

(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
2016 年 4 月 28 日(28.04.2016)



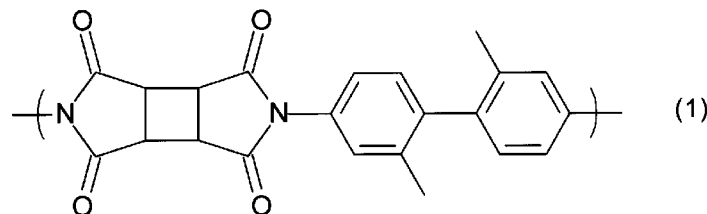
(10) 国際公開番号

WO 2016/063993 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 5/18 (2006.01) H01L 31/0392 (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/080040
- (22) 国際出願日: 2015 年 10 月 23 日(23.10.2015)
- (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 2014-216715 2014 年 10 月 23 日(23.10.2014) 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 1 9 7 8 番地の 9 6 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 岡 卓也(OKA, Takuya); 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP). 小濱 幸徳(KO-HAMA, Yukinori); 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 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 1 9 7 8 番地の 9 6 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 伊藤 克博, 外(ITO, Katsuhiko et al.); 〒1030025 東京都中央区日本橋茅場町 2 丁目 1 3 番 1 1 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POLYIMIDE FILM, POLYIMIDE PRECURSOR, AND POLYIMIDE

(54) 発明の名称: ポリイミドフィルム、ポリイミド前駆体、及びポリイミド



(57) Abstract: The present invention pertains to a polyimide film that is a film mainly comprising polyimide including a repeating unit represented by the following chemical formula (1), and that is characterized in that: the yellow index (YI) thereof is 4 or less; the tensile modulus thereof is 4 GPa or more; and the breaking point load thereof is 10 N or more.

(57) 要約: 本発明は、下記化学式(1)で表される繰り返し単位を含むポリイミドから主としてなるフィルムであって、YI(黄色度)が4以下であり、引張弾性率が4 GPa以上であり、破断点荷重が10 N以上であることを特徴とするポリイミドフィルムに関する。

WO 2016/063993 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリイミドフィルム、ポリイミド前駆体、及びポリイミド

技術分野

[0001] 本発明は、透明性に優れ、機械的特性にも優れたポリイミドフィルム、及びポリイミドに関する。また、本発明は、透明性に優れ、機械的特性にも優れたポリイミドフィルムが得られるポリイミド前駆体、及びポリイミド前駆体組成物にも関する。

背景技術

[0002] 近年、高度情報化社会の到来に伴い、光通信分野の光ファイバーや光導波路等、表示装置分野の液晶配向膜やカラーフィルター用保護膜等の光学材料の開発が進んでいる。特に表示装置分野で、ガラス基板の代替として軽量でフレキシブル性に優れたプラスチック基板の検討や、曲げたり丸めたりすることが可能なディスプレイの開発が盛んに行われている。また、ディスプレイ表示面を保護するカバーガラスの代替としてプラスチック製のカバーシートの検討も行われている。このため、その様な用途に用いることができる、より高性能の光学材料が求められている。

[0003] 芳香族ポリイミドは、分子内共役や電荷移動錯体の形成により、本質的に黄褐色に着色する。このため着色を抑制する手段として、例えば分子内へのフッ素原子の導入、主鎖への屈曲性の付与、側鎖として嵩高い基の導入などによって、分子内共役や電荷移動錯体の形成を阻害して、透明性を発現させる方法が提案されている。

[0004] また、原理的に電荷移動錯体を形成しない半脂環式または全脂環式ポリイミドを用いることにより透明性を発現させる方法も提案されている。特に、テトラカルボン酸成分として芳香族テトラカルボン酸二無水物、ジアミン成分として脂環式ジアミンを用いた、透明性が高い半脂環式ポリイミド、及びテトラカルボン酸成分として脂環式テトラカルボン酸二無水物、ジアミン成

分として芳香族ジアミンを用いた、透明性が高い半脂環式ポリイミドが多く提案されている。

[0005] 例えば、非特許文献1には、テトラカルボン酸成分として、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を、ジアミン成分として芳香族ジアミンを用いたポリイミドが開示されている。特許文献1～5にも、テトラカルボン酸成分として、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を、ジアミン成分として芳香族ジアミンを用いたポリイミドが開示されている。

[0006] 特許文献6には、無色透明であると共に、線膨張係数が低く、且つ、伸度に優れたポリイミドフィルムを製造することができるポリイミド前駆体として、ジアミン由来構造として、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン(TFMB)に由来する構造と、酸二無水物由来構造として、ピロメリット酸二無水物(PMDA)及び4, 4'-オキシジフタル酸二無水物(ODPA)に由来する構造と、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物(CBDA)及び／又は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)に由来する構造と、を具備するポリイミド前駆体が開示されている。特許文献7には、テトラカルボン酸成分として1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ジアミン成分として2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジンと、特定のイミド基含有ジアミンより重合したポリ(アミド酸-イミド)共重合体が開示されている。

[0007] しかしながら、用途によっては、優れた透明性に加え、さらに高い弾性率などの優れた機械的特性をも兼ね備えたポリイミド、ポリイミドフィルムが求められている。例えば、ディスプレイ表示面を保護するカバーシートには、高い透明性と、高い弾性率の両方が必要である。また、ディスプレイ用の基板には、高い透明性が必要であるが、特にフレキシブルタイプのディス

レイの場合、基板にも、高い透明性に加え、高い弾性率が求められることもある。

[0008] 一方、特許文献8には、テトラカルボン酸成分として1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物を、ジアミン成分として4, 4'-ジアミノジフェニルメタンとアニリン等の芳香族ジアミンを用いたポリイミドが、液晶配向剤の構成成分として有用であるイミド化合物として開示されている。特許文献9には、テトラカルボン酸成分として1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物を用い、ジアミン成分として2, 2'-ジメチルー4, 4'-ジアミノビフェニルを用いたポリイミドを含有する液晶配向剤が開示されている。

[0009] また一方、特許文献10には、ポリイミド前駆体（ポリアミド酸）にイミダゾリン系化合物および／またはイミダゾール系化合物を配合してなる塗液を加熱することによって形成されてなる液晶配向膜（ポリイミド皮膜）が開示されている。より具体的には、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物と4, 4'-ジアミノビフェニルエーテルから得られるポリアミド酸の溶液に2, 4-ジメチルイミダゾリンを加えた溶液（実施例1）、または、ピロメリット酸二無水物と4, 4'-ジアミノビフェニルエーテルから得られるポリアミド酸の溶液に2-エチルイミダゾリンおよび1, 2-ジメチルイミダゾールを加えた溶液（実施例2）を基板上に塗布し、加熱して、ポリイミド皮膜を得ている。

[0010] また、透明性が低い芳香族ポリイミドの製造方法として、特許文献11には、ポリイミド前駆体樹脂、及び、イミダゾール、N-メチルイミダゾール等のポリイミド前駆体樹脂の硬化促進剤を有機極性溶媒に溶解したポリイミド前駆体樹脂含有溶液を基材上に塗布し、続く熱処理で乾燥及びイミド化によるポリイミド樹脂層の形成を280～380℃の範囲内で完結するポリイミド樹脂層の形成方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：国際公開第2011/099518号

特許文献2：国際公開第2013/021942号

特許文献3：国際公開第2014/034760号

特許文献4：国際公開第2013/179727号

特許文献5：国際公開第2014/046064号

特許文献6：特開2014-139302号公報

特許文献7：特開2005-336243号公報

特許文献8：特開平9-71649号公報

特許文献9：特開2004-109311号公報

特許文献10：特開昭61-267030号公報

特許文献11：特開2008-115378号公報

非特許文献

[0012] 非特許文献1：高分子論文集，Vol. 68，No. 3，P. 127-131
(2011)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] 本発明は、以上のような状況に鑑みてなされたものであり、透明性に優れ、機械的特性にも優れたポリイミドフィルム、及びポリイミドを提供することを目的とする。また、本発明は、透明性に優れ、機械的特性にも優れたポリイミドフィルムが得られるポリイミド前駆体、及びポリイミド前駆体組成物を提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

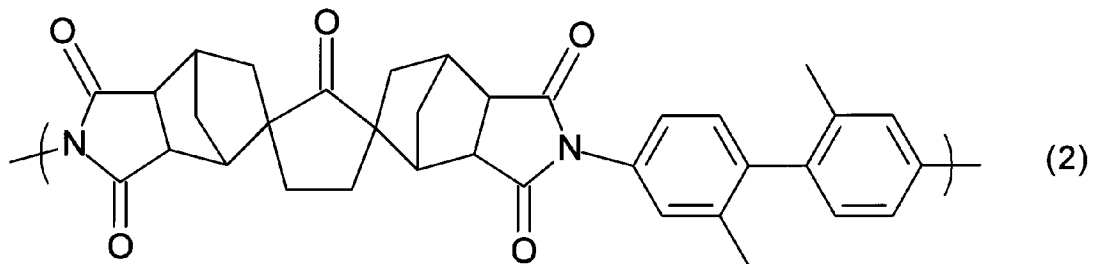
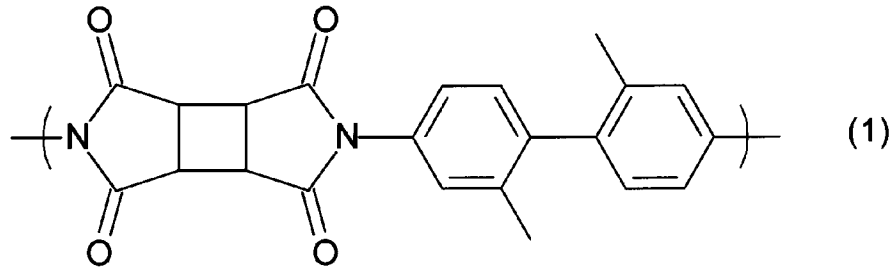
[0014] 本発明は、以下の各項に関する。

1. 下記化学式(1)で表される繰返し単位を、全繰返し単位に対して、50モル%以上含むポリイミド、または、下記化学式(1)で表される繰返し単位および下記化学式(2)で表される繰返し単位を、全繰返し単位に対して、50モル%以上含むポリイミドから主としてなるフィルム

であって、

Y I（黄色度）が4以下であり、引張弾性率が4 G P a以上であり、破断点荷重が1 0 N以上であることを特徴とするポリイミドフィルム。

[0015] [化1]



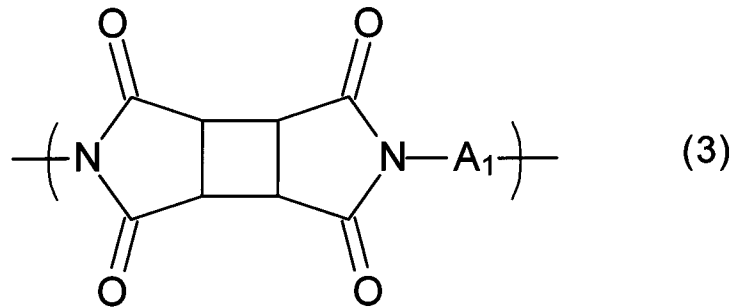
[0016] 2. 厚さが、5～200 μmであることを特徴とする前記項1に記載のポリイミドフィルム。

3. 下記化学式（3）で表される繰り返し単位（前記化学式（1）で表される繰り返し単位を含む）を、全繰り返し単位に対して、90モル%以上含み、または、下記化学式（3）で表される繰り返し単位および下記化学式（4）で表される繰り返し単位（前記化学式（1）で表される繰り返し単位および前記化学式（2）で表される繰り返し単位を含む）を、全繰り返し単位に対して、90モル%以上含み、

前記化学式（1）で表される繰り返し単位の含有量、または、前記化学式（1）で表される繰り返し単位と前記化学式（2）で表される繰り返し単位の合計含有量が、全繰り返し単位に対して、50～100モル%であることを特徴とする前記項1又は前記項2に記載のポリイミドフィルム。

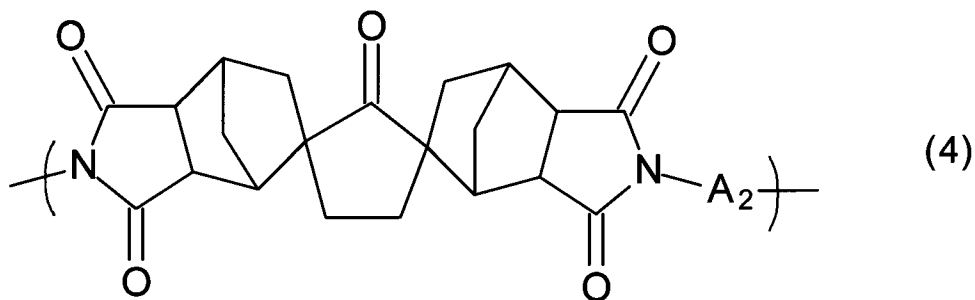
[0017]

[化2]



(式中、 A_1 は、芳香族環を有する2価の基である。)

[0018] [化3]



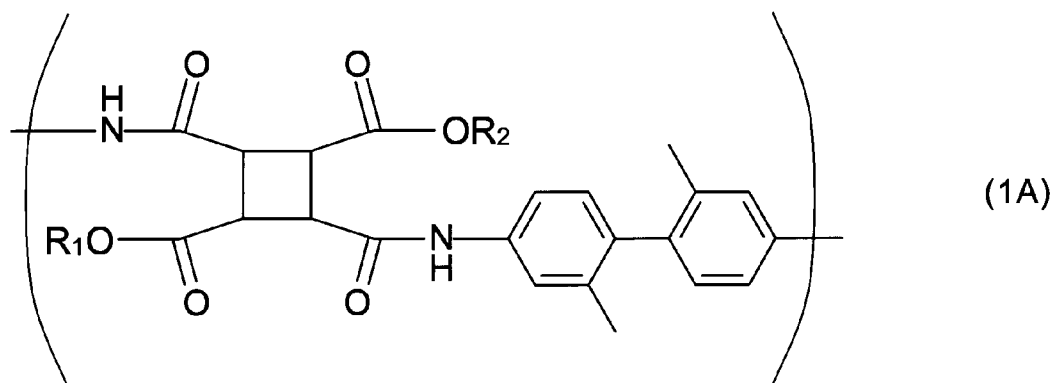
(式中、 A_2 は、芳香族環を有する2価の基である。)

[0019] 4. ヘイズが3%以下であることを特徴とする前記項1～3のいずれかに記載のポリイミドフィルム。

[0020] 5. 下記化学式(1A)で表される繰り返し単位を、全繰り返し単位に対して、50モル%以上含むポリイミド前駆体、または、下記化学式(1A)で表される繰り返し単位および下記化学式(2A)で表される繰り返し単位を、全繰り返し単位に対して、50モル%以上含むポリイミド前駆体と、イミダゾール系化合物および／またはトリアルキルアミン化合物とを含むことを特徴とするポリイミド前駆体組成物。

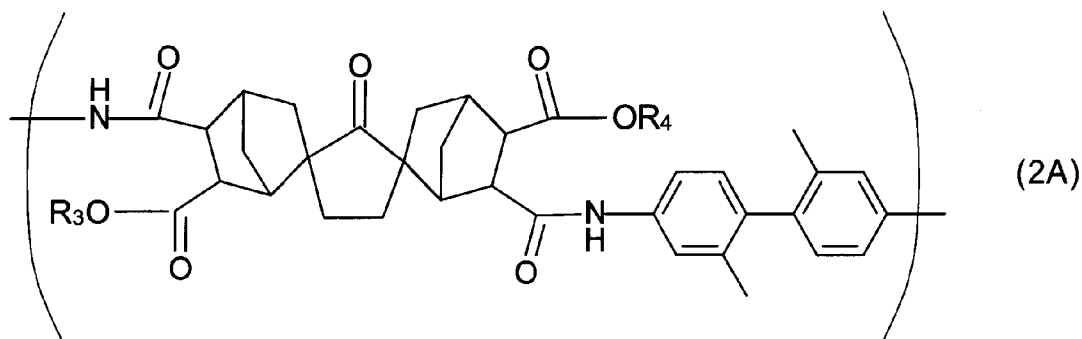
[0021]

[化4]



(式中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数3～9のアルキルシリル基である。)

[0022] [化5]



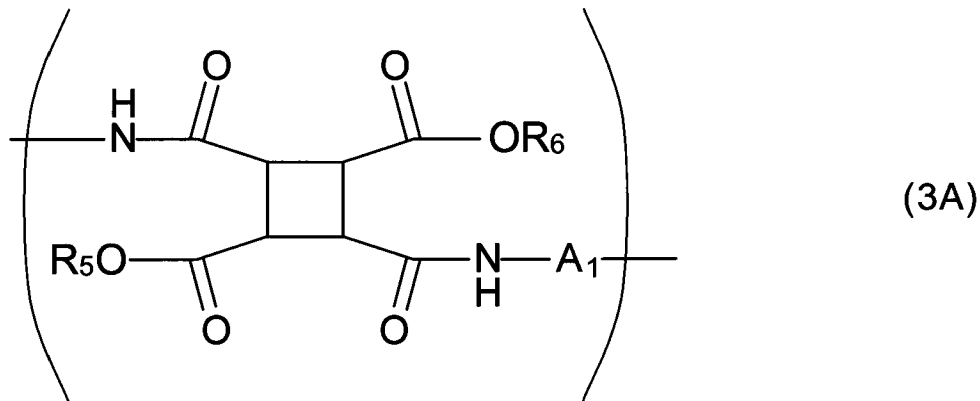
(式中、 R_3 、 R_4 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数3～9のアルキルシリル基である。)

[0023] 6. 前記ポリイミド前駆体が、下記化学式(3A)で表される繰り返し単位(前記化学式(1A)で表される繰り返し単位を含む)を、全繰り返し単位に対して、90モル%以上含み、または、下記化学式(3A)で表される繰り返し単位および下記化学式(4A)で表される繰り返し単位(前記化学式(1A)で表される繰り返し単位および前記化学式(2A)で表される繰り返し単位を含む)を、全繰り返し単位に対して、90モル%以上含み、

前記化学式(1A)で表される繰り返し単位の含有量、または、前記化学式(1A)で表される繰り返し単位と前記化学式(2A)で表される繰り返し単位の合計含有量が、全繰り返し単位に対して、50～100モル%であ

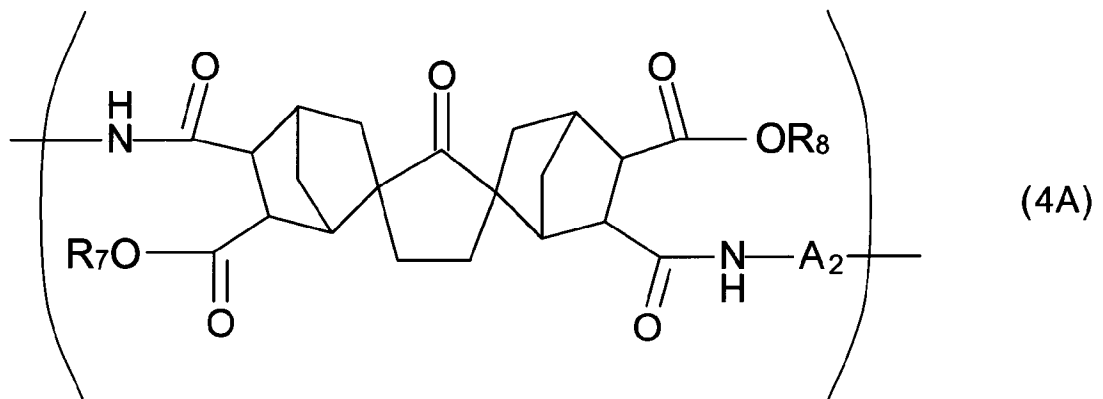
ることを特徴とする前記項5に記載のポリイミド前駆体組成物。

[0024] [化6]



(式中、 A_1 は、芳香族環を有する2価の基であり、 R_5 、 R_6 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数3～9のアルキルシリル基である。)

[0025] [化7]



(式中、 A_2 は、芳香族環を有する2価の基であり、 R_7 、 R_8 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数3～9のアルキルシリル基である。)

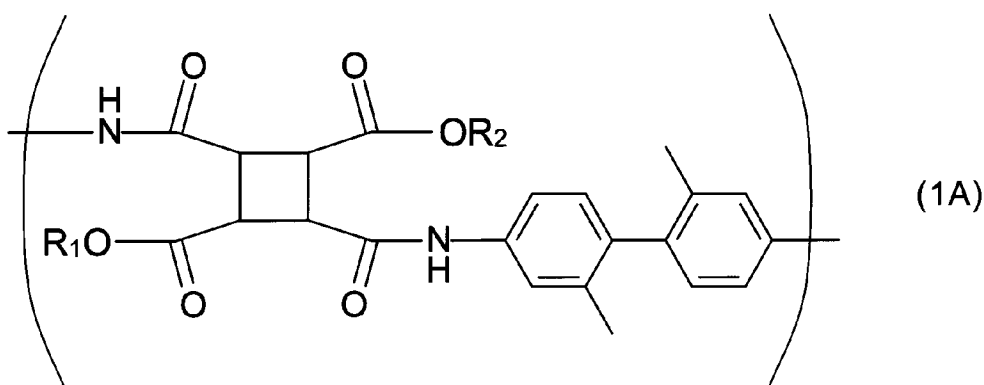
[0026] 7. 前記ポリイミド前駆体組成物中のイミダゾール系化合物および／またはトリアルキルアミン化合物の含有量が、ポリイミド前駆体の繰り返し単位1モルに対して4モル未満であることを特徴とする前記項5又は前記項6に記載のポリイミド前駆体組成物。

8. 前記ポリイミド前駆体組成物が、イミダゾール系化合物として、1,

2-ジメチルイミダゾール、1-メチルイミダゾール、またはイミダゾールのいずれか1種以上を含むか、または、トリアルキルアミン化合物として、トリエチルアミンを含むことを特徴とする前記項5～7のいずれかに記載のポリイミド前駆体組成物。

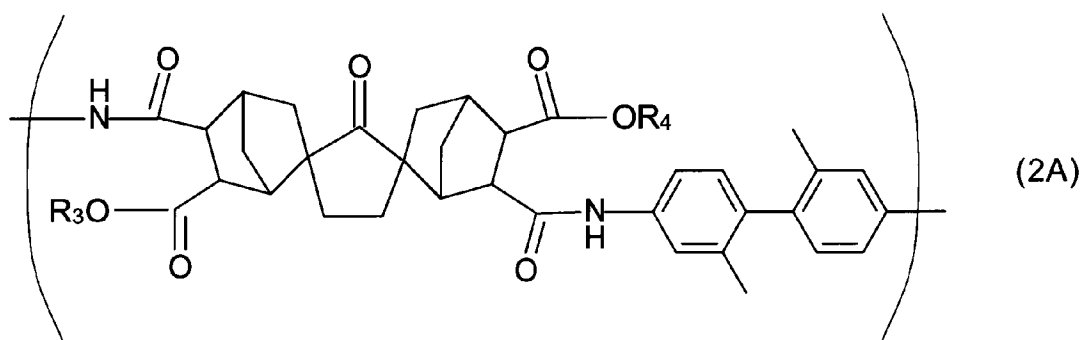
[0027] 9. 下記化学式(1A)で表される繰り返し単位と、下記化学式(2A)で表される繰り返し単位とを、全繰り返し単位に対して、50モル%以上含むことを特徴とするポリイミド前駆体。

[0028] [化8]



(式中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数3～9のアルキルシリル基である。)

[0029] [化9]



(式中、 R_3 、 R_4 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数3～9のアルキルシリル基である。)

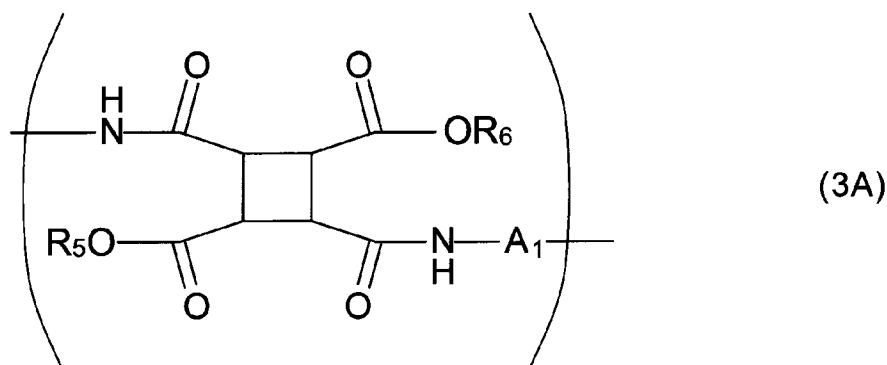
[0030] 10. 前記化学式(1A)で表される繰り返し単位の含有量が、全繰り返し単位に対して、10～90モル%であり、

