好ましい。このような炭素数が前記下限未満では脆くなる傾向にあり、他方、前記上限を超えると耐熱性が低下する傾向にある。

[0041] このような2価の環状脂肪族炭化水素基としては、例えば、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、ノルボルナン等の環状脂肪族炭化水素基から2つの水素原子が除かれた残基（シクロアルキレン基等）等が挙げられる。さらに、このような2価の環状脂肪族炭化水素基としては、フィルム靱性の観点から、環状構造が橋かけ環以外の構造の場合には1位と3位の位置（6員環である場合に、いわゆるメタ位に相当する部分）にそれぞれ構造部位（a）が結合しているものが好ましく、環状構造が橋かけ環の場合には1位の炭素原子（橋頭の炭素原子）に結合する3つの炭素原子のうちの位置番号が低い2つ炭素原子にそれぞれ構造部位（a）が結合しているものが好ましい。例えば、2価の環状脂肪族炭化水素基がシクロヘキシレン基の場合には、1,3-シクロヘキシレン基であることが好ましく、また、環式の脂肪族炭化水素基がノルボルナン環から2つの水素原子が除かれた残基である場合、2位と6位の位置に構造部位（a）が結合しているものが好ましい。

[0042] また、上記 X^2 として選択され得る2価の脂肪族炭化水素基が、主鎖中に炭素原子がヘテロ原子としての酸素原子に置換されて式：-O-で表される構

造部分（エーテル結合）が導入された 2 価の直鎖状脂肪族炭化水素基である場合、かかる基としては、前述の 2 価の直鎖状脂肪族炭化水素基中の炭素原子の少なくとも 1 つが酸素原子に置換されたものを好適に利用でき、例えば、式： $*-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_2-*$ （式中の*は構造単位（a）に結合する結合手を示す。）で表される 2 価の基等を好適に利用できる。また、主鎖中に式： $-Si-O-Si-$ で表される構造部分が導入された 2 価の直鎖状脂肪族炭化水素基としては、例えば、式： $*-R_a-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-R_a-*$ （式中の*は構造単位（a）に結合する結合手を示し、 R_a は単結合又は炭素数 1～46 のアルキレン基を示す。）で表される 2 価の基等を好適に利用できる。

[0043] なお、上記 X^2 として選択され得る 2 価の脂肪族炭化水素基が有していてもよい置換基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などを挙げることができ、中でも、メチル基、エチル基が好ましい。

[0044] また、このような脂肪族系ジアミン（A）としては、1，6-ヘキサンジアミン、1，3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、下記式：

[0045] [化5]



[0046] で表されるビス（アミノメチル）ノルボルナン（例えば、2，5-ビス（アミノメチル）ビスクロ〔2.2.1〕ヘプタン、2，6-ビス（アミノメチル）ビスクロ〔2.2.1〕ヘプタン等）、下記式：

[0047] [化6]



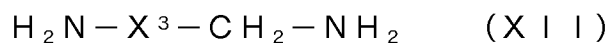
[0048] で表される 3（4），8（9）-ビス（アミノメチル）トリシクロ〔5.2

、 1, 0^{2, 6}] デカン、 1, 4-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン、 1, 2-ビス (2-アミノエトキシ) エタン、 1, 3-ビス (3-アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン、 エチレンジアミン、 トリメチレンジアミン、 テトラメチレンジアミン、 ペンタメチレンジアミン、 ヘプ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、 デカメチレンジアミン、 ウンデカメチレンジアミン、 ドデカメチレンジアミン、 トリデカメチレンジアミン、 テトラデカメチレンジアミン、 ペンタデカメチレンジアミン、 ヘキサデカメチレンジアミン、 ヘプタデカメチレンジアミン、 オクタデカメチレンジアミン、 ノナデカメチレンジアミン、 エイコサメチレンジアミン、 4, 9-ジオキサー 1, 12-ドデカンジアミン、 *cis*-ヘキサヒドロ-*m*-キシリレンジアミン、 *trans*-ヘキサヒドロ-*m*-キシリレンジアミン、 プロピレンジアミン、 1, 2-ジアミノ-2-メチルプロパン、 2-メチル-1, 5-ジアミノペンタン、 2-メチル-1, 3-プロパンジアミン、 2, 2'-オキシビス (エチルアミン)、 ジエチレングリコールビス (3-アミノプロピル) エーテル、 トリエチレングリコールビス (2-アミノエチル) エーテル、 ポリエチレングリコールビス (3-アミノプロピル) エーテル、 2, 2'-チオビス (エチルアミン)、 信越化学製アミノ変性シリコンオイル (例えば、 商品名: X-22-1660B-3 (Mw: 4400)、 X-22-161B (Mw: 3000)、 X-22-161A (Mw: 1600)、 X-22-9409 (Mw: 1340) 等)、 Gele s t 社製ジメチルシロキサン型ジアミン (例えば、 商品名: DMS-A11、 DMS-A12、 DMS-A15、 DMS-A21、 DMS-A31、 DMS-A32、 DMS-A35 等) 等が挙げられる。

[0049] このような脂肪族系ジアミン (A) としては、 光透過性や製膜性の観点から、 1, 3-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン、 2, 6-ビス (アミノメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、 1, 6-ヘキサレンジアミン、 1, 4-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン、 1, 2-ビス (2-アミノエトキシ) エタン、 1, 3-ビス (3-アミノプロピル) テトラメチルジシロ

キサンが好ましい。また、このような脂肪族系ジアミン（A）の中でも、光透過性の観点からは、1，3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、1，6-ヘキサレンジアミン、1，2-ビス（2-アミノエトキシ）エタン、1，3-ビス（3-アミノプロピル）テトラメチルジシロキサンがより好ましく、1，3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、1，6-ヘキサレンジアミン、1，3-ビス（3-アミノプロピル）テトラメチルジシロキサンが更に好ましい。

[0050] 前記構造部位（a）と前記構造部位（b）とを有する脂肪族系ジアミン（B）としては、下記一般式（XⅠⅠ）：



（式中の X^3 は、置換基を有していてもよくかつアミノ基（ $-\text{NH}_2$ ）と直接結合する第2級炭素原子を含む2価の鎖状脂肪族炭化水素基または置換基を有していてもよい2価の環状脂肪族炭化水素基を示す。ただし、 X^3 に直接結合しているアミノ基（ $-\text{NH}_2$ ）は、 X^3 中の第2級炭素原子（例えば環状脂肪族炭化水素基の環状構造を形成する炭素原子）に結合し、化合物中において式： $>\text{CH}-\text{NH}_2$ で表される構造部位を形成する。）

で表される脂肪族ジアミンを好適なものとして挙げるができる。

[0051] このような X^3 として選択され得る前記2価の鎖状脂肪族炭化水素基は、炭素数が2～50であることが好ましく、3～40であることがより好ましく、4～30であることが更に好ましい。また、このような X^3 として選択され得る前記2価の環状脂肪族炭化水素基は、炭素数が3～50であることが好ましく、4～40であることがより好ましく、5～30であることが更に好ましい。このような炭素数が前記下限未満では脆くなる傾向にあり、他方、前記上限を超えると耐熱性が低下する傾向にある。

[0052] また、このような X^3 として選択され得る2価の環状脂肪族炭化水素基としては、上記 X^2 において説明した2価の環状脂肪族炭化水素基と同様のものを利用できる。

[0053] なお、このような X^3 として選択され得る、2価の鎖状脂肪族炭化水素基に

おける「アミノ基 ($-NH_2$) と直接結合する第2級炭素原子」は、例えば、前述の X^2 において説明した「2価の直鎖状脂肪族炭化水素基」の末端の炭素原子以外の炭素原子に式 ($X \mid \mid$) 中のアミノ基 ($-NH_2$) が直接結合して、結果的にアミノ基 ($-NH_2$) が結合している炭素原子が第2級炭素原子となるような場合における該炭素原子や、前述の「2価の直鎖状脂肪族炭化水素基」中の末端の同じ炭素原子に式 ($X \mid \mid$) 中の式： $-CH_2-NH_2$ で表される基及びアミノ基 ($-NH_2$) が結合して、結果的に式 ($X \mid \mid$) 中においてアミノ基 ($-NH_2$) が結合する炭素原子が第2級炭素原子となるような場合における該炭素原子等であってもよい。このような観点から、 X^3 として選択され得る、アミノ基 ($-NH_2$) と直接結合する第2級炭素原子を含む2価の鎖状脂肪族炭化水素基は、結果的に、アミノ基 ($-NH_2$) が結合する炭素原子が第2級炭素原子となるものであればよく、その基自体は直鎖状のものであっても分岐鎖状のものであってもよい。

[0054] また、このような X^3 として選択され得る前記2価の環状脂肪族炭化水素基及び前記2価の鎖状脂肪族炭化水素基としては、光透過性や製膜性の観点から、それぞれ置換基を有していてもよい、1, 1-エチレン基、1, 1-プロピレン基、1, 2-プロピレン基、1, 1-ブチレン基、1, 2-ブチレン基、2, 3-ブチレン基、シクロオクチレン基、シクロヘプチレン基、シクロヘキシレン基、シクロペンチレン基、シクロブチレン基、シクロプロピレン基などが好ましく、中でも、置換基を有していてもよいシクロヘキシレン基が特に好ましい。

[0055] また、このような2価の鎖状脂肪族炭化水素基や前記2価の環状脂肪族炭化水素基が有していてもよい置換基としては特に制限されないが、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などが挙げられ、中でも、メチル基、エチル基が好ましい。

