(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
2018年5月3日(03.05.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/079707 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 73/10 (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2017/038882

(22) 国際出願日： 2017年10月27日(27.10.2017)

(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 2016-210986 2016年10月27日(27.10.2016) JP

(71) 出願人: 宇部興産株式会社(**UBE INDUSTRIES, LTD.**) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串１９７８番地の９６ Yamaguchi (JP).

(72) 発明者: 中山 知則(**NAKAYAMA, Tomonori**); 〒7558633 山口県宇部市大字小串１９７８番地の９６ 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP). 三浦 則男(**MIURA, Norio**); 〒7558633 山口県宇部市大字小串１９７８番地の９６ 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP). 小濱 幸徳(**KOHAMA, Yukinori**); 〒7558633 山口県宇部市大字小串１９７８番地の９６ 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP). 久野 信治(**HISANO, Nobuharu**); 〒7558633 山口県宇部市大字小串１９７８番地の９６ 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 伊藤 克博, 外(**ITO, Katsuhiro** et al.); 〒1030025 東京都中央区日本橋茅場町２丁目１３番１１号 サンアイ茅場町ビル４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, 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)）

WO 2018/079707 A1

(54) **Title:** POLYIMIDE AND FLEXIBLE DEVICE USING SAME

(54) 発明の名称： ポリイミドおよびそれを用いたフレキシブルデバイス

(57) **Abstract:** The present invention relates to a polyimide which is obtained from a tetracarboxylic acid component and a diamine component, and which is configured such that: a film thereof having a thickness of 10 μm has a yellowness of less than 3 and a linear expansion coefficient from 50 ° C to 200 ° C of 55 ppm/K or less; and a film thereof having a thickness of 10 μm has a light transmittance of 70% or more at a wavelength of 365 nm and a light transmittance of less than 0.1% at a wavelength of 308 nm.

(57) 要約：本発明は、テトラカルボン酸成分とジアミン成分とから得られるポリイミドであって、厚み１０μｍのフィルムにおける黄色度が３未満であり、５０℃から２００℃までの線膨張係数が５５ｐｐｍ／Ｋ以下であり、厚み１０μｍのフィルムにおける波長３６５ｎｍの光透過率が７０％以上、かつ、波長３０８ｎｍの光透過率が０．１％未満である、ポリイミドに関する。

明　細　書

発明の名称 ：

ポリイミドおよびそれを用いたフレキシブルデバイス

技術分野

[0001] 本発明は、透明性に優れたポリイミド、およびそれを用いたフレキシブルデバイスに関する。

背景技術

[0002] 従来、液晶表示素子や有機ＥＬ表示素子を用いたフラットパネルディスプレイなどの電子デバイスにはガラス基板が用いられてきたが、ガラスは軽量化のために薄膜化すると強度が不足して壊れやすいという問題がある。そこで、軽量化や薄膜化が容易な樹脂材料、例えば、ポリイミドフィルムをガラスの代替材料にしようという検討がなされており、種々の基板用ポリイミドフィルムが提案されている（例えば、特許文献１～３等）。

[0003] しかしながら、ディスプレイ装置（表示デバイス）の基板には種々の特性が求められ、提案されているポリイミドフィルムも更なる改善が望まれていた。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００７－２３１２２４号公報

特許文献2：国際公開第２０１３／１７９７２７号

特許文献3：国際公開第２０１４／１６２７３３号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、特に、液晶ディスプレイ、有機ＥＬディスプレイ、電子ペーパー等の表示デバイスの基板として、また、薄膜太陽電池の受光素子等の受光デバイスの基板や、タッチセンサー、タッチパネルの基板などとして好適に用いることができるポリイミド、および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] 本発明は以下の項に関する。

１． テトラカルボン酸成分とジアミン成分とから得られるポリイミドであって、

厚み１０μｍのフィルムにおける黄色度が３未満であり、

５０℃から２００℃までの線膨張係数が５５ｐｐｍ／Ｋ以下であり、

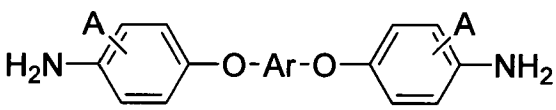
厚み１０μｍのフィルムにおける波長３６５ｎｍの光透過率が７０％以上、かつ、波長３０８ｎｍの光透過率が０．１％未満である、ポリイミド。

２． 前記テトラカルボン酸成分の９０モル％以上が、脂環式構造を有する化合物である、前記項１に記載のポリイミド。

３． 前記脂環式構造を有する化合物が、１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ジシクロヘキシル－３，３’，４，４’－テトラカルボン酸二無水物、１，２，４，５－シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、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、デカヒドロ－１，４：５，８－ジメタノナフタレン－２，３，６，７－テトラカルボン酸二無水物、及びＮ，Ｎ’－（１，４－フェニレン）ビス（１，３－ジオキソオクタヒドロイソベンゾフラン－５－カルボキシアミド）よりなる群から選ばれる１種以上の化合物である、前記項２に記載のポリイミド。

４． 前記ジアミン成分の２０～１００モル％が、下記化学式（１）で表される化合物である、前記項１～３のいずれかに記載のポリイミド。

[0007] [化1]

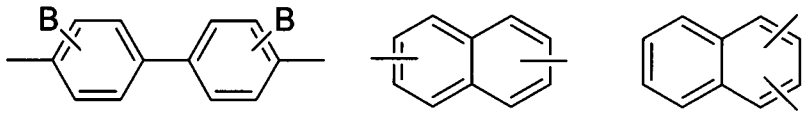


(1)

（式中、Ａは水素、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数６～１２のアリー

ル基または炭素数１～１２のアルコキシ基を表し、Ａｒは下記の群から選ばれる２価の基である。）

[0008] [化2]



（式中、Ｂは水素、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数６～１２のアリール基または炭素数１～１２のアルコキシ基を表す。）

５．　前記ジアミン成分の２０～１００モル％が、４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニル、及び４，４’－（［１，１’：３’，１’’：３’’，１’’’－クオーターフェニル］－４’’，６’－ジイルビス（オキシ））ジアニリンよりなる群から選ばれる１種以上の芳香族化合物である、前記項１～４のいずれかに記載のポリイミド。

６．　ガラス転移温度（Ｔｇ）が２５０℃以上であり、

厚み１０μｍのフィルムにおける、厚さ方向の位相差（Ｒｔｈ）が５００ｎｍ以下である、前記項１～５のいずれかに記載のポリイミド。

[0009] ７．　前記項１～６のいずれかに記載のポリイミドから主としてなるポリイミドフィルム。

８．　前記項７に記載のポリイミドフィルムを基板として用いたフレキシブルデバイス。

９．　前記項７に記載のポリイミドフィルムをキャリア基板上に形成する工程、

前記ポリイミドフィルム上に回路を形成する工程、及び、

前記回路が表面に形成されたポリイミドフィルムを前記キャリア基板から剥離する工程

を含むことを特徴とするフレキシブルデバイスの製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、特に、液晶ディスプレイ、有機ＥＬディスプレイ、電子

ペーパー等の表示デバイスの基板として、また、薄膜太陽電池の受光素子等の受光デバイスの基板や、タッチセンサー、タッチパネルの基板などとして好適に用いることができるポリイミド、およびポリイミドフィルムを提供することができる。