前記化学式（２Ａ）で表される繰り返し単位の含有量が、全繰り返し単位に対して、１０～９０モル％であることを特徴とする前記項９に記載のポリイミド前駆体。

１１． 下記化学式（３Ａ）で表される繰り返し単位および下記化学式（４Ａ）で表される繰り返し単位（前記化学式（１Ａ）で表される繰り返し単位および前記化学式（２Ａ）で表される繰り返し単位を含む）を、全繰り返し単位に対して、９０モル％以上含み、

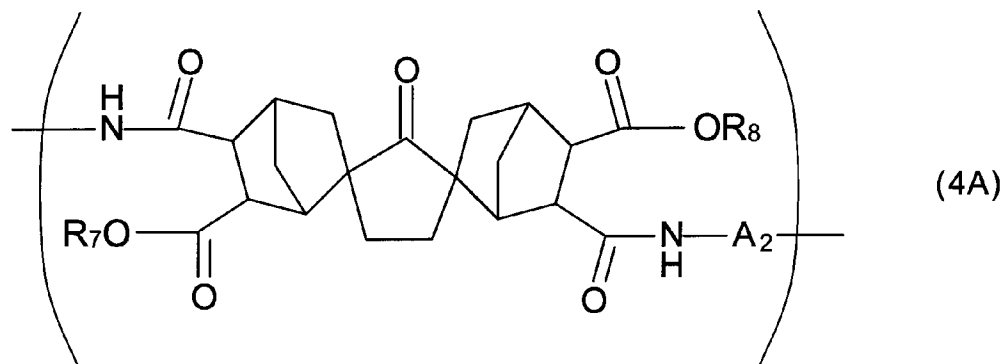
前記化学式（１Ａ）で表される繰り返し単位と前記化学式（２Ａ）で表される繰り返し単位の合計含有量が、全繰り返し単位に対して、５０～１００モル％であることを特徴とする前記項９又は前記項１０に記載のポリイミド前駆体。

[0031] [化10]



（式中、 A_1 は、芳香族環を有する２価の基であり、 R_5 、 R_6 はそれぞれ独立に水素、炭素数１～６のアルキル基、または炭素数３～９のアルキルシリル基である。）

[0032] [化11]



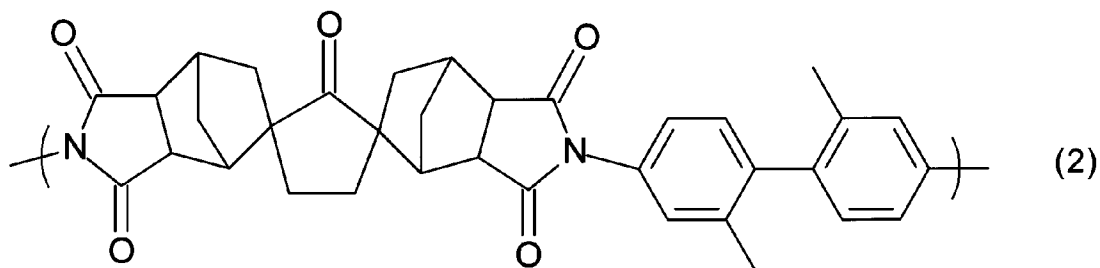
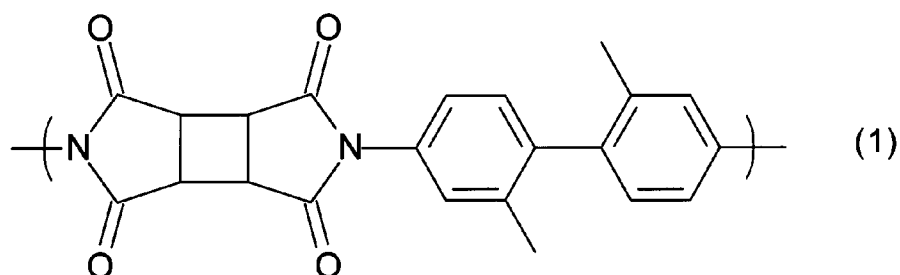
(式中、 A_2 は、芳香族環を有する2価の基であり、 R_7 、 R_8 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数3～9のアルキルシリル基である。)

[0033] 12. 前記項9～11のいずれかに記載のポリイミド前駆体を含むポリイミド前駆体組成物。

[0034] 13. 下記化学式(1)で表される繰り返し単位を、全繰り返し単位に対して、50モル%以上含むポリイミド、または、下記化学式(1)で表される繰り返し単位および下記化学式(2)で表される繰り返し単位を、全繰り返し単位に対して、50モル%以上含むポリイミドであって、

このポリイミドの前駆体と、イミダゾール系化合物および／またはトリアルキルアミン化合物とを含むポリイミド前駆体組成物を加熱して得られることを特徴とするポリイミド。

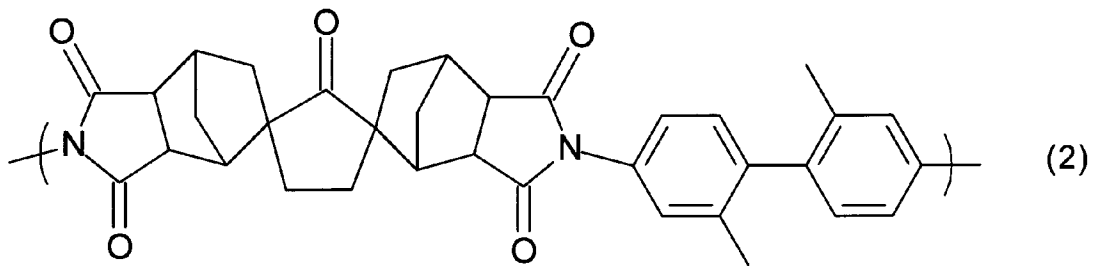
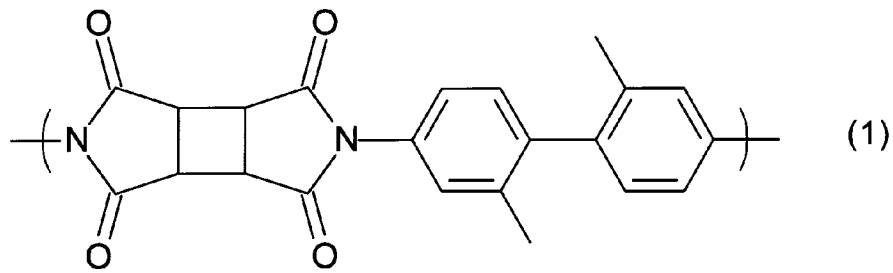
[0035] [化12]



[0036] 14. 前記項5～8のいずれかに記載のポリイミド前駆体組成物から得られるポリイミド。

[0037] 15. 下記化学式(1)で表される繰り返し単位と、下記化学式(2)で表される繰り返し単位とを、全繰り返し単位に対して、50モル%以上含むことを特徴とするポリイミド。

[0038] [化13]



[0039] 16. 前記項9～11のいずれかに記載のポリイミド前駆体、又は前記項12に記載のポリイミド前駆体組成物から得られるポリイミド。

[0040] 17. 前記項5～8のいずれかに記載のポリイミド前駆体組成物、または前記項9～11のいずれかに記載のポリイミド前駆体を含むポリイミド前駆体組成物から得られるポリイミドフィルム。

18. 前記項13～16のいずれかに記載のポリイミドから主としてなるフィルム。

19. 前記項1～4、17又は18のいずれかに記載のポリイミドフィルム、又は前記項13～16のいずれかに記載のポリイミドを含むことを特徴とするディスプレイ表示面のカバーシート。

20. 前記項1～4、17又は18のいずれかに記載のポリイミドフィルム、又は前記項13～16のいずれかに記載のポリイミドを含むことを特徴とするディスプレイ用、タッチパネル用、または太陽電池用の基板。

[0041] ただし、前記化学式(1A)及び前記化学式(3A)は、シクロブタン環の1位の酸基がアミノ基と反応してアミド結合(—CONH—)を形成しており、2位の酸基がアミド結合を形成していない—COOR₁または—COOR₅で表される基であるとした場合、3位または4位の一方の酸基がアミノ

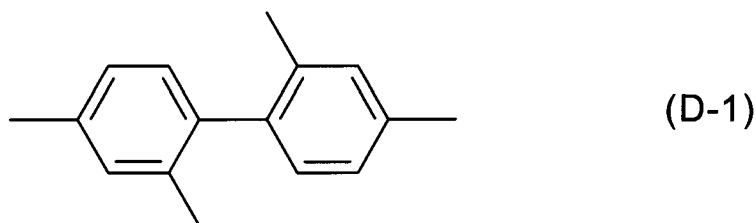
基と反応してアミド結合 ($-\text{CONH}-$) を形成しており、一方がアミド結合を形成していない $-\text{COOR}_2$ または $-\text{COOR}_6$ で表される基であることを示す。すなわち、前記化学式 (1 A) 及び前記化学式 (3 A) には、2つの構造異性体が含まれる。

[0042] 前記化学式 (2 A) 及び前記化学式 (4 A) は、2つのノルボルナン環 (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン) の5位または6位の一方の酸基がアミノ基と反応してアミド結合 ($-\text{CONH}-$) を形成しており、一方がアミド結合を形成していない $-\text{COOR}_3$ または $-\text{COOR}_7$ で表される基、または $-\text{COOR}_4$ または $-\text{COOR}_8$ で表される基であることを示す。すなわち、前記化学式 (2 A) 及び前記化学式 (4 A) には、4つの構造異性体、すなわち (i) 5位に $-\text{COOR}_3$ または $-\text{COOR}_7$ で表される基を、6位に $-\text{CONH}-$ で表される基を有し、5' ' 位に $-\text{COOR}_4$ または $-\text{COOR}_8$ で表される基を、6' ' 位に $-\text{CONH}-\text{A}_2$ (または化学式 (D-1) で表される基) $-$ で表される基を有するもの、(ii) 6位に $-\text{COOR}_3$ または $-\text{COOR}_7$ で表される基を、5位に $-\text{CONH}-$ で表される基を有し、5' ' 位に $-\text{COOR}_4$ または $-\text{COOR}_8$ で表される基を、6' ' 位に $-\text{CONH}-\text{A}_2$ (または化学式 (D-1) で表される基) $-$ で表される基を有するもの、(iii) 5位に $-\text{COOR}_3$ または $-\text{COOR}_7$ で表される基を、6位に $-\text{CONH}-$ で表される基を有し、6' ' 位に $-\text{COOR}_4$ または $-\text{COOR}_8$ で表される基を、5' ' 位に $-\text{CONH}-\text{A}_2$ (または化学式 (D-1) で表される基) $-$ で表される基を有するもの、(iv) 6位に $-\text{COOR}_3$ または $-\text{COOR}_7$ で表される基を、5位に $-\text{CONH}-$ で表される基を有し、6' ' 位に $-\text{COOR}_4$ または $-\text{COOR}_8$ で表される基を、5' ' 位に $-\text{CONH}-\text{A}_2$ (または化学式 (D-1) で表される基) $-$ で表される基を有するもの全てが含まれる。

[0043] なお、前記化学式 (1) で表される繰り返し単位は、 A_1 が下記化学式 (D-1) で表される基である前記化学式 (3) で表される繰り返し単位であり、前記化学式 (2) で表される繰り返し単位は、 A_2 が下記化学式 (D-1)

で表される基である前記化学式（４）で表される繰り返し単位である。

[0044] [化14]



発明の効果

[0045] 本発明によって、透明性に優れ、機械的特性、具体的には、引張弾性率および破断点荷重などにも優れたポリイミドフィルム、及びポリイミドを提供することができる。また、本発明によって、透明性に優れ、機械的特性、具体的には、引張弾性率および破断点荷重などにも優れたポリイミドフィルムが得られるポリイミド前駆体、及びポリイミド前駆体組成物を提供することができる。

[0046] 本発明のポリイミドフィルム、及び、本発明のポリイミド前駆体またはポリイミド前駆体組成物から得られるポリイミドフィルム（以下、まとめて「本発明のポリイミドフィルム」と言うこともある。）は、透明性が高く、且つ引張弾性率、破断点荷重などの機械的特性にも優れる。また、本発明のポリイミドフィルムは、通常、比較的低線熱膨張係数である。そのため、本発明のポリイミドフィルムは、例えば、ディスプレイ表示面のカバーシート（保護フィルム）として、また、ディスプレイ用、タッチパネル用、または太陽電池用の基板として好適に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0047] <本発明の第１の態様のポリイミドフィルム>

本発明の第１の態様のポリイミドフィルムは、前記化学式（１）で表される繰り返し単位を、全繰り返し単位に対して、５０モル％以上含むポリイミド、または、前記化学式（１）で表される繰り返し単位および前記化学式（２）で表される繰り返し単位を、全繰り返し単位に対して、５０モル％以上

含むポリイミドから主としてなるフィルムであって、 Y_I （黄色度）が4以下であり、引張弾性率が4 GPa以上であり、破断点荷重が10 N以上である。

[0048] ポリイミドフィルムの Y_I （黄色度）は、好ましくは3.5以下であり、より好ましくは3以下であり、さらに好ましくは2.8以下であり、特に好ましくは2.5以下である。 Y_I （黄色度）の下限值は、特に限定されないが、例えば0.5以上または1.0以上である。ここで、 Y_I （黄色度）は、ASTM E313の規格に準拠し、光源はD65、視野角は 2° として測定した値である。

[0049] ポリイミドフィルムの引張弾性率は、好ましくは4.5 GPa以上であり、より好ましくは5 GPa以上であり、より好ましくは5.3 GPa以上であり、さらに好ましくは5.5 GPa以上であり、特に好ましくは5.8 GPa以上である。引張弾性率の上限値は、特に限定されないが、例えば30 GPa以下または10 GPa以下である。ここで、引張弾性率は、ポリイミドフィルムをIEC-540（S）規格のダンベル形状に打ち抜いて試験片（幅：4 mm）とし、チャック間長30 mm、引張速度2 mm/分で測定した値である。

[0050] ポリイミドフィルムの破断点荷重は、通常、10 N以上であればフィルムとして好適に用いることができ、好ましくは15 N以上である。破断点荷重の上限値は、特に限定されないが、例えば500 N以下または100 N以下である。ここで、破断点荷重は、ポリイミドフィルムをIEC-540（S）規格のダンベル形状に打ち抜いて試験片（幅：4 mm）とし、チャック間長30 mm、引張速度2 mm/分で測定した値である。

[0051] このように低い Y_I （黄色度）、すなわち高い透明性と、高い弾性率の両方を兼ね備え、さらにフィルムとして用いるのに必要な破断点荷重を有するポリイミドフィルムは従来にはなかったものである。

[0052] さらに、ポリイミドフィルムのヘイズは、好ましくは3%以下であり、より好ましくは2%以下であり、さらに好ましくは1.5%以下であり、特に

好ましくは１％未満である。例えばディスプレイ用途で使用する場合、ヘイズが３％を超えて高いと、光が散乱して画像がぼやけることがある。ヘイズの下限値は、特に限定されないが、例えば０．０１％以上または０．０５％以上である。ここで、ヘイズは、ＪＩＳ Ｋ ７ １ ３ ６の規格に準拠して測定した値である。

[0053] また、ポリイミドフィルムの波長４００ｎｍにおける光透過率は、特に限定されないが、好ましくは７５％以上、より好ましくは７８％以上、さらに好ましくは８０％以上、特に好ましくは８０％超である。

[0054] さらに、ポリイミドフィルムの破断点伸度は、フィルムとして好適に用いることができるので、通常、好ましくは２．５％以上であり、より好ましくは３％以上である。破断点伸度の上限値は、特に限定されないが、例えば１００％以下または３０％以下である。

[0055] また、ポリイミドフィルムの１００℃から２５０℃までの線熱膨張係数は、特に限定されないが、好ましくは４５ppm／Ｋ以下、より好ましくは４０ppm／Ｋ以下、さらに好ましくは３５ppm／Ｋ以下、特に好ましくは３０ppm／Ｋ以下である。線熱膨張係数が大きいと、金属などの導体との線熱膨張係数の差が大きく、例えば回路基板を形成する際に反りが増大するなどの不具合が生じることがある。

[0056] ポリイミドフィルムの耐熱性の指標である５％重量減少温度は、特に限定されないが、好ましくは３７５℃以上、より好ましくは３８０℃以上、さらに好ましくは４００℃以上、特に好ましくは４２０℃以上である。ポリイミド上にトランジスタを形成する等で、ポリイミド上にガスバリア膜等を形成する場合、耐熱性が低いと、ポリイミドとバリア膜との間で、ポリイミドの分解に伴うアウトガスにより膨れが生じることがある。

[0057] ポリイミドフィルムの厚さは、５～２００μｍであることが好ましい。本発明のポリイミドフィルムは、通常、薄くなると透明性、及び弾性率に優れるが、破断点荷重が低下する傾向がある。ポリイミドフィルムの厚さは用途に応じて適宜選択されるが、通常、より好ましくは１０～１５０μｍである

。

[0058] 本発明のポリイミドフィルムは、例えば、前記化学式（１）で表される繰返し単位を全繰返し単位に対して５０モル％以上含むポリイミドの前駆体（すなわち、前記化学式（１Ａ）で表される繰返し単位を全繰返し単位に対して５０モル％以上含むポリイミド前駆体）、または、前記化学式（１）で表される繰返し単位および前記化学式（２）で表される繰返し単位を全繰返し単位に対して５０モル％以上含むポリイミドの前駆体（すなわち、前記化学式（１Ａ）で表される繰返し単位および前記化学式（２Ａ）で表される繰返し単位を全繰返し単位に対して５０モル％以上含むポリイミド前駆体）と、イミダゾール系化合物および／またはトリアルキルアミン化合物とを含むポリイミド前駆体組成物を加熱してポリイミドを製造することによって得ることが可能となった。このポリイミド及び製造方法については、＜本発明の第２の態様のポリイミド前駆体組成物、及びポリイミド＞において後述する。

[0059] 本発明のポリイミドフィルムは、また、イミダゾール系化合物およびトリアルキルアミン化合物を用いなくても、前記化学式（１）で表される繰返し単位と前記化学式（２）で表される繰返し単位とを全繰返し単位に対して５０モル％以上含むポリイミドとすることによっても得ることが可能となった。このポリイミド及び製造方法については、＜本発明の第３の態様のポリイミド前駆体、及びポリイミド＞において後述する。

[0060] ただし、本発明の第１の態様のポリイミドフィルムは、これらの製造方法により製造されるものに限定されない。例えば、特定のモノマー成分、具体的には、４，４′－オキシジアニリン等を特定量以下で、例えば１５モル％以下、または１０モル％以下で共重合することによっても、本発明の第１の態様のポリイミドフィルムを得ることが可能なこともある。

[0061] 前記のとおり、本発明の第１の態様のポリイミドフィルムは、前記化学式（１）で表される繰返し単位を、全繰返し単位に対して、５０モル％以上含むポリイミド、または、前記化学式（１）で表される繰返し単位およ

び前記化学式（２）で表される繰り返し単位を、全繰り返し単位に対して、５０モル％以上含むポリイミドから主としてなる。前記化学式（１）で表される繰り返し単位の含有量、または、前記化学式（１）で表される繰り返し単位と、前記化学式（２）で表される繰り返し単位の合計含有量は、全繰り返し単位に対して、７０～１００モル％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％であることが特に好ましい。

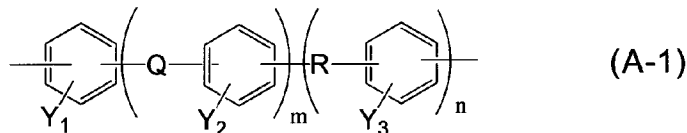
[0062] また、本発明の第１の態様のポリイミドフィルムのポリイミドは、前記化学式（１）で表される繰り返し単位〔 A_1 が前記化学式（ $D-1$ ）で表される基である化学式（３）で表される繰り返し単位〕を含めて前記化学式（３）で表される繰り返し単位を、全繰り返し単位に対して、好ましくは９０モル％以上、より好ましくは９５モル％以上含むこと、または、前記化学式（１）で表される繰り返し単位〔 A_1 が前記化学式（ $D-1$ ）で表される基である化学式（３）で表される繰り返し単位〕および前記化学式（２）で表される繰り返し単位〔 A_2 が前記化学式（ $D-1$ ）で表される基である化学式（４）で表される繰り返し単位〕を含めて前記化学式（３）で表される繰り返し単位および前記化学式（４）で表される繰り返し単位を、全繰り返し単位に対して、好ましくは９０モル％以上、より好ましくは９５モル％以上含むことが好ましい。ある実施態様においては、本発明の第１の態様のポリイミドフィルムのポリイミドは、前記化学式（３）で表される繰り返し単位（前記化学式（１）で表される繰り返し単位を含む）からなること、または、前記化学式（３）で表される繰り返し単位および前記化学式（４）で表される繰り返し単位（前記化学式（１）で表される繰り返し単位および前記化学式（２）で表される繰り返し単位を含む）からなることが特に好ましい。

[0063] なお、ポリイミドは、前記化学式（３）で表される繰り返し単位を１種含むものであっても、 A_1 が異なる前記化学式（３）で表される繰り返し単位を少なくとも２種含むものであってもよく、また、前記化学式（４）で表される繰り返し単位を１種含むものであっても、 A_2 が異なる前記化学式（４）で

表される繰り返し単位を少なくとも2種含むものであってもよい。

[0064] 前記化学式(D-1)で表される基以外の、前記化学式(3)中の A_1 及び前記化学式(4)中の A_2 としては、炭素数が6~40の芳香族環を有する2価の基が好ましく、下記化学式(A-1)で表される基が特に好ましい。

[0065] [化15]



(式中、 m は0~3を、 n は0~3をそれぞれ独立に示す。 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 はそれぞれ独立に水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基よりなる群から選択される1種を示し、 Q 、 R はそれぞれ独立に直接結合、または式： $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ で表される基よりなる群から選択される1種を示す。)

[0066] 前記化学式(1)で表される繰り返し単位および前記化学式(3)で表される繰り返し単位を与えるテトラカルボン酸成分は、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸類等(テトラカルボン酸類等とは、テトラカルボン酸と、テトラカルボン酸二無水物、テトラカルボン酸シリルエステル、テトラカルボン酸エステル、テトラカルボン酸クロライド等のテトラカルボン酸誘導体を表す)であり、前記化学式(2)で表される繰り返し単位および前記化学式(4)で表される繰り返し単位を与えるテトラカルボン酸成分は、ノルボルナン-2-スピロ- α -シクロペンタノン- α' -スピロ-2'- α' -ノルボルナン-5, 5', 6, 6'-テトラカルボン酸類等である。前記化学式(1)で表される繰り返し単位〔 A_1 が前記化学式(D-1)で表される基である化学式(3)で表される繰り返し単位〕および前記化学式(2)で表される繰り返し単位〔 A_2 が前記化学式(D-1)で表される基である化学式(4)で表される繰り返し単位〕を与えるジアミン成分は、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル(m-トリジン)である。

[0067] 本発明の第1の態様のポリイミドフィルムのポリイミドは、換言すれば、

1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸類等を含むテトラカルボン酸成分、または、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸類等と、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''-テトラカルボン酸類等を含むテトラカルボン酸成分と、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル（m-トリジン）を含むジアミン成分から得られるポリイミドである。ただし、テトラカルボン酸成分中の1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸類等、およびノルボルナン-2-スピロ- α -シクロペンタノン- α' -スピロ-2''-ノルボルナン-5, 5'', 6, 6''-テトラカルボン酸類等の含有量、ジアミン成分中の2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニルの含有量は、得られるポリイミドの前記化学式（1）で表される繰り返し単位の含有量、または、前記化学式（1）で表される繰り返し単位と前記化学式（2）で表される繰り返し単位の合計含有量が全繰り返し単位に対して50モル%以上になるように決められる。

[0068] 前記化学式（1）で表される繰り返し単位〔A₁が前記化学式（D-1）で表される基である化学式（3）で表される繰り返し単位〕および前記化学式（3）で表される繰り返し単位を与えるテトラカルボン酸成分としては、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸類等の、1種を単独で使用してもよく、また複数種を組み合わせることもできる。前記化学式（2）で表される繰り返し単位〔A₂が前記化学式（D-1）で表される基である化学式（4）で表される繰り返し単位〕および前記化学式（4）で表される繰り返し単位を与えるテトラカルボン酸成分としては、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''-テトラカルボン酸類等の、1種を単独で使用してもよく、複数種を組み合わせることもできる。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''-テトラカルボン酸類等としては、trans-endo-endo-ノルボルナン-2-スピロ- α -シクロペンタノン- α'