[0056] このような脂肪族系ジアミン (B) としては、例えば、イソホロンジアミン (別名：1-アミノ-3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロ

ヘキサン)、1-メチル-1,2-エチレンジアミン(1,2-ジアミノプロパン)、1-エチル-1,2-エチレンジアミン、1-プロピル-1,2-エチレンジアミン、1-ブチル-1,2-エチレンジアミン、1-メチル-1,3-ジアミノプロパン、2-メチル-1,3-ジアミノブタン、1-アミノ-5-アミノメチルシクロオクタン、1-アミノ-4-アミノメチルシクロオクタン、1-アミノ-3-アミノメチルシクロオクタン、1-アミノ-2-アミノメチルシクロオクタン、1-アミノ-4-アミノメチルシクロヘプタン、1-アミノ-3-アミノメチルシクロヘプタン、1-アミノ-2-アミノメチルシクロヘプタン、1-アミノ-4-アミノメチルシクロヘキサン、1-アミノ-3-アミノメチルシクロヘキサン、1-アミノ-2-アミノメチルシクロヘキサン、1-アミノ-3-アミノメチルシクロペンタン、1-アミノ-2-アミノメチルシクロペンタン、1-アミノ-3-アミノメチルシクロブタン、1-アミノ-2-アミノメチルシクロブタン、1-アミノ-2-アミノメチルシクロプロパンなどが挙げられる。このような脂肪族系ジアミン(B)の中でも、光透過性や製膜性の観点から、イソホロンジアミン、1-アミノ-3-アミノメチルシクロヘキサンが好ましい。

[0057] また、本発明にかかる脂肪族系ジアミン化合物は、脂肪族系ジアミン(A)及び脂肪族系ジアミン(B)からなる群から選択される少なくとも1種の化合物である。このような脂肪族系ジアミン化合物としては、光透過性や製膜性の観点からは、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、2,6-ビス(アミノメチル)ピシクロ[2.2.1]ヘプタン、1,6-ヘキサレンジアミン、1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,2-ビス(2-アミノエトキシ)エタン、1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、イソホロンジアミン、1-アミノ-3-アミノメチルシクロヘキサンがより好ましく、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,6-ヘキサレンジアミン、1,2-ビス(2-アミノエトキシ)エタン、1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、が特に好ましい。このような脂肪族系ジアミン化合物としては、1種を単独

で利用してもよく、あるいは、2種以上を組み合わせ利用してもよい。

[0058] また、本発明のポリイミドは、前記脂肪族6員環構造を有する環状脂肪族テトラカルボン酸二無水物と前記脂肪族系ジアミン化合物との重縮合物からなるものである。なお、このようなポリイミドは、前記脂肪族6員環構造を有する環状脂肪族テトラカルボン酸二無水物と、前記脂肪族系ジアミン化合物とを開環付加反応させることにより、これらの重付加物（付加重合体、開環重付加体）であるポリアミド酸を形成し、その後、該ポリアミド酸を閉環縮合（脱水閉環：分子内縮合）させることにより得られるものである。したがって、本発明のポリイミドは、前記脂肪族6員環構造を有する環状脂肪族テトラカルボン酸二無水物と前記脂肪族系ジアミン化合物との重縮合により得られるものであるといえる。

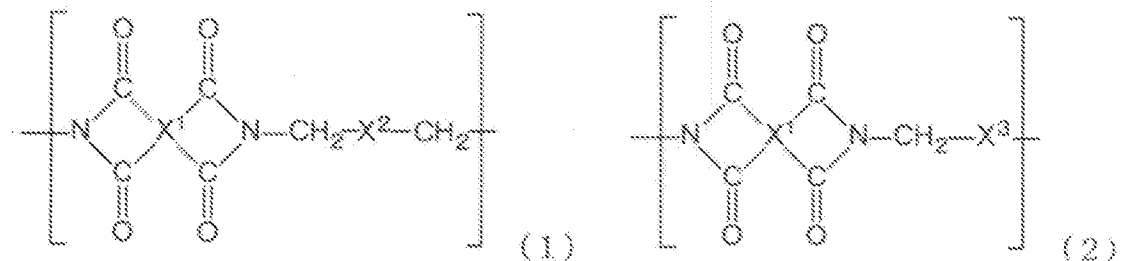
[0059] このようなポリイミドを得る方法としては、テトラカルボン酸二無水物として上記脂肪族6員環構造を有する環状脂肪族テトラカルボン酸二無水物を用い、かつ、ジアミンとして前記脂肪族系ジアミン化合物を用いる以外は、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを反応せしめてポリイミドを形成する、公知のポリイミドの製造方法（例えば、国際公開第2011/099518号に記載されている方法）において採用している方法と同様の方法を採用することができる。

[0060] なお、従来は、ポリイミドの製造時に、脂肪族系のテトラカルボン酸二無水物と脂肪族系のジアミン化合物とを反応させようとしても、基本的に、反応中に塩が副生されるものと認識されていた。そして、このような塩の発生を抑制するためには、その化合物の種類に応じて、特殊な溶媒を選択して使用したり、あるいは、弱酸等を適宜利用したりする等といった、特殊な操作を行うことが必要と従来は考えられてきた。このような点から、従来は、そもそも脂肪族系のテトラカルボン酸二無水物と、脂肪族系のジアミン化合物を利用して全脂肪族系のポリイミドを容易に得ることは困難と考えられてきた。これに対して、本発明においては、前記環状脂肪族テトラカルボン酸二無水物と、前記脂肪族系ジアミン化合物とを選択的に組み合わせ利用して

おり、これにより比較的高い重合反応性を得ることを可能として、特殊な操作を行うことなく、公知のポリイミドの製造方法を適宜採用してポリイミドを製造できるものと本発明者は考えている。

[0061] このような本発明のポリイミドとしては、例えば、下記一般式（１）及び（２）：

[0062] [化7]



[0063] [式中、 X^1 は式（１）中の X^1 と同義であり、 X^2 は式（X 1）中の X^2 と同義であり、 X^3 は式（X 1 1）中の X^3 と同義である（なお、 CH_2 と結合していない X^3 の結合手は X^3 中の第２級炭素原子に結合する）。]

で表される繰り返し単位のうちの少なくとも１種の繰り返し単位を有するポリイミドが挙げられる。なお、上記式（１）で表される繰り返し単位は、式（１）で表される化合物と式（X 1）で表される化合物とに由来して形成させることができ、また、上記式（２）で表される繰り返し単位は、式（１）で表される化合物と式（X 1 1）で表される化合物とに由来して形成させることができる。

[0064] また、本発明のポリイミドは、前記脂肪族６員環構造を有する環状脂肪族テトラカルボン酸二無水物と、前記脂肪族系ジアミン化合物との重縮合物からなるものであればよく、本発明の効果を損なわない範囲で、前記脂肪族６員環構造を有する環状脂肪族テトラカルボン酸二無水物と前記脂肪族系ジアミン化合物との重縮合により形成される繰り返し単位以外の他の繰り返し単位を含んでいてもよい。このような他の繰り返し単位としては、ポリイミドの繰り返し単位として利用可能なものであればよく、公知の方法で適宜含有させることができる。このような本発明のポリイミドは、前記脂肪族６

員環構造を有する環状脂肪族テトラカルボン酸二無水物と前記脂肪族系ジアミン化合物との重縮合により形成される繰り返し単位を主たる繰り返し単位とするものが好ましく、前記脂肪族6員環構造を有する環状脂肪族テトラカルボン酸二無水物と前記脂肪族系ジアミン化合物との重縮合により形成される繰り返し単位の含有量が、ポリイミド中の全繰り返し単位に対して少なくとも70%以上であることが好ましく、80~100モル%であることがより好ましく、90~100モル%であることが更に好ましく、95~100モル%であることが特に好ましく、100モル%であることが最も好ましい。

[0065] また、このようなポリイミドとしては、ガラス転移温度（ T_g ）が200℃以上のものが好ましく、250~550℃のものがより好ましく、300~550℃のものが更に好ましい。このようなガラス転移温度（ T_g ）が前記下限未満では、耐熱性が低下する傾向にあり、他方、前記上限を超えると、そのような特性を有するポリイミドを製造することが困難となる傾向にある。なお、このようなガラス転移温度（ T_g ）は、熱機械的分析装置（リガク製の商品名「TMA8310」）を使用して引張モードにより測定することができる。

[0066] また、本発明のポリイミドとしては、5%重量減少温度が400℃以上のものが好ましく、450~550℃のものがより好ましい。このような5%重量減少温度が前記下限未満では耐熱性が低下する傾向にあり、他方、前記上限を超えると、そのような特性を有するポリイミドを製造することが困難となる傾向にある。なお、このような5%重量減少温度は、窒素ガス雰囲気下、窒素ガスを流しながら室温（例えば、25℃）から40℃に昇温した後、40℃を測定開始温度として徐々に加熱していき、用いた試料の重量が5%減少する温度を測定することにより求めることができる。

[0067] さらに、このようなポリイミドの数平均分子量（ M_n ）としては、ポリスチレン換算で1000~1000000であることが好ましく、10000~500000であることがより好ましい。このようなポリイミドの重量平