[0011] 前記のような表示デバイス（ディスプレイ装置）において、ポリイミド基板を通して素子が表示する像を観察するためには、可視光域の光透過性が高いポリイミドを基板に用いることが必要である。また、ガラスなどのキャリア基板上でディスプレイ装置を製造する方法を採用する場合、キャリア基板上にポリイミド基板（ポリイミドフィルム）を形成した後、ポリイミド基板上に（直接または他の層を介して）紫外線硬化樹脂層を形成することがあり、用いるポリイミドには紫外線域の光透過性が高いことも求められる。一方で、レーザー光の照射によって、キャリア基板からポリイミド基板を分離する手法を採用するためには、用いるポリイミドがレーザー光を吸収することも必要である。

[0012] 本発明のポリイミドは、可視光域の光透過性が高く、具体的には、厚み１０μｍのフィルムにおける黄色度（ＹＩ）が３未満である。黄色度（ＹＩ）がこの範囲内であれば、通常、ディスプレイ装置の基板に必要とされる透明性を確保することができる。

[0013] さらに、本発明のポリイミドは、５０℃から２００℃までの線膨張係数が５５ｐｐｍ／Ｋ以下である。ポリイミドフィルムを表示デバイス、受光デバイスなどの電子デバイスの基板に用いる場合、ポリイミドフィルムの上に必要な回路を形成するが、ポリイミドフィルムの線熱膨張係数が大きいと、このプロセスで、基板の反りが大きくなり、問題になることがある。そのため、問題なく、良好な特性の電子デバイスを製造するには、通常、５０℃から２００℃までの線膨張係数が５５ｐｐｍ／Ｋ以下であることが必要である。

[0014] また、本発明のポリイミドは、特定波長域の紫外線のみを透過し、特に、波長３６５ｎｍ以上の領域における光透過性が高く、かつ、波長３０８ｎｍの紫外線を吸収する。具体的には、厚み１０μｍのフィルムにおける波長３

６５ｎｍの光透過率が７０％以上であり、かつ、波長３０８ｎｍの光透過率が０．１％未満である。ポリイミドの波長３０８ｎｍの光透過率が０．１％未満であれば、レーザー光の照射によって、ガラスなどのキャリア基板からポリイミド基板を分離することができる。一方で、厚み１０μｍのフィルムにおける波長３６５ｎｍの光透過率が７０％以上であれば、波長３６５ｎｍ付近から、それより長波長の光（紫外線も含む）はポリイミドを透過するため、ポリイミド基板上に紫外線硬化樹脂層を形成することができる。

[0015] したがって、このポリイミドは、例えば、液晶ディスプレイ、有機ＥＬディスプレイ、電子ペーパー等の表示デバイスの基板として好適に用いることができる。さらに、このポリイミドは、表示デバイス以外の基板、例えば、薄膜太陽電池の受光素子等の受光デバイスなどのフレキシブルデバイスの基板としても好適に用いることができる。また、タッチセンサー、タッチパネルの基板としても好適に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明のポリイミドは高い透明性を有し、膜厚１０μｍのフィルムのとき、ＡＳＴＭ　Ｅ３１３に準拠して測定した黄色度（ＹＩ）が３未満であり、好ましくは２．８以下、さらに好ましくは２．６以下、さらに好ましくは２．４以下である。また、より高い透明性が求められる実施態様においては、膜厚１０μｍのフィルムにおける黄色度（ＹＩ）が２．３以下、さらに好ましくは２．２以下、さらに好ましくは２．０以下であることが好ましい。

[0017] また、本発明のポリイミドは線膨張係数（ＣＴＥ）が比較的低く制御されており、膜厚１０μｍのフィルムで測定したとき、５０～２００℃の線膨張係数が５５ｐｐｍ／Ｋ以下であり、好ましくは５０ｐｐｍ／Ｋ以下であることが好ましい。また、ある実施態様においては、５０～２００℃の線膨張係数が４５ｐｐｍ／Ｋ以下、さらに好ましくは４０ｐｐｍ／Ｋ以下、さらに好ましくは３５ｐｐｍ／Ｋ以下であることが好ましいことがある。

[0018] また、本発明のポリイミドは、膜厚１０μｍのフィルムのとき、波長３６５ｎｍの光透過率が７０％以上であり、好ましくは７２％以上、さらに好ま

しくは７５％以上である。また、ある実施態様においては、膜厚１０μｍのフィルムにおける波長３６５ｎｍの光透過率が７８％以上、さらに好ましくは８０％以上であることが好ましいことがある。波長３６５ｎｍの光透過率が低いと、ポリイミドフィルム上に（直接または他の層を介して）紫外線硬化樹脂層を形成することが難しい場合があり、フレキシブルデバイスの製造工程に制限が生じる可能性がある。

[0019] さらに、本発明のポリイミドは、膜厚１０μｍのフィルムのとき、波長３０８ｎｍの光透過率が０．１％未満であり、好ましくは０．０９％以下である。また、ある実施態様においては、膜厚１０μｍのフィルムにおける波長３０８ｎｍの光透過率が０．０８％未満、さらに好ましくは０．０６％未満であることが好ましいことがある。波長３０８ｎｍの光透過率が高いと、すなわち、ポリイミドの波長３０８ｎｍの光の吸収が不十分であると、この波長のレーザー光を用いてキャリア基板からポリイミドフィルムを分離することが難しい場合がある。

[0020] また、本発明のポリイミドは、厚さ方向の位相差（Ｒｔｈ）が小さいことが好ましく、例えば、膜厚１０μｍのフィルムのとき、厚さ方向の位相差（Ｒｔｈ）が５００ｎｍ以下、さらには３００ｎｍ以下であることが好ましい。なお、厚さ方向の位相差（Ｒｔｈ）は以下で定義される。

[0021] Ｒｔｈ（ｎｍ）＝［（ｎｘ＋ｎｙ）／２－ｎｚ］×ｄ

（ｎｘ、ｎｙ、ｎｚはそれぞれポリイミドフィルムのＸ軸、Ｙ軸、Ｚ軸の屈折率を表し、ｄはポリイミドフィルムの厚さを表す。ここで、Ｘ軸は面内で最大の屈折率を示す方向であり、Ｙ軸は面内でＸ軸と直交する方向であり、Ｚ軸はこれらの軸と直交する厚さ方向である。）

[0022] さらに、本発明のポリイミドは、ガラス転移温度（Ｔｇ）が高いことが好ましく、例えば、ガラス転移温度（Ｔｇ）が２５０℃以上、さらには２８０℃以上であることが好ましい。ある実施態様においては、ガラス転移温度（Ｔｇ）が３００℃以上、さらには３２０℃以上、さらには３５０℃以上であることが好ましいことがある。

[0023] 上記の物性値の測定方法の詳細については、後述の実施例で説明する。

[0024] 本発明のポリイミドは、テトラカルボン酸成分（テトラカルボン酸成分には、テトラカルボン酸二無水物等のテトラカルボン酸誘導体も含まれる）とジアミン成分とから得られ、テトラカルボン酸成分およびジアミン成分は、芳香族化合物と脂環式構造を有する化合物からなる群から選ばれる化合物を主成分とすることが好ましい。芳香族化合物を多く含むことは着色の原因となる場合があり、特に、テトラカルボン酸成分は脂環式構造を有する化合物を主成分とすることが好ましい。すなわち、テトラカルボン酸成分の８０モル％以上、特に好ましくは９０モル％以上が脂環式構造を有する化合物であることが好ましい。