ースピロ-2', ' -ノルボルナン-5, 5', ' , 6, 6', ' -テトラカルボン酸類等および/またはcis-endo-endo-ノルボルナン-2-スピロ- α -シクロペンタノン- α' -ースピロ-2', ' -ノルボルナン-5, 5', ' , 6, 6', ' -テトラカルボン酸類等がより好ましい。

[0069] 前記化学式(1)で表される繰り返し単位および前記化学式(2)で表される繰り返し単位以外の、すなわち、 A_1 または A_2 が前記化学式(D-1)で表される基以外の、前記化学式(3)または前記化学式(4)の繰り返し単位を与えるジアミン成分は、芳香環を有するジアミン(芳香族ジアミン)であり、 A_1 が前記化学式(A-1)で表される基である前記化学式(3)の繰り返し単位、及び A_2 が前記化学式(A-1)で表される基である前記化学式(4)の繰り返し単位を与えるジアミンを含むことが好ましい。

[0070] A_1 が前記化学式(A-1)で表される基である前記化学式(3)の繰り返し単位、及び A_2 が前記化学式(A-1)で表される基である前記化学式(4)の繰り返し単位を与えるジアミン成分は、芳香環を有し、芳香環を複数有する場合は芳香環同士をそれぞれ独立に、直接結合、アミド結合、またはエステル結合で連結したものである。芳香環同士の連結位置は特に限定されないが、アミノ基もしくは芳香環同士の連結基に対して4位で結合することで直線的な構造となり、得られるポリイミドが低線熱膨張になることがある。また、芳香環にメチル基やトリフルオロメチル基が置換されていてもよい。なお、置換位置は特に限定されない。

[0071] A_1 が前記化学式(A-1)で表される基である前記化学式(3)の繰り返し単位、及び A_2 が前記化学式(A-1)で表される基である前記化学式(4)の繰り返し単位を与えるジアミン成分としては、特に限定するものではないが、例えば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ベンジジン、3, 3'-ジアミノ-ビフェニル、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、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 4'-ジアミノベンズアニリド、N, N'-ビス(4-アミノフェニル)テレフタルアミド、N, N'-p-フ

エニレンビス（*p*-アミノベンズアミド）、4-アミノフェノキシ-4-ジアミノベンゾエート、ビス（4-アミノフェニル）テレフタレート、ビフェニル-4, 4'-ジカルボン酸ビス（4-アミノフェニル）エステル、*p*-フェニレンビス（*p*-アミノベンゾエート）、ビス（4-アミノフェニル）-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジカルボキシレート、[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジイル ビス（4-アミノベンゾエート）等が挙げられ、単独で使用してもよく、また複数種を組み合わせることもできる。これらのうち、*p*-フェニレンジアミン、*o*-トリジン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、4-アミノフェノキシ-4-ジアミノベンゾエート、2, 2'-ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン、ベンジジン、*N, N'*-ビス（4-アミノフェニル）テレフタルアミド、ビフェニル-4, 4'-ジカルボン酸ビス（4-アミノフェニル）エステルが好ましく、*p*-フェニレンジアミン、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）ベンジジンがより好ましい。これらのジアミンは、単独で使用してもよく、また複数種を組み合わせることもできる。

[0072] 前記化学式（3）または前記化学式（4）の繰り返し単位を与えるジアミン成分としては、 A_1 または A_2 が前記化学式（D-1）または前記化学式（A-1）の構造のものを与えるジアミン成分以外の、他の芳香族ジアミン類を使用することができる。他のジアミン成分としては、例えば、4, 4'-オキシジアニリン、3, 4'-オキシジアニリン、3, 3'-オキシジアニリン、*p*-メチレンビス（フェニレンジアミン）、1, 3-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、1, 4-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン、4, 4'-ビス（4-アミノフェノキシ）ビフェニル、4, 4'-ビス（3-アミノフェノキシ）ビフェニル、2, 2-ビス（4-（4-アミノフェノキシ）フェニル）ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス（4-アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、ビス（4-アミノフェニル）スルホン、3, 3'-ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン、3, 3'-ビス（（アミノフェノキシ）フェニル）ヘキサフルオロプロパン等が挙げられる。

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、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' -スピロビインダン等やこれらの誘導体が挙げられ、単独で使用してもよく、また複数種を組み合わせ使用することもできる。これらのうち、4, 4' -オキシジアニリン、3, 4' -オキシジアニリン、3, 3' -オキシジアニリン、p -メチレンビス (フェニレンジアミン)、1, 3 -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、1, 4 -ビス (4 -アミノフェノキシ) ベンゼン、4, 4' -ビス (4 -アミノフェノキシ) ビフェニル、4, 4' -ビス (3 -アミノフェノキシ) ビフェニルが好ましく、特に4, 4' -オキシジアニリン、4, 4' -ビス (4 -アミノフェノキシ) ビフェニルが好ましい。

[0073] ある実施態様においては、得られるポリイミドの特性の点から、前記化学式 (3) または前記化学式 (4) の繰り返し単位を与えるジアミン成分 100 モル%中、前記化学式 (A - 1) の構造を与えるジアミン成分の割合が、合計で、例えば 65 モル%以下、好ましくは 75 モル%以下、さらには 80 モル%以下、特に好ましくは 90 モル%以下であることが好ましいことがある。例えば、4, 4' -オキシジアニリン、4, 4' -ビス (4 -アミノフェノキシ) ビフェニル等のエーテル結合 (-O-) を有するジアミン等の、他のジアミン類を、前記化学式 (3) または前記化学式 (4) の繰り返し単位を与えるジアミン成分 100 モル%中、例えば 35 モル%以下、好ましくは 25 モル%以下、さらには 20 モル%以下、特に 10 モル%以下で使用する事が好ましいことがある。

[0074] 本発明の第1の態様のポリイミドは、前記化学式(1)、前記化学式(2)、前記化学式(3)、または前記化学式(4)で表される繰り返し単位以外の、他の繰り返し単位の1種以上を含むことができる。

[0075] 他の繰り返し単位を与えるテトラカルボン酸成分としては、他の芳香族または脂肪族テトラカルボン酸類を使用することができる。例えば、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、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、ピロメリット酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、4, 4'-オキシジフタル酸、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、ビスジカルボキシフェノキシジフェニルスルフィド、スルホニルジフタル酸、イソプロピリデンジフェノキシビスフタル酸、シクロヘキサン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸、[1, 1'-ビ(シクロヘキサン)]-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸、[1, 1'-ビ(シクロヘキサン)]-2, 3, 3', 4'-テトラカルボン酸、[1, 1'-ビ(シクロヘキサン)]-2, 2', 3, 3'-テトラカルボン酸、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸)、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)、4, 4'-オキシビス(シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸)、4, 4'-チオビス(シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸)、4, 4'-スルホニルビス(シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸)、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)、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)、オクタヒドロペンタレン-1, 3, 4, 6-テトラカルボン酸、ビスクロ[2. 2. 1

〕ヘプタン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸、6-(カルボキシメチル)ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2, 3, 5-トリカルボン酸、ビスクロ[2. 2. 2]オクタン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸、ビスクロ[2. 2. 2]オクター5-エン-2, 3, 7, 8-テトラカルボン酸、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、トリシクロ[4. 2. 2. 0 2, 5]デカー7-エン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸、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、デカヒドロ-1, 4:5, 8-ジメタノナフタレン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸等の誘導体や、これらの酸二無水物が挙げられ、単独で使用してもよく、また複数種を組み合わせ使用することもできる。

[0076] また、組み合わせるジアミン成分が脂肪族ジアミン類の場合、他の繰り返し単位を与えるテトラカルボン酸成分として、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、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'-'-テトラカルボン酸等の誘導体や、これらの酸二無水物も使用することもできる。

[0077] 他の繰り返し単位を与えるジアミン成分は、 A_1 が前記化学式(A-1)で表される基である前記化学式(3)の繰り返し単位、及び A_2 が前記化学式(A-1)で表される基である前記化学式(4)の繰り返し単位を与えるジアミン成分として例示したジアミン、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニルであってもよい。

[0078] 他の繰り返し単位を与えるジアミン成分としては、他の芳香族または脂肪族ジアミン類を使用することができる。例えば、4, 4'-オキシジアニリン、3, 4'-オキシジアニリン、3, 3'-オキシジアニリン、p-メチレンビス(フェニレンジアミン)、1, 3-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、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、2

, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-アミノフェニル)スルホン、3, 3'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン、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、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、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'-スピロビインダン等やこれらの誘導体が挙げられ、単独で使用してもよく、また複数種を組み合わせ使用することもできる。

[0079] 本発明の第1の態様のポリイミドフィルムは、必要に応じて、シリカ等の無機粒子などのフィラー、染料、顔料、シランカップリング剤などのカップ

リング剤、プライマー、難燃材、消泡剤、レベリング剤、レオロジーコントロール剤（流動補助剤）、剥離剤などを含有することができる。

[0080] 本発明の第1の態様のポリイミドフィルムの製造方法の具体的な一例は、＜本発明の第2の態様のポリイミド前駆体組成物、及びポリイミド＞、＜本発明の第3の態様のポリイミド前駆体、及びポリイミド＞、並びに＜ポリイミドフィルム／基材積層体、もしくはポリイミドフィルムの製造方法、及び基板＞の項で説明する。

[0081] 本発明の第1の態様のポリイミドフィルムは、フレキシブルであり、透明性が高く、且つ引張弾性率、破断点荷重などの機械的特性にも優れ、また、低線熱膨張係数であり、耐熱性にも優れる。そのため、本発明のポリイミドフィルムは、例えば、ディスプレイ表示面のカバーシート（保護フィルム）として、また、ディスプレイ用、タッチパネル用、または太陽電池用の基板として好適に用いることができる。

[0082] ＜本発明の第2の態様のポリイミド前駆体組成物、及びポリイミド＞

本発明の第2の態様のポリイミド前駆体組成物は、前記化学式（1 A）で表される繰返し単位を全繰返し単位に対して50モル％以上含むポリイミド前駆体、または、前記化学式（1 A）で表される繰返し単位および前記化学式（2 A）で表される繰返し単位を全繰返し単位に対して50モル％以上含むポリイミド前駆体と、イミダゾール系化合物および／またはトリアルキルアミン化合物とを含む。ただし、本発明の第2の態様のポリイミド前駆体組成物における、前記化学式（1 A）で表される繰返し単位および前記化学式（2 A）で表される繰返し単位を全繰返し単位に対して50モル％以上含むポリイミド前駆体は、全体として、前記化学式（1 A）で表される繰返し単位および前記化学式（2 A）で表される繰返し単位を全繰返し単位に対して50モル％以上含めばよく、前記化学式（1 A）で表される繰返し単位のみを含むポリイミド前駆体および／または前記化学式（2 A）で表される繰返し単位のみを含むポリイミド前駆体を含むものであってもよい。

[0083] 本発明の第2の態様のポリイミドは、前記化学式(1)で表される繰返し単位を全繰返し単位に対して50モル%以上含むポリイミド、または、前記化学式(1)で表される繰返し単位および前記化学式(2)で表される繰返し単位を全繰返し単位に対して50モル%以上含むポリイミドであって、このポリイミドの前駆体と、イミダゾール系化合物および／またはトリアルキルアミン化合物とを含むポリイミド前駆体組成物を加熱して得られるものである。換言すれば、本発明の第2の態様のポリイミドは、本発明の第2の態様のポリイミド前駆体組成物から得られるものである。

[0084] なお、本発明の第2の態様のポリイミド前駆体組成物、および本発明の第2の態様のポリイミドは、本発明の第1の態様のポリイミドフィルムが得られるものに限定されない。

[0085] 本発明の第2の態様のポリイミド前駆体組成物は、前記のようなポリイミド前駆体と、イミダゾール系化合物および／またはトリアルキルアミン化合物を含む。イミダゾール系化合物および／またはトリアルキルアミン化合物の含有量は、合計で、ポリイミド前駆体の繰返し単位1モルに対して4モル未満であることが好ましい。透明性が求められるポリイミドの場合、着色の要因となりえる添加物の使用は好まれない。しかしながら、イミダゾール系化合物および／またはトリアルキルアミン化合物を、ポリイミド前駆体の繰返し単位1モルに対して、好ましくは4モル未満、より好ましくは0.05モル以上1モル以下の割合で、ポリイミド前駆体組成物に加えることにより、高い透明性を保ったまま、得られるポリイミドフィルムの機械的特性を向上させることができる。すなわち、同一組成のポリイミド前駆体から、高い透明性を維持しながら、機械的特性がより優れたポリイミドが得られる。

[0086] 前記のとおり、本発明の第2の態様のポリイミド前駆体組成物は、前記化学式(1A)で表される繰返し単位を、全繰返し単位に対して、50モル%以上含むポリイミド前駆体、または、前記化学式(1A)で表される繰返し単位および前記化学式(2A)で表される繰返し単位を、全繰返し

し単位に対して、50モル%以上含むポリイミド前駆体を含む。前記化学式(1A)で表される繰り返し単位の含有量、または、前記化学式(1A)で表される繰り返し単位と、前記化学式(2A)で表される繰り返し単位の合計含有量は、全繰り返し単位に対して、70~100モル%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%であることが特に好ましい。

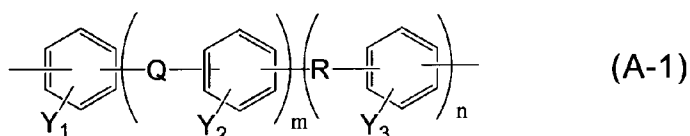
[0087] また、本発明の第2の態様のポリイミド前駆体組成物のポリイミド前駆体は、前記化学式(1A)で表される繰り返し単位〔A₁が前記化学式(D-1)で表される基である化学式(3A)で表される繰り返し単位〕を含めて前記化学式(3A)で表される繰り返し単位を、全繰り返し単位に対して、好ましくは90モル%以上、より好ましくは95モル%以上含むこと、または、前記化学式(1A)で表される繰り返し単位〔A₁が前記化学式(D-1)で表される基である化学式(3A)で表される繰り返し単位〕および前記化学式(2A)で表される繰り返し単位〔A₂が前記化学式(D-1)で表される基である化学式(4A)で表される繰り返し単位〕を含めて前記化学式(3A)で表される繰り返し単位および前記化学式(4A)で表される繰り返し単位を、全繰り返し単位に対して、好ましくは90モル%以上、より好ましくは95モル%以上含むことが好ましい。ある実施態様においては、本発明の第2の態様のポリイミド前駆体組成物のポリイミド前駆体は、前記化学式(3A)で表される繰り返し単位(前記化学式(1A)で表される繰り返し単位を含む)からなること、または、前記化学式(3A)で表される繰り返し単位および前記化学式(4A)で表される繰り返し単位(前記化学式(1A)で表される繰り返し単位および前記化学式(2A)で表される繰り返し単位を含む)からなることが特に好ましい。

[0088] なお、ポリイミド前駆体は、前記化学式(3A)で表される繰り返し単位を1種含むものであっても、A₁が異なる前記化学式(3A)で表される繰り返し単位を少なくとも2種含むものであってもよく、また、前記化学式(4A)で表される繰り返し単位を1種含むものであっても、A₂が異なる前記化

学式（４Ａ）で表される繰り返し単位を少なくとも２種含むものであってもよい。

[0089] 前記化学式（Ｄ－１）で表される基以外の、前記化学式（３Ａ）中の A_1 及び前記化学式（４Ａ）中の A_2 としては、炭素数が６～４０の芳香族環を有する２価の基が好ましく、下記化学式（Ａ－１）で表される基が特に好ましい。

[0090] [化16]



（式中、 m は０～３を、 n は０～３をそれぞれ独立に示す。 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 はそれぞれ独立に水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基よりなる群から選択される１種を示し、 Q 、 R はそれぞれ独立に直接結合、または式： $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ で表される基よりなる群から選択される１種を示す。）

[0091] 前記化学式（１Ａ）で表される繰り返し単位および前記化学式（３Ａ）で表される繰り返し単位を与えるテトラカルボン酸成分は、１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸類等（テトラカルボン酸類等とは、テトラカルボン酸と、テトラカルボン酸二無水物、テトラカルボン酸シリルエステル、テトラカルボン酸エステル、テトラカルボン酸クロライド等のテトラカルボン酸誘導体を表す）であり、前記化学式（２Ａ）で表される繰り返し単位および前記化学式（４Ａ）で表される繰り返し単位を与えるテトラカルボン酸成分は、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’－テトラカルボン酸類等である。前記化学式（１Ａ）で表される繰り返し単位〔 A_1 が前記化学式（Ｄ－１）で表される基である化学式（３Ａ）で表される繰り返し単位〕および前記化学式（２Ａ）で表される繰り返し単位〔 A_2 が前記化学式（Ｄ－１）で表される基である化学式（４Ａ）で表される繰り返し単位〕を与えるジア

ミン成分は、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル（m-トリジン）である。

[0092] 本発明の第2の態様のポリイミド前駆体組成物のポリイミド前駆体は、換言すれば、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸類等を含むテトラカルボン酸成分、または、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸類等と、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''-テトラカルボン酸類等を含むテトラカルボン酸成分と、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル（m-トリジン）を含むジアミン成分から得られるポリイミド前駆体である。ただし、テトラカルボン酸成分中の1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸類等、およびノルボルナン-2-スピロ- α -シクロペンタノン- α' -スピロ-2''-ノルボルナン-5, 5'', 6, 6''-テトラカルボン酸類等の含有量、ジアミン成分中の2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニルの含有量は、得られるポリイミド前駆体の前記化学式（1A）で表される繰り返し単位の含有量、または、前記化学式（1A）で表される繰り返し単位と前記化学式（2A）で表される繰り返し単位の合計含有量が全繰り返し単位に対して50モル%以上になるように決められる。

[0093] 前記化学式（1A）で表される繰り返し単位〔A₁が前記化学式（D-1）で表される基である化学式（3A）で表される繰り返し単位〕および前記化学式（3A）で表される繰り返し単位を与えるテトラカルボン酸成分としては、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸類等の、1種を単独で使用してもよく、また複数種を組み合わせることもできる。前記化学式（2A）で表される繰り返し単位〔A₂が前記化学式（D-1）で表される基である化学式（4A）で表される繰り返し単位〕および前記化学式（4A）で表される繰り返し単位を与えるテトラカルボン酸成分としては、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''-テトラカルボン酸類等の、1種を単

独で使用してもよく、複数種を組み合わせで使用することもできる。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''-テトラカルボン酸類等としては、*trans*-*endo*-*endo*-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''-テトラカルボン酸類等および／または *cis*-*endo*-*endo*-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''-テトラカルボン酸類等がより好ましい。

[0094] 前記化学式(1A)で表される繰り返し単位および前記化学式(2A)で表される繰り返し単位以外の、すなわち、 A_1 または A_2 が前記化学式(D-1)で表される基以外の、前記化学式(3A)または前記化学式(4A)の繰り返し単位を与えるジアミン成分は、芳香環を有するジアミン(芳香族ジアミン)であり、 A_1 が前記化学式(A-1)で表される基である前記化学式(3A)の繰り返し単位、及び A_2 が前記化学式(A-1)で表される基である前記化学式(4A)の繰り返し単位を与えるジアミンを含むことが好ましい。

[0095] A_1 が前記化学式(A-1)で表される基である前記化学式(3A)の繰り返し単位、及び A_2 が前記化学式(A-1)で表される基である前記化学式(4A)の繰り返し単位を与えるジアミン成分は、芳香環を有し、芳香環を複数有する場合は芳香環同士をそれぞれ独立に、直接結合、アミド結合、またはエステル結合で連結したものである。芳香環同士の連結位置は特に限定されないが、アミノ基もしくは芳香環同士の連結基に対して4位で結合することで直線的な構造となり、得られるポリイミドが低線熱膨張になることがある。また、芳香環にメチル基やトリフルオロメチル基が置換されていてもよい。なお、置換位置は特に限定されない。

[0096] A_1 が前記化学式(A-1)で表される基である前記化学式(3A)の繰り返し単位、及び A_2 が前記化学式(A-1)で表される基である前記化学式(

4 A) の繰り返し単位を与えるジアミン成分としては、特に限定するものではないが、例えば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ベンジジン、3, 3'-ジアミノ-ビフェニル、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、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 4'-ジアミノベンズアニリド、N, N'-ビス(4-アミノフェニル)テレフタルアミド、N, N'-p-フェニレンビス(p-アミノベンズアミド)、4-アミノフェノキシ-4'-ジアミノベンゾエート、ビス(4-アミノフェニル)テレフタレート、ビフェニル-4, 4'-ジカルボン酸ビス(4-アミノフェニル)エステル、p-フェニレンビス(p-アミノベンゾエート)、ビス(4-アミノフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジカルボキシレート、[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジイル ビス(4-アミノベンゾエート)等が挙げられ、単独で使用してもよく、また複数種を組み合わせることもできる。これらのうち、p-フェニレンジアミン、o-トリジン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、4-アミノフェノキシ-4'-ジアミノベンゾエート、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン、ベンジジン、N, N'-ビス(4-アミノフェニル)テレフタルアミド、ビフェニル-4, 4'-ジカルボン酸ビス(4-アミノフェニル)エステルが好ましく、p-フェニレンジアミン、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)ベンジジンがより好ましい。これらのジアミンは、単独で使用してもよく、また複数種を組み合わせることもできる。

[0097] 前記化学式(3 A)または前記化学式(4 A)の繰り返し単位を与えるジアミン成分としては、 A_1 または A_2 が前記化学式(D-1)または前記化学式(A-1)の構造のものを与えるジアミン成分以外の、他の芳香族ジアミン類を使用することができる。他のジアミン成分としては、例えば、4, 4'-オキシジアニリン、3, 4'-オキシジアニリン、3, 3'-オキシジアニリン、p-メチレンビス(フェニレンジアミン)、1, 3-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、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-アミノフェニル)スルホン、3, 3'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン、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、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'-スピロビインダン等やこれらの誘導体が挙げられ、単独で使用してもよく、また複数種を組み合わせることもできる。これらのうち、4, 4'-オキシジアニリン、3, 4'-オキシジアニリン、3, 3'-オキシジアニリン、p-メチレンビス(フェニレンジアミン)、1, 3-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、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニルが好ましく、特に4, 4'-オキシジアニリン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニルが好ましい。

[0098] ある実施態様においては、得られるポリイミドの特性の点から、前記化学式(3A)または前記化学式(4A)の繰り返し単位を与えるジアミン成分100モル%中、前記化学式(A-1)の構造を与えるジアミン成分の割合が、合計で、例えば65モル%以下、好ましくは75モル%以下、さらには80モル%以下、特に好ましくは90モル%以下であることが好ましいこと

がある。例えば、4, 4'-オキシジアニリン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル等のエーテル結合(—O—)を有するジアミン等の、他のジアミン類を、前記化学式(3A)または前記化学式(4A)の繰り返し単位を与えるジアミン成分100モル%中、例えば35モル%以下、好ましくは25モル%以下、さらには20モル%以下、特に10モル%以下で使用する事が好ましいことがある。

[0099] 本発明の第2の態様のポリイミド前駆体は、前記化学式(1A)、前記化学式(2A)、前記化学式(3A)、または前記化学式(4A)で表される繰り返し単位以外の、他の繰り返し単位の1種以上を含むことができる。

[0100] 他の繰り返し単位を与えるテトラカルボン酸成分としては、他の芳香族または脂肪族テトラカルボン酸類を使用することができる。例えば、本発明の第1の態様のポリイミドの他の繰り返し単位を与えるテトラカルボン酸成分として挙げたものと同じものが挙げられ、単独で使用してもよく、また複数種を組み合わせ使用することもできる。

[0101] また、組み合わせるジアミン成分が脂肪族ジアミン類の場合、他の繰り返し単位を与えるテトラカルボン酸成分として、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、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', '-テトラカルボン酸等の誘導体や、これらの酸二無水物も使用することもできる。

[0102] 他の繰り返し単位を与えるジアミン成分は、 A_1 が前記化学式(A-1)で表される基である前記化学式(3A)の繰り返し単位、及び A_2 が前記化学式(A-1)で表される基である前記化学式(4A)の繰り返し単位を与えるジアミン成分として例示したジアミン、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニルであってもよい。

[0103] 他の繰り返し単位を与えるジアミン成分としては、他の芳香族または脂肪族ジアミン類を使用することができる。例えば、本発明の第1の態様のポリイミドの他の繰り返し単位を与えるジアミン成分として挙げたものと同じものが挙げられ、単独で使用してもよく、また複数種を組み合わせ使用する

こともできる。

[0104] 本発明の第2の態様のポリイミド前駆体において、前記化学式(1A)の R_1 、 R_2 、前記化学式(2A)の R_3 、 R_4 、前記化学式(3A)の R_5 、 R_6 、前記化学式(4A)の R_7 、 R_8 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～6、好ましくは炭素数1～3のアルキル基、または炭素数3～9のアルキルシリル基のいずれかである。 R_1 及び R_2 、 R_3 及び R_4 、 R_5 及び R_6 、 R_7 及び R_8 は、後述する製造方法によって、その官能基の種類、及び、官能基の導入率を変化させることができる。