均分子量 (M_w) としては、ポリスチレン換算で $1000 \sim 5000000$ であることが好ましく、 $5000 \sim 5000000$ であることがより好ましく、 $10000 \sim 500000$ であることが更に好ましい。このような M_n 及び M_w が前記下限未満では十分な耐熱性が達成困難となるばかりか、製膜可能なポリイミドを得ることが困難となる傾向にあり、他方、前記上限を超えると粘性が増大し、溶解させるのに長時間を要し、溶剤を大量に必要とするとともに、製膜時にシワが寄るなど加工が困難となる傾向にある。

[0068] さらに、このようなポリイミドの分子量分布 (M_w/M_n) は $1.1 \sim 5.0$ であることが好ましく、 $1.5 \sim 3.0$ であることがより好ましい。このような分子量分布が前記下限未満では製造することが困難となる傾向にあり、他方、前記上限を超えると均一なフィルムを得にくい傾向にある。なお、このようなポリイミドの分子量 (M_w 又は M_n) や分子量の分布 (M_w/M_n) は、測定装置としてゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 測定装置 (東ソー株式会社製、商品名: HLC-8320GPC/カラム4本: 東ソー株式会社製、商品名: TSK gel SuperAW4000, 3000, 2500, SuperH-RC、溶媒: N,N-ジメチルアセトアミド (DMAc)) を用いて測定したデータをポリスチレンで換算して求めることができる。なお、このようなポリイミドにおいては、分子量の測定が困難な場合には、そのポリイミドの製造に用いるポリアミド酸の粘度に基づいて、分子量等を類推して、用途等に応じたポリイミドを選別して使用してもよい。

[0069] また、このようなポリイミドとしては、フィルムを形成した場合に透明性が十分に高いものであることが好ましく、全光線透過率が 80% 以上 (更に好ましくは 85% 以上、特に好ましくは 90% 以上) であるものがより好ましい。このような全光線透過率は、ポリイミドの種類等を適宜選択することにより容易に達成することができる。このようなポリイミドとしては、より高度な無色透明性を得るといった観点から、ヘイズ (濁度) が $5 \sim 0$ (更に好ましくは $4 \sim 0$ 、特に好ましくは $3 \sim 0$) であるものがより好ましい。こ

のようなヘイズの値が前記上限を超えると、より高度な水準の無色透明性を達成することが困難となる傾向にある。さらに、このようなポリイミドとしては、より高度な無色透明性を得るといった観点から、黄色度（YI）が5～-2（更に好ましくは4～-2、特に好ましくは3～-2）であるものがより好ましい。このような黄色度が前記上限を超えると、より高度な水準の無色透明性を達成することが困難となる傾向にある。なお、このような全光線透過率は、JIS K 7361-1（1997年発行）に準拠した測定を行うことにより求めることができ、ヘイズ（濁度）はJIS K 7136（2000年発行）に準拠した測定を行うことにより求めることができ、黄色度（YI）はASTM E 313-05（2005年発行）に準拠した測定を行うことにより求めることができる。

[0070] このようなポリイミドフィルムは、波長590nmで測定される厚み方向のリタデーション（Rth）の絶対値が、厚み10μmに換算して、100nm以下であることがより好ましく、50nm以下であることが更に好ましい。このような厚み方向のリタデーション（Rth）の絶対値が前記上限を超えると、ディスプレイ機器に使用した際に、鮮明な画像が得られず、表示品質が低下してしまう傾向にある。なお、前記リタデーション（Rth）の絶対値が前記上限以下の場合には、ディスプレイ機器に使用した際に、鮮明な画像が得られるとともに、表示品質がより高度なものとなる傾向にある。なお、このようなリタデーション（Rth）の値の測定方法は、実施例の欄に記載されている方法を採用できる。

[0071] また、このようなポリイミドは、周波数10GHzにおける誘電正接（tanδ）が0.05以下（より好ましくは0.0001～0.05）であることが好ましい。このような誘電正接（εr）が前記上限を超えると誘電体内での電気エネルギー損失の度合いが大きくなる傾向にある。また、このようなポリイミドは、周波数10GHzにおける比誘電率（εr）は5.0以下（より好ましくは2.0～5.0）であることが好ましい。このような比誘電率（εr）が前記上限を超えると高周波用基板材料として使用した場合

、信号遅延時間が大きくなる傾向にある。なお、このような誘電正接 ($\tan \delta$) や比誘電率 (ϵ_r) は、ASTM D2520に準拠して測定することができる。

[0072] なお、本発明のポリイミドは、その用途に応じ、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤・ヒンダードアミン系光安定剤、核剤・透明化剤、無機フィラー（ガラス繊維、ガラス中空球、タルク、マイカ、アルミナ、チタニア、シリカなど）、重金属不活性化剤・フィラー充填プラスチック用添加剤、難燃剤、加工性改良剤・滑剤／水分散型安定剤、永久帯電防止剤、靱性向上剤、界面活性剤、炭素繊維等の添加成分を更に含有していてもよい。

[0073] また、このようなポリイミドの形状は特に制限されず、例えば、フィルム形状や粉状としたり、更には、押出成形によりペレット形状等としてもよい。このように、本発明のポリイミドは、フィルム形状にしたり、押出成形によりペレット形状としたり、公知の方法で各種の形状に適宜成形することもできる。

[0074] また、本発明のポリイミドは、波長248nmのKrFエキシマレーザー光のような短波長の光を透過させる必要があるような用途（例えば半導体分野、レジスト分野、レーザー関連分野等の短波長領域の光を透過させる必要がある分野）に好適に応用することができる。なお、フォトリジストの分野においては、使用する波長を短くすることによって解像度を上げることができるため、近年では、g線（436nm）やi線（365nm）といった近紫外レジストよりも、より短波長のKrFエキシマレーザー（248nm）等を利用する深紫外レジストが主に採用されるようになってきており、特に、KrFエキシマレーザーがデバイス生産の主力となってきた。これに対して、全芳香族ポリイミドや半芳香族ポリイミドでは深紫外領域に吸収が見られ、そもそも深紫外光を透過しないため深紫外レジストに使用することは出来なかった。これに対して、本発明のポリイミドは、波長248nmの光の透過率を十分なものとするのが可能である。そのため、本発明のポリイミドは、KrFエキシマレーザー（波長248nm）を用いた深紫外レジストに

好適に利用できる。

[0075] また、本発明のポリイミドとしては、K r Fエキシマレーザ（波長248 nm）を用いた深紫外レジストに好適に利用するといった観点から、波長248 nmの光の透過率が1～70%（より好ましくは10～60%、さらに好ましくは20～50%）のものが好ましい。なお、このような波長248 nmの光の透過率が前記下限未満では、ポリイミド中へのK r Fエキシマレーザ光の侵入度が小さくなって解像度が低下してしまう傾向にあり、他方、前記上限を超えると、K r Fエキシマレーザ光が素通りしてしまうことから感度が低下する傾向にある。

[0076] また、このようなポリイミドは、各種用途に利用でき、例えば、フレキシブル配線基板用フィルム、耐熱絶縁テープ、電線エナメル、半導体の保護コーティング剤、液晶配向膜、有機EL用透明導電性フィルム、フレキシブル基板フィルム、フレキシブル透明導電性フィルム、有機薄膜型太陽電池用透明導電性フィルム、色素増感型太陽電池用透明導電性フィルム、フレキシブルガスバリアフィルム、タッチパネル用フィルム、フラットパネルディスプレイ用TFT基板フィルム、複写機用シームレスポリイミドベルト（いわゆる転写ベルト）、透明電極基板（有機EL用透明電極基板、太陽電池用透明電極基板、電子ペーパーの透明電極基板等）、層間絶縁膜、センサー基板、イメージセンサーの基板、発光ダイオード（LED）の反射板（LED照明の反射板：LED反射板）、LED照明用のカバー、LED反射板照明用カバー、カバーレイフィルム、高延性複合体基板、半導体向けレジスト、リチウムイオンバッテリー、有機メモリ用基板、有機トランジスタ用基板、有機半導体用基板、カラーフィルタ基材等を製造するための材料として特に有用である。また、このようなポリイミドは、上述のような用途以外にも、その形状を粉状体としたり、各種成形体とすること等により、例えば、自動車用部品、航空宇宙用部品、軸受部品、シール材、ベアリング部品、ギアホイールおよびバルブ部品などに、適宜利用することも可能である。

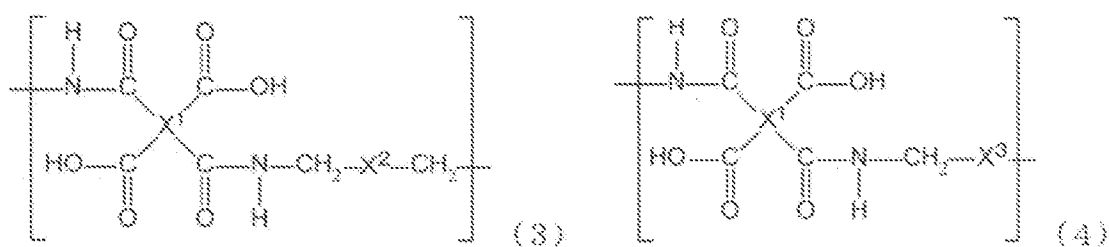
[0077] <ポリアミド酸>

本発明のポリアミド酸は、前記脂肪族6員環構造を有する環状脂肪族テトラカルボン酸二無水物と前記脂肪族系ジアミン化合物との重付加物からなるものである。なお、ここにいう「脂肪族6員環構造を有する環状脂肪族テトラカルボン酸二無水物」は前述の本発明のポリイミドにおいて説明したものと同様のものであり、その好適なものも同様である。また、「脂肪族系ジアミン化合物」も前述の本発明のポリイミドにおいて説明したものと同様のものであり、その好適なものも同様である。