[0025] また、ある実施態様においては、本発明のポリイミドは、テトラカルボン酸成分とジアミン成分の合計２００モル％中、脂環式構造を有する化合物の割合が１１０～１９０モル％であることが好ましいことがある。

[0026] テトラカルボン酸成分として用いることができる脂環式構造を有する化合物としては、例えば、１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４－シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、１，２，４，５－シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、ジシクロヘキシル－３，３’，４，４’－テトラカルボン酸二無水物、ビシクロ［２，２，２］オクタン－２，３，５，６－テトラカルボン酸二無水物、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、デカヒドロ－１，４：５，８－ジメタノナフタレン－２，３，６，７－テトラカルボン酸二無水物、Ｎ，Ｎ’－（１，４－フェニレン）ビス（１，３－ジオキソオクタヒドロイソベンゾフラン－５－カルボキシアミド）、４，４’－メチレンビス（シクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸）二無水物、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）二無水物、４，４’－オキシビス（シクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸）二無水物、４，４’－チオビス（シクロヘキサン－１，２－ジカルボン酸）二無

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）二無水物、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）二無水物、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）二無水物、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、ビシクロ［２．２．２］オクタ－５－エン－２，３，７，８－テトラカルボン酸二無水物、トリシクロ［４．２．２．０２，５］デカン－３，４，７，８－テトラカルボン酸二無水物、トリシクロ［４．２．２．０２，５］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［４．２．１．０２，５］ノナン－３，４，７，８－テトラカルボン酸二無水物などが挙げられる。これらは単独で使用してもよく、複数の化合物を組み合わせて使用することもできる。

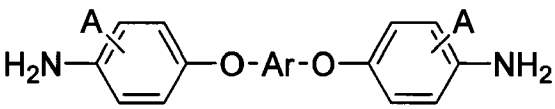
[0027] 本発明においては、１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ジシクロヘキシル－３，３’，４，４’－テトラカルボン酸二無水物、１，２，４，５－シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン－２－スピロ－α－シクロペンタノン－α’－スピロ－２’’－ノルボルナン－５，５’’，６，６’’－テトラカルボン酸二無水物、デカヒドロ－１，４：５，８－ジメタノナフタレン－２，３，６，７－テトラカルボン酸二無水物、Ｎ，Ｎ’－（１，４－フェニレン）ビス（１，３－ジオキソオクタヒドロイソベンゾフラン－５－カルボキシアミド）から選ばれる化合物を用いることが好ましい。

[0028] テトラカルボン酸成分として用いることができる芳香族化合物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、３，３’，４，４’－ベンゾ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、２，３，３’，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、４，４’－オキシジフタル酸無水物、３，３’，４，４’－ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、９，９－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）フルオレン二無水物、１，４－ジフルオロピロメリット酸二無水物、１，４－ビス（トリフルオロメチル）ピロメリット酸二無水物、１，４－ビス（３，４－ジカルボキシトリフルオロフェノキシ）テトラフルオロベンゼン二無水物、２，２－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン二無水物、４－（２，５－ジオキソテトラヒドロフラン－３－イル）－１，２，３，４－テトラヒドロナフタレン－１，２－ジカルボン酸二無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）スルホン二無水物、ｍ－ターフェニル－３，４，３’，４’－テトラカルボン酸二無水物、ｐ－ターフェニル－３，４，３’，４’－テトラカルボン酸二無水物、ビスカルボキシフェニルジメチルシラン二無水物、ビスジカルボキシフェノキシジフェニルスルフィド二無水物、スルホニルジフタル酸二無水物、イソプロピリデンジフェノキシビスフタル酸二無水物などが挙げられる。これらは単独で使用してもよく、複数の化合物を組み合わせて使用することもできる。これらの芳香族化合物は、前記の脂環式構造を有する化合物と組み合わせて用いることができる。

[0029] 本発明のポリイミドは、例えば、好ましくは８０モル％以上、特に好ましくは９０モル％以上が脂環式構造を有する化合物であるテトラカルボン酸成分と、下記化学式（１）で表される化合物１種以上を含むジアミン成分とから得ることができる。この場合、ジアミン成分の２０～１００モル％が、下記化学式（１）で表される化合物であることが好ましい。

[0030] [化3]

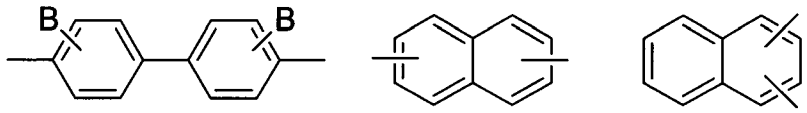


(1)

（式中、Ａは水素、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数６～１２のアリール基または炭素数１～１２のアルコキシ基を表し、Ａｒは下記の群から選ば

れる２価の基である。）

[0031] [化4]

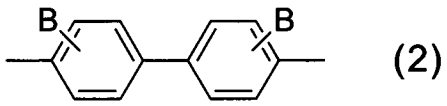


（式中、Ｂは水素、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数６～１２のアリール基または炭素数１～１２のアルコキシ基を表す。）

炭素数６～１２のアリール基としては、置換または無置換のフェニル基、さらに好ましくは無置換のフェニル基が好ましい。

[0032] 化学式（１）において、Ａは水素であることが好ましく、Ａｒは下記化学式（２）で表される２価の基であることが好ましい。

[0033] [化5]



(2)

（式中、Ｂは水素、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数６～１２のアリール基または炭素数１～１２のアルコキシ基を表す。）

化学式（２）において、Ｂは水素、または炭素数６～１２のアリール基であることが好ましく、水素、または置換または無置換のフェニル基であることがさらに好ましい。

[0034] 組み合わせて用いるテトラカルボン酸成分、及びその他のジアミン成分にもよるが、Ｂが水素である前記化学式（１）で表される化合物の場合は、ジアミン成分中の当該化合物の含有量は２０～９０モル％であることが好ましい。また、芳香族ジアミン成分を組み合わせて用いる場合は、ジアミン成分中の、Ｂが水素である前記化学式（１）で表される化合物の含有量は３５～９０モル％であることが好ましいこともある。一方、Ｂがアリール基、好ましくは置換または無置換のフェニル基である前記化学式（１）で表される化合物の場合、ジアミン成分中の当該化合物の含有量は２０～１００モル％、さらに好ましくは３０～１００モル％であることが好ましく、芳香族ジアミ