[0105] R_1 及び R_2 、 R_3 及び R_4 、 R_5 及び R_6 、 R_7 及び R_8 が水素である場合、ポリイミドの製造が容易である傾向がある。

[0106] また、 R_1 及び R_2 、 R_3 及び R_4 、 R_5 及び R_6 、 R_7 及び R_8 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、ポリイミド前駆体の保存安定性に優れる傾向がある。この場合、 R_1 及び R_2 、 R_3 及び R_4 、 R_5 及び R_6 、 R_7 及び R_8 はメチル基もしくはエチル基であることがより好ましい。

[0107] 更に、 R_1 及び R_2 、 R_3 及び R_4 、 R_5 及び R_6 、 R_7 及び R_8 が炭素数3～9のアルキルシリル基である場合、ポリイミド前駆体の溶解性が優れる傾向がある。この場合、 R_1 及び R_2 、 R_3 及び R_4 、 R_5 及び R_6 、 R_7 及び R_8 はトリメチルシリル基もしくは t -ブチルジメチルシリル基であることがより好ましい。

[0108] 官能基の導入率は、特に限定されないが、アルキル基もしくはアルキルシリル基を導入する場合、 R_1 及び R_2 、 R_3 及び R_4 、 R_5 及び R_6 、 R_7 及び R_8 はそれぞれ、25%以上、好ましくは50%以上、より好ましくは75%以上をアルキル基もしくはアルキルシリル基にすることができる。

[0109] 本発明の第2の態様のポリイミド前駆体は、 R_1 及び R_2 、 R_3 及び R_4 、 R_5 及び R_6 、 R_7 及び R_8 が取る化学構造によって、1) ポリアミド酸(R_1 及び R_2 、 R_3 及び R_4 、 R_5 及び R_6 、 R_7 及び R_8 が水素)、2) ポリアミド酸エステル(R_1 及び R_2 、 R_3 及び R_4 、 R_5 及び R_6 、 R_7 及び R_8 の少なくとも一部がアルキル基)、3) 4) ポリアミド酸シリルエステル(R_1 及び R_2 、 R_3

及び R_4 、 R_5 及び R_6 、 R_7 及び R_8 の少なくとも一部がアルキルシリル基)に分類することができる。そして、本発明の第2の態様のポリイミド前駆体は、この分類ごとに、以下の製造方法により容易に製造することができる。ただし、本発明の第2の態様のポリイミド前駆体の製造方法は、以下の製造方法に限定されるものではない。

[0110] 1) ポリアミド酸

本発明の第2の態様のポリイミド前駆体は、溶媒中でテトラカルボン酸成分としてのテトラカルボン酸二無水物とジアミン成分とを略等モル、好ましくはテトラカルボン酸成分に対するジアミン成分のモル比〔ジアミン成分のモル数／テトラカルボン酸成分のモル数〕が好ましくは0.90～1.10、より好ましくは0.95～1.05の割合で、例えば120℃以下の比較的低温でイミド化を抑制しながら反応することによって、ポリイミド前駆体溶液組成物として好適に得ることができる。

[0111] 限定するものではないが、より具体的には、有機溶剤にジアミンを溶解し、この溶液に攪拌しながら、テトラカルボン酸二無水物を徐々に添加し、0～120℃、好ましくは5～80℃の範囲で1～72時間攪拌することで、ポリイミド前駆体を得られる。80℃以上で反応させる場合、分子量が重合時の温度履歴に依存して変動し、また熱によりイミド化が進行することから、ポリイミド前駆体を安定して製造できなくなる可能性がある。上記製造方法でのジアミンとテトラカルボン酸二無水物の添加順序は、ポリイミド前駆体の分子量が上がりやすいため、好ましい。また、上記製造方法のジアミンとテトラカルボン酸二無水物の添加順序を逆にすることも可能であり、析出物が低減することから、好ましい。

[0112] また、テトラカルボン酸成分とジアミン成分のモル比がジアミン成分過剰である場合、必要に応じて、ジアミン成分の過剰モル数に略相当する量のカルボン酸誘導体を添加し、テトラカルボン酸成分とジアミン成分のモル比を略当量に近づけることができる。ここでのカルボン酸誘導体としては、実質的にポリイミド前駆体溶液の粘度を増加させない、つまり実質的に分子鎖延

長に関与しないテトラカルボン酸、もしくは末端停止剤として機能するトリカルボン酸とその無水物、ジカルボン酸とその無水物などが好適である。

[0113] 2) ポリアミド酸エステル

テトラカルボン酸二無水物を任意のアルコールと反応させ、ジエステルジカルボン酸を得た後、塩素化試薬（チオニルクロライド、オキサリルクロライドなど）と反応させ、ジエステルジカルボン酸クロライドを得る。このジエステルジカルボン酸クロライドとジアミンを $-20\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-5\sim 80^{\circ}\text{C}$ の範囲で1～72時間攪拌することで、ポリイミド前駆体を得られる。 80°C 以上で反応させる場合、分子量が重合時の温度履歴に依存して変動し、また熱によりイミド化が進行することから、ポリイミド前駆体を安定して製造できなくなる可能性がある。また、ジエステルジカルボン酸とジアミンを、リン系縮合剤や、カルボジイミド縮合剤などを用いて脱水縮合することでも、簡便にポリイミド前駆体を得られる。

[0114] この方法で得られるポリイミド前駆体は、安定なため、水やアルコールなどの溶剤を加えて再沈殿などの精製を行うこともできる。

[0115] 3) ポリアミド酸シリルエステル（間接法）

あらかじめ、ジアミンとシリル化剤を反応させ、シリル化されたジアミンを得る。必要に応じて、蒸留等により、シリル化されたジアミンの精製を行う。そして、脱水された溶剤中にシリル化されたジアミンを溶解させておき、攪拌しながら、テトラカルボン酸二無水物を徐々に添加し、 $0\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $5\sim 80^{\circ}\text{C}$ の範囲で1～72時間攪拌することで、ポリイミド前駆体を得られる。 80°C 以上で反応させる場合、分子量が重合時の温度履歴に依存して変動し、また熱によりイミド化が進行することから、ポリイミド前駆体を安定して製造できなくなる可能性がある。

[0116] ここで用いるシリル化剤として、塩素を含有しないシリル化剤を用いることは、シリル化されたジアミンを精製する必要がないため、好適である。塩素原子を含まないシリル化剤としては、N，Oービス（トリメチルシリル）トリフルオロアセトアミド、N，Oービス（トリメチルシリル）アセトアミ

ド、ヘキサメチルジシラザンが挙げられる。フッ素原子を含まず低コストであることから、N，Oービス（トリメチルシリル）アセトアミド、ヘキサメチルジシラザンが特に好ましい。

[0117] また、ジアミンのシリル化反応には、反応を促進するために、ピリジン、ピペリジン、トリエチルアミンなどのアミン系触媒を用いることができる。この触媒はポリイミド前駆体の重合触媒として、そのまま使用することができる。

[0118] 4) ポリアミド酸シリルエステル（直接法）

1) の方法で得られたポリアミド酸溶液とシリル化剤を混合し、0～120℃、好ましくは5～80℃の範囲で1～72時間攪拌することで、ポリイミド前駆体を得られる。80℃以上で反応させる場合、分子量が重合時の温度履歴に依存して変動し、また熱によりイミド化が進行することから、ポリイミド前駆体を安定して製造できなくなる可能性がある。

[0119] ここで用いるシリル化剤として、塩素を含有しないシリル化剤を用いることは、シリル化されたポリアミド酸、もしくは、得られたポリイミドを精製する必要がないため、好適である。塩素原子を含まないシリル化剤としては、N，Oービス（トリメチルシリル）トリフルオロアセトアミド、N，Oービス（トリメチルシリル）アセトアミド、ヘキサメチルジシラザンが挙げられる。フッ素原子を含まず低コストであることから、N，Oービス（トリメチルシリル）アセトアミド、ヘキサメチルジシラザンが特に好ましい。

[0120] 前記製造方法は、いずれも有機溶媒中で好適に行なうことができるので、その結果として、ポリイミド前駆体を含む溶液または溶液組成物を容易に得ることができる。

[0121] ポリイミド前駆体を調製する際に使用する溶媒は、例えばN，Nージメチルホルムアミド、N，Nージメチルアセトアミド、Nーメチルー2ーピロリドン、1，3ージメチルー2ーイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性溶媒が好ましく、特にN，Nージメチルアセトアミドが好ましいが、原料モノマー成分と生成するポリイミド前駆体が溶解すれば、どん

な種類の溶媒であっても問題はなく使用できるので、特にその構造には限定されない。溶媒として、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル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などが好ましく採用される。さらに、その他の一般的な有機溶剤、即ちフェノール、o-クレゾール、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソブチル、プロピレングリコールメチルアセテート、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、2-メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、ブタノール、エタノール、キシレン、トルエン、クロルベンゼン、ターペン、ミネラルスピリット、石油ナフサ系溶媒なども使用できる。なお、溶媒は、複数種を組み合わせ使用することもできる。

[0122] ポリイミド前駆体の対数粘度は、特に限定されないが、30℃での濃度0.5 g/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0.2 dL/g以上、より好ましくは0.3 dL/g以上、特に好ましくは0.4 dL/g以上であることが好ましい。対数粘度が0.2 dL/g以上では、ポリイミド前駆体の分子量が高く、得られるポリイミドの機械強度や耐熱性に優れる。

[0123] 本発明の第2の態様のポリイミド前駆体組成物は、ポリイミド前駆体と、イミダゾール系化合物および／またはトリアルキルアミン化合物とを含むも

のであり、前記製造方法により得られるポリイミド前駆体溶液または溶液組成物にイミダゾール系化合物および／またはトリアルキルアミン化合物を加えて調製することができる。また、必要に応じて、溶媒を除去または加えてもよく、イミダゾール系化合物およびトリアルキルアミン化合物以外の所望の成分を添加してもよい。また、溶媒にテトラカルボン酸成分（テトラカルボン酸二無水物等）とジアミン成分とイミダゾール系化合物および／またはトリアルキルアミン化合物を加え、イミダゾール系化合物および／またはトリアルキルアミン化合物の存在下で、テトラカルボン酸成分とジアミン成分とを反応させて、本発明の第2の態様のポリイミド前駆体組成物（ポリイミド前駆体と、イミダゾール系化合物および／またはトリアルキルアミン化合物とを含む溶液組成物）を得ることもできる。

[0124] 本発明において用いるイミダゾール系化合物は、イミダゾール骨格を有する化合物であれば特に限定されない。

[0125] ある実施態様においては、イミダゾール系化合物として、1気圧における沸点が340℃未満、好ましくは330℃以下、より好ましくは300℃以下、特に好ましくは270℃以下の化合物を用いることが好ましい。

[0126] 本発明において用いるイミダゾール系化合物としては、特に限定されないが、1,2-ジメチルイミダゾール、1-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾールなどが挙げられる。1,2-ジメチルイミダゾール（1気圧における沸点：205℃）、1-メチルイミダゾール（1気圧における沸点：198℃）、2-メチルイミダゾール（1気圧における沸点：268℃）、イミダゾール（1気圧における沸点：256℃）などが好ましく、1,2-ジメチルイミダゾール、1-メチルイミダゾールが特に好ましい。イミダゾール系化合物は、1種を単独で使用してもよく、複数種を組み合わせることもできる。

[0127] 本発明において用いるトリアルキルアミン化合物としては、特に限定されないが、炭素数が1～5、より好ましくは炭素数が1～4のアルキル基を有

する化合物が好ましく、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリー n -プロピルアミン、トリブチルアミン、などが挙げられる。トリアルキルアミン化合物は、1種を単独で使用してもよく、複数種を組み合わせで使用することもできる。また、イミダゾール系化合物1種以上と、トリアルキルアミン化合物1種以上とを併用することができる。

[0128] 本発明の第2の態様のポリイミド前駆体組成物のイミダゾール系化合物および／またはトリアルキルアミン化合物の含有量は、ポリイミド前駆体の繰り返し単位1モルに対して4モル未満であることが好ましい。イミダゾール系化合物および／またはトリアルキルアミン化合物の含有量がポリイミド前駆体の繰り返し単位1モルに対して4モル以上になると、ポリイミド前駆体組成物の保存安定性が悪くなる。イミダゾール系化合物および／またはトリアルキルアミン化合物の含有量は、ポリイミド前駆体の繰り返し単位1モルに対して0.05モル以上であることが好ましく、また、ポリイミド前駆体の繰り返し単位1モルに対して2モル以下であることがより好ましく、1モル以下であることが特に好ましい。なお、ここで、ポリイミド前駆体の繰り返し単位1モルは、テトラカルボン酸成分1モルに対応する。

[0129] 本発明の第2の態様のポリイミド前駆体組成物は、通常、溶媒を含む。本発明の第2の態様のポリイミド前駆体組成物に用いる溶媒としては、ポリイミド前駆体が溶解すれば問題はなく、特にその構造は限定されない。溶媒として、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド溶媒、 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などが好ましく採用される。さらに、その他の一般的な有機溶剤

、即ちフェノール、 α -クレゾール、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソブチル、プロピレングリコールメチルアセテート、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、2-メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、ブタノール、エタノール、キシレン、トルエン、クロルベンゼン、ターペン、ミネラルスピリット、石油ナフサ系溶媒なども使用できる。また、これらを複数種組み合わせて使用することもできる。なお、ポリイミド前駆体組成物の溶媒は、ポリイミド前駆体を調製する際に使用した溶媒をそのまま使用することができる。

[0130] 本発明の第2の態様のポリイミド前駆体組成物において、テトラカルボン酸成分とジアミン成分との合計量は、溶媒とテトラカルボン酸成分とジアミン成分との合計量に対して、5質量%以上、好ましくは10質量%以上、より好ましくは15質量%以上の割合であることが好適である。なお、通常は、テトラカルボン酸成分とジアミン成分との合計量は、溶媒とテトラカルボン酸成分とジアミン成分との合計量に対して、60質量%以下、好ましくは50質量%以下であることが好適である。この濃度は、ポリイミド前駆体に起因する固形分濃度にほぼ近似される濃度であるが、この濃度が低すぎると、例えばポリイミドフィルムを製造する際に得られるポリイミドフィルムの膜厚の制御が難しくなることがある。

[0131] ポリイミド前駆体組成物の粘度（回転粘度）は、特に限定されないが、E型回転粘度計を用い、温度25℃、せん断速度20 $\text{s} \cdot \text{e} \cdot \text{c}^{-1}$ で測定した回転粘度が、0.01～1000 $\text{Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{e} \cdot \text{c}$ が好ましく、0.1～100 $\text{Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{e} \cdot \text{c}$ がより好ましい。また、必要に応じて、チキソ性を付与することもできる。上記範囲の粘度では、コーティングや製膜を行う際、ハンドリングしやすく、また、はじきが抑制され、レベリング性に優れるため、良好な被膜が得られる。

[0132] 本発明の第2の態様のポリイミド前駆体組成物は、必要に応じて、化学イミド化剤（無水酢酸などの酸無水物や、ピリジン、イソキノリンなどのアミン化合物）、酸化防止剤、フィラー（シリカ等の無機粒子など）、染料、顔料、シランカップリング剤などのカップリング剤、プライマー、難燃材、消泡剤、レベリング剤、レオロジーコントロール剤（流動補助剤）、剥離剤などを含有することができる。

[0133] 本発明の第2の態様のポリイミドは、前記のような本発明の第2の態様のポリイミド前駆体組成物をイミド化する（すなわち、ポリイミド前駆体を脱水閉環反応する）ことで得ることができる。イミド化の方法は特に限定されず、公知の熱イミド化、または化学イミド化の方法を好適に適用することができる。得られるポリイミドの形態は、フィルム、ポリイミドフィルムと他の基材との積層体、コーティング膜、粉末、ビーズ、成型体、発泡体などを好適に挙げることができる。本発明の第2の態様のポリイミドの製造方法の具体的な一例については、＜ポリイミドフィルム／基材積層体、もしくはポリイミドフィルムの製造方法、及び基板＞において後述する。

[0134] なお、本発明の第2の態様のポリイミドは、本発明の第2の態様のポリイミド前駆体を得るために使用した、前記のテトラカルボン酸成分とジアミン成分を使用して得られるものであり、好ましいテトラカルボン酸成分とジアミン成分も前記の本発明の第2の態様のポリイミド前駆体と同様である。

[0135] 本発明の第2の態様のポリイミド前駆体組成物から得られるポリイミド（本発明の第2の態様のポリイミド）からなるフィルムの厚さは、用途にもよるが、通常、好ましくは5～200 μm 、より好ましくは10～150 μm である。ディスプレイ用途等、ポリイミドフィルムを光が透過する用途に使用する場合、ポリイミドフィルムが厚すぎると光透過率が低くなる恐れがあり、薄すぎると破断点荷重等が低下してフィルムとして好適に用いることができなくなる恐れがある。

[0136] 特にディスプレイ用途などのポリイミドフィルムを光が透過する用途に使用する場合、ポリイミドフィルムは透明性が高い方が望ましい。本発明の第

2の態様のポリイミド前駆体組成物から得られるポリイミド（本発明の第2の態様のポリイミド）は、特に限定されないが、フィルムにしたときのYI（黄色度）は、好ましくは4以下、より好ましくは3.5以下であり、より好ましくは3以下であり、さらに好ましくは2.8以下であり、特に好ましくは2.5以下である。

[0137] 本発明の第2の態様のポリイミド前駆体組成物から得られるポリイミド（本発明の第2の態様のポリイミド）は、特に限定されないが、フィルムにしたときのヘイズは、好ましくは3%以下であり、より好ましくは2%以下であり、さらに好ましくは1.5%以下であり、特に好ましくは1%未満である。例えばディスプレイ用途で使用する場合、ヘイズが3%を超えて高いと、光が散乱して画像がぼやけることがある。

[0138] 本発明の第2の態様のポリイミド前駆体組成物から得られるポリイミド（本発明の第2の態様のポリイミド）は、特に限定されないが、フィルムにしたときの波長400nmにおける光透過率は、好ましくは75%以上、より好ましくは78%以上、さらに好ましくは80%以上、特に好ましくは80%超である。ディスプレイ用途等で使用する場合、光透過率が低いと光源を強くする必要があり、エネルギーがかかるといった問題等を生じることがある。

[0139] ポリイミドフィルムには通常、機械的特性も求められるが、本発明の第2の態様のポリイミド前駆体組成物から得られるポリイミド（本発明の第2の態様のポリイミド）は、特に限定されないが、フィルムにしたときの引張弾性率は、好ましくは4GPa以上、より好ましくは4.5GPa以上であり、より好ましくは5GPa以上であり、より好ましくは5.3GPa以上であり、さらに好ましくは5.5GPa以上であり、特に好ましくは5.8GPa以上である。

[0140] 本発明の第2の態様のポリイミド前駆体組成物から得られるポリイミド（本発明の第2の態様のポリイミド）は、特に限定されないが、フィルムにしたときの破断点荷重は、好ましくは10N以上、より好ましくは15N以上

である。

[0141] 本発明の第2の態様のポリイミド前駆体組成物から得られるポリイミド（本発明の第2の態様のポリイミド）は、特に限定されないが、フィルムにしたときの破断点伸度は、好ましくは2.5%以上であり、より好ましくは3%以上である。

[0142] 本発明の第2の態様のポリイミド前駆体組成物から得られるポリイミド（本発明の第2の態様のポリイミド）は、特に限定されないが、フィルムにしたときの100℃から250℃までの線熱膨張係数は、好ましくは45 ppm/K以下、より好ましくは40 ppm/K以下、さらに好ましくは35 ppm/K以下、特に好ましくは30 ppm/K以下である。線熱膨張係数が大きいと、金属などの導体との線熱膨張係数の差が大きく、例えば回路基板を形成する際に反りが増大するなどの不具合が生じることがある。

[0143] 本発明の第2の態様のポリイミド前駆体組成物から得られるポリイミド（本発明の第2の態様のポリイミド）は、特に限定されないが、ポリイミドフィルムの耐熱性の指標である5%重量減少温度が、好ましくは375℃以上、より好ましくは380℃以上、さらに好ましくは400℃以上、特に好ましくは420℃以上である。ポリイミド上にトランジスタを形成する等で、ポリイミド上にガスバリア膜等を形成する場合、耐熱性が低いと、ポリイミドとバリア膜との間で、ポリイミドの分解に伴うアウトガスにより膨れが生じることがある。

[0144] 本発明の第2の態様のポリイミド前駆体組成物から得られるポリイミド（本発明の第2の態様のポリイミド）は、透明性が高く、且つ引張弾性率、破断点荷重などの機械的特性にも優れ、また、低線熱膨張係数であり、耐熱性にも優れることから、例えば、ディスプレイ表示面のカバーシート（保護フィルム）の用途において、また、ディスプレイ用透明基板、タッチパネル用透明基板、または太陽電池用基板の用途において、好適に用いることができる。

[0145] <本発明の第3の態様のポリイミド前駆体、及びポリイミド>

本発明の第３の態様のポリイミド前駆体は、前記化学式（１Ａ）で表される繰り返し単位と前記化学式（２Ａ）で表される繰り返し単位とを全繰り返し単位に対して５０モル％以上含む。ただし、本発明の第３の態様のポリイミド前駆体は、全体として、前記化学式（１Ａ）で表される繰り返し単位および前記化学式（２Ａ）で表される繰り返し単位を全繰り返し単位に対して５０モル％以上含めばよく、前記化学式（１Ａ）で表される繰り返し単位のみを含むポリイミド前駆体と、前記化学式（２Ａ）で表される繰り返し単位のみを含むポリイミド前駆体とを含むものであってもよい。

[0146] 本発明の第３の態様のポリイミドは、前記化学式（１）で表される繰り返し単位と前記化学式（２）で表される繰り返し単位とを全繰り返し単位に対して５０モル％以上含むものである。換言すれば、本発明の第３の態様のポリイミドは、本発明の第３の態様のポリイミド前駆体から得られるものであり、より具体的には、本発明の第３の態様のポリイミド前駆体を含むポリイミド前駆体組成物を加熱等して得られるものである。

[0147] なお、本発明の第３の態様のポリイミド前駆体、および本発明の第３の態様のポリイミドは、本発明の第１の態様のポリイミドフィルムが得られるものに限定されない。

[0148] 本発明の第３の態様のポリイミド前駆体は、前記化学式（１Ａ）で表される繰り返し単位の含有量が全繰り返し単位に対して１０～９０モル％であり、前記化学式（２Ａ）で表される繰り返し単位の含有量が全繰り返し単位に対して１０～９０モル％であることが好ましく、前記化学式（１Ａ）で表される繰り返し単位の含有量が全繰り返し単位に対して３０～９０モル％であり、前記化学式（２Ａ）で表される繰り返し単位の含有量が全繰り返し単位に対して１０～７０モル％であることがより好ましく、前記化学式（１Ａ）で表される繰り返し単位の含有量が全繰り返し単位に対して５０～９０モル％であり、前記化学式（２Ａ）で表される繰り返し単位の含有量が全繰り返し単位に対して１０～５０モル％であることが特に好ましい。

[0149] 前記化学式（１Ａ）で表される繰り返し単位と、前記化学式（２Ａ）で表

される繰り返し単位の合計含有量は、全繰り返し単位に対して、50モル%以上であり、70～100モル%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%であることが特に好ましい。

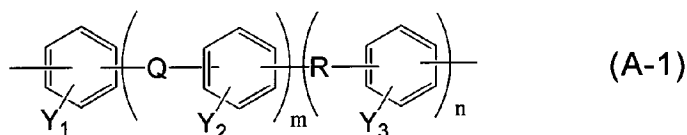
[0150] また、本発明の第3の態様のポリイミド前駆体は、前記化学式(1A)で表される繰り返し単位〔A₁が前記化学式(D-1)で表される基である化学式(3A)で表される繰り返し単位〕および前記化学式(2A)で表される繰り返し単位〔A₂が前記化学式(D-1)で表される基である化学式(4A)で表される繰り返し単位〕を含めて前記化学式(3A)で表される繰り返し単位および前記化学式(4A)で表される繰り返し単位を、全繰り返し単位に対して、好ましくは90モル%以上、より好ましくは95モル%以上含むことが好ましい。ある実施態様においては、本発明の第3の態様のポリイミド前駆体は、前記化学式(3A)で表される繰り返し単位および前記化学式(4A)で表される繰り返し単位(前記化学式(1A)で表される繰り返し単位および前記化学式(2A)で表される繰り返し単位を含む)からなることが特に好ましい。