[0078] このような本発明のポリアミド酸は、前記脂肪族6員環構造を有する環状脂肪族テトラカルボン酸二無水物と、前記脂肪族系ジアミン化合物とを付加重合反応（開環重付加反応）させて得られる反応物からなるものである。このような付加重合反応（開環重付加反応）は、前記脂肪族6員環構造を有する環状脂肪族テトラカルボン酸二無水物と、前記脂肪族系ジアミン化合物とを利用する以外は、公知のポリアミド酸（ポリアミック酸）の製造方法（例えば、国際公開第2011/099518号に記載されている方法等）において採用している反応条件と同様の条件を適宜採用して進行させることができる。このように、本発明のポリアミド酸は、前記脂肪族6員環構造を有する環状脂肪族テトラカルボン酸二無水物と、前記脂肪族系ジアミン化合物とを利用する以外は、公知のポリアミド酸の製造方法を適宜採用して製造することができる。

[0079] このような本発明のポリアミド酸としては、例えば、下記一般式（3）及び（4）：

[0080] [化8]



[0081] [式中、 X^1 は式（1）中の X^1 と同義であり、 X^2 は式（X1）中の X^2 と同義であり、 X^3 は式（X11）中の X^3 と同義である（なお、 CH_2 と結合して

いない X^3 の結合手は X^3 中の第2級炭素原子に結合する)。

で表される繰り返し単位のうちの少なくとも1種の繰り返し単位を有するポリアミド酸が挙げられる。なお、上記式(3)で表される繰り返し単位は、式(1)で表される化合物と式(X1)で表される化合物とに由来して形成させることができ、また、上記式(4)で表される繰り返し単位は、式(1)で表される化合物と式(X11)で表される化合物とに由来して形成させることができる。

[0082] なお、本発明のポリアミド酸は、前記脂肪族6員環構造を有する環状脂肪族テトラカルボン酸二無水物と前記脂肪族系ジアミン化合物との重付加物そのものであっても、あるいは、その重付加物から誘導される誘導体であってもよい。このような誘導体としては、例えば、上記一般式(3)及び／又は(4)で表される繰り返し単位を有する重付加物を形成した後、その重付加物に対して、上記一般式(3)及び／又は(4)中の式： $-CO-NH-$ で表されるアミド結合の構造部分が式： $-CO-NY-$ (式中のYは炭素数1～6のアルキル基及び炭素数3～9のアルキルシリル基よりなる群から選択される1種の置換基を示す)で表される構造部分となるように、前記アミド結合中の水素原子を上記Yで表される置換基に置換して得られるものが挙げられる。このようなYは、その置換基の種類、及び、置換基の導入率を、その製造条件を適宜変更することで変化させることができる。また、このような式： $-CO-NY-$ で表される構造部分において、Yが炭素数1～6(好ましくは炭素数1～3)のアルキル基である場合、ポリアミド酸の保存安定性がより優れたものとなる傾向にある。また、かかるYが炭素数3～9のアルキルシリル基である場合、ポリアミド酸の溶解性がより優れたものとなる傾向にある。なお、このようにYが炭素数3～9のアルキルシリル基である場合、Yはトリメチルシリル基又はt-ブチルジメチルシリル基であることがより好ましい。また、上記一般式(3)及び(4)中の式： $-CO-NH-$ で表されるアミド結合の部分が、式： $-CO-NY-$ (式中のYは炭素数1～6のアルキル基及び炭素数3～9のアルキルシリル基よりなる群から選

択される1種の置換基を示す)で表される構造となるような繰り返し単位の調製方法は特に制限されず、例えば、アミド結合中の水素原子が上記Yで表される置換基に置換することが可能な公知の方法を適宜採用することができる。なお、調製の容易さ等の観点からは、本発明のポリアミド酸は、前記脂肪族6員環構造を有する環状脂肪族テトラカルボン酸二無水物と前記脂肪族系ジアミン化合物との重付加物そのものであることがより好ましい。

[0083] また、本発明のポリアミド酸は、前記脂肪族6員環構造を有する環状脂肪族テトラカルボン酸二無水物と、前記脂肪族系ジアミン化合物との重付加物からなるものであればよく、本発明の効果を損なわない範囲で、前記脂肪族6員環構造を有する環状脂肪族テトラカルボン酸二無水物と前記脂肪族系ジアミン化合物との付加重合反応により形成される繰り返し単位以外の他の繰り返し繰り返し単位を含んでいてもよい。このような他の繰り返し単位としては、ポリアミド酸の繰り返し単位として利用可能なものであればよく、公知の方法で適宜含有させることができる。なお、本発明のポリアミド酸は、前記脂肪族6員環構造を有する環状脂肪族テトラカルボン酸二無水物と前記脂肪族系ジアミン化合物との付加重合反応により形成される繰り返し単位を主たる繰り返し単位とするものが好ましく、前記脂肪族6員環構造を有する環状脂肪族テトラカルボン酸二無水物と前記脂肪族系ジアミン化合物との付加重合反応により形成される繰り返し単位の含有量が、ポリアミド酸中の全繰り返し単位に対して少なくとも70%以上であることが好ましく、80~100モル%であることがより好ましく、90~100モル%であることが更に好ましく、95~100モル%であることが特に好ましく、100モル%であることが最も好ましい。

[0084] また、このようなポリアミド酸としては、固有粘度 $[\eta]$ が0.05~3.0 dL/gであることが好ましく、0.1~2.0 dL/gであることがより好ましい。このような固有粘度 $[\eta]$ が0.05 dL/gより小さいと、これを用いてフィルム状のポリイミドを製造した際に、得られるフィルムが脆くなる傾向にあり、他方、3.0 dL/gを超えると、粘度が高すぎて

加工性が低下し、例えばフィルムを製造した場合にシワが発生する等して均一なフィルムを得ることが困難となる。また、このような固有粘度 $[\eta]$ は、以下のようにして測定される値を採用する。すなわち、先ず、溶媒としてN，N-ジメチルアセトアミドを用い、そのN，N-ジメチルアセトアミド中に前記ポリアミド酸を濃度が0.5 g/dLとなるようにして溶解させて、測定試料（溶液）を得る。次に、前記測定試料を用いて、30℃の温度条件下において動粘度計を用いて、前記測定試料の粘度を測定し、求められた値を固有粘度 $[\eta]$ として採用する。なお、このような動粘度計としては、離合社製の自動粘度測定装置（商品名「VMC-252」）を用いる。

[0085] また、このようなポリアミド酸は、本発明のポリイミドを製造する際に好適に利用することが可能なものである（本発明のポリイミドを製造する際の反応中間体（前駆体）として得ることが可能なものである。）。

[0086] 以下、上記本発明のポリアミド酸や上記本発明のポリイミドを製造するための方法として好適に採用することが可能な方法について簡単に説明する。

[0087] 上記本発明のポリアミド酸を製造するための方法として好適に採用することが可能な方法としては、特に制限されるものではないが、例えば、有機溶媒の存在下において、前記環状脂肪族テトラカルボン酸二無水物と、前記脂肪族系ジアミン化合物とを付加重合反応させて、上記本発明のポリアミド酸を得る方法を挙げることができる。

[0088] このような方法に用いる有機溶媒としては、前記脂肪族6員環構造を有する環状脂肪族テトラカルボン酸二無水物と前記脂肪族系ジアミン化合物の両者を溶解することが可能な有機溶媒であることが好ましい。このような有機溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、N，N-ジメチルアセトアミド（DMAc）、N，N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、プロピレンカーボネート、テトラメチル尿素、1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ヘキサメチルホスホリックトリアミド、ピリジンなどの非プロトン系極性溶媒；m-クレゾール、キシレノール、フェノール、ハロゲン化フェノールなどのフェノール系

溶媒；テトラヒドロフラン、ジオキサン、セロソルブ、グライムなどのエーテル系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒；シクロペンタノンやシクロヘキサノン等のケトン系溶媒；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；などが挙げられる。このような有機溶媒は、1種を単独であるいは2種以上を混合して使用してもよい。

[0089] このような有機溶媒の使用量としては、反応に用いられる前記脂肪族6員環構造を有する環状脂肪族テトラカルボン酸二無水物と前記脂肪族系ジアミン化合物との総量が、反応溶液の全量に対して1～80質量%（より好ましくは5～50質量%）になるような量であることが好ましい。このような有機溶媒の使用量が前記下限未満では効率よくポリアミド酸を得ることができなくなる傾向にあり、他方、前記上限を超えると高粘度化により攪拌が困難となり、高分子量体が得られない傾向にある。

[0090] また、前記脂肪族6員環構造を有する環状脂肪族テトラカルボン酸二無水物と前記脂肪族系ジアミン化合物とを付加重合反応させる際の反応温度は、これらの付加重合反応を進行させることが可能な温度に適宜調整すればよく、特に制限されないが、15～100℃とすることが好ましい。また、このような付加重合反応を行う際には、特に制限されないが、例えば、大気圧中、又は、窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性雰囲気下において、前記脂肪族系ジアミン化合物を溶媒に溶解させた後、前記反応温度において前記脂肪族6員環構造を有する環状脂肪族テトラカルボン酸二無水物を添加し、その後、10～48時間反応させる方法を採用してもよい。このような反応温度や反応時間が前記下限未満では十分に反応させることが困難となる傾向にあり、他方、前記上限を超えると重合物を劣化させる物質（酸素等）の混入確率が高まり分子量が低下する傾向にある。