ン成分を組み合わせて用いる場合も、ジアミン成分中の、Ｂがアリール基である前記化学式（１）で表される化合物の含有量は、通常、この範囲が好ましい。

[0035] 化学式（１）で表される化合物として、例えば、４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニル、４，４’－（［１，１’－ビフェニル］－４，４’－ジイルビス（オキシ））ビス（２－フェノキシアニリン）、４－（（４’－（４－アミノフェノキシ）－［１，１’－ビフェニル］－４－イル）オキシ）－２－フェノキシアニリン、４，４’－（［１，１’：３’，１’’：３’’，１’’’－クオーターフェニル］－４’’，６’－ジイルビス（オキシ））ジアニリン、４，４’－（ナフタレン－１，５－ジイルビス（オキシ））ジアニリン、４，４’－（ナフタレン－１，６－ジイルビス（オキシ））ジアニリン、４，４’－（ナフタレン－１，４－ジイルビス（オキシ））ジアニリンなどが挙げられる。これらは単独で使用してもよく、複数の化合物を組み合わせて使用することもできる。

[0036] 本発明においては、４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニル、４，４’－（［１，１’：３’，１’’：３’’，１’’’－クオーターフェニル］－４’’，６’－ジイルビス（オキシ））ジアニリンから選ばれる化合物を用いることが好ましい。この場合、組み合わせて用いるテトラカルボン酸成分、及びその他のジアミン成分にもよるが、ジアミン成分中の４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニルおよび／または４，４’－（［１，１’：３’，１’’：３’’，１’’’－クオーターフェニル］－４’’，６’－ジイルビス（オキシ））ジアニリンの含有量が２０～１００モル％であることが好ましい。また、ジアミン成分中の４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニルの含有量は２０～９０モル％であることが好ましいことがあり、３５～９０モル％であることが好ましいこともある。

[0037] ジアミン成分として用いることができる、その他の芳香族化合物としては、例えば、ｐ－フェニレンジアミン、ｍ－フェニレンジアミン、２，４－ジ

アミノトルエン、２，５－ジアミノトルエン、ｍ－トリジン、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、３，４’－ジアミノジフェニルエーテル、３，３’－ジアミノジフェニルエーテル、４，４’－メチレンジアニリン、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（３－アミノフェノキシ）ベンゼン、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、５－アミノ－２－（４－アミノフェニル）ベンゾイミダゾール、４，４’－ジアミノベンズアニリド、２，２’－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン、３，３’－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン、２，２－ビス（４－アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］ヘキサフルオロプロパン、２，７－ジアミノフルオレン、９，９－ビス（４－アミノフェニル）フルオレン、９，９－ビス［（４－アミノフェノキシ）フェニル］フルオレン、４，４’－ビス（３－アミノフェノキシ）ビフェニル、ビス（４－アミノフェニル）スルホン、３，３’－ビス（（アミノフェノキシ）フェニル）プロパン、２，２’－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、ビス（４－（４－アミノフェノキシ）ジフェニル）スルホン、ビス（４－（３－アミノフェノキシ）ジフェニル）スルホン、オクタフルオロベンジジン、３，３’－ジメトキシ－４，４’－ジアミノビフェニル、３，３’－ジクロロ－４，４’－ジアミノビフェニル、３，３’－ジフルオロ－４，４’－ジアミノビフェニル、４，４’’－ジアミノターフェニル、２，４－ビス（４－アミノアニリノ）－６－アニリノ－１，３，５－トリアジン、２，４－ビス（４－アミノアニリノ）－６－ジフェニルアミノ－１，３，５－トリアジン、２，４－ビス（３－アミノアニリノ）－６－アニリノ－１，３，５－トリアジンなどが挙げられる。これらは単独で使用してもよく、複数の化合物を組み合わせて使用することもできる。

[0038] ジアミン成分として用いることができる脂環式構造を有する化合物としては、例えば、１，４－ジアミノシクロヘキサン、１，３－ジアミノシクロヘ

キサン、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、１，４－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、４，４’－メチレンビス（シクロヘキシルアミン）、ビス（アミノメチル）ノルボルナン、１，４－ジアミノ－２－メチルシクロヘキサン、１，４－ジアミノ－２－エチルシクロヘキサン、１，４－ジアミノ－２－ｎ－プロピルシクロヘキサン、１，４－ジアミノ－２－イソプロピルシクロヘキサン、１，４－ジアミノ－２－ｎ－ブチルシクロヘキサン、１，４－ジアミノ－２－イソブチルシクロヘキサン、１，４－ジアミノ－２－ｓｅｃ－ブチルシクロヘキサン、１，４－ジアミノ－２－ｔｅｒｔ－ブチルシクロヘキサン、１，２－ジアミノシクロヘキサン、１，３－ジアミノシクロブタン、１，４－ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、１，３－ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ジアミノビシクロヘプタン、ジアミノメチルビシクロヘプタン、ジアミノオキシビシクロヘプタン、ジアミノメチルオキシビシクロヘプタン、イソホロンジアミン、ジアミノトリシクロデカン、ジアミノメチルトリシクロデカン、ビス（アミノシクロヘキシル）メタン、ビス（アミノシクロヘキシル）イソプロピリデン６，６’－ビス（３－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、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’－スピロビインダンなどが挙げられる。これらは単独で使用してもよく、複数の化合物を組み合わせて使用することもできる。

[0039] その他のジアミン成分としては、例えば、１，６－ヘキサメチレンジアミン、１，１０－デカメチレンジアミン、ダイマージアミン（長鎖不飽和脂肪酸の二量体であるダイマー酸を還元、アミノ化して得られるジアミン）なども挙げられる。これらは単独で使用してもよく、複数の化合物を組み合わせて使用することもできる。

[0040] ただし、本発明のポリイミドは、これらのテトラカルボン酸成分とジアミン成分とから得られるものに限定されるものではない。

[0041] 本発明のポリイミドは、テトラカルボン酸成分とジアミン成分とを反応さ

せることによってポリアミック酸を調製し、このポリアミック酸をイミド化することにより得られる。具体的には、例えば、少なくともポリアミック酸と溶媒とを含むポリアミック酸溶液組成物を基材に塗布し、加熱処理によって溶媒を除去するとともにイミド化（脱水閉環）することによってポリイミドフィルムが得られる。

[0042] 本発明で用いるポリアミック酸は、テトラカルボン酸成分とジアミン成分とを溶媒中で反応させることによって、ポリアミック酸溶液として得ることができる。この反応では、通常、テトラカルボン酸成分とジアミン成分とを略等モル用いる。具体的には、テトラカルボン酸成分とジアミン成分のモル比［テトラカルボン酸成分／ジアミン成分］は、好ましくは０．９０～１．１０程度、より好ましくは０．９５～１．０５程度である。反応は、イミド化を抑制するために、例えば１００℃以下、好ましくは８０℃以下の比較的低温で行なわれる。限定するものではないが、通常、反応温度は２５℃～１００℃、好ましくは４０℃～８０℃、より好ましくは５０℃～８０℃であり、反応時間は０．１～２４時間程度、好ましくは２～１２時間程度であることが好ましい。反応温度及び反応時間を前記範囲内とすることによって、効率よく高分子量のポリアミック酸の溶液組成物を得ることができる。なお、反応は、空気雰囲気下でも行うことができるが、通常は不活性ガス雰囲気下、好ましくは窒素ガス雰囲気下で好適に行われる。