[0151] なお、ポリイミド前駆体は、前記化学式(3A)で表される繰り返し単位を1種含むものであっても、A₁が異なる前記化学式(3A)で表される繰り返し単位を少なくとも2種含むものであってもよく、また、前記化学式(4A)で表される繰り返し単位を1種含むものであっても、A₂が異なる前記化学式(4A)で表される繰り返し単位を少なくとも2種含むものであってもよい。

[0152] 前記化学式(D-1)で表される基以外の、前記化学式(3A)中のA₁及び前記化学式(4A)中のA₂としては、炭素数が6～40の芳香族環を有する2価の基が好ましく、下記化学式(A-1)で表される基が特に好ましい。

[0153]

[化17]



(式中、 m は0～3を、 n は0～3をそれぞれ独立に示す。 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 はそれぞれ独立に水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基よりなる群から選択される1種を示し、 Q 、 R はそれぞれ独立に直接結合、または式： $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ で表される基よりなる群から選択される1種を示す。)

[0154] 前記化学式(1A)で表される繰り返し単位および前記化学式(3A)で表される繰り返し単位を与えるテトラカルボン酸成分は、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸類等(テトラカルボン酸類等とは、テトラカルボン酸と、テトラカルボン酸二無水物、テトラカルボン酸シリルエステル、テトラカルボン酸エステル、テトラカルボン酸クロライド等のテトラカルボン酸誘導体を表す)であり、前記化学式(2A)で表される繰り返し単位および前記化学式(4A)で表される繰り返し単位を与えるテトラカルボン酸成分は、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'-テトラカルボン酸類等である。前記化学式(1A)で表される繰り返し単位〔 A_1 が前記化学式(D-1)で表される基である化学式(3A)で表される繰り返し単位〕および前記化学式(2A)で表される繰り返し単位〔 A_2 が前記化学式(D-1)で表される基である化学式(4A)で表される繰り返し単位〕を与えるジアミン成分は、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル(m-トリジン)である。

[0155] 本発明の第3の態様のポリイミド前駆体は、換言すれば、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸類等と、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'-テトラカルボン酸類等を含むテトラカルボン酸成分と、2, 2'

ージメチルー4, 4'-ジアミノビフェニル (m-トリジン) を含むジアミン成分から得られるポリイミド前駆体である。ただし、テトラカルボン酸成分中の1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸類等、およびノルボルナン-2-スピロ- α -シクロペンタノン- α' -スピロ-2', 2'-ノルボルナン-5, 5'', 6, 6''-テトラカルボン酸類等の含有量、ジアミン成分中の2, 2'-ジメチルー4, 4'-ジアミノビフェニルの含有量は、得られるポリイミド前駆体の前記化学式(1A)で表される繰返し単位と前記化学式(2A)で表される繰返し単位の合計含有量が全繰返し単位に対して50モル%以上になるように決められる。

- [0156] 前記化学式(1A)で表される繰返し単位〔A₁が前記化学式(D-1)で表される基である化学式(3A)で表される繰返し単位〕および前記化学式(3A)で表される繰返し単位を与えるテトラカルボン酸成分としては、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸類等の、1種を単独で使用してもよく、また複数種を組み合わせる使用することもできる。前記化学式(2A)で表される繰返し単位〔A₂が前記化学式(D-1)で表される基である化学式(4A)で表される繰返し単位〕および前記化学式(4A)で表される繰返し単位を与えるテトラカルボン酸成分としては、ノルボルナン-2-スピロ- α -シクロペンタノン- α' -スピロ-2', 2'-ノルボルナン-5, 5'', 6, 6''-テトラカルボン酸類等の、1種を単独で使用してもよく、複数種を組み合わせる使用することもできる。ノルボルナン-2-スピロ- α -シクロペンタノン- α' -スピロ-2', 2'-ノルボルナン-5, 5'', 6, 6''-テトラカルボン酸類等としては、*trans*-*endo*-*endo*-ノルボルナン-2-スピロ- α -シクロペンタノン- α' -スピロ-2', 2'-ノルボルナン-5, 5'', 6, 6''-テトラカルボン酸類等および／または*cis*-*endo*-*endo*-ノルボルナン-2-スピロ- α -シクロペンタノン- α' -スピロ-2', 2'-ノルボルナン-5, 5'', 6, 6''-テトラカルボン酸類等がより好ましい。

- [0157] 前記化学式 (1 A) で表される繰り返し単位および前記化学式 (2 A) で表される繰り返し単位以外の、すなわち、 A_1 または A_2 が前記化学式 (D-1) で表される基以外の、前記化学式 (3 A) または前記化学式 (4 A) の繰り返し単位を与えるジアミン成分は、芳香環を有するジアミン (芳香族ジアミン) であり、 A_1 が前記化学式 (A-1) で表される基である前記化学式 (3 A) の繰り返し単位、及び A_2 が前記化学式 (A-1) で表される基である前記化学式 (4 A) の繰り返し単位を与えるジアミンを含むことが好ましい。
- [0158] A_1 が前記化学式 (A-1) で表される基である前記化学式 (3 A) の繰り返し単位、及び A_2 が前記化学式 (A-1) で表される基である前記化学式 (4 A) の繰り返し単位を与えるジアミン成分は、芳香環を有し、芳香環を複数有する場合は芳香環同士をそれぞれ独立に、直接結合、アミド結合、またはエステル結合で連結したものである。芳香環同士の連結位置は特に限定されないが、アミノ基もしくは芳香環同士の連結基に対して4位で結合することで直線的な構造となり、得られるポリイミドが低線熱膨張になることがある。また、芳香環にメチル基やトリフルオロメチル基が置換されていてもよい。なお、置換位置は特に限定されない。
- [0159] A_1 が前記化学式 (A-1) で表される基である前記化学式 (3 A) の繰り返し単位、及び A_2 が前記化学式 (A-1) で表される基である前記化学式 (4 A) の繰り返し単位を与えるジアミン成分としては、特に限定するものではないが、例えば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ベンジジン、3, 3'-ジアミノ-ビフェニル、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、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 4'-ジアミノベンズアニリド、N, N'-ビス (4-アミノフェニル) テレフタルアミド、N, N'-p-フェニレンビス (p-アミノベンズアミド)、4-アミノフェノキシ-4'-ジアミノベンゾエート、ビス (4-アミノフェニル) テレフタレート、ビフェニル-4, 4'-ジカルボン酸ビス (4-アミノフェニル) エステル、

p-フェニレンビス (p-アミノベンゾエート)、ビス (4-アミノフェニル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジカルボキシレート、[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジイル ビス(4-アミノベンゾエート)等が挙げられ、単独で使用してもよく、また複数種を組み合わせることもできる。これらのうち、p-フェニレンジアミン、o-トリジン、4,4'-ジアミノベンズアニリド、4-アミノフェノキシ-4'-ジアミノベンゾエート、2,2'-ビス (トリフルオロメチル) ベンジジン、ベンジジン、N,N'-ビス (4-アミノフェニル) テレフタルアミド、ビフェニル-4,4'-ジカルボン酸ビス (4-アミノフェニル) エステルが好ましく、p-フェニレンジアミン、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) ベンジジンがより好ましい。これらのジアミンは、単独で使用してもよく、また複数種を組み合わせることもできる。

[0160] 前記化学式 (3 A) または前記化学式 (4 A) の繰り返し単位を与えるジアミン成分としては、 A_1 または A_2 が前記化学式 (D-1) または前記化学式 (A-1) の構造のものを与えるジアミン成分以外の、他の芳香族ジアミン類を使用することができる。他のジアミン成分としては、例えば、4,4'-オキシジアニリン、3,4'-オキシジアニリン、3,3'-オキシジアニリン、p-メチレンビス (フェニレンジアミン)、1,3-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、1,4-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、4,4'-ビス (4-アミノフェノキシ) ビフェニル、4,4'-ビス (3-アミノフェノキシ) ビフェニル、2,2-ビス (4- (4-アミノフェノキシ) フェニル) ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス (4-アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン、ビス (4-アミノフェニル) スルホン、3,3'-ビス (トリフルオロメチル) ベンジジン、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、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
ピロビインダン等やこれらの誘導体が挙げられ、単独で使用してもよく、ま
た複数種を組み合わせ使用することもできる。これらのうち、4, 4'-
オキシジアニリン、3, 4'-オキシジアニリン、3, 3'-オキシジア
ニリン、p-メチレンビス(フェニレンジアミン)、1, 3-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
、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-
アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)
ビフェニルが好ましく、特に4, 4'-オキシジアニリン、4, 4'-ビス
(4-アミノフェノキシ)ビフェニルが好ましい。

[0161] ある実施態様においては、得られるポリイミドの特性の点から、前記化学
式(3A)または前記化学式(4A)の繰り返し単位を与えるジアミン成分
100モル%中、前記化学式(A-1)の構造を与えるジアミン成分の割合
が、合計で、例えば65モル%以下、好ましくは75モル%以下、さらには
80モル%以下、特に好ましくは90モル%以下であることが好ましいこと
がある。例えば、4, 4'-オキシジアニリン、4, 4'-ビス(4-アミ
ノフェノキシ)ビフェニル等のエーテル結合(-O-)を有するジアミン等
の、他のジアミン類を、前記化学式(3A)または前記化学式(4A)の繰
り返し単位を与えるジアミン成分100モル%中、例えば35モル%以下、
好ましくは25モル%以下、さらには20モル%以下、特に10モル%以下
で使用する事が好ましいことがある。

[0162] 本発明の第3の態様のポリイミド前駆体は、前記化学式(1A)、前記化
学式(2A)、前記化学式(3A)、または前記化学式(4A)で表される
繰り返し単位以外の、他の繰り返し単位の1種以上を含むことができる。

- [0163] 他の繰り返し単位を与えるテトラカルボン酸成分としては、他の芳香族または脂肪族テトラカルボン酸類を使用することができる。例えば、本発明の第1の態様のポリイミドの他の繰り返し単位を与えるテトラカルボン酸成分として挙げたものと同じものが挙げられ、単独で使用してもよく、また複数種を組み合わせ使用することもできる。
- [0164] また、組み合わせるジアミン成分が脂肪族ジアミン類の場合、他の繰り返し単位を与えるテトラカルボン酸成分として、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、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'-テトラカルボン酸等の誘導体や、これらの酸二無水物も使用することもできる。
- [0165] 他の繰り返し単位を与えるジアミン成分は、 A_1 が前記化学式(A-1)で表される基である前記化学式(3A)の繰り返し単位、及び A_2 が前記化学式(A-1)で表される基である前記化学式(4A)の繰り返し単位を与えるジアミン成分として例示したジアミン、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニルであってもよい。
- [0166] 他の繰り返し単位を与えるジアミン成分としては、他の芳香族または脂肪族ジアミン類を使用することができる。例えば、本発明の第1の態様のポリイミドの他の繰り返し単位を与えるジアミン成分として挙げたものと同じものが挙げられ、単独で使用してもよく、また複数種を組み合わせ使用することもできる。
- [0167] 本発明の第3の態様のポリイミド前駆体において、前記化学式(1A)の R_1 、 R_2 、前記化学式(2A)の R_3 、 R_4 、前記化学式(3A)の R_5 、 R_6 、前記化学式(4A)の R_7 、 R_8 はそれぞれ独立に水素、炭素数1~6、好ましくは炭素数1~3のアルキル基（より好ましくはメチル基もしくはエチル基）、または炭素数3~9のアルキルシリル基（より好ましくはトリメチルシリル基もしくは t -ブチルジメチルシリル基）のいずれかである。
- [0168] 官能基の導入率は、特に限定されないが、アルキル基もしくはアルキルシリル基を導入する場合、 R_1 及び R_2 、 R_3 及び R_4 、 R_5 及び R_6 、 R_7 及び R_8

はそれぞれ、25%以上、好ましくは50%以上、より好ましくは75%以上をアルキル基もしくはアルキルシリル基にすることができる。

[0169] 本発明の第3の態様のポリイミド前駆体も、 R_1 及び R_2 、 R_3 及び R_4 、 R_5 及び R_6 、 R_7 及び R_8 が取る化学構造によって、1) ポリアミド酸(R_1 及び R_2 、 R_3 及び R_4 、 R_5 及び R_6 、 R_7 及び R_8 が水素)、2) ポリアミド酸エステル(R_1 及び R_2 、 R_3 及び R_4 、 R_5 及び R_6 、 R_7 及び R_8 の少なくとも一部がアルキル基)、3) 4) ポリアミド酸シリルエステル(R_1 及び R_2 、 R_3 及び R_4 、 R_5 及び R_6 、 R_7 及び R_8 の少なくとも一部がアルキルシリル基)に分類することができる。そして、本発明の第3の態様のポリイミド前駆体も、この分類ごとに、＜本発明の第2の態様のポリイミド前駆体組成物、及びポリイミド＞の項で説明した、本発明の第2の態様のポリイミド前駆体の製造方法と同じ方法により容易に製造することができる。ただし、本発明の第3の態様のポリイミド前駆体の製造方法は、この製造方法に限定されるものではない。

[0170] なお、ポリイミド前駆体を調製する際に使用する溶媒も、本発明の第2の態様のポリイミド前駆体の製造方法で使用する溶媒と同じものを使用できる。

[0171] ポリイミド前駆体の対数粘度は、特に限定されないが、30℃での濃度0.5 g/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0.2 dL/g以上、より好ましくは0.3 dL/g以上、特に好ましくは0.4 dL/g以上であることが好ましい。対数粘度が0.2 dL/g以上では、ポリイミド前駆体の分子量が高く、得られるポリイミドの機械強度や耐熱性に優れる。

[0172] 本発明の第3の態様のポリイミド前駆体組成物は、通常、ポリイミド前駆体と溶媒とを含む。本発明の第3の態様のポリイミド前駆体組成物に用いる溶媒としては、ポリイミド前駆体が溶解すれば問題はなく、特にその構造は限定されない。溶媒として、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド溶媒、 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などが好ましく採用される。さらに、その他の一般的な有機溶剤、即ちフェノール、*o*-クレゾール、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソブチル、プロピレングリコールメチルアセテート、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、2-メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、ブタノール、エタノール、キシレン、トルエン、クロルベンゼン、ターペン、ミネラルスピリット、石油ナフサ系溶媒なども使用できる。また、これらを複数種組み合わせて使用することもできる。なお、ポリイミド前駆体組成物の溶媒は、ポリイミド前駆体を調製する際に使用した溶媒をそのまま使用することができる。

[0173] 本発明の第3の態様のポリイミド前駆体組成物において、テトラカルボン酸成分とジアミン成分との合計量は、溶媒とテトラカルボン酸成分とジアミン成分との合計量に対して、5質量%以上、好ましくは10質量%以上、より好ましくは15質量%以上の割合であることが好適である。なお、通常は、テトラカルボン酸成分とジアミン成分との合計量は、溶媒とテトラカルボン酸成分とジアミン成分との合計量に対して、60質量%以下、好ましくは50質量%以下であることが好適である。この濃度は、ポリイミド前駆体に起因する固形分濃度にほぼ近似される濃度であるが、この濃度が低すぎると、例えばポリイミドフィルムを製造する際に得られるポリイミドフィルムの

膜厚の制御が難しくなることがある。

[0174] ポリイミド前駆体組成物の粘度（回転粘度）は、特に限定されないが、E型回転粘度計を用い、温度25℃、せん断速度20 s e c⁻¹で測定した回転粘度が、0.01～1000 Pa・s e cが好ましく、0.1～100 Pa・s e cがより好ましい。また、必要に応じて、チキソ性を付与することもできる。上記範囲の粘度では、コーティングや製膜を行う際、ハンドリングしやすく、また、はじきが抑制され、レベリング性に優れるため、良好な被膜が得られる。

[0175] 本発明の第3の態様のポリイミド前駆体組成物は、必要に応じて、化学イミド化剤（無水酢酸などの酸無水物や、ピリジン、イソキノリンなどのアミン化合物）、酸化防止剤、フィラー（シリカ等の無機粒子など）、染料、顔料、シランカップリング剤などのカップリング剤、プライマー、難燃材、消泡剤、レベリング剤、レオロジーコントロール剤（流動補助剤）、剥離剤などを含有することができる。

[0176] 本発明の第3の態様のポリイミドは、前記のような本発明の第3の態様のポリイミド前駆体をイミド化する（すなわち、ポリイミド前駆体を脱水閉環反応する）ことで得ることができる。イミド化の方法は特に限定されず、公知の熱イミド化、または化学イミド化の方法を好適に適用することができる。得られるポリイミドの形態は、フィルム、ポリイミドフィルムと他の基材との積層体、コーティング膜、粉末、ビーズ、成型体、発泡体などを好適に挙げることができる。本発明の第3の態様のポリイミドの製造方法の具体的な一例については、＜ポリイミドフィルム／基材積層体、もしくはポリイミドフィルムの製造方法、及び基板＞において後述する。

[0177] なお、本発明の第3の態様のポリイミドは、本発明の第3の態様のポリイミド前駆体を得るために使用した、前記のテトラカルボン酸成分とジアミン成分を使用して得られるものであり、好ましいテトラカルボン酸成分とジアミン成分も前記の本発明の第3の態様のポリイミド前駆体と同様である。

[0178] 本発明の第3の態様のポリイミド前駆体から得られるポリイミド（本発明

の第3の態様のポリイミド) からのフィルムの厚さは、用途にもよるが、通常、好ましくは5～200 μ m、より好ましくは10～150 μ mである。ディスプレイ用途等、ポリイミドフィルムを光が透過する用途に使用する場合、ポリイミドフィルムが厚すぎると光透過率が低くなる恐れがあり、薄すぎると破断点荷重等が低下してフィルムとして好適に用いることができなくなる恐れがある。

[0179] 特にディスプレイ用途などのポリイミドフィルムを光が透過する用途に使用する場合、ポリイミドフィルムは透明性が高い方が望ましい。本発明の第3の態様のポリイミド前駆体から得られるポリイミド(本発明の第3の態様のポリイミド)は、特に限定されないが、フィルムにしたときのYI(黄色度)は、好ましくは4以下、より好ましくは3.5以下であり、より好ましくは3以下であり、さらに好ましくは2.8以下であり、特に好ましくは2.5以下である。

[0180] 本発明の第3の態様のポリイミド前駆体から得られるポリイミド(本発明の第3の態様のポリイミド)は、特に限定されないが、フィルムにしたときのヘイズは、好ましくは3%以下であり、より好ましくは2%以下であり、さらに好ましくは1.5%以下であり、特に好ましくは1%未満である。例えばディスプレイ用途で使用する場合、ヘイズが3%を超えて高いと、光が散乱して画像がぼやけることがある。

[0181] 本発明の第3の態様のポリイミド前駆体から得られるポリイミド(本発明の第3の態様のポリイミド)は、特に限定されないが、フィルムにしたときの波長400nmにおける光透過率は、好ましくは75%以上、より好ましくは78%以上、さらに好ましくは80%以上、特に好ましくは80%超である。ディスプレイ用途等で使用する場合、光透過率が低いと光源を強くする必要があり、エネルギーがかかるといった問題等を生じることがある。

[0182] ポリイミドフィルムには通常、機械的特性も求められるが、本発明の第3の態様のポリイミド前駆体から得られるポリイミド(本発明の第3の態様のポリイミド)は、特に限定されないが、フィルムにしたときの引張弾性率は

、好ましくは4 GPa以上、より好ましくは4.5 GPa以上であり、より好ましくは5 GPa以上であり、より好ましくは5.3 GPa以上であり、さらに好ましくは5.5 GPa以上であり、特に好ましくは5.8 GPa以上である。

[0183] 本発明の第3の態様のポリイミド前駆体から得られるポリイミド（本発明の第3の態様のポリイミド）は、特に限定されないが、フィルムにしたときの破断点荷重は、好ましくは10 N以上、より好ましくは15 N以上である。

[0184] 本発明の第3の態様のポリイミド前駆体から得られるポリイミド（本発明の第3の態様のポリイミド）は、特に限定されないが、フィルムにしたときの破断点伸度は、好ましくは2.5 %以上であり、より好ましくは3 %以上である。

[0185] 本発明の第3の態様のポリイミド前駆体から得られるポリイミド（本発明の第3の態様のポリイミド）は、特に限定されないが、フィルムにしたときの100℃から250℃までの線熱膨張係数は、好ましくは45 ppm/K以下、より好ましくは40 ppm/K以下、さらに好ましくは35 ppm/K以下、特に好ましくは30 ppm/K以下である。線熱膨張係数が大きいと、金属などの導体との線熱膨張係数の差が大きく、例えば回路基板を形成する際に反りが増大するなどの不具合が生じることがある。

[0186] 本発明の第3の態様のポリイミド前駆体から得られるポリイミド（本発明の第3の態様のポリイミド）は、特に限定されないが、ポリイミドフィルムの耐熱性の指標である5 %重量減少温度が、好ましくは375℃以上、より好ましくは380℃以上、さらに好ましくは400℃以上、特に好ましくは420℃以上である。ポリイミド上にトランジスタを形成する等で、ポリイミド上にガスバリア膜等を形成する場合、耐熱性が低いと、ポリイミドとバリア膜との間で、ポリイミドの分解に伴うアウトガスにより膨れが生じることがある。

[0187] 本発明の第3の態様のポリイミド前駆体から得られるポリイミド（本発明

の第3の態様のポリイミド)は、透明性が高く、且つ引張弾性率、破断点荷重などの機械的特性にも優れ、また、低線熱膨張係数であり、耐熱性にも優れることから、例えば、ディスプレイ表示面のカバーシート(保護フィルム)の用途において、また、ディスプレイ用透明基板、タッチパネル用透明基板、または太陽電池用基板の用途において、好適に用いることができる。

[0188] <ポリイミドフィルム／基材積層体、もしくはポリイミドフィルムの製造方法、及び基板>

以下では、本発明の第2の態様のポリイミド前駆体組成物、もしくは本発明の第3の態様のポリイミド前駆体を用いた、ポリイミドフィルム／基材積層体、もしくはポリイミドフィルムの製造方法の一例について述べる。ただし、以下の方法に限定されるものではない。

[0189] 例えばセラミック(ガラス、シリコン、アルミナなど)、金属(銅、アルミニウム、ステンレスなど)、耐熱プラスチックフィルム(ポリイミドフィルムなど)等の基材に、本発明の第2の態様のポリイミド前駆体組成物(ワニス)、もしくは本発明の第3の態様のポリイミド前駆体を含む組成物(ワニス)を流延し、真空中、窒素等の不活性ガス中、或いは空気中で、熱風もしくは赤外線を用いて、20～180℃、好ましくは20～150℃の温度範囲で乾燥する。ここで、本発明の第2の態様のポリイミド前駆体組成物は、イミダゾール系化合物および／またはトリアルキルアミン化合物を含むが、上記の本発明の第3の態様のポリイミド前駆体を含む組成物は、イミダゾール系化合物およびトリアルキルアミン化合物を含まなくてよい。次いで、得られたポリイミド前駆体フィルムを基材上で、もしくはポリイミド前駆体フィルムを基材上から剥離し、そのフィルムの端部を固定した状態で、真空中、窒素等の不活性ガス中、或いは空気中で、熱風もしくは赤外線を用い、例えば200～500℃、より好ましくは250～450℃程度の温度で加熱イミド化することでポリイミドフィルム／基材積層体、もしくはポリイミドフィルムを製造することができる。なお、得られるポリイミドフィルムが酸化劣化するのを防ぐため、加熱イミド化は、真空中、或いは不活性ガス中

で行うことが望ましい。加熱イミド化の温度が高すぎなければ空気中で行なっても差し支えない。

[0190] また、ポリイミド前駆体のイミド化反応は、前記のような加熱処理による加熱イミド化に代えて、ポリイミド前駆体をピリジンやトリエチルアミン等の3級アミン存在下、無水酢酸等の脱水環化試薬を含有する溶液に浸漬するなどの化学的処理によって行うことも可能である。また、これらの脱水環化試薬をあらかじめ、ポリイミド前駆体組成物（ワニス）中に投入・攪拌し、それを基材上に流延・乾燥することで、部分的にイミド化したポリイミド前駆体を作製することもでき、得られた部分的にイミド化したポリイミド前駆体フィルムを基材上で、もしくはポリイミド前駆体フィルムを基材上から剥離し、そのフィルムの端部を固定した状態で、更に前記のような加熱処理することで、ポリイミドフィルム／基材積層体、もしくはポリイミドフィルムを得ることができる。

[0191] この様にして得られたポリイミドフィルム、もしくはポリイミドフィルム／基材積層体は、前記のとおり、ディスプレイのカバーシート（カバーフィルム）に好適に用いることができ、また、ディスプレイ用、タッチパネル用、太陽電池用などの基板にも好適に用いることができる。一例として、本発明のポリイミドフィルムを用いた基板について述べる。