[0091] また、上記本発明のポリイミドを製造するための方法として好適に採用することが可能な方法としては、特に制限されるものではないが、例えば、前述のようにして、上記本発明のポリアミド酸を得た後、かかるポリアミド酸を閉環縮合（脱水閉環：分子内縮合）させてイミド化することにより、ポリ

イミドを得る方法を挙げることができる。なお、このようなポリアミド酸を閉環縮合（脱水閉環：分子内縮合）させてイミド化するための条件は特に制限されず、公知のイミド化の方法（例えば、国際公開第2011/099518号に記載されているイミド化の方法等）において採用されている条件を適宜採用することができる。

[0092] <樹脂溶液>

本発明の樹脂溶液は、上記本発明のポリイミド及び上記本発明のポリアミド酸（ポリアミック酸）の中から選択される少なくとも1種の樹脂と、有機溶媒とを含有するものである。

[0093] このような樹脂溶液（ワニス）に用いる有機溶媒としては、ポリイミドの溶液及びポリアミド酸の溶液に利用することが可能なものであればよく、特に制限されず、公知のもの（例えば、国際公開第2018/066522号公報の段落[0175]及び段落[0133]～[0134]に記載されている溶媒）を適宜利用することができる。このような有機溶媒としては、上述の脂肪族6員環構造を有する環状脂肪族テトラカルボン酸二無水物と前記脂肪族系ジアミン化合物の両者を溶解することが可能な有機溶媒として例示したものを好適に利用できる。なお、このような有機溶媒は、1種を単独であるいは2種以上を混合して使用してもよい。

[0094] このような樹脂溶液（ワニス）に含まれる前記樹脂（上記本発明のポリイミド及び／又は上記本発明のポリアミド酸の合計量（総量））は特に制限されないが、1～80質量%であることが好ましく、5～50質量%であることがより好ましい。このような含有量が前記範囲外となると、フィルムを製造するためのワニスとして利用することが困難になる傾向にある。なお、このような樹脂溶液は、各種形状のポリイミドを製造するために好適に利用できる。例えば、このような樹脂溶液を各種基板の上に塗布し、これを硬化することで、容易にフィルム形状のポリイミドを製造することもできる。なお、このような樹脂溶液（ワニス）の調製方法は特に制限されず、公知の方法を適宜採用することができる。

[0095] また、このような樹脂溶液には、その用途に応じ、例えば、前述の添加成分（酸化防止剤、紫外線吸収剤・ヒンダードアミン系光安定剤、核剤・透明化剤、無機フィラー等）を適宜含有させていてもよい。

[0096] ＜コーティング剤＞

本発明のコーティング剤は、上記本発明の樹脂溶液からなるものである。このようなコーティング剤は、例えば、様々なエレクトロニクス分野において、各種半導体デバイスや電子部品を保護するためのコーティング層（表面保護膜、絶縁膜、永久膜、遮蔽膜、クラック防止膜、感光性接着層）を形成するための材料として好適に利用できるものである。

[0097] このようなコーティング剤を用いてコーティング層を形成する方法としては、特に制限されないが、例えば、コーティングの対象物に上記本発明の樹脂溶液からなるコーティング剤の塗膜を形成した後、溶媒を除去し、その後、該塗膜（コート膜）を加熱硬化する方法等を採用できる。このような加熱硬化に際して採用する加熱時間や加熱温度は特に制限されず、樹脂溶液の種類に応じて、加熱硬化することが可能な条件を適宜採用でき、最終的な硬化に際して、いわゆる焼成工程（好ましくは100～500℃程度の温度で0.1～10時間加熱する工程）を施してもよい。

[0098] ＜ポリイミドフィルム＞

また、本発明のポリイミドフィルムは、上記本発明の樹脂溶液の硬化物である。

[0099] このような本発明のポリイミドフィルムを調製するための方法は特に制限されないが、例えば、上記本発明の樹脂溶液（ワニス）中の樹脂が上記本発明のポリアミド酸である場合には、かかる樹脂溶液（この場合には、ポリアミド酸溶液（ポリアミド酸ワニス）となる）を基材上に塗布して溶媒を除去した後、イミド化（閉環縮合）することによりポリイミドからなる硬化物を形成することにより、該硬化物からなるポリイミドフィルムを得る方法、あるいは、上記本発明の樹脂溶液（ワニス）中の樹脂がポリイミドである場合、その樹脂溶液（この場合には、ポリイミド溶液（ポリイミドワニス）とな

る)を基材上に塗布して溶媒を除去することにより、ポリイミドの硬化物であるポリイミドフィルムを得る方法等を適宜採用してもよい。なお、これらの方法を利用する場合には、硬化物を得る際に、いわゆる焼成工程(好ましくは100～500℃程度の温度で0.1～10時間加熱する工程)を施して、樹脂溶液を硬化させることにより硬化物を得てもよい。このような焼成工程により、加熱硬化物として効率よくポリイミドフィルムを得ることができる。

[0100] また、本発明のポリイミドフィルムの厚みは特に制限されないが、1～500 μ mであることが好ましく、10～200 μ mであることがより好ましい。このような厚みが前記下限未満では強度が低下し取扱いが困難となる傾向にあり、他方、前記上限を超えると、複数回の塗工が必要となる場合が生じたり、加工が複雑化する場合が生じる傾向にある。

[0101] このようなポリイミドフィルムの形態は、フィルム状であればよく、特に制限されず、各種形状(円盤状、円筒状(フィルムを筒状に加工したもの)等)に適宜設計することができる。

実施例

[0102] 以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0103] (実施例1)

<ポリアミド酸の調製工程>

先ず、100mlの三口フラスコをヒートガンで加熱して十分に乾燥させた。次に、十分に乾燥させた前記三口フラスコ内の雰囲気ガスを窒素で置換し、前記三口フラスコ内を窒素雰囲気とした。次いで、前記三口フラスコ内に、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン(略称「1,3-BAC」、東京化成工業株式会社製)1.4225g(10mmol)と、ノルボルナン-2-スピロ- α -シクロペンタノン- α' -スピロ-2'-ノルボルナン-5,5'',6,6''-テトラカルボン酸二無水物(略称「CpODA」、JXTGエネルギー株式会社製、水分量(含水量):106p

p m、上記式 (X)、上記式 (Y) 及び上記式 (Z) で表されるエステル化合物の含有量 (総量) : 1. 81 質量%) 3. 8438 g (10 mmol) と、溶媒としての N, N-ジメチルアセトアミド (略称「DMAc」) 21. 07 g とを添加することにより、CpODA と 1, 3-BAC を固形分濃度が 20 質量% となる割合で含む混合液を調製し、かかる混合液中において CpODA と 1, 3-BAC を 60℃ の温度条件で 24 時間反応させて、固形分濃度が 20 質量% のポリアミド酸 (CpODA と 1, 3-BAC の重付加物) の樹脂溶液を得た。

[0104] なお、このようにして得られた樹脂溶液を一部利用し、離合社製の自動粘度測定装置 (商品名「VMC-252」) を用いて、該樹脂溶液からポリアミド酸 (CpODA と 1, 3-BAC の重付加物) をサンプリングすることにより、前述のようにして固有粘度 $[\eta]$ を測定した。その結果、前記環状脂肪族ポリアミック酸 (CpODA と 1, 3-BAC の重付加物) の固有粘度 $[\eta]$ は 0. 393 dL/g であった。

[0105] また、かかる樹脂溶液の調製に利用した CpODA (JXTG エネルギー株式会社製) に関して、水分量 (含水量) は、カールフィッシャー試薬 (ハネウェルリサーチケミカルズ社製の商品名「ハイドラナール クーロマット AG」) を用い、測定装置としてカールフィッシャー水分計 (京都電子工業株式会社製の商品名「MKC-610」) と気化装置 (京都電子工業株式会社製の商品名「ADP-611」) を用いて電量滴定法により測定した。更に、かかる CpODA に関して、上記式 (X)、上記式 (Y) 及び上記式 (Z) で表されるエステル化合物の含有量 (総量) は以下のようにして求めた。まず、CpODA に対して $^1\text{H-NMR}$ 測定を行い、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおける全シグナルの積分値を求めた。次に、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおける δ 1. 2 付近のダブルットのシグナル (ノルボルナン橋頭位の 4 つのプロトンのうちの 2 プロトン分) の積分値を 100 とした場合における、 δ 3. 5 ~ 3. 6 のシングレットのシグナル 2 本の積分値 A を算出した (なお、 δ 3. 5 ~ 3. 6 のシングレットのシグナル 2 本は、エステル化合物の

メチルエステル基のプロトン由来のシグナルである)。次いで、積分値Aで求められた値(メチルエステル基のプロトン由来のシグナルの全量)が、上記式(Y)で表されるハーフエステル由来(6プロトン分)のものであるとみなして、下記計算式(1)：

$$[B(\text{質量}\%)] = (A \times 430 \times 100) / (300 \times 384) \quad (1)$$

を計算することにより、ハーフエステル残存率Bを算出した(なお、このような式(1)中において、430は上記式(Y)で表されるハーフエステルの分子量の値を示し、384はCpODAの分子量の値を示し、Aは前記積分値Aの値を示し、Bはハーフエステル残存率を示す)。このように、ハーフエステル残存率Bを算出した後、その値を利用して、下記計算式(2)：

$$[\text{エステル化合物の含有量}(\text{質量}\%)] = \{B / (100 + B)\} \times 100 \quad (2)$$

を計算することにより、エステル化合物の含有量を求めた。なお、かかる計算に利用した前記積分値Aは4.92であり、上記計算で求められた前記ハーフエステル残存率Bは1.84質量%であった。