[0043] ポリアミック酸を調製する際に使用する溶媒としては、特に限定されないが、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルアセトアミド、Ｎ－メチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルプロピオンアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルイソブチルアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－エチル－２－ピロリドン、Ｎ－ビニル－２－ピロリドン等のアミド溶媒、γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン、δ－バレロラクトン、γ－カプロラクトン、ε－カプロラクトン、α－メチル－γ－ブチロラクトン等の環状エステル溶媒、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート溶媒、トリエチレングリコール等のグリコー

ル系溶媒、ｍ－クレゾール、ｐ－クレゾール、３－クロロフェノール、４－クロロフェノール等のフェノール系溶媒、アセトフェノン、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、１，４－ジオキサン、テトラメチル尿素などが挙げられる。使用する有機溶剤は、１種類であっても、２種類以上の混合物であってもよい。

[0044] 本発明において、ポリアミック酸の対数粘度は、特に限定されないが、３０℃での濃度０．５ｇ／ｄＬのＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド溶液における対数粘度が０．２ｄＬ／ｇ以上、好ましくは０．４ｄＬ／ｇ以上であることが好ましい。対数粘度が０．２ｄＬ／ｇ以上では、ポリアミック酸の分子量が高く、得られるポリイミドの機械強度や耐熱性に優れる。

[0045] 本発明で用いるポリアミック酸溶液組成物は、ポリアミック酸に起因する固形分濃度が、特に限定されるものではないが、ポリイミド前駆体と溶媒との合計量に対して、好ましくは５質量％～４５質量％、より好ましくは７質量％～４０質量％、さらに好ましくは９質量％～３０質量％であることが好適である。固形分濃度が５質量％より低いと、生産性、及び使用時の取り扱いが悪くなることがある。固形分濃度が４５質量％より高いと、溶液の流動性がなくなることがある。

[0046] また、ポリアミック酸溶液組成物の３０℃における溶液粘度は、特に限定されないが、好ましくは１０００Ｐａ・ｓｅｃ以下、より好ましくは０．１～５００Ｐａ・ｓｅｃ、さらに好ましくは０．１～３００Ｐａ・ｓｅｃ、特に好ましくは０．１～２００Ｐａ・ｓｅｃであることが取り扱い上好適である。溶液粘度が１０００Ｐａ・ｓｅｃを超えると、流動性がなくなり、金属やガラスなどの支持体への均一な塗布が困難となることがある。溶液粘度が０．１Ｐａ・ｓｅｃよりも低いと、金属やガラスなどの支持体への塗布時にたれやハジキなどが生じることがあり、また高い特性のポリイミド、或いはポリイミドフィルム、ポリイミドフレキシブルデバイス用基板等を得ることが難しくなることがある。

[0047] ポリアミック酸溶液組成物は、シリカを含んでいてもよい。シリカは動的

光散乱法で測定した粒子径が１００ｎｍ以下、より好ましくは１～６０ｎｍ、特に好ましくは１～５０ｎｍ、さらに１０～３０ｎｍのものであることが好ましい。また、シリカの含有量は、テトラカルボン酸成分とジアミン成分の合計量１００質量部に対して、例えば１～１００質量部、より好ましくは５～９０質量部、特に好ましくは１０～９０質量部である。

[0048] シリカは、有機溶媒にコロイダルシリカを分散させてなるコロイド溶液としてポリアミック酸溶液に添加し、混合することが好ましい。コロイダルシリカの溶媒としては、特に限定されないが、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ－ｎ－プロピルエーテル、エチレングリコール、イソプロパノール、メタノール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、キシレン、ｎ－ブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどが挙げられる。コロイダルシリカの溶媒は、所望の物性が得られるように、ポリアミック酸溶液の溶媒に応じて選択することが好ましく、通常、ポリアミック酸溶液との相溶性が高い溶媒であることが好ましい。なお、使用する有機溶媒は、１種類であっても、２種類以上の混合物であってもよい。

[0049] ポリアミック酸溶液組成物は、脱水剤やイミド化触媒を含んでいてもよい。脱水剤としては無水酢酸などが挙げられ、イミド化触媒としては１，２－ジメチルイミダゾールなどのイミダゾール化合物、イソキノリンなどの窒素原子を含有した複素環化合物、トリエチルアミンやトリエタノールアミンなどの塩基性化合物などが挙げられる。

[0050] なお、ポリアミック酸溶液組成物は、上記以外の添加成分を含んでいてもよい。

[0051] 上述のポリアミック酸溶液組成物を基材に塗布し、加熱処理によって溶媒を除去するとともにイミド化（脱水閉環）することによってポリイミドフィルムが得られる。加熱処理条件は、特に限定されないが、５０℃～１５０℃の温度範囲で乾燥した後、最高加熱温度が３００℃～５００℃、好ましくは

３５０℃～４５０℃で加熱処理することが好ましい。また、ポリアミック酸溶液組成物を基材に塗布し、乾燥した後、得られたポリイミド前駆体組成物（ポリアミック酸溶液組成物）の膜を基材上から剥離して、その膜の端部を固定した状態で、あるいは膜の端部を固定せずに加熱処理して、イミド化することによっても、ポリイミドフィルムを得ることができる。なお、加熱処理は空気雰囲気下でも行うことができるが、通常は不活性ガス雰囲気下、好ましくは窒素ガス雰囲気下で好適に行われる。

[0052] 本発明のポリイミドフィルムは、前記のような本発明のポリイミドから主としてなり、必要に応じて、シリカ等の無機粒子（フィラー）や、その他のポリイミドフィルムに一般的に使用されている各種添加剤などを含有することができる。本発明のポリイミドフィルムの厚さは、用途などに応じて適宜選択することができる。

[0053] 本発明のフレキシブルデバイスは、前記のような本発明のポリイミドフィルムを基板として用いたものであり、次のようにして製造することができる。

[0054] まず、ポリアミック酸溶液組成物をキャリア基板上に流延し、加熱処理によりイミド化することによってポリイミドフィルムを形成する。キャリア基板に制限はないが、一般に、ソーダライムガラス、ホウ珪酸ガラス、無アルカリガラス等のガラス基板が使用される。ポリアミック酸溶液組成物のガラス基材上への流延方法は特に限定されないが、例えばスピンコート法、スクリーン印刷法、バーコーター法、電着法などの従来公知の方法が挙げられる。加熱処理条件は、特に限定されないが、５０℃～１５０℃の温度範囲で乾燥した後、最高加熱温度が３００℃～５００℃、好ましくは３５０℃～４５０℃で処理することが好ましい。

[0055] 形成するポリイミドフィルムの厚さは、通常、１～３０μｍであることが望ましい。厚さが１μｍ未満である場合、ポリイミドフィルムが十分な機械的強度を保持できず、フレキシブルデバイス基板などとして使用するとき、応力に耐えきれず破壊されることがある。また、ポリイミドフィルムの厚さ

が３０μｍを超えて厚くなると、フレキシブルデバイスの薄型化が困難となってしまう。フレキシブルデバイスとして十分な耐性を保持しながら、より薄膜化するには、ポリイミド樹脂膜の厚さは、２～１０μｍであることがより望ましい。