[0192] 前記の様にして得られたポリイミドフィルム／基材積層体、もしくはポリイミドフィルムは、その片面もしくは両面に導電性層を形成することによって、フレキシブルな導電性基板を得ることができる。

[0193] フレキシブルな導電性基板は、例えば次の方法によって得ることができる。すなわち、第一の方法としては、ポリイミドフィルム／基材積層体を基材からポリイミドフィルムを剥離せずに、そのポリイミドフィルム表面に、スパッタ、蒸着、印刷などによって、導電性物質（金属もしくは金属酸化物、導電性有機物、導電性炭素など）の導電層を形成させ、導電性層／ポリイミドフィルム／基材の導電性積層体を製造する。その後必要に応じて、基材より導電性層／ポリイミドフィルム積層体を剥離することによって、導電性層

／ポリイミドフィルム積層体からなる透明でフレキシブルな導電性基板を得ることができる。

[0194] 第二の方法としては、ポリイミドフィルム／基材積層体の基材からポリイミドフィルムを剥離して、ポリイミドフィルムを得、そのポリイミドフィルム表面に、導電性物質（金属もしくは金属酸化物、導電性有機物、導電性炭素など）の導電層を、第一の方法と同様にして形成させ、導電性層／ポリイミドフィルム積層体、または導電性層／ポリイミドフィルム積層体／導電性層からなる透明でフレキシブルな導電性基板を得ることができる。

[0195] なお、第一、第二の方法において、必要に応じて、ポリイミドフィルムの表面に導電層を形成する前に、スパッタ、蒸着やゲルゾル法などによって、水蒸気、酸素などのガスバリア層、光調整層などの無機層を形成しても構わない。

[0196] また、導電層は、フォトリソグラフィ法や各種印刷法、インクジェット法などの方法によって、回路が好適に形成される。

[0197] このようにして得られる本発明の基板は、本発明の第2の態様のポリイミド、もしくは本発明の第3の態様のポリイミドによって構成されたポリイミドフィルムの表面に、必要に応じてガスバリア層や無機層を介し、導電層の回路を有するものである。この基板は、フレキシブルであり、透明性が高く、機械的特性、折り曲げ性、耐熱性にも優れ、低線熱膨張係数であり、優れた耐溶剤性も併せ有するので微細な回路の形成が容易である。したがって、この基板は、ディスプレイ用、タッチパネル用、または太陽電池用の基板として好適に用いることができる。

[0198] すなわち、この基板に、蒸着、各種印刷法、或いはインクジェット法などによって、さらにトランジスタ（無機トランジスタ、有機トランジスタ）が形成されてフレキシブル薄膜トランジスタが製造され、そして、表示デバイス用の液晶素子、EL素子、光電素子として好適に用いられる。

実施例

[0199] 以下、実施例及び比較例によって本発明を更に説明する。尚、本発明は以

下の実施例に限定されるものではない。

[0200] 以下の各例において評価は次の方法で行った。

[0201] <ポリイミドフィルムの評価>

[400nm光透過率]

紫外可視分光光度計／V-650DS（日本分光製）を用いて、ポリイミドフィルムの波長400nmにおける光透過率を測定した。

[0202] [YI]

紫外可視分光光度計／V-650DS（日本分光製）を用いて、ASTEM E313の規格に準拠して、ポリイミドフィルムのYIを測定した。光源はD65、視野角は2°とした。

[0203] [ヘイズ]

濁度計／NDH2000（日本電色工業製）を用いて、JIS K7136の規格に準拠して、ポリイミドフィルムのヘイズを測定した。

[0204] [引張弾性率、破断点伸度、破断点荷重]

ポリイミドフィルムをIEC-540（S）規格のダンベル形状に打ち抜いて試験片（幅：4mm）とし、ORIENTEC社製TENSILONを用いて、チャック間長30mm、引張速度2mm／分で、初期の引張弾性率、破断点伸度、破断点荷重を測定した。

[0205] [線熱膨張係数（CTE）]

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℃／分で500℃まで昇温した。得られたTMA曲線から、100℃から250℃までの線熱膨張係数を求めた。

[0206] [5%重量減少温度]

ポリイミドフィルムを試験片とし、TAインスツルメント社製 熱重量測定装置（Q5000IR）を用い、窒素気流中、昇温速度10℃／分で25℃から600℃まで昇温した。得られた重量曲線から、5%重量減少温度を

求めた。

[0207] [耐溶剤性試験]

ポリイミドフィルムを試験片とし、N-メチル-2-ピロリドン中に1時間浸漬させ、ポリイミドフィルムの溶解や白濁等の変化が無かったものを○、変化があったものを×とした。

[0208] 以下の各例で使用した原材料の略称、純度等は、次のとおりである。

[0209] [ジアミン成分]

m-TD : 2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル〔純度 : 99.85% (GC分析)〕

TFMB : 2, 2-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン〔純度 : 99.83% (GC分析)〕

PPD : p-フェニレンジアミン〔純度 : 99.9% (GC分析)〕

4, 4'-ODA : 4, 4'-オキシジアニリン〔純度 : 99.9% (GC分析)〕

BAPB : 4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル〔純度 : 99.93% (HPLC分析)〕

TPE-Q : 1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン

TPE-R : 1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン

[テトラカルボン酸成分]

CBDA : 1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物〔純度 : 99.9% (GC分析)〕

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', 2'-ノルボルナン-5, 5', 6, 6'-テトラカルボン酸二無水物

PMDA : ピロメリット酸二無水物

ODPA : 4, 4'-オキシジフタル酸無水物

[0210] [イミダゾール化合物]

1, 2-ジメチルイミダゾール

1-メチルイミダゾール

イミダゾール

[0211] [トリアルキルアミン化合物]

トリエチルアミン

[0212] [イミダゾール・トリアルキルアミン以外の化合物]

ピリジン

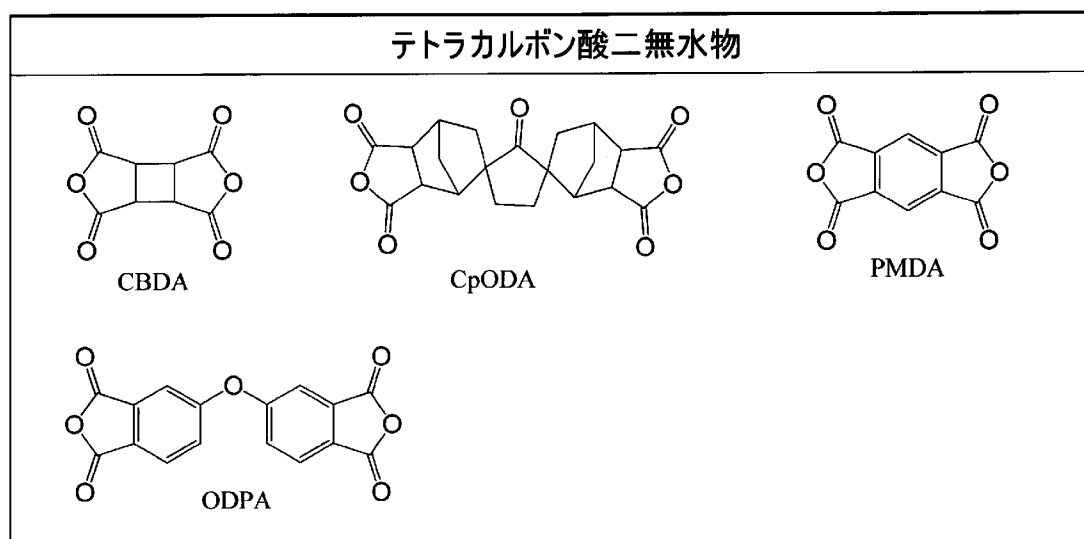
イソキノリン

[0213] [溶媒]

DMAc: N, N-ジメチルアセトアミド

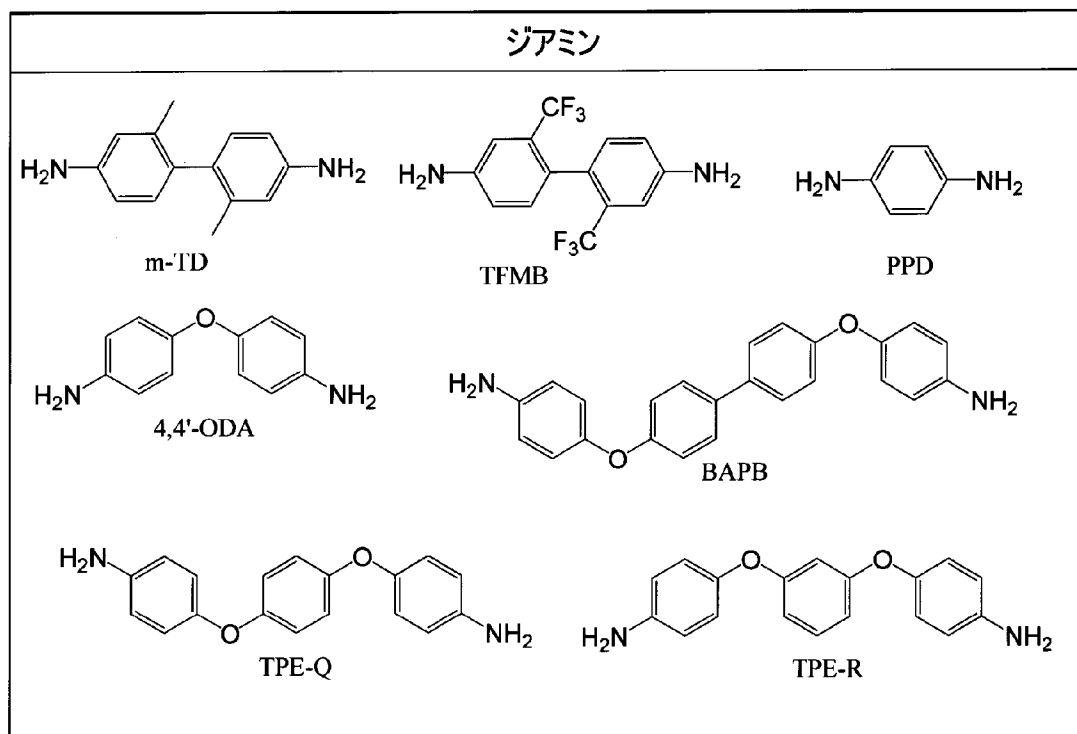
[0214] 表1-1に実施例、比較例で使用了したテトラカルボン酸成分、表1-2に実施例、比較例で使用了したジアミン成分、表1-3に実施例、比較例で使用了したイミダゾール化合物、表1-4に実施例、比較例で使用了したトリアルキルアミン化合物、表1-5に実施例、比較例で使用了したイミダゾール・トリアルキルアミン以外の化合物の構造式を記す。

[0215] [表1-1]

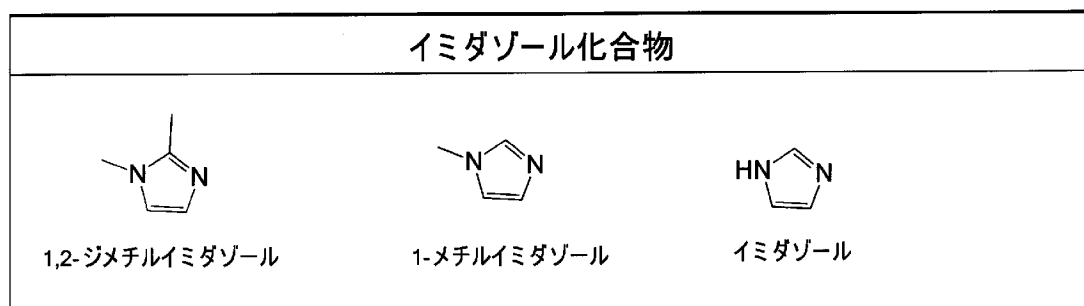


[0216]

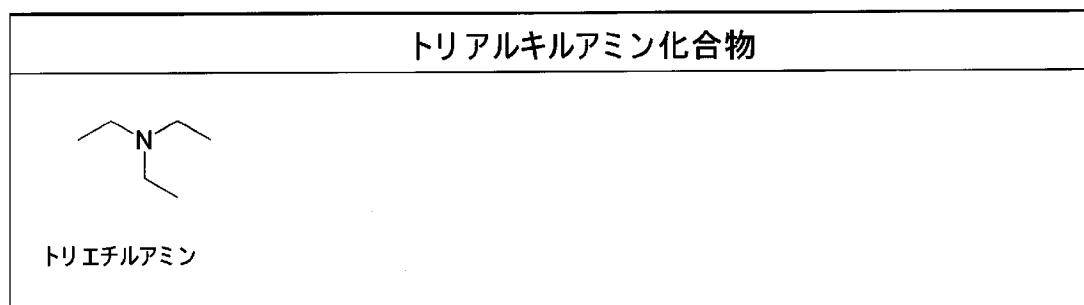
[表1-2]



[0217] [表1-3]

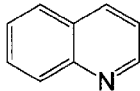


[0218] [表1-4]



[0219]

[表1-5]

イミダゾール・トリアルキルアミン以外の化合物	
 ピリジン	 イソキノリン

[0220] [実施例 A 1]

窒素ガスで置換した反応容器中に m -TD 2.12 g (10ミリモル) を入れ、DMAc を、仕込みモノマー総質量 (ジアミン成分とカルボン酸成分の総和) が 14 質量% となる量の 25.09 g を加え、室温で 1 時間攪拌した。この溶液に CBDA 1.96 g (10ミリモル) を徐々に加えた。室温で 12 時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液 (ワニス A) を得た。

[0221] 1, 2-ジメチルイミダゾール 0.19 g と DMAc 0.19 g を反応容器に加え均一な溶液を得た。ワニス A にその溶液を全量 (ワニス A 中のポリイミド前駆体の繰返しユニットの分子量に対して、2ミリモル) 加え、室温で 30 分間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。仕込み量から計算すると、ポリイミド前駆体の繰返し単位 1 モルに対して、1, 2-ジメチルイミダゾールは 0.2 モルである。

[0222] PTFE 製メンブレンフィルターでろ過したポリイミド前駆体溶液をガラス基板に塗布し、窒素雰囲気下 (酸素濃度 200 ppm 以下)、そのままガラス基板上で室温から 260℃ まで加熱して熱的にイミド化を行い、無色透明なポリイミドフィルム／ガラス積層体を得た。次いで、得られたポリイミドフィルム／ガラス積層体を水に浸漬した後剥離し、乾燥して、膜厚が 61 μ m のポリイミドフィルムを得た。

[0223] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表 2-1 に示す。

[0224] [参考例 A 1]

窒素ガスで置換した反応容器中に $m\text{-TD}$ 2.12 g (10ミリモル) を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量（ジアミン成分とカルボン酸成分の総和）が 14質量%となる量の 25.09 gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にCBDA 1.96 g (10ミリモル) を徐々に加えた。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

[0225] 実施例A1と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が $57\text{ }\mu\text{m}$ のポリイミドフィルムを得た。

[0226] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表2-1に示す。

[0227] [実施例A2]

窒素ガスで置換した反応容器中に $m\text{-TD}$ 1.96 g (9ミリモル) とTFMB 0.32 g (1ミリモル) を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量（ジアミン成分とカルボン酸成分の総和）が 16質量%となる量の 22.01 gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にCBDA 1.96 g (10ミリモル) を徐々に加えた。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液（ワニスB）を得た。

[0228] 1,2-ジメチルイミダゾール 0.19 gとDMAc 0.19 gを反応容器に加え均一な溶液を得た。ワニスBにその溶液を全量（ワニスB中のポリイミド前駆体の繰返しユニットの分子量に対して、2ミリモル）加え、室温で30分間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。仕込み量から計算すると、ポリイミド前駆体の繰返し単位1モルに対して、1,2-ジメチルイミダゾールは0.2モルである。

[0229] 実施例A1と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が $62\text{ }\mu\text{m}$ のポリイミドフィルムを得た。

[0230] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表2-1に示す。

[0231] [参考例A2]

窒素ガスで置換した反応容器中に $m\text{-TD}$ 1.96 g (9ミリモル) と

T F M B 0.32 g (1ミリモル)を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量(ジアミン成分とカルボン酸成分の総和)が16質量%となる量の22.01 gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にC B D A 1.96 g (10ミリモル)を徐々に加えた。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

[0232] 実施例A1と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が70 μ mのポリイミドフィルムを得た。

[0233] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表2-1に示す。

[0234] [実施例A3]

窒素ガスで置換した反応容器中にm-TD 1.49 g (7ミリモル)とT F M B 0.96 g (3ミリモル)を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量(ジアミン成分とカルボン酸成分の総和)が16質量%となる量の23.14 gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にC B D A 1.96 g (10ミリモル)を徐々に加えた。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液(ワニスC)を得た。

[0235] 1,2-ジメチルイミダゾール 0.19 gとDMAc 0.19 gを反応容器に加え均一な溶液を得た。ワニスCにその溶液を全量(ワニスC中のポリイミド前駆体の繰返しユニットの分子量に対して、2ミリモル)加え、室温で30分間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。仕込み量から計算すると、ポリイミド前駆体の繰返し単位1モルに対して、1,2-ジメチルイミダゾールは0.2モルである。

[0236] 実施例A1と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が79 μ mのポリイミドフィルムを得た。

[0237] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表2-1に示す。

[0238] [参考例A3]

窒素ガスで置換した反応容器中にm-TD 1.49 g (7ミリモル)と

T F M B 0.96 g (3ミリモル)を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量(ジアミン成分とカルボン酸成分の総和)が16質量%となる量の23.14 gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にC B D A 1.96 g (10ミリモル)を徐々に加えた。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

[0239] 実施例A1と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が83 μ mのポリイミドフィルムを得た。

[0240] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表2-1に示す。

[0241] [比較例A1]

窒素ガスで置換した反応容器中にm-TD 1.06 g (5ミリモル)とT F M B 1.60 g (5ミリモル)を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量(ジアミン成分とカルボン酸成分の総和)が16質量%となる量の24.27 gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にC B D A 1.96 g (10ミリモル)を徐々に加えた。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

[0242] P T F E製メンブレンフィルターでろ過したポリイミド前駆体溶液をガラス基板に塗布し、窒素雰囲気下(酸素濃度200 ppm以下)、そのままガラス基板上で室温から260℃まで加熱して熱的にイミド化を行ったが、ポリイミド層に割れが発生し、ポリイミドフィルムは得られなかった。

[0243] [比較例A2]

窒素ガスで置換した反応容器中にT F M B 3.20 g (10ミリモル)を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量(ジアミン成分とカルボン酸成分の総和)が16質量%となる量の247.11 gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にC B D A 1.96 g (10ミリモル)を徐々に加えた。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

[0244] P T F E製メンブレンフィルターでろ過したポリイミド前駆体溶液をガラス基板に塗布し、窒素雰囲気下(酸素濃度200 ppm以下)、そのままガ

ラス基板上で室温から260℃まで加熱して熱的にイミド化を行ったが、ポリイミド層に割れが発生し、ポリイミドフィルムは得られなかった。

[0245] 〔比較例A3〕

窒素ガスで置換した反応容器中にTFMB 3.20g（10ミリモル）を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量（ジアミン成分とカルボン酸成分の総和）が16質量%となる量の247.11gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にCBDA 1.96g（10ミリモル）を徐々に加えた。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液（ワニスD）を得た。

[0246] 1,2-ジメチルイミダゾール 0.19gとDMAc 0.19gを反応容器に加え均一な溶液を得た。ワニスDにその溶液を全量（ワニスD中のポリイミド前駆体の繰返しユニットの分子量に対して、2ミリモル）加え、室温で30分間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。仕込み量から計算すると、ポリイミド前駆体の繰返し単位1モルに対して、1,2-ジメチルイミダゾールは0.2モルである。

[0247] 実施例A1と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が70μmのポリイミドフィルムを得た。

[0248] 〔実施例A4〕

窒素ガスで置換した反応容器中にm-TD 1.96g（9ミリモル）とPPD 0.11g（1ミリモル）を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量（ジアミン成分とカルボン酸成分の総和）が16質量%となる量の20.89gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にCBDA 1.96g（10ミリモル）を徐々に加えた。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液（ワニスE）を得た。

[0249] 1,2-ジメチルイミダゾール 0.19gとDMAc 0.19gを反応容器に加え均一な溶液を得た。ワニスEにその溶液を全量（ワニスE中のポリイミド前駆体の繰返しユニットの分子量に対して、2ミリモル）加え、

室温で30分間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。仕込み量から計算すると、ポリイミド前駆体の繰返し単位1モルに対して、1, 2-ジメチルイミダゾールは0.2モルである。

[0250] 実施例A1と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が63 μm のポリイミドフィルムを得た。

[0251] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表2-2に示す。

[0252] [参考例A4]

窒素ガスで置換した反応容器中にm-TD 1.96 g (9ミリモル)とPPD 0.11 g (1ミリモル)を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量(ジアミン成分とカルボン酸成分の総和)が16質量%となる量の20.89 gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にCBDA 1.96 g (10ミリモル)を徐々に加えた。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

[0253] 実施例A1と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が64 μm のポリイミドフィルムを得た。

[0254] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表2-2に示す。

[0255] [実施例A5]

窒素ガスで置換した反応容器中にm-TD 1.49 g (7ミリモル)とPPD 0.32 g (3ミリモル)を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量(ジアミン成分とカルボン酸成分の総和)が16質量%となる量の19.80 gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にCBDA 1.96 g (10ミリモル)を徐々に加えた。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液(ワニスF)を得た。

[0256] 1, 2-ジメチルイミダゾール 0.19 gとDMAc 0.19 gを反応容器に加え均一な溶液を得た。ワニスFにその溶液を全量(ワニスF中のポリイミド前駆体の繰返しユニットの分子量に対して、2ミリモル)加え、

室温で30分間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。仕込み量から計算すると、ポリイミド前駆体の繰り返し単位1モルに対して、1, 2-ジメチルイミダゾールは0.2モルである。

[0257] 実施例A1と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が66 μm のポリイミドフィルムを得た。

[0258] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表2-2に示す。

[0259] [参考例A5]

窒素ガスで置換した反応容器中にm-TD 1.49 g (7ミリモル)とPPD 0.32 g (3ミリモル)を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量(ジアミン成分とカルボン酸成分の総和)が16質量%となる量の19.80 gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にCBDA 1.96 g (10ミリモル)を徐々に加えた。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

[0260] 実施例A1と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が67 μm のポリイミドフィルムを得た。

[0261] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表2-2に示す。

[0262] [実施例A6]

窒素ガスで置換した反応容器中にm-TD 1.96 g (9ミリモル)と4, 4'-ODA 0.20 g (1ミリモル)を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量(ジアミン成分とカルボン酸成分の総和)が16質量%となる量の21.38 gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にCBDA 1.96 g (10ミリモル)を徐々に加えた。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液(ワニスG)を得た。

[0263] 1, 2-ジメチルイミダゾール 0.19 gとDMAc 0.19 gを反応容器に加え均一な溶液を得た。ワニスGにその溶液を全量(ワニスG中のポリイミド前駆体の繰り返しユニットの分子量に対して、2ミリモル)加え、

室温で30分間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。仕込み量から計算すると、ポリイミド前駆体の繰返し単位1モルに対して、1, 2-ジメチルイミダゾールは0.2モルである。

[0264] 実施例A1と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が50 μ mのポリイミドフィルムを得た。

[0265] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表2-2に示す。

[0266] [実施例A7]

窒素ガスで置換した反応容器中にm-TD 1.96g(9ミリモル)と4,4'-ODA 0.20g(1ミリモル)を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量(ジアミン成分とカルボン酸成分の総和)が16質量%となる量の21.38gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にCBDA 1.96g(10ミリモル)を徐々に加えた。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

[0267] 実施例A1と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が53 μ mのポリイミドフィルムを得た。

[0268] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表2-2に示す。

[0269] [実施例A8]

窒素ガスで置換した反応容器中にm-TD 2.12g(10ミリモル)を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量(ジアミン成分とカルボン酸成分の総和)が14質量%となる量の25.09gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にCBDA 1.96g(10ミリモル)を徐々に加えた。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液(ワニスH)を得た。

[0270] 1-メチルイミダゾール 0.16gとDMAc 0.16gを反応容器に加え均一な溶液を得た。ワニスHにその溶液を全量(ワニスH中のポリイミド前駆体の繰返しユニットの分子量に対して、2ミリモル)加え、室温で

30分間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。仕込み量から計算すると、ポリイミド前駆体の繰返し単位1モルに対して、1-メチルイミダゾールは0.2モルである。

[0271] 実施例A1と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が53 μ mのポリイミドフィルムを得た。

[0272] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表2-2に示す。

[0273] [実施例A9]

窒素ガスで置換した反応容器中にm-TD 2.12g(10ミリモル)を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量(ジアミン成分とカルボン酸成分の総和)が14質量%となる量の25.09gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にCBDA 1.96g(10ミリモル)を徐々に加えた。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液(ワニスI)を得た。