[0106] <ポリイミドの調製工程>

ガラス基板として大型スライドガラス(松浪硝子工業株式会社製の商品名「S9213」、縦：76mm、横52mm、厚み1.3mm)を準備し、上述のようにして得られた樹脂溶液を、前記ガラス基板の表面上に加熱硬化後の塗膜の厚みが10μmとなるようにスピコートして、前記ガラス基板上に塗膜を形成した。その後、前記塗膜の形成されたガラス基板を70℃のホットプレート上に載せて0.5時間静置して、前記塗膜から溶媒を蒸発させて除去した(溶媒除去処理)。次に、前記溶媒除去処理を施した後の前記塗膜が形成されたガラス基板を、エスベック株式会社製の低酸素クリーンオーブンSCO-11H-BLに投入し、窒素雰囲気下(酸素濃度<10ppm)、30℃の温度条件で0.5時間静置し、次いで、80℃の温度条件で0.5時間加熱した後、300℃の温度条件(最終加熱温度：焼成温度)で60分間加熱(焼成)することにより前記塗膜を硬化せしめた。その後、硬化後の塗膜を窒素雰囲気下で80℃まで冷却し、前記ガラス基板上にポリイミ

ド（CpODAと1，3-BACの重縮合物）からなる薄膜がコートされたポリイミドコートガラスを得た。

[0107] 次に、このようにして得られたポリイミドコートガラスを、90℃のお湯の中に浸漬して、前記ガラス基板からポリイミドフィルムを剥離することにより、ポリイミドフィルム（縦76mm、横52mm、厚み10μmの大きさのフィルム：前記樹脂溶液の硬化物からなるフィルム）を得た。

[0108] （実施例2）

ポリアミド酸の調製工程において、1，3-BACの代わりに1，6-ヘキサジアミン（略称「1，6-HMD」、東京化成工業株式会社製）を1.1621g（10mmol）用い、DMAcの使用量を19.98gに変更し、反応時の温度条件を25℃に変更した以外は、実施例1と同様にして、固形分濃度が20質量%のポリアミド酸（CpODAと1，6-HMDの重付加物）の樹脂溶液を得た後、ポリイミドフィルム（縦76mm、横52mm、厚み10μmの大きさのフィルム）を得た。なお、実施例1と同様にして、得られた樹脂溶液を一部利用して固有粘度 $[\eta]$ を測定したところ、前記環状脂肪族ポリアミック酸（CpODAと1，6-HMDの重付加物）の固有粘度 $[\eta]$ は0.484dL/gであった。

[0109] （実施例3）

ポリアミド酸の調製工程において、1，3-BACの代わりに式：

[0110] [化9]



[0111] で表されるビス（アミノメチル）ノルボルナン（略称「NBDA」、三井化学ファイン株式会社製：なお、かかるNBDAは、2，5-ビス（アミノメチル）ビシクロ[2.2.1]ヘプタン及び2，6-ビス（アミノメチル）ビシクロ[2.2.1]ヘプタンの混合物である）を1.5425g（10mmol）用い、DMAcの使用量を21.55gに変更し、反応時の温度条件を80℃に変更した以外は、実施例1と同様にして、固形分濃度が20

質量%のポリアミド酸（CpODAとNBDAの重付加物）の樹脂溶液を得た後、ポリイミドフィルム（縦76mm、横52mm、厚み10 μ mの大きさのフィルム）を得た。なお、実施例1と同様にして、得られた樹脂溶液を一部利用して固有粘度 $[\eta]$ を測定したところ、前記環状脂肪族ポリアミック酸（CpODAとNBDAの重付加物）の固有粘度 $[\eta]$ は0.348 dL/gであった。

[0112] （比較例1）

ポリアミド酸の調製工程において、1,3-BACの代わりに4,4'-ジアミノジフェニルエーテル（4,4'-DDE、東京化成工業株式会社製：なお、4,4'-DDEは芳香族系のジアミン化合物である）を2.0024g（10mmol）用い、DMAcの使用量を23.38gに変更し、反応時の温度条件を25 $^{\circ}$ Cに変更した以外は、実施例1と同様にして、固形分濃度が20質量%のポリアミド酸（CpODAと4,4'-DDEの重付加物）の樹脂溶液を得た後、ポリイミドフィルム（縦76mm、横52mm、厚み10 μ mの大きさのフィルム）を得た。なお、実施例1と同様にして、得られた樹脂溶液を一部利用して固有粘度 $[\eta]$ を測定したところ、前記環状脂肪族ポリアミック酸（CpODAと4,4'-DDEの重付加物）の固有粘度 $[\eta]$ は0.997 dL/gであった。

[0113] （比較例2）

1,3-BACの代わりにtrans-シクロヘキサンジアミン（東京化成工業株式会社製：上記式： $>CH-NH_2$ で表される構造部位（第1級アミノ基が第2級炭素原子に結合した構造部位（b））を2つ有する脂肪族系ジアミン化合物）を1.1419g（10mmol）用い、DMAcの使用量を19.94gに変更し、反応時の温度条件を25 $^{\circ}$ Cに変更した以外は、実施例1で採用しているポリアミド酸の調製工程と同様にして、ポリアミド酸の樹脂溶液の調製を試みたが、塩が析出して固化してしまい、樹脂溶液を得ることができなかった。

[0114] （比較例3）

1, 3-BACの代わりにtrans-シクロヘキサジアミン（東京化成工業株式会社製）を1.1419g（10mmol）用い、DMAcの代わりにN-メチル-2-ピロリドン（略称「NMP」）を19.94g用い、反応時の温度条件を25℃に変更した以外は、実施例1で採用しているポリアミド酸の調製工程と同様にして、ポリアミド酸の樹脂溶液の調製を試みたが、塩が析出して固化してしまい、樹脂溶液を得ることができなかった。

[0115] <実施例1～3及び比較例1で得られたポリイミドフィルムの特性の評価>

実施例1～3及び比較例1で得られたポリイミドフィルムについて、波長248nmの光の透過率、全光線透過率、YI、Td5%、誘電率、誘電正接、波長590nmの光の屈折率、Rthを、以下のようにして測定した。得られた結果を表1に示す。

[0116] <波長248nmの光の透過率の測定>

波長248nmの光の透過率（単位：%）は、以下のようにして求めた。すなわち、各実施例等で得られたポリイミドフィルムをそのまま測定用の試料として用い、測定装置としてUV-VIS SPECTRO PHOTOMETER（SHIMADZU製の商品名「UV-2550」）を用いて、リファレンスを空気として190～900nmにおける前記試料の透過率を測定することにより、得られたポリイミドの波長248nmの光の透過率を求めた。

[0117] <全光線透過率の測定>

各実施例等で得られたポリイミドフィルムをそのまま測定用の試料として用い、測定装置として日本電色工業株式会社製の商品名「ヘーズメーターNDH-5000」を用いて、JIS K7361-1（1997年発行）に準拠した測定を行うことにより、得られたポリイミドの全光線透過率の値（単位：%）を求めた。

[0118] <YIの測定>

黄色度（YI）は、測定装置として日本電色工業株式会社製の商品名「分

光色彩計SD6000」を用い、ASTM E313-05（2005年発行）に準拠した測定を行うことにより求めた。

[0119] 〈5%重量減少温度（Td5%）の測定〉

各実施例等で得られたポリイミドフィルムを用いて、得られたポリイミドの5%重量減少温度を以下のようにして測定した。すなわち、まず、各実施例で得られたポリイミドフィルムから、それぞれ2~4mgの試料を準備し、かかる試料をアルミ製サンプルパンに入れ、測定装置として熱重量分析装置（エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製の商品名「TG/DTA7200」）を使用して、窒素ガス雰囲気下、走査温度を30℃から550℃に設定し、昇温速度10℃/分の条件で加熱して、用いた試料の重量が5%減少する温度を測定することにより求めた。

[0120] 〈誘電正接（tan δ）及び比誘電率（ε_r）の測定方法〉

各実施例等で得られたポリイミドフィルム（縦76mm、横52mm、厚み10μmの大きさのフィルム）の誘電正接（tan δ）及び比誘電率（ε_r）を、スプリットポスト誘電体（SPDR）共振器法を採用し、以下のようにして測定した。すなわち、このような誘電正接（tan δ）及び比誘電率（ε_r）の値の測定は、それぞれ、上述の試験片（幅：52mm、長さ：76mm、膜厚：10μm）を85℃で2時間乾燥した後、23℃、相対湿度50%の環境下に調節した実験室にて行った。また、測定装置としてはキーサイト・テクノロジー合同会社（旧アジレント・テクノロジー株式会社）製の商品名「ベクトルネットワークアナライザ PNA-X N5247A」を利用した。また、測定に際しては、前記試験片を前記測定装置のSPDR誘電体共振器にセットし、周波数を10GHzとして、誘電正接（tan δ）及び比誘電率（ε_r）の実測値をそれぞれ求めた。そして、このような実測値の測定を計4回行い、それらの平均値を求めることにより、誘電正接（tan δ）及び比誘電率（ε_r）の値を求めた。このように、誘電正接（tan δ）及び比誘電率（ε_r）の値としては、4回の測定により得られた実測値の平均値を採用した。