[0056] 以上のようにして形成したポリイミドフィルムの上に、例えば、液晶ディスプレイ、有機ＥＬディスプレイ、電子ペーパーなどの表示デバイス、太陽電池、ＣＭＯＳなどの受光デバイスなどに必要な回路を形成する。この工程はデバイスの種類により異なる。例えば、ＴＦＴ液晶ディスプレイデバイスを製造する場合には、ポリイミドフィルム上にアモルファスシリコンのＴＦＴを形成する。ＴＦＴは、ゲート金属層、窒化ケイ素ゲート誘電体層、ＩＴＩ画素電極を含む。この上に、さらに液晶ディスプレイに必要な構造を、公知の方法によって形成することもできる。

[0057] 次いで、回路等を表面に形成したポリイミドフィルムをキャリア基板から剥離する。剥離方法に特に制限はなく、例えばキャリア基板側からレーザー等を照射することで剥離を行うことができる。レーザー光照射による剥離は、波長３０８ｎｍのレーザー光を照射することが好適である。本発明のポリイミドフィルムは波長３０８ｎｍの光透過率が非常に低く、すなわち、光の吸収に優れているため、波長３０８ｎｍのレーザー光を照射することによって容易にポリイミドフィルムをキャリア基板から剥離することができる。このようにして本発明のフレキシブルデバイスを得ることができる。

[0058] 本発明におけるフレキシブルデバイスとしては、液晶ディスプレイ、有機ＥＬディスプレイ、電子ペーパーといった表示デバイス、太陽電池、ＣＭＯＳなどの受光デバイスを挙げることが出来る。また、タッチセンサー、タッチパネルを挙げることも出来る。本発明は、特に、薄型化かつフレキシブル性を付与したいデバイスへの適用に好適である。

実施例

[0059] 以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0060] 実施例で使用した化合物の略号は以下のとおりである。

ＣｐＯＤＡ：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

ＤＮＤＡ：デカヒドロ－１，４：５，８－ジメタノナフタレン－２，３，６，７－テトラカルボン酸二無水物

Ｈ－ＰＭＤＡ：１，２，４，５－シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物

ＣＢＤＡ：１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物

ＨＴＡＣ（ＰＰＤ）：Ｎ，Ｎ’－（１，４－フェニレン）ビス（１，３－ジオキソオクタヒドロイソベンゾフラン－５－カルボキシアミド）

Ｈ－ＢＰＤＡ：ジシクロヘキシル－３，３’，４，４’－テトラカルボン酸二無水物

６ＦＤＡ：４，４’－（２，２－ヘキサフルオロイソプロピレン）ジフタル酸二無水物

１，４－ＣＨＤＡ：１，４－ジアミノシクロヘキサン

ＢＡＰＢ：４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニル

ＢＡＦＬ：９，９－ビス（４－アミノフェニル）フルオレン

ＤＡＢＡＮ：４，４’－ジアミノベンズアニリド

４－ＡＰＢＰ－ＤＰ：４，４’－（［１，１’：３’，１’’：３’’，１’’’－クオーターフェニル］－４’’，６’－ジイルビス（オキシ））ジアニリン

ＰＰＤ：ｐ－フェニレンジアミン

ｍ－ＴＤ：ｍ－トリジン

ＯＤＡ：４，４’－ジアミノジフェニルエーテル

ＴＦＭＢ：２，２’－ビス（トリフルオロメチル）－４，４’－ジアミノビフェニル

[0061] 実施例で用いた特性の測定方法を以下に示す。

[0062] （光透過率）

分光光度計Ｕ－２９１０（株式会社日立ハイテクノロジーズ製）を用いて、ポリイミドフィルムの波長３６５ｎｍ、および波長３０８ｎｍにおける光透過率を測定した。

[0063] （黄色度）

分光光度計Ｕ－２９１０（株式会社日立ハイテクノロジーズ製）を用いて、ＡＳＴＭ　Ｅ３１３に準拠して、ポリイミドフィルムの黄色度（ＹＩ）を測定した。

[0064] （レーザー剥離強度）

ガラス板上にポリアミック酸溶液組成物を塗布してイミド化することにより得られた、ガラスとポリイミドフィルムの積層体を試験サンプルとした。レーザー剥離試験機（Ｌｉｇｈｔ　Ｍａｃｈｉｎｅｒｙ製　ＩＰＥＸ－８６０）を用いて試験サンプルのガラス板側からレーザーを照射し、レーザーのエネルギーを１００ｍＪ／ｃｍ^{2}から徐々に増加させ、フィルムが剥離するエネルギーを測定した。

[0065] （線膨張係数（ＣＴＥ）およびガラス転移温度（Ｔｇ））

膜厚１０μｍのポリイミドフィルムを幅４ｍｍの短冊状に切り取って試験片とし、ＴＭＡ／ＳＳ６１００（エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製）を用い、チャック間長１５ｍｍ、荷重２ｇ、昇温速度２０℃／ｍｉｎで４００℃まで昇温した。得られたＴＭＡ曲線から、５０℃から２００℃までの線膨張係数を求めた。また、ＴＭＡ曲線の変曲点より、Ｔｇを算出した。

[0066] （厚さ方向の位相差）

位相差測定装置ＫＯＢＲＡ－ＷＲ（王子計測機器株式会社製）を用いて、測定波長５９０ｎｍ、入射角４０°で厚さ方向の位相差（Ｒｔｈ）を測定した。

[0067] 〔実施例１〕

攪拌機、窒素ガス導入・排出管を備えた内容積５００ｍｌのガラス製の反応容器に、溶媒としてＮ－メチル－２－ピロリドン４３０ｇを加え、１，４－ＣＨＤＡ２．２７７３ｇ（０．０１９９モル）、ＢＡＰＢ２９．３９３４

ｇ（０．０７９８モル）、ＣｐＯＤＡ３８．３２９３ｇ（０．０９９７モル）を加え、３０℃で撹拌して、ポリアミック酸溶液を得た。

[0068] このポリアミック酸溶液を、基材のガラス板上にバーコーターによって塗布し、窒素雰囲気下、昇温速度１０℃／ｍｉｎにて５０℃から３５０℃まで昇温し、３５０℃にて５分間加熱処理し、ガラス板上に厚さが１０μｍのポリイミドフィルムを形成した。

[0069] 得られたポリイミドフィルムをガラス板から剥離して各特性の測定を行った。その結果を表１に示す。

[0070] 〔実施例２〕

溶媒としてＮ－メチル－２－ピロリドン４３０ｇ、１，４－ＣＨＤＡ４．９１０４ｇ（０．０４３０モル）、ＢＡＰＢ２３．７６６８ｇ（０．０６４５モル）、ＣｐＯＤＡ４１．３２２８ｇ（０．１０７５モル）を用いた以外は実施例１と同様にしてポリイミドフィルムを得た。各特性の測定結果を表１に示す。

[0071] 〔実施例３〕

溶媒としてＮ－メチル－２－ピロリドン４３０ｇ、１，４－ＣＨＤＡ７．９８９６ｇ（０．０７００モル）、ＢＡＰＢ１７．１８６８ｇ（０．０４６６モル）、ＣｐＯＤＡ４４．８２３６ｇ（０．１１６６モル）を用いた以外は実施例１と同様にしてポリイミドフィルムを得た。各特性の測定結果を表１に示す。