[0274] イミダゾール 0.14gとDMAc 0.14gを反応容器に加えて均一な溶液を得た。ワニスIにその溶液を全量(ワニスI中のポリイミド前駆体の繰返しユニットの分子量に対して、2ミリモル)加え、室温で30分間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。仕込み量から計算すると、ポリイミド前駆体の繰返し単位1モルに対して、イミダゾールは0.2モルである。

[0275] 実施例A1と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が51 μ mのポリイミドフィルムを得た。

[0276] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表2-2に示す。

[0277] [実施例A10]

窒素ガスで置換した反応容器中にm-TD 2.12g(10ミリモル)を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量(ジアミン成分とカルボン酸成分の総和)が14質量%となる量の25.09gを加え、室温で1時間攪

拌した。この溶液にC B D A 1.96 g (10ミリモル)を徐々に加えた。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液(ワニスJ)を得た。

[0278] 1,2-ジメチルイミダゾール 0.10 gとDMAc 0.10 gを反応容器に加え均一な溶液を得た。ワニスJにその溶液を全量(ワニスJ中のポリイミド前駆体の繰返しユニットの分子量に対して、1ミリモル)加え、室温で30分間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。仕込み量から計算すると、ポリイミド前駆体の繰返し単位1モルに対して、1,2-ジメチルイミダゾールは0.1モルである。

[0279] 実施例A1と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が60 μ mのポリイミドフィルムを得た。

[0280] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表2-3に示す。

[0281] [実施例A11]

窒素ガスで置換した反応容器中にm-TD 2.12 g (10ミリモル)を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量(ジアミン成分とカルボン酸成分の総和)が14質量%となる量の25.09 gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にC B D A 1.96 g (10ミリモル)を徐々に加えた。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液(ワニスK)を得た。

[0282] 1,2-ジメチルイミダゾール 0.38 gとDMAc 0.38 gを反応容器に加え均一な溶液を得た。ワニスKにその溶液を全量(ワニスK中のポリイミド前駆体の繰返しユニットの分子量に対して、4ミリモル)加え、室温で30分間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。仕込み量から計算すると、ポリイミド前駆体の繰返し単位1モルに対して、1,2-ジメチルイミダゾールは0.4モルである。

[0283] 実施例A1と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、

膜厚が62 μm のポリイミドフィルムを得た。

[0284] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表2-3に示す。

[0285] [実施例A12]

窒素ガスで置換した反応容器中にm-TD 2.12 g (10ミリモル)を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量(ジアミン成分とカルボン酸成分の総和)が14質量%となる量の25.09 gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にCBDA 1.96 g (10ミリモル)を徐々に加えた。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液(ワニスL)を得た。

[0286] 1,2-ジメチルイミダゾール 0.96 gとDMAc 0.96 gを反応容器に加え均一な溶液を得た。ワニスLにその溶液を全量(ワニスL中のポリイミド前駆体の繰返しユニットの分子量に対して、10ミリモル)加え、室温で30分間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。仕込み量から計算すると、ポリイミド前駆体の繰返し単位1モルに対して、1,2-ジメチルイミダゾールは1.0モルである。

[0287] 実施例A1と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が62 μm のポリイミドフィルムを得た。

[0288] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表2-3に示す。

[0289] [実施例A13]

窒素ガスで置換した反応容器中にm-TD 2.12 g (10ミリモル)を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量(ジアミン成分とカルボン酸成分の総和)が14質量%となる量の25.09 gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にCBDA 1.96 g (10ミリモル)を徐々に加えた。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液(ワニスM)を得た。

[0290] 1,2-ジメチルイミダゾール 0.19 gとDMAc 0.19 gを反応容器に加え均一な溶液を得た。ワニスMにその溶液を全量(ワニスM中の

ポリイミド前駆体の繰返しユニットの分子量に対して、2ミリモル) 加え、室温で30分間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。仕込み量から計算すると、ポリイミド前駆体の繰返し単位1モルに対して、1, 2-ジメチルイミダゾールは0.2モルである。

[0291] 実施例A1と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が14 μm のポリイミドフィルムを得た。

[0292] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表2-3に示す。

[0293] [実施例A14]

窒素ガスで置換した反応容器中にm-TD 2.12g (10ミリモル) を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量(ジアミン成分とカルボン酸成分の総和)が14質量%となる量の25.09gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にCBDA 1.96g (10ミリモル) を徐々に加えた。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液(ワニスN)を得た。

[0294] 1, 2-ジメチルイミダゾール 0.19gとDMAc 0.19gを反応容器に加え均一な溶液を得た。ワニスNにその溶液を全量(ワニスN中のポリイミド前駆体の繰返しユニットの分子量に対して、2ミリモル) 加え、室温で30分間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。仕込み量から計算すると、ポリイミド前駆体の繰返し単位1モルに対して、1, 2-ジメチルイミダゾールは0.2モルである。

[0295] 実施例A1と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が37 μm のポリイミドフィルムを得た。

[0296] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表2-3に示す。

[0297] [実施例A15]

窒素ガスで置換した反応容器中にm-TD 2.12g (10ミリモル) を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量(ジアミン成分とカルボン酸成

分の総和)が 14 質量%となる量の 25.09 g を加え、室温で 1 時間攪拌した。この溶液に CBDA 1.96 g (10 ミリモル) を徐々に加えた。室温で 12 時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液 (ワニス O) を得た。

[0298] トリエチルアミン 0.20 g と DMAc 0.20 g を反応容器に加えて均一な溶液を得た。ワニス O にその溶液を全量 (ワニス O 中のポリイミド前駆体の繰返しユニットの分子量に対して、2 ミリモル) 加え、室温で 30 分間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。仕込み量から計算すると、ポリイミド前駆体の繰返し単位 1 モルに対して、トリエチルアミンは 0.2 モルである。

[0299] 実施例 A 1 と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が 65 μm のポリイミドフィルムを得た。

[0300] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表 2-3 に示す。

[0301] [比較例 A 4]

窒素ガスで置換した反応容器中に m-TD 2.12 g (10 ミリモル) を入れ、DMAc を、仕込みモノマー総質量 (ジアミン成分とカルボン酸成分の総和) が 14 質量%となる量の 25.09 g を加え、室温で 1 時間攪拌した。この溶液に CBDA 1.96 g (10 ミリモル) を徐々に加えた。室温で 12 時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液 (ワニス P) を得た。

[0302] ピリジン 0.16 g と DMAc 0.16 g を反応容器に加えて均一な溶液を得た。ワニス P にその溶液を全量 (ワニス P 中のポリイミド前駆体の繰返しユニットの分子量に対して、2 ミリモル) 加え、室温で 30 分間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。仕込み量から計算すると、ポリイミド前駆体の繰返し単位 1 モルに対して、ピリジンは 0.2 モルである。

[0303] 実施例 A 1 と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイ

ミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が64 μm のポリイミドフィルムを得た。

[0304] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表2-3に示す。

[0305] [比較例A5]

窒素ガスで置換した反応容器中にm-TD 2.12 g (10ミリモル)を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量(ジアミン成分とカルボン酸成分の総和)が14質量%となる量の25.09 gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にCBDA 1.96 g (10ミリモル)を徐々に加えた。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液(ワニスQ)を得た。

[0306] イソキノリン 0.26 gとDMAc 0.26 gを反応容器に加えて均一な溶液を得た。ワニスQにその溶液を全量(ワニスQ中のポリイミド前駆体の繰返しユニットの分子量に対して、2ミリモル)を加え、室温で30分間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。仕込み量から計算すると、ポリイミド前駆体の繰返し単位1モルに対して、イソキノリンは0.2モルである。

[0307] 実施例A1と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が65 μm のポリイミドフィルムを得た。

[0308] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表2-3に示す。

[0309] [実施例B1]

窒素ガスで置換した反応容器中にm-TD 2.12 g (10ミリモル)を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量(ジアミン成分とカルボン酸成分の総和)が16質量%となる量の22.43 gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にCBDA 1.76 g (9ミリモル)とCpODA 0.38 g (1ミリモル)を徐々に加えた。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

[0310] PTFE製メンブレンフィルターでろ過したポリイミド前駆体溶液をガラ

ス基板に塗布し、窒素雰囲気下（酸素濃度 200 ppm 以下）、そのままガラス基板上で室温から 300℃まで加熱して熱的にイミド化を行い、無色透明なポリイミドフィルム／ガラス積層体を得た。次いで、得られたポリイミドフィルム／ガラス積層体を水に浸漬した後剥離し、乾燥して、膜厚が 50 μm のポリイミドフィルムを得た。

[0311] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表 2-4 に示す。

[0312] [実施例 B 2]

窒素ガスで置換した反応容器中に m-TD 2.12 g（10 ミリモル）を入れ、DMAc を、仕込みモノマー総質量（ジアミン成分とカルボン酸成分の総和）が 16 質量%となる量の 24.41 g を加え、室温で 1 時間攪拌した。この溶液に CBDA 1.37 g（7 ミリモル）と CpODA 1.15 g（3 ミリモル）を徐々に加えた。室温で 12 時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

[0313] 実施例 B 1 と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が 55 μm のポリイミドフィルムを得た。

[0314] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表 2-4 に示す。

[0315] [実施例 B 3]

窒素ガスで置換した反応容器中に m-TD 2.12 g（10 ミリモル）を入れ、DMAc を、仕込みモノマー総質量（ジアミン成分とカルボン酸成分の総和）が 16 質量%となる量の 26.38 g を加え、室温で 1 時間攪拌した。この溶液に CBDA 0.98 g（5 ミリモル）と CpODA 1.92 g（5 ミリモル）を徐々に加えた。室温で 12 時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

[0316] 実施例 B 1 と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が 54 μm のポリイミドフィルムを得た。

[0317] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表 2-4 に示す。

[0318] 〔実施例 B 4〕

窒素ガスで置換した反応容器中に m-TD 2.12 g (10 ミリモル) を入れ、DMAc を、仕込みモノマー総質量 (ジアミン成分とカルボン酸成分の総和) が 16 質量% となる量の 28.36 g を加え、室温で 1 時間攪拌した。この溶液に CBDA 0.59 g (3 ミリモル) と CpODA 2.69 g (7 ミリモル) を徐々に加えた。室温で 12 時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

[0319] 実施例 B 1 と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が 55 μ m のポリイミドフィルムを得た。

[0320] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表 2-4 に示す。

[0321] 〔比較例 B 1〕

窒素ガスで置換した反応容器中に m-TD 2.12 g (10 ミリモル) を入れ、DMAc を、仕込みモノマー総質量 (ジアミン成分とカルボン酸成分の総和) が 14 質量% となる量の 25.09 g を加え、室温で 1 時間攪拌した。この溶液に CBDA 1.96 g (10 ミリモル) を徐々に加えた。室温で 12 時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

[0322] 実施例 B 1 と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が 50 μ m のポリイミドフィルムを得た。

[0323] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表 2-4 に示す。

[0324] 〔実施例 B 5〕

窒素ガスで置換した反応容器中に m-TD 2.12 g (10 ミリモル) を入れ、DMAc を、仕込みモノマー総質量 (ジアミン成分とカルボン酸成分の総和) が 16 質量% となる量の 22.43 g を加え、室温で 1 時間攪拌した。この溶液に CBDA 1.76 g (9 ミリモル) と CpODA 0.38 g (1 ミリモル) を徐々に加えた。室温で 12 時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液 (ワニス R) を得た。

[0325] 1, 2-ジメチルイミダゾール 0.19 gとDMAc 0.19 gを反応容器に加え均一な溶液を得た。ワニスRにその溶液を全量（ワニスR中のポリイミド前駆体の繰返しユニットの分子量に対して、2ミリモル）加え、室温で30分間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。仕込み量から計算すると、ポリイミド前駆体の繰返し単位1モルに対して、1, 2-ジメチルイミダゾールは0.2モルである。

[0326] 実施例B1と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が50 μ mのポリイミドフィルムを得た。

[0327] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表2-4に示す。

[0328] [実施例B6]

窒素ガスで置換した反応容器中にm-TD 2.12 g（10ミリモル）を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量（ジアミン成分とカルボン酸成分の総和）が16質量%となる量の24.41 gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にCBDA 1.37 g（7ミリモル）とCpODA 1.15 g（3ミリモル）を徐々に加えた。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液（ワニスS）を得た。

[0329] 1, 2-ジメチルイミダゾール 0.19 gとDMAc 0.19 gを反応容器に加え均一な溶液を得た。ワニスSにその溶液を全量（ワニスS中のポリイミド前駆体の繰返しユニットの分子量に対して、2ミリモル）加え、室温で30分間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。仕込み量から計算すると、ポリイミド前駆体の繰返し単位1モルに対して、1, 2-ジメチルイミダゾールは0.2モルである。

[0330] 実施例B1と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が60 μ mのポリイミドフィルムを得た。

[0331] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表2-4に示す。

[0332] [実施例B7]

窒素ガスで置換した反応容器中にm-TD 2.12 g (10ミリモル)を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量(ジアミン成分とカルボン酸成分の総和)が16質量%となる量の26.38 gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にCBDA 0.98 g (5ミリモル)とCpODA 1.92 g (5ミリモル)を徐々に加えた。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液(ワニスT)を得た。

[0333] 1,2-ジメチルイミダゾール 0.19 gとDMAc 0.19 gを反応容器に加え均一な溶液を得た。ワニスTにその溶液を全量(ワニスT中のポリイミド前駆体の繰返しユニットの分子量に対して、2ミリモル)加え、室温で30分間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。仕込み量から計算すると、ポリイミド前駆体の繰返し単位1モルに対して、1,2-ジメチルイミダゾールは0.2モルである。

[0334] 実施例B1と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が61 μ mのポリイミドフィルムを得た。

[0335] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表2-4に示す。

[0336] [実施例B8]

窒素ガスで置換した反応容器中にm-TD 2.12 g (10ミリモル)を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量(ジアミン成分とカルボン酸成分の総和)が16質量%となる量の28.36 gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にCBDA 0.59 g (3ミリモル)とCpODA 2.69 g (7ミリモル)を徐々に加えた。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液(ワニスU)を得た。

[0337] 1,2-ジメチルイミダゾール 0.19 gとDMAc 0.19 gを反応容器に加え均一な溶液を得た。ワニスUにその溶液を全量(ワニスU中のポリイミド前駆体の繰返しユニットの分子量に対して、2ミリモル)加え、室温で30分間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。仕込み量から計算すると、ポリイミド前駆体の繰返し単位1モルに対して、1,

2-ジメチルイミダゾールは0.2モルである。

[0338] 実施例B1と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が55 μm のポリイミドフィルムを得た。

[0339] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表2-4に示す。

[0340] [実施例B9]

窒素ガスで置換した反応容器中にm-TD 2.12 g (10ミリモル)を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量(ジアミン成分とカルボン酸成分の総和)が16質量%となる量の30.34 gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にCBDA 0.20 g (1ミリモル)とCpODA 3.46 g (9ミリモル)を徐々に加えた。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液(ワニスV)を得た。

[0341] 1,2-ジメチルイミダゾール 0.19 gとDMAc 0.19 gを反応容器に加え均一な溶液を得た。ワニスVにその溶液を全量(ワニスV中のポリイミド前駆体の繰返しユニットの分子量に対して、2ミリモル)加え、室温で30分間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。仕込み量から計算すると、ポリイミド前駆体の繰返し単位1モルに対して、1,2-ジメチルイミダゾールは0.2モルである。

[0342] 実施例B1と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が61 μm のポリイミドフィルムを得た。

[0343] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表2-4に示す。

[0344] [実施例B10]

窒素ガスで置換した反応容器中にm-TD 2.12 g (10ミリモル)を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量(ジアミン成分とカルボン酸成分の総和)が14質量%となる量の25.09 gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にCBDA 1.96 g (10ミリモル)を徐々に加えた。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液(ワニスW)

を得た。

[0345] 1, 2-ジメチルイミダゾール 0.19 g と DMAc 0.19 g を反応容器に加え均一な溶液を得た。ワニスWにその溶液を全量（ワニスW中のポリイミド前駆体の繰返しユニットの分子量に対して、2ミリモル）加え、室温で30分間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。仕込み量から計算すると、ポリイミド前駆体の繰返し単位1モルに対して、1, 2-ジメチルイミダゾールは0.2モルである。

[0346] 実施例B1と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が57 μm のポリイミドフィルムを得た。

[0347] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表2-4に示す。

[0348] [実施例B11]

窒素ガスで置換した反応容器中にm-TD 1.49 g（7ミリモル）とTFMB 0.96 g（3ミリモル）を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量（ジアミン成分とカルボン酸成分の総和）が16質量%となる量の24.13 gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にCBDA 1.76 g（9ミリモル）とCpODA 0.38 g（1ミリモル）を徐々に加えた。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

[0349] 実施例B1と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が57 μm のポリイミドフィルムを得た。

[0350] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表2-5に示す。

[0351] [実施例B12]

窒素ガスで置換した反応容器中にm-TD 1.49 g（7ミリモル）とPPD 0.32 g（3ミリモル）を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量（ジアミン成分とカルボン酸成分の総和）が16質量%となる量の20.79 gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にCBDA 1.76 g（9ミリモル）とCpODA 0.38 g（1ミリモル）を徐々に加えた

。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

[0352] 実施例B1と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が62 μ mのポリイミドフィルムを得た。

[0353] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表2-5に示す。

[0354] [実施例B13]

窒素ガスで置換した反応容器中にm-TD 1.96g(9ミリモル)と4,4'-ODA 0.20g(1ミリモル)を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量(ジアミン成分とカルボン酸成分の総和)が16質量%となる量の22.37gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にCBDA 1.76g(9ミリモル)とCpODA 0.38g(1ミリモル)を徐々に加えた。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

[0355] 実施例B1と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が50 μ mのポリイミドフィルムを得た。

[0356] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表2-5に示す。

[0357] [実施例B14]

窒素ガスで置換した反応容器中にm-TD 1.49g(7ミリモル)とTFMB 0.96g(3ミリモル)を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量(ジアミン成分とカルボン酸成分の総和)が16質量%となる量の24.13gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にCBDA 1.76g(9ミリモル)とCpODA 0.38g(1ミリモル)を徐々に加えた。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液(ワニスX)を得た。

[0358] 1,2-ジメチルイミダゾール 0.19gとDMAc 0.19gを反応容器に加え均一な溶液を得た。ワニスXにその溶液を全量(ワニスX中のポリイミド前駆体の繰返しユニットの分子量に対して、2ミリモル)加え、

室温で30分間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。仕込み量から計算すると、ポリイミド前駆体の繰り返し単位1モルに対して、1, 2-ジメチルイミダゾールは0.2モルである。

[0359] 実施例B1と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が68 μ mのポリイミドフィルムを得た。

[0360] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表2-5に示す。

[0361] [実施例B15]

窒素ガスで置換した反応容器中にm-TD 1.49g(7ミリモル)とPPD 0.32g(3ミリモル)を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量(ジアミン成分とカルボン酸成分の総和)が16質量%となる量の20.79gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にCBDA 1.76g(9ミリモル)とCpODA 0.38g(1ミリモル)を徐々に加えた。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液(ワニスY)を得た。

[0362] 1, 2-ジメチルイミダゾール 0.19gとDMAc 0.19gを反応容器に加え均一な溶液を得た。ワニスYにその溶液を全量(ワニスY中のポリイミド前駆体の繰り返しユニットの分子量に対して、2ミリモル)加え、室温で30分間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。仕込み量から計算すると、ポリイミド前駆体の繰り返し単位1モルに対して、1, 2-ジメチルイミダゾールは0.2モルである。

[0363] 実施例B1と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が72 μ mのポリイミドフィルムを得た。

[0364] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表2-5に示す。

[0365] [実施例B16]

窒素ガスで置換した反応容器中にm-TD 1.96g(9ミリモル)と4, 4'-ODA 0.20g(1ミリモル)を入れ、DMAcを、仕込み

モノマー総質量（ジアミン成分とカルボン酸成分の総和）が 16 質量%となる量の 22.37 g を加え、室温で 1 時間攪拌した。この溶液に CBDA 1.76 g（9 ミリモル）と CpODA 0.38 g（1 ミリモル）を徐々に加えた。室温で 12 時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液（ワニス Z）を得た。

[0366] 1,2-ジメチルイミダゾール 0.19 g と DMAc 0.19 g を反応容器に加え均一な溶液を得た。ワニス Z にその溶液を全量（ワニス Z 中のポリイミド前駆体の繰返しユニットの分子量に対して、2 ミリモル）加え、室温で 30 分間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。仕込み量から計算すると、ポリイミド前駆体の繰返し単位 1 モルに対して、1,2-ジメチルイミダゾールは 0.2 モルである。

[0367] 実施例 B1 と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が 66 μ m のポリイミドフィルムを得た。

[0368] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表 2-5 に示す。

[0369] [実施例 B17]

窒素ガスで置換した反応容器中に m-TD 2.12 g（10 ミリモル）を入れ、DMAc を、仕込みモノマー総質量（ジアミン成分とカルボン酸成分の総和）が 16 質量%となる量の 22.43 g を加え、室温で 1 時間攪拌した。この溶液に CBDA 1.76 g（9 ミリモル）と CpODA 0.38 g（1 ミリモル）を徐々に加えた。室温で 12 時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液（ワニス a）を得た。

[0370] 1-メチルイミダゾール 0.16 g と DMAc 0.16 g を反応容器に加え均一な溶液を得た。ワニス a にその溶液を全量（ワニス a 中のポリイミド前駆体の繰返しユニットの分子量に対して、2 ミリモル）加え、室温で 30 分間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。仕込み量から計算すると、ポリイミド前駆体の繰返し単位 1 モルに対して、1-メチルイミダゾールは 0.2 モルである。

[0371] 実施例 B 1 と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が $56\ \mu\text{m}$ のポリイミドフィルムを得た。

[0372] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表 2-5 に示す。

[0373] [実施例 B 18]

窒素ガスで置換した反応容器中に $m\text{-TD}$ $2.12\ \text{g}$ ($10\ \text{ミリモル}$) を入れ、 DMAc を、仕込みモノマー総質量 (ジアミン成分とカルボン酸成分の総和) が $16\ \text{質量}\%$ となる量の $22.43\ \text{g}$ を加え、室温で $1\ \text{時間}$ 攪拌した。この溶液に CBDA $1.76\ \text{g}$ ($9\ \text{ミリモル}$) と CpODA $0.38\ \text{g}$ ($1\ \text{ミリモル}$) を徐々に加えた。室温で $12\ \text{時間}$ 攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液 (ワニス b) を得た。

[0374] イミダゾール $0.14\ \text{g}$ と DMAc $0.14\ \text{g}$ を反応容器に加え均一な溶液を得た。ワニス b にその溶液を全量 (ワニス b 中のポリイミド前駆体の繰返しユニットの分子量に対して、 $2\ \text{ミリモル}$) 加え、室温で $30\ \text{分間}$ 攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。仕込み量から計算すると、ポリイミド前駆体の繰返し単位 $1\ \text{モル}$ に対して、イミダゾールは $0.2\ \text{モル}$ である。

[0375] 実施例 B 1 と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が $57\ \mu\text{m}$ のポリイミドフィルムを得た。

[0376] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表 2-5 に示す。

[0377] [実施例 B 19]

窒素ガスで置換した反応容器中に $m\text{-TD}$ $2.12\ \text{g}$ ($10\ \text{ミリモル}$) を入れ、 DMAc を、仕込みモノマー総質量 (ジアミン成分とカルボン酸成分の総和) が $16\ \text{質量}\%$ となる量の $22.43\ \text{g}$ を加え、室温で $1\ \text{時間}$ 攪拌した。この溶液に CBDA $1.76\ \text{g}$ ($9\ \text{ミリモル}$) と CpODA $0.38\ \text{g}$ ($1\ \text{ミリモル}$) を徐々に加えた。室温で $12\ \text{時間}$ 攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液 (ワニス c) を得た。

[0378] 1, 2-ジメチルイミダゾール 0.10 g と DMAc 0.10 g を反応容器に加え均一な溶液を得た。ワニス c にその溶液を全量（ワニス c 中のポリイミド前駆体の繰返しユニットの分子量に対して、1 ミリモル）加え、室温で 30 分間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。仕込み量から計算すると、ポリイミド前駆体の繰返し単位 1 モルに対して、1, 2-ジメチルイミダゾールは 0.1 モルである。

[0379] 実施例 B 1 と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が 57 μm のポリイミドフィルムを得た。

[0380] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表 2-5 に示す。

[0381] [実施例 B 20]

窒素ガスで置換した反応容器中に m-TD 2.12 g（10 ミリモル）を入れ、DMAc を、仕込みモノマー総質量（ジアミン成分とカルボン酸成分の総和）が 16 質量%となる量の 22.43 g を加え、室温で 1 時間攪拌した。この溶液に CBDA 1.76 g（9 ミリモル）と CpODA 0.38 g（1 ミリモル）を徐々に加えた。室温で 12 時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液（ワニス d）を得た。