[0121] 〈波長 590 nm の光の屈折率の測定〉

各実施例等で得られたポリイミドフィルムに関して、波長 590 nm の光の屈折率（590 nm の面内屈折率）の値を以下のようにして求めた。すなわち、まず、各実施例及び各比較例で得られたポリイミドフィルム（幅：52 mm、長さ：76 mm、膜厚：10 μ m）を、そのまま測定試料とし、測定装置として屈折率測定装置（メトリコン社の商品名「プリズム カプラ Model 2010/M」）を用い、473 nm、594 nm、656 nm の各レーザーを用いて各波長毎の屈折率を求めた後、Cauchy フィッティングにより波長 590 nm の光の屈折率の値を求めた。

[0122] 〈厚み 10 μ m あたりのリタデーション値（Rth）の測定〉

各実施例等で得られたポリイミドフィルムに関して、厚み 10 μ m あたりのリタデーション値（Rth）を以下のようにして測定した。すなわち、各ポリイミドフィルムを利用して測定試料として幅：52 mm、長さ：76 mm、膜厚：10 μ m のフィルムを準備し、測定装置として AXOMETRIC 社製の商品名「AxoScan」を用い、上述のようにして予め測定したポリイミドフィルムの屈折率（590 nm）の値を、前記測定装置にインプットし、温度：25℃、湿度：40% の条件下、波長 590 nm の光を用いて自動測定することにより Rth の測定値（絶対値）を求めた（なお、フィルムの厚みが 10 μ m であるため、求めた Rth は、そのままポリイミドフィルムの厚み 10 μ m あたりのリタデーション値として採用した）。

[0123]

[0124] また、実施例 1～3 及び比較例 1 で得られたポリイミドフィルムについて、上述の波長 248 nm の光の透過率の測定の際に得られる波長 200 nm～900 nm の光の透過率のグラフを図 1 に示す。

[0125] このような表 1 及び図 1 に示す結果からも明らかなように、芳香族系のジアミンを利用して比較例 1 で得られたポリイミドフィルムは、そもそもカットオフ波長が 292 nm となっており、波長 292 nm よりも短波長の光を透過できないのに対して、実施例 1～3 で得られたポリイミドフィルムは、波長 248 nm の光の透過率が 1.3% 以上となっており、波長 248 nm といった短波長の光を十分に透過することが可能なものであることが分かった。このような波長 248 nm の光の透過率を考慮すれば、実施例 1～3 で得られたポリイミドフィルムは、例えば、波長 248 nm の KrF エキシマレーザー光のような短波長の光を透過させる必要があるような用途（半導体分野、レジスト分野、レーザー関連分野等の短波長領域の光を透過させる必要がある分野）に好適に応用することが可能であることが明らかである。

[0126] また、表 1 に示す結果からも明らかなように、実施例 1～3 で得られたポリイミドフィルムは、全光線透過率が 90.1% 以上かつ YI が 1.1 以下となっており、透明性が十分に高いフィルムであることが確認された。更に、実施例 1～3 で得られたポリイミドフィルムは、Td5% が 473℃ 以上となっており、十分に高度な耐熱性も有することも確認された。そのため、実施例 1～3 で得られたポリイミドフィルムは、その高度な透明性と耐熱性ことから、例えば、ガラス代替用途等に好適に利用することが可能であることも明らかである。

[0127] また、表 1 に示す結果からも明らかなように、実施例 1～3 で得られたポリイミドフィルムは、誘電正接及び比誘電率が十分に低い値となることが確認された。このような誘電正接及び比誘電率の特性から、実施例 1～3 で得られたポリイミドフィルムは、高速通信分野において電気ロスを十分に抑制できるものと考えられることから、例えば、高周波数帯材料、高速通信材料、ミリ波レーザー材料、フレキシブルプリント配線基板材料等にも好適

に応用することが可能であることも明らかである。

[0128] さらに、表 1 に示す結果からも明らかなように、実施例 1～3 で得られたポリイミドフィルムは、十分に低い厚み方向のリタレーション値 (R_{th} : 絶対値) を有するものとなっていることが確認された。このような結果から、実施例 1～3 で得られたポリイミドフィルムは、例えば、液晶ディスプレイ (LCD) や有機 EL ディスプレイ (OLED) 等の表示装置の基板等にも好適に応用することが可能であることも明らかである。

[0129] また、比較例 2～3 においては、各比較例で異なる溶媒を利用しながら、ジアミンとして *trans*-シクロヘキサンジアミン (上記構造単位 (b) を 2 つ有する脂肪族系ジアミン化合物) を用いてポリイミドの製造を試みたものの、樹脂溶液の製造段階において副生成物の塩の発生を抑制することができなかった。このような結果を勘案すると、実施例 1～3 のように、ポリイミドの製造時に、分子中に上記構造部位 (a) を 2 つ有する脂肪族系ジアミンを利用することで、効率よく全脂肪族系のポリイミドを製造できることも分かった。このような結果から、実施例 1～3 で得られた樹脂溶液は、その硬化物であるポリイミドフィルムを製造するためのワニス等として好適に利用可能であることも明らかとなった。

[0130] (実施例 4)

1, 3-BAC の代わりに 1, 4-ビス (アミノメチル) シクロヘキサン (略称「1, 4-BAC」、東京化成工業社製) を 1.4225 g (10 mmol) 用いた以外は、実施例 1 で採用しているポリアミド酸の調製工程と同様にして、固形分濃度が 20 質量%のポリアミド酸 (CpODA と 1, 4-BAC の重付加物) の樹脂溶液を得た。このようにして得られた樹脂溶液を用い、大型スライドガラスの代わりに石英製スライドガラス (東京硝子器械株式会社製の石英スライドガラス、縦: 76 mm、横 26 mm、厚み 0.5 mm) をガラス基板として用い、90℃のお湯の中に浸漬して前記ガラス基板からポリイミドフィルムを剥離する工程を施さずに、最終製造物を、ガラス基板上にポリイミドからなる薄膜がコートされたポリイミドコートガラ

スとした以外は、実施例1で採用しているポリイミドの調製工程と同様にし、ポリイミドコートガラス（ポリイミドコート層／石英スライドガラスの積層体：なお、「／」は積層されていることを示す。）を得た。

[0131] なお、実施例1と同様にし、実施例4で得られた樹脂溶液を一部利用して固有粘度 $[\eta]$ を測定したところ、前記環状脂肪族ポリアミック酸の固有粘度 $[\eta]$ は0.797 dL/gであった。

[0132] （実施例5）

1,4-BACの代わりに1,2-ビス（2-アミノエトキシ）エタン（東京化成工業社製、1.4821 g、10 mmol）を用い、DMAcの使用量を21.30 gに変更し、樹脂溶液を得る際の反応時の温度条件を25℃に変更した以外は、実施例4と同様にし、固形分濃度が20質量%のポリアミド酸（CpODAと1,2-ビス（2-アミノエトキシ）エタンの重付加物）の樹脂溶液を得た後、その樹脂溶液を用いてポリイミドコートガラス（ポリイミドコート層／石英スライドガラスの積層体）を得た。なお、実施例1と同様にし、得られた樹脂溶液を一部利用して固有粘度 $[\eta]$ を測定したところ、前記環状脂肪族ポリアミック酸の固有粘度 $[\eta]$ は0.304 dL/gであった。

[0133] （実施例6）

1,4-BACの代わりに1,3-ビス（3-アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン（東京化成工業社製、2.4852 g、10 mmol）を用い、DMAcの使用量を25.32 gに変更し、樹脂溶液を得る際の反応時の温度条件を25℃に変更した以外は、実施例4と同様にし、固形分濃度が20質量%のポリアミド酸（CpODAと1,3-ビス（3-アミノプロピル）テトラメチルジシロキサンの重付加物）の樹脂溶液を得た後、その樹脂溶液を用いてポリイミドコートガラス（ポリイミドコート層／石英スライドガラスの積層体）を得た。なお、実施例1と同様にし、得られた樹脂溶液を一部利用して固有粘度 $[\eta]$ を測定したところ、前記環状脂肪族ポリアミック酸の固有粘度 $[\eta]$ は0.220 dL/gであった。

[0134] (実施例 7)

1, 4-BACの代わりにイソホロンジアミン（東京化成工業社製、1, 7030g、10mmol）を用い、DMAcの使用量を22.19gに変更し、樹脂溶液を得る際の反応時の温度条件を25℃に変更した以外は、実施例4と同様にして、固形分濃度が20質量%のポリアミド酸（CpODAとイソホロンジアミンの重付加物）の樹脂溶液を得た後、その樹脂溶液を用いてポリイミドコートガラス（ポリイミドコート層／石英スライドガラスの積層体）を得た。なお、実施例1と同様にして、得られた樹脂溶液を一部利用して固有粘度 $[\eta]$ を測定したところ、前記環状脂肪族ポリアミック酸の固有粘度 $[\eta]$ は0.355dL/gであった。

[0135] (比較例 4)

CpODAの代わりにピロメリット酸二無水物（略称「PMDA」、東京化成工業社製）を2.1812g（10mmol）用い、1, 3-BACの代わりに1, 6-HMDを1.1621g（10mmol）用い、DMAcの使用量を13.37gに変更し、樹脂溶液を得る際の反応時の温度条件を25℃に変更した以外は、実施例4と同様にして、固形分濃度が20質量%のポリアミド酸（PMDAと1, 6-HMDの重付加物）の樹脂溶液を得た後、その樹脂溶液を用いてポリイミドコートガラス（ポリイミドコート層／石英スライドガラスの積層体）を得た。なお、実施例1と同様にして、得られた樹脂溶液を一部利用して固有粘度 $[\eta]$ を測定したところ、前記環状脂肪族ポリアミック酸（PMDAと1, 6-HMDの重付加物）の固有粘度 $[\eta]$ は0.391dL/gであった。