[0072] 〔実施例４〕

溶媒としてＮ－メチル－２－ピロリドン４３０ｇ、１，４－ＣＨＤＡ１１．６３８８ｇ（０．１０１９モル）、ＢＡＰＢ９．３８８８ｇ（０．０２５５モル）、ＣｐＯＤＡ４８．９７２４ｇ（０．１２７４モル）を用いた以外は実施例１と同様にしてポリイミドフィルムを得た。各特性の測定結果を表１に示す。

[0073] 〔実施例５〕

溶媒としてＮ－メチル－２－ピロリドン４３０ｇ、１，４－ＣＨＤＡ４．

９２５５ｇ（０．０４３１モル）、ＢＡＰＢ１９．８６６７ｇ（０．０５３９モル）、ＢＡＦＬ３．７５７５ｇ（０．０１０８モル）、ＣｐＯＤＡ４１．４５０２ｇ（０．１０７８モル）を用いた以外は実施例１と同様にしてポリイミドフィルムを得た。各特性の測定結果を表１に示す。

[0074] 〔実施例６〕

溶媒としてＮ－メチル－２－ピロリドン４４０ｇ、１，４－ＣＨＤＡ３．４５７６ｇ（０．０３０３モル）、ＢＡＰＢ２６．０３２６ｇ（０．０７０７モル）、ＤＮＤＡ３０．５０９８ｇ（０．１００９モル）を用い、３７０℃で熱処理した以外は実施例１と同様にしてポリイミドフィルムを得た。各特性の測定結果を表１に示す。

[0075] 〔実施例７〕

溶媒としてＮ－メチル－２－ピロリドン４４０ｇ、１，４－ＣＨＤＡを３．９８０７ｇ（０．０３４９モル）と、ＢＡＰＢ２９．９７０７ｇ（０．０８１３モル）、Ｈ－ＰＭＤＡ２６．０４８７ｇ（０．１１６２モル）を用いた以外は実施例１と同様にしてポリイミドフィルムを得た。各特性の測定結果を表１に示す。

[0076] 〔実施例８〕

溶媒としてＮ－メチル－２－ピロリドン４５０ｇ、１，４－ＣＨＤＡ２．６８０９ｇ（０．０２３５モル）、ＢＡＰＢ２０．１８４７ｇ（０．０５４８モル）、ＣｐＯＤＡ２４．０６４９ｇ（０．０６２６モル）、ＣＢＤＡ３．０６９５ｇ（０．０１５７モル）を用いた以外は実施例１と同様にしてポリイミドフィルムを得た。各特性の測定結果を表１に示す。

[0077] 〔実施例９〕

溶媒としてＮ－メチル－２－ピロリドン４４０ｇ、１，４－ＣＨＤＡ２．７０２２ｇ（０．０２３７モル）、ＢＡＰＢ２０．３４５２ｇ（０．０５５２モル）、ＨＴＡＣ（ＰＰＤ）３６．９５２６ｇ（０．０７８９モル）を用いた以外は実施例１と同様にしてポリイミドフィルムを得た。各特性の測定結果を表１に示す。

[0078]〔実施例１０〕

溶媒としてＮ－メチル－２－ピロリドン４４０ｇ、１，４－ＣＨＤＡ３．４３４３ｇ（０．０３０１モル）、ＢＡＰＢ２５．８５７３ｇ（０．０７０２モル）、Ｈ－ＢＰＤＡ３０．７０８３ｇ（０．１００３モル）を用いた以外は実施例１と同様にしてポリイミドフィルムを得た。各特性の測定結果を表１に示す。

[0079]〔実施例１１〕

溶媒としてＮ－メチル－２－ピロリドン４３０ｇ、４－ＡＰＢＰ－ＤＰ４０．３０９４ｇ（０．０７７４モル）、ＣｐＯＤＡ２９．６９０６ｇ（０．０７７４モル）を用い、３９０℃で熱処理した以外は実施例１と同様にしてポリイミドフィルムを得た。各特性の測定結果を表２に示す。

[0080]〔実施例１２〕

溶媒としてＮ－メチル－２－ピロリドン４３０ｇ、４－ＡＰＢＰ－ＤＰ２６．１１０８ｇ（０．０５０２モル）、ＰＰＤ５．４２４５ｇ（０．０５０２モル）、ＣｐＯＤＡ３８．４６４８ｇ（０．１００３モル）を用い、３７０℃で熱処理した以外は実施例１と同様にしてポリイミドフィルムを得た。各特性の測定結果を表２に示す。

[0081]〔実施例１３〕

溶媒としてＮ－メチル－２－ピロリドン４３０ｇ、４－ＡＰＢＰ－ＤＰ２０．２７１９ｇ（０．０３８９モル）、ｍ－ＴＤ１２．３９９０ｇ（０．０５８４モル）、ＣｐＯＤＡ３７．３２９１ｇ（０．０９７３モル）を用い、３９０℃で熱処理した以外は実施例１と同様にしてポリイミドフィルムを得た。各特性の測定結果を表２に示す。

[0082]〔実施例１４〕

溶媒としてＮ－メチル－２－ピロリドン４３０ｇ、４－ＡＰＢＰ－ＤＰ２９．９２６４ｇ（０．０５７５モル）、ＢＡＦＬ８．５８３７ｇ（０．０２４６モル）、ＣｐＯＤＡ３１．４８９８ｇ（０．０８２１モル）を用い、３７０℃で熱処理した以外は実施例１と同様にしてポリイミドフィルムを得た

。各特性の測定結果を表２に示す。

[0083] 〔実施例１５〕

溶媒としてＮ－メチル－２－ピロリドン４１０ｇ、４－ＡＰＢＰ－ＤＰ４２．９０５３ｇ（０．０８２４モル）、ＢＡＰＢ７．５９１２ｇ（０．０２０６モル）、ＣｐＯＤＡ３９．５０３４ｇ（０．１０３０モル）を用い、３７０℃で熱処理した以外は実施例１と同様にしてポリイミドフィルムを得た。各特性の測定結果を表２に示す。

[0084] 〔比較例１〕

溶媒としてＮ－メチル－２－ピロリドン４１０ｇ、ＴＦＭＢ３７．７００２ｇ（０．１１７７モル）、６ＦＤＡ５２．２９９８ｇ（０．１１７７モル）を用い、３７０℃で熱処理した以外は実施例１と同様にしてポリイミドフィルムを得た。各特性の測定結果を表２に示す。

[0085] 〔比較例２〕

溶媒としてＮ－メチル－２－ピロリドン４１０ｇ、ＯＤＡ４２．４６５０ｇ（０．２１２０モル）、Ｈ－ＰＭＤＡ４７．５３５０ｇ（０．２１２０モル）を用いた以外は実施例１と同様にしてポリイミドフィルムを得た。各特性の測定結果を表２に示す。このポリイミドフィルムは、レーザーのエネルギーを３００ｍＪ／ｃｍ^{2}まで増加しても、フィルムを剥離できなかった。

[0086]