[0136] <実施例4～7及び比較例4で得られたポリイミドコート層の特性の評価>

実施例4～7及び比較例4で得られたポリイミドコートガラス（ポリイミドコート層／石英スライドガラスの積層体）をそれぞれ用いて、上述の〈波長248nmの光の透過率の測定〉で採用している方法と同様にして、波長248nmの光の透過率を測定するとともに、波長200nm～900nm

の光の透過率のグラフを求めた。なお、参照のために、ガラス基板として用いた石英製スライドガラス（東京硝子器械株式会社製）自体の波長200nm～900nmの光の透過率も同様にして求めた。得られた結果を表2及び図2に示す。

[0137] また、実施例4～7及び比較例4で得られたポリイミドコートガラスについて、上述の〈全光線透過率の測定〉及び〈YIの測定〉で採用している方法と同様にして、全光線透過率及びYIを測定した。得られた結果を表2に示す。

[0138] [表2]

	モノマーの種類		樹脂溶液の調製条件及び特性			ポリイミドの特性		
	テトラカルボン酸二無水物	ジアミン化合物	溶媒	反応温度	固有粘度 (dL/g)	波長248nmの光の透過率 (%)	全光線透過率 (%)	YI
実施例4	C ₆ GDA	1,4-BAO	DMAc	60	0.797	11.1	90.5	-0.03
実施例5	C ₆ GDA	1,2-ビス(2-アミノエチル)エタン	DMAc	25	0.304	40.5	92.0	-1.1
実施例6	C ₆ GDA	1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン	DMAc	25	0.220	52.2	92.0	0.5
実施例7	C ₆ GDA	インホロンジアミン	DMAc	25	0.355	24.5	91.8	0.3
比較例4	PMDA	1,6-HMDI	DMAc	25	0.391	0.0	88.5	0.4

[0139] 図2及び表2に示す結果からポリイミドコート層の光の透過率(%T)を検討すると、芳香族系のテトラカルボン酸二無水物を利用して比較例4で得られたポリイミドコート層／石英スライドガラスの積層体は、波長248nmの光を透過させることができないものとなっているのに対して、実施例4～7で得られたポリイミドコート層／石英スライドガラスの積層体は波長248nmの光の透過率が11.1%～52.2%の範囲内の値となっており、各実施例で調製したポリイミドコート層が、波長248nmといった短波長の光を十分に透過することが可能なものとなっていることが分かった。このような、波長248nmの光の透過率から、実施例4～7で得られたポリイミドコート層は、例えば、波長248nmのKrFエキシマレーザー光のような短波長の光を透過させる必要があるような用途（半導体分野、レジス

ト分野、レーザー関連分野等の短波長領域の光を透過させる必要がある分野）等に好適に応用することが可能であることが明らかである。

[0140] また、表2に示す結果からも明らかなように、実施例4～7で得られたポリイミドフィルムは、全光線透過率が90.5%以上かつYIが0.5以下となっており、透明性が十分に高いフィルムであることが確認された。

[0141] また、実施例4～7の結果から、ポリイミドの製造時に、分子中に上記構造部位（a）を2つ有する脂肪族系ジアミン、又は、分子中に上記構造部位（a）及び上記構造単位（b）を有する脂肪族系ジアミン（イソホロンジアミン）を利用することで、効率よく全脂肪族系のポリイミドを製造できることも分かった。また、実施例4～7で得られた樹脂溶液は、その硬化物であるポリイミドコート層（ポリイミドのコーティング層）を形成するためのコーティング剤として利用可能であることも分かった。

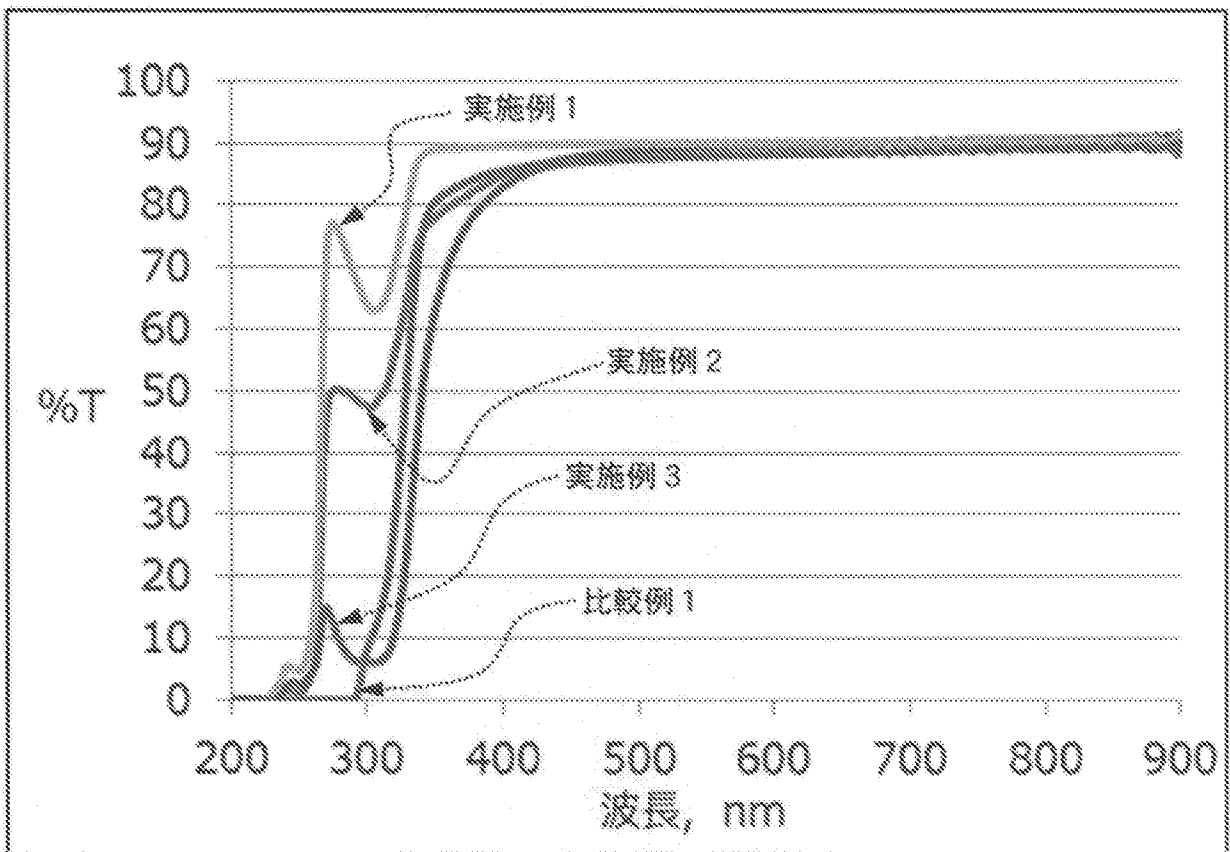
産業上の利用可能性

[0142] 以上説明したように、本発明によれば、波長248nmの光の透過率を十分なものとすることが可能なポリイミド；該ポリイミドの前駆体であり、該ポリイミドを製造するために好適に使用することが可能なポリアミド酸；前記ポリイミド及びポリアミド酸のうちの少なくとも1種の樹脂を含む樹脂溶液；かかる樹脂溶液からなるコーティング剤；並びに、前記樹脂溶液を用いて得られるポリイミドフィルムを提供することが可能となる。したがって、本発明のポリイミドは、特に、半導体分野、レジスト分野、レーザー関連分野等の短波長領域の光を透過させる必要がある分野に応用する樹脂材料等として有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 脂肪酸 6 員環構造を有する環状脂肪酸テトラカルボン酸二無水物と、
- 分子中に第 1 級アミノ基が第 1 級炭素原子に結合した構造部位（a）を 2 つ有する脂肪酸系ジアミン（A）、及び、分子中に前記構造部位（a）と第 1 級アミノ基が第 2 級炭素原子に結合した構造部位（b）とを有する脂肪酸系ジアミン（B）からなる群から選択される少なくとも 1 種の脂肪酸系ジアミン化合物と、
- の重縮合物からなる、ポリイミド。
- [請求項2] 脂肪酸 6 員環構造を有する環状脂肪酸テトラカルボン酸二無水物と、
- 分子中に第 1 級アミノ基が第 1 級炭素原子に結合した構造部位（a）を 2 つ有する脂肪酸系ジアミン（A）、及び、分子中に前記構造部位（a）と第 1 級アミノ基が第 2 級炭素原子に結合した構造部位（b）とを有する脂肪酸系ジアミン（B）からなる群から選択される少なくとも 1 種の脂肪酸系ジアミン化合物と、
- の重付加物からなる、ポリアミド酸。
- [請求項3] 請求項 1 に記載のポリイミド及び請求項 2 に記載のポリアミド酸の中から選択される少なくとも 1 種の樹脂と、有機溶媒とを含有する、樹脂溶液。
- [請求項4] 請求項 3 に記載の樹脂溶液からなる、コーティング剤。
- [請求項5] 請求項 3 に記載の樹脂溶液の硬化物である、ポリイミドフィルム。

[図1]



[図2]