[表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
ポリイミド(モル比)											
テトラカルボン酸成分	CpODA	100	100	100	100	100			80		
	DNDA						100				
	H-PMDA							100			
	CBDA								20		
	HTAC(PPD)									100	
	H-BPDA										100
	6FDA										
ジアミン成分	1,4-CHDA	20	40	60	80	40	30	30	30	30	30
	BAPB	80	60	40	20	50	70	70	70	70	70
	BAFL					10					
	DABAN										
	4-APBP-DP										
	PPD										
	m-TD										
	ODA										
	TFMB										
ポリイミドフィルム特性											
365nm透過率 (%)		82	80	84	82	86	84	83	82	78	86
308nm透過率 (%)		0.037	0.037	0.041	0.090	0.040	0.053	0.049	0.035	0.038	0.056
YI		1.76	1.71	1.37	1.30	1.25	1.36	2.24	1.84	1.72	0.97
レーザー剥離強度 (mJ/cm^2)		150	150	200	300	—	—	—	—	—	—
CTE (50 - 200℃) (ppm/K)		39	29	24	23	32	44	46	42	53	54
Tg (℃)		321	355	354	358	369	384	308	380	280	262
Rth (nm)		164	266	260	275	132	47	2	157	15	16

[0087]

[表2]

		実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	比較例1	比較例2
ポリイミド(モル比)								
テトラカルボン酸成分	CpODA	100	100	100	100	100		
	DNDA							
	H-PMDA							100
	CBDA							
	HTAC(PPD)							
	H-BPDA							
	6FDA						100	
ジアミン成分	1,4-CHDA							
	BAPB					20		
	BAFL				30			
	DABAN							
	4-APBP-DP	100	50	40	70	80		
	PPD		50					
	m-TD			60				
	ODA							100
	TFMB						100	
ポリイミドフィルム特性								
365nm透過率 (%)		76	82	75	81	81	56	78
308nm透過率 (%)		0.02	0.03	0.033	0.03	0.037	0.016	50.5
YI		2.33	1.89	2.31	2.23	1.95	2.06	3.09
レーザー剥離強度 (mJ/cm^2)		125	—	—	—	—	—	300<
CTE (50 - 200℃) (ppm/K)		34	42	39	43	45	22	34
Tg (℃)		295	326	332	334	306	333	331
Rth (nm)		28	85	10	11	15	82	21

請求の範囲

[請求項1] テトラカルボン酸成分とジアミン成分とから得られるポリイミドであって、

厚み１０μｍのフィルムにおける黄色度が３未満であり、

５０℃から２００℃までの線膨張係数が５５ｐｐｍ／Ｋ以下であり、

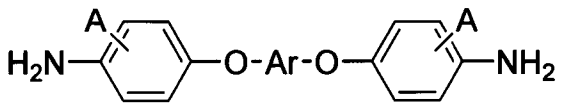
厚み１０μｍのフィルムにおける波長３６５ｎｍの光透過率が７０％以上、かつ、波長３０８ｎｍの光透過率が０．１％未満である、ポリイミド。

[請求項2] 前記テトラカルボン酸成分の９０モル％以上が、脂環式構造を有する化合物である、請求項１に記載のポリイミド。

[請求項3] 前記脂環式構造を有する化合物が、１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ジシクロヘキシル－３，３’，４，４’－テトラカルボン酸二無水物、１，２，４，５－シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、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、デカヒドロ－１，４：５，８－ジメタノナフタレン－２，３，６，７－テトラカルボン酸二無水物、及びＮ，Ｎ’－（１，４－フェニレン）ビス（１，３－ジオキソオクタヒドロイソベンゾフラン－５－カルボキシアミド）よりなる群から選ばれる１種以上の化合物である、請求項２に記載のポリイミド。

[請求項4] 前記ジアミン成分の２０～１００モル％が、下記化学式（１）で表される化合物である、請求項１～３のいずれか１項に記載のポリイミド。

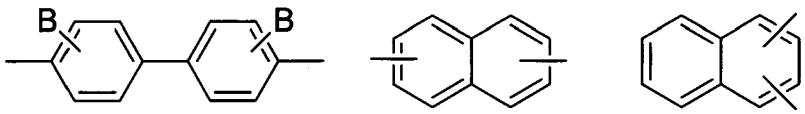
[化1]



(1)

（式中、Ａは水素、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数６～１２のアリール基または炭素数１～１２のアルコキシ基を表し、Ａｒは下記の群から選ばれる２価の基である。）

[化2]



（式中、Ｂは水素、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数６～１２のアリール基または炭素数１～１２のアルコキシ基を表す。）

[請求項5] 前記ジアミン成分の２０～１００モル％が、４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニル、及び４，４’－（［１，１’：３’，１’’：３’’，１’’’－クオーターフェニル］－４’’，６’－ジイルビス（オキシ））ジアニリンよりなる群から選ばれる１種以上の芳香族化合物である、請求項１～４のいずれか１項に記載のポリイミド。

[請求項6] ガラス転移温度（Ｔｇ）が２５０℃以上であり、

厚み１０μｍのフィルムにおける、厚さ方向の位相差（Ｒｔｈ）が５００ｎｍ以下である、請求項１～５のいずれか１項に記載のポリイミド。

[請求項7] 請求項１～６のいずれか１項に記載のポリイミドから主としてなるポリイミドフィルム。

[請求項8] 請求項７に記載のポリイミドフィルムを基板として用いたフレキシブルデバイス。

[請求項9] 請求項７に記載のポリイミドフィルムをキャリア基板上に形成する工程、

前記ポリイミドフィルム上に回路を形成する工程、及び、

前記回路が表面に形成されたポリイミドフィルムを前記キャリア基板から剥離する工程

を含むことを特徴とするフレキシブルデバイスの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/038882

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. C08G73/10(2006.01)i, H05K1/03(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. C08G73/10, H05K1/03

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 1971-2017
Registered utility model specifications of Japan 1996-2017
Published registered utility model applications of Japan 1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2016/133019 A1 (JX NIPPON OIL & ENERGY CORP.) 25 August 2016, claims, paragraph 0102, embodiments & CN 107250225 A & TW 201704294 A	1-8 9
X Y	JP 2009-286877 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 10 December 2009, claims, paragraph [0049], embodiments (Family: none)	1-8 9

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
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/JP2017/038882

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2016-62965 A (UBE INDUSTRIES, LTD.) 25 April 2016, claims, paragraph [0003], embodiments (Family: none)	9
P, X	JP 2017-160360 A (JX NIPPON OIL & ENERGY CORP.) 14 September 2017, claims, paragraphs [0114], embodiments (Family: none)	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０３８８８２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G73/10(2006.01)i, H05K1/03(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.　C08G73/10, H05K1/03

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	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７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）

CAplus/REGISTRY (STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	WO 2016/133019 A1 (JX 日鉱日石エネルギー株式会社) 2016.08.25, 特許請求の範囲、[0102]、実施例 & CN 107250225 A & TW 201704294 A	1-8 9
X Y	JP 2009-286877 A (積水化学工業株式会社) 2009.12.10, 特許請求の範囲、[0049]、実施例 ファミリーなし	1-8 9

☑　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	国際調査報告の発送日
１３．１２．２０１７	０９．０１．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｊ　９３４２
海老原　えい子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

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
Y	JP 2016-62965 A (宇部興産株式会社) 2016.04.25, 特許請求の範囲、[0003]、実施例 ファミリーなし	9
PX	JP 2017-160360 A (JXTG エネルギー株式会社) 2017.09.14, 特許請求の範囲、[0114]、実施例 ファミリーなし	1-9