[0382] 1, 2-ジメチルイミダゾール 0.38 g と DMAc 0.38 g を反応容器に加え均一な溶液を得た。ワニス d にその溶液を全量（ワニス d 中のポリイミド前駆体の繰返しユニットの分子量に対して、4 ミリモル）加え、室温で 30 分間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。仕込み量から計算すると、ポリイミド前駆体の繰返し単位 1 モルに対して、1, 2-ジメチルイミダゾールは 0.4 モルである。

[0383] 実施例 B 1 と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が 54 μm のポリイミドフィルムを得た。

[0384] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表 2-5 に示す。

[0385] [参考例 B 1]

窒素ガスで置換した反応容器中に m -TD 2.12 g (10ミリモル) を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量(ジアミン成分とカルボン酸成分の総和)が16質量%となる量の31.33 gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にCpODA 3.84 g (10ミリモル)を徐々に加えた。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液(ワニスe)を得た。

[0386] 1,2-ジメチルイミダゾール 0.19 gとDMAc 0.19 gを反応容器に加え均一な溶液を得た。ワニスeにその溶液を全量(ワニスe中のポリイミド前駆体の繰返しユニットの分子量に対して、2ミリモル)加え、室温で30分間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。仕込み量から計算すると、ポリイミド前駆体の繰返し単位1モルに対して、1,2-ジメチルイミダゾールは0.2モルである。

[0387] PTFE製メンブレンフィルターでろ過したポリイミド前駆体溶液をガラス基板に塗布し、窒素雰囲気下(酸素濃度200ppm以下)、そのままガラス基板上で室温から330℃まで加熱して熱的にイミド化を行い、無色透明なポリイミドフィルム/ガラス積層体を得た。次いで、得られたポリイミドフィルム/ガラス積層体を水に浸漬した後剥離し、乾燥して、膜厚が58 μ mのポリイミドフィルムを得た。

[0388] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表2-6に示す。

[0389] [参考例B2]

窒素ガスで置換した反応容器中に m -TD 2.12 g (10ミリモル) を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量(ジアミン成分とカルボン酸成分の総和)が16質量%となる量の31.33 gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にCpODA 3.84 g (10ミリモル)を徐々に加えた。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

[0390] PTFE製メンブレンフィルターでろ過したポリイミド前駆体溶液をガラス基板に塗布し、窒素雰囲気下(酸素濃度200ppm以下)、そのままガラス基板上で室温から330℃まで加熱して熱的にイミド化を行ったが、ポ

リイミド層に割れが発生し、特性評価が行えるほどのサイズのポリイミドフィルムは得られなかった。得られたポリイミドフィルムの厚みは50 μm であった。

[0391] 〔参考例B3〕

窒素ガスで置換した反応容器中にm-TD 2.12 g (10ミリモル)を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量（ジアミン成分とカルボン酸成分の総和）が16質量%となる量の31.33 gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にCpODA 3.84 g (10ミリモル)を徐々に加えた。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

[0392] PTFE製メンブレンフィルターでろ過したポリイミド前駆体溶液をガラス基板に塗布し、窒素雰囲気下（酸素濃度200 ppm以下）、そのままガラス基板上で室温から420℃まで加熱して熱的にイミド化を行い、無色透明なポリイミドフィルム／ガラス積層体を得た。次いで、得られたポリイミドフィルム／ガラス積層体を水に浸漬した後剥離し、乾燥して、膜厚が10 μm のポリイミドフィルムを得た。

[0393] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表2-6に示す。

[0394] 〔実施例B21〕

窒素ガスで置換した反応容器中にm-TD 2.12 g (10ミリモル)を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量（ジアミン成分とカルボン酸成分の総和）が16質量%となる量の22.43 gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にCBDA 1.76 g (9ミリモル)とCpODA 0.38 g (1ミリモル)を徐々に加えた。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液（ワニスf）を得た。

[0395] 1,2-ジメチルイミダゾール 0.19 gとDMAc 0.19 gを反応容器に加え均一な溶液を得た。ワニスfにその溶液を全量（ワニスf中のポリイミド前駆体の繰返しユニットの分子量に対して、2ミリモル）加え、室温で30分間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。仕込み量から計算すると、ポリイミド前駆体の繰返し単位1モルに対して、1,

2-ジメチルイミダゾールは0.2モルである。

[0396] 実施例B1と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が12 μ mのポリイミドフィルムを得た。

[0397] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表2-6に示す。

[0398] [実施例B22]

窒素ガスで置換した反応容器中にm-TD 2.12g(10ミリモル)を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量(ジアミン成分とカルボン酸成分の総和)が16質量%となる量の22.43gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にCBDA 1.76g(9ミリモル)とCpODA 0.38g(1ミリモル)を徐々に加えた。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液(ワニスg)を得た。

[0399] 1,2-ジメチルイミダゾール 0.19gとDMAc 0.19gを反応容器に加え均一な溶液を得た。ワニスgにその溶液を全量(ワニスg中のポリイミド前駆体の繰返しユニットの分子量に対して、2ミリモル)加え、室温で30分間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。仕込み量から計算すると、ポリイミド前駆体の繰返し単位1モルに対して、1,2-ジメチルイミダゾールは0.2モルである。

[0400] 実施例B1と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が38 μ mのポリイミドフィルムを得た。

[0401] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表2-6に示す。

[0402] [比較例B2]

窒素ガスで置換した反応容器中にm-TD 2.12g(10ミリモル)を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量(ジアミン成分とカルボン酸成分の総和)が14質量%となる量の28.57gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にCBDA 0.20g(1ミリモル)とPMDA 1.09g(5ミリモル)とODPA 1.24g(4ミリモル)を徐々に加え

た。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

[0403] PTFE製メンブレンフィルターでろ過したポリイミド前駆体溶液をガラス基板に塗布し、窒素雰囲気下（酸素濃度200ppm以下）、そのままガラス基板上で室温から330℃まで加熱して熱的にイミド化を行い、無色透明なポリイミドフィルム／ガラス積層体を得た。次いで、得られたポリイミドフィルム／ガラス積層体を水に浸漬した後剥離し、乾燥して、膜厚が21μmのポリイミドフィルムを得た。

[0404] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表2-6に示す。

[0405] [比較例B3]

窒素ガスで置換した反応容器中にm-TD 2.12g（10ミリモル）を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量（ジアミン成分とカルボン酸成分の総和）が14質量%となる量の26.89gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にCBDA 0.98g（5ミリモル）とPMDA 0.65g（3ミリモル）とODPA 0.62g（2ミリモル）を徐々に加えた。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

[0406] PTFE製メンブレンフィルターでろ過したポリイミド前駆体溶液をガラス基板に塗布し、窒素雰囲気下（酸素濃度200ppm以下）、そのままガラス基板上で室温から330℃まで加熱して熱的にイミド化を行い、無色透明なポリイミドフィルム／ガラス積層体を得た。次いで、得られたポリイミドフィルム／ガラス積層体を水に浸漬した後剥離し、乾燥して、膜厚が19μmのポリイミドフィルムを得た。

[0407] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表2-6に示す。

[0408] [比較例B4]

窒素ガスで置換した反応容器中にTFMB 3.14g（9.8ミリモル）を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量（ジアミン成分とカルボン酸成分の総和）が16質量%となる量の29.50gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にCBDA 0.20g（1ミリモル）とPMDA 1.09g（5ミリモル）とODPA 1.24g（4ミリモル）を徐々に加

えた。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。

[0409] PTFE製メンブレンフィルターでろ過したポリイミド前駆体溶液をガラス基板に塗布し、窒素雰囲気下（酸素濃度200ppm以下）、そのままガラス基板上で室温から330℃まで加熱して熱的にイミド化を行い、無色透明なポリイミドフィルム／ガラス積層体を得た。次いで、得られたポリイミドフィルム／ガラス積層体を水に浸漬した後剥離し、乾燥して、膜厚が20μmのポリイミドフィルムを得た。

[0410] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表2-6に示す。

[0411] [実施例B23]

窒素ガスで置換した反応容器中にm-TD 1.45g（6.85ミリモル）と4,4'-ODA 0.63g（3.15ミリモル）を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量（ジアミン成分とカルボン酸成分の総和）が16質量%となる量の22.23gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にCBDA 1.76g（9ミリモル）とCpODA 0.38g（1ミリモル）を徐々に加えた。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液（ワニスh）を得た。

[0412] 1,2-ジメチルイミダゾール 0.10gとDMAc 0.10gを反応容器に加え均一な溶液を得た。ワニスhにその溶液を全量（ワニスh中のポリイミド前駆体の繰返しユニットの分子量に対して、1ミリモル）加え、室温で30分間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。仕込み量から計算すると、ポリイミド前駆体の繰返し単位1モルに対して、1,2-ジメチルイミダゾールは0.1モルである。

[0413] 実施例B1と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が42μmのポリイミドフィルムを得た。

[0414] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表2-7に示す。

[0415] [実施例B24]

窒素ガスで置換した反応容器中にm-TD 1.45g（6.85ミリモ

ル)と4, 4'-ODA 0.63 g (3.15ミリモル)を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量(ジアミン成分とカルボン酸成分の総和)が16質量%となる量の22.23 gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にCBDA 1.76 g (9ミリモル)とCpODA 0.38 g (1ミリモル)を徐々に加えた。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液(ワニスi)を得た。

[0416] 1, 2-ジメチルイミダゾール 0.19 gとDMAc 0.19 gを反応容器に加え均一な溶液を得た。ワニスiにその溶液を全量(ワニスi中のポリイミド前駆体の繰返しユニットの分子量に対して、2ミリモル)加え、室温で30分間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。仕込み量から計算すると、ポリイミド前駆体の繰返し単位1モルに対して、1, 2-ジメチルイミダゾールは0.2モルである。

[0417] 実施例B1と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が42 μ mのポリイミドフィルムを得た。

[0418] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表2-7に示す。

[0419] [実施例B25]

窒素ガスで置換した反応容器中にm-TD 1.45 g (6.85ミリモル)と4, 4'-ODA 0.63 g (3.15ミリモル)を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量(ジアミン成分とカルボン酸成分の総和)が16質量%となる量の22.23 gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にCBDA 1.76 g (9ミリモル)とCpODA 0.38 g (1ミリモル)を徐々に加えた。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液(ワニスj)を得た。

[0420] 1, 2-ジメチルイミダゾール 0.38 gとDMAc 0.38 gを反応容器に加え均一な溶液を得た。ワニスjにその溶液を全量(ワニスj中のポリイミド前駆体の繰返しユニットの分子量に対して、4ミリモル)加え、室温で30分間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。仕込み

量から計算すると、ポリイミド前駆体の繰返し単位 1 モルに対して、1, 2-ジメチルイミダゾールは 0.4 モルである。

[0421] 実施例 B 1 と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が 50 μm のポリイミドフィルムを得た。

[0422] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表 2-7 に示す。

[0423] [実施例 B 2 6]

窒素ガスで置換した反応容器中に m-TD 1.77 g (8.00 ミリモル) と BAPB 0.74 g (2.00 ミリモル) を入れ、DMAc を、仕込みモノマー総質量 (ジアミン成分とカルボン酸成分の総和) が 16 質量 % となる量の 24.07 g を加え、室温で 1 時間攪拌した。この溶液に CBDA 1.76 g (9 ミリモル) と CpODA 0.38 g (1 ミリモル) を徐々に加えた。室温で 12 時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液 (ワニス k) を得た。

[0424] 1, 2-ジメチルイミダゾール 0.10 g と DMAc 0.10 g を反応容器に加え均一な溶液を得た。ワニス k にその溶液を全量 (ワニス k 中のポリイミド前駆体の繰返しユニットの分子量に対して、1 ミリモル) 加え、室温で 30 分間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。仕込み量から計算すると、ポリイミド前駆体の繰返し単位 1 モルに対して、1, 2-ジメチルイミダゾールは 0.1 モルである。

[0425] 実施例 B 1 と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が 42 μm のポリイミドフィルムを得た。

[0426] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表 2-7 に示す。

[0427] [実施例 B 2 7]

窒素ガスで置換した反応容器中に m-TD 1.77 g (8.00 ミリモル) と BAPB 0.74 g (2.00 ミリモル) を入れ、DMAc を、仕込みモノマー総質量 (ジアミン成分とカルボン酸成分の総和) が 16 質量

%となる量の24.07 gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にC B D A 1.76 g (9ミリモル)とC p O D A 0.38 g (1ミリモル)を徐々に加えた。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液(ワニスI)を得た。

[0428] 1, 2-ジメチルイミダゾール 0.19 gとDMAc 0.19 gを反応容器に加え均一な溶液を得た。ワニスIにその溶液を全量(ワニスI中のポリイミド前駆体の繰返しユニットの分子量に対して、2ミリモル)加え、室温で30分間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。仕込み量から計算すると、ポリイミド前駆体の繰返し単位1モルに対して、1, 2-ジメチルイミダゾールは0.2モルである。

[0429] 実施例B1と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が42 μ mのポリイミドフィルムを得た。

[0430] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表2-7に示す。

[0431] [実施例B28]

窒素ガスで置換した反応容器中にm-TD 1.77 g (8.00ミリモル)とBAPB 0.74 g (2.00ミリモル)を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量(ジアミン成分とカルボン酸成分の総和)が16質量%となる量の24.07 gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にC B D A 1.76 g (9ミリモル)とC p O D A 0.38 g (1ミリモル)を徐々に加えた。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液(ワニスm)を得た。

[0432] 1, 2-ジメチルイミダゾール 0.38 gとDMAc 0.38 gを反応容器に加え均一な溶液を得た。ワニスmにその溶液を全量(ワニスm中のポリイミド前駆体の繰返しユニットの分子量に対して、4ミリモル)加え、室温で30分間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。仕込み量から計算すると、ポリイミド前駆体の繰返し単位1モルに対して、1, 2-ジメチルイミダゾールは0.4モルである。

[0433] 実施例B1と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が $52\mu\text{m}$ のポリイミドフィルムを得た。

[0434] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表2-7に示す。

[0435] [実施例B29]

窒素ガスで置換した反応容器中にm-TD 1.61g (7.60ミリモル)とTPEQ 0.70g (2.40ミリモル)を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量(ジアミン成分とカルボン酸成分の総和)が16質量%となる量の23.44gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にCBDA 1.76g (9ミリモル)とCpODA 0.38g (1ミリモル)を徐々に加えた。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液(ワニスn)を得た。

[0436] 1,2-ジメチルイミダゾール 0.10gとDMAc 0.10gを反応容器に加えて均一な溶液を得た。ワニスnにその溶液を全量(ワニスn中のポリイミド前駆体の繰返しユニットの分子量に対して、1ミリモル)加え、室温で30分間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。仕込み量から計算すると、ポリイミド前駆体の繰返し単位1モルに対して、1,2-ジメチルイミダゾールは0.1モルである。

[0437] 実施例B1と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が $44\mu\text{m}$ のポリイミドフィルムを得た。

[0438] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表2-7に示す。

[0439] [実施例B30]

窒素ガスで置換した反応容器中にm-TD 1.61g (7.60ミリモル)とTPEQ 0.70g (2.40ミリモル)を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量(ジアミン成分とカルボン酸成分の総和)が16質量%となる量の23.44gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にCBDA 1.76g (9ミリモル)とCpODA 0.38g (1ミリモル)

）を徐々に加えた。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液（ワニスo）を得た。

[0440] 1, 2-ジメチルイミダゾール 0.19gとDMAc 0.19gを反応容器に加え均一な溶液を得た。ワニスoにその溶液を全量（ワニスo中のポリイミド前駆体の繰返しユニットの分子量に対して、2ミリモル）加え、室温で30分間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。仕込み量から計算すると、ポリイミド前駆体の繰返し単位1モルに対して、1, 2-ジメチルイミダゾールは0.2モルである。

[0441] 実施例B1と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が42 μ mのポリイミドフィルムを得た。

[0442] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表2-7に示す。

[0443] [実施例B31]

窒素ガスで置換した反応容器中にm-TD 1.61g（7.60ミリモル）とTPEQ 0.70g（2.40ミリモル）を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量（ジアミン成分とカルボン酸成分の総和）が16質量%となる量の23.44gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にCBDA 1.76g（9ミリモル）とCpODA 0.38g（1ミリモル）を徐々に加えた。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液（ワニスp）を得た。

[0444] 1, 2-ジメチルイミダゾール 0.38gとDMAc 0.38gを反応容器に加え均一な溶液を得た。ワニスpにその溶液を全量（ワニスp中のポリイミド前駆体の繰返しユニットの分子量に対して、4ミリモル）加え、室温で30分間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。仕込み量から計算すると、ポリイミド前駆体の繰返し単位1モルに対して、1, 2-ジメチルイミダゾールは0.4モルである。

[0445] 実施例B1と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、

膜厚が42 μm のポリイミドフィルムを得た。

[0446] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表2-7に示す。

[0447] [実施例B32]

窒素ガスで置換した反応容器中にm-TD 1.61g (7.60ミリモル)とTPER 0.70g (2.40ミリモル)を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量(ジアミン成分とカルボン酸成分の総和)が16質量%となる量の23.44gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にCBDA 1.76g (9ミリモル)とCpODA 0.38g (1ミリモル)を徐々に加えた。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液(ワニスn)を得た。

[0448] 1,2-ジメチルイミダゾール 0.10gとDMAc 0.10gを反応容器に加え均一な溶液を得た。ワニスnにその溶液を全量(ワニスn中のポリイミド前駆体の繰返しユニットの分子量に対して、1ミリモル)加え、室温で30分間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。仕込み量から計算すると、ポリイミド前駆体の繰返し単位1モルに対して、1,2-ジメチルイミダゾールは0.1モルである。

[0449] 実施例B1と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が44 μm のポリイミドフィルムを得た。

[0450] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表2-7に示す。

[0451] [実施例B33]

窒素ガスで置換した反応容器中にm-TD 1.61g (7.60ミリモル)とTPER 0.70g (2.40ミリモル)を入れ、DMAcを、仕込みモノマー総質量(ジアミン成分とカルボン酸成分の総和)が16質量%となる量の23.44gを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にCBDA 1.76g (9ミリモル)とCpODA 0.38g (1ミリモル)を徐々に加えた。室温で12時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液(ワニスo)を得た。

[0452] 1, 2-ジメチルイミダゾール 0.19 g と DMAc 0.19 g を反応容器に加え均一な溶液を得た。ワニス o にその溶液を全量（ワニス o 中のポリイミド前駆体の繰返しユニットの分子量に対して、2 ミリモル）加え、室温で 30 分間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。仕込み量から計算すると、ポリイミド前駆体の繰返し単位 1 モルに対して、1, 2-ジメチルイミダゾールは 0.2 モルである。

[0453] 実施例 B 1 と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が 42 μm のポリイミドフィルムを得た。

[0454] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表 2-7 に示す。

[0455] [実施例 B 3 4]

窒素ガスで置換した反応容器中に m-TD 1.61 g (7.60 ミリモル) と TPED 0.70 g (2.40 ミリモル) を入れ、DMAc を、仕込みモノマー総質量（ジアミン成分とカルボン酸成分の総和）が 16 質量%となる量の 23.44 g を加え、室温で 1 時間攪拌した。この溶液に CBDA 1.76 g (9 ミリモル) と CpODA 0.38 g (1 ミリモル) を徐々に加えた。室温で 12 時間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液（ワニス p）を得た。

[0456] 1, 2-ジメチルイミダゾール 0.38 g と DMAc 0.38 g を反応容器に加え均一な溶液を得た。ワニス p にその溶液を全量（ワニス p 中のポリイミド前駆体の繰返しユニットの分子量に対して、4 ミリモル）加え、室温で 30 分間攪拌し、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。仕込み量から計算すると、ポリイミド前駆体の繰返し単位 1 モルに対して、1, 2-ジメチルイミダゾールは 0.4 モルである。

[0457] 実施例 B 1 と同様にして、このポリイミド前駆体溶液をガラス基板上でイミド化、得られたポリイミドフィルムをガラス基板から剥離し、乾燥して、膜厚が 40 μm のポリイミドフィルムを得た。

[0458] このポリイミドフィルムの特性を測定した結果を表 2-7 に示す。

[0460] [表2-2]

酸二無水物	実施例A4	参考例A4	実施例A5	参考例A5	実施例A6	実施例A7	実施例A8	実施例A9
CBDA	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
m-TD	9.0	9.0	7.0	7.0	9.0	9.0	10.0	10.0
TFMB								
PPD	1.0	1.0	3.0	3.0				
4,4'-ODA					1.0	1.0		
1,2-ジメチルイミダゾール	0.2		0.2		0.2			
1-メチルイミダゾール							0.2	
イミダゾール								0.2
トリエチルアミン								
ピリジン								
イソキリリン								
膜厚 / μm	63	64	66	67	50	53	53	51
引張弾性率 / GPa	6.1	6.7	6.1	5.0	6.6	6.5	7.0	7.5
破断点伸度 / %GL	6	1	6	1	9	2	5	5
破断点荷重 / N	47.4	7.7	47.3	10.2	46.1	18.2	56.3	46.6
CTE@100-250°C / $\text{ppm}\cdot\text{K}^{-1}$	16	19	20	15	19	25	11	17
400nm透過率 / %	82	79	83	82	85	84	85	85
YI	3.1	4.7	2.9	3.2	1.6	2.2	1.7	2.0
Haze / %	0.3	0.8	0.4	0.5	0.1	0.2	0.3	0.2
5%重量減少温度 / °C	438	447	436	433	435	430	415	425
耐溶剤性	○	○	○	○	○	○	○	○

[0461]

[表2-3]

	実施例A10	実施例A11	実施例A12	実施例A13	実施例A14	実施例A15	比較例A4	比較例A5
酸二無水物	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
ジアミン	CBDA							
	m-TD	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	TFMB							
	PPD							
	4,4'-ODA							
添加化合物 (等量/繰返し単位)	1,2-ジメチルイミダゾール	0.1	1	0.2	0.2			
	1-メチルイミダゾール							
	イミダゾール							
	トリエチルアミン					0.2		
	ピリジン						0.2	
	イソキノリン							0.2
膜厚 / μm	60	62	62	14	37	65	64	65
引張弾性率 / GPa	7.4	7.4	7.8	8.5	8.0	7.0	6.8	7.6
破断点伸度 / %GL	6	7	10	5	6	5	1	4
破断点荷重 / N	55.7	56.8	58.8	16.2	35.1	49.7	17.6	51.8
CTE@100-250°C / $\text{ppm}\cdot\text{K}^{-1}$	20	8	7	11	14	20	23	18
400nm透過率 / %	85	84	83	85	85	83	75	77
YI	1.8	2.0	2.4	1.5	1.6	2.9	6.3	5.3
Haze / %	0.4	0.3	0.4	0.1	0.4	0.5	1.6	0.9
5%重量減少温度 / °C	442	441	435	447	443	380	435	411
耐溶剤性	○	○	○	○	○	○	○	○

[0462]

[表2-4]

[illegible]

[0463] [表2-5]

[illegible]

[0464] [表2-6]

		参考例B1	参考例B2	参考例B3	実施例B21	実施例B22	比較例B2	比較例B3	比較例B4
酸二無水物	CBDA				9.0	9.0	1.0	5.0	1.0
	CpODA	10.0	10.0	10.0	1.0	1.0			
	PMDA						5.0	3.0	5.0
	ODPA						4.0	2.0	4.0
ジアミン	m-TD	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	
	TFMB								9.8
	PPD								
	4,4'-ODA								
	BAPB								
	TPE-Q								
	TPE-R								
添加化合物 (等量/繰返し単位)	1,2-ジメチルイミダゾール	0.2			0.2	0.2			
	1-メチルイミダゾール								
膜厚 / μm 引張弾性率 / GPa 破断点伸度 / $\%\text{GL}$ 破断点荷重 / N $\text{CTE@100-250}^\circ\text{C} / \text{ppm}\cdot\text{K}^{-1}$ 400nm透過率 / $\%$ YI Haze / $\%$ 5%重量減少温度 / $^\circ\text{C}$ 耐溶剤性	イミダゾール								
		58	50	10	12	38	21	19	20
		5.2	-	4.4	7.3	7.4	5.5	6.5	4.3
		10	-	30	5	6	28	11	27
		41.3	-	7.0	17.1	34.7	24.1	17.6	16.3
		7	-	48	14	22	16	21	12
		83	-	89	86	85	1	5	28
		2.7	-	1.1	1.4	1.7	51.3	40.2	12.6
		4.2	-	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.3
		377	-	474	452	443	489	462	556
		○	-	○	○	○	○	○	○

[0465]

[表2-7]

[illegible]

産業上の利用可能性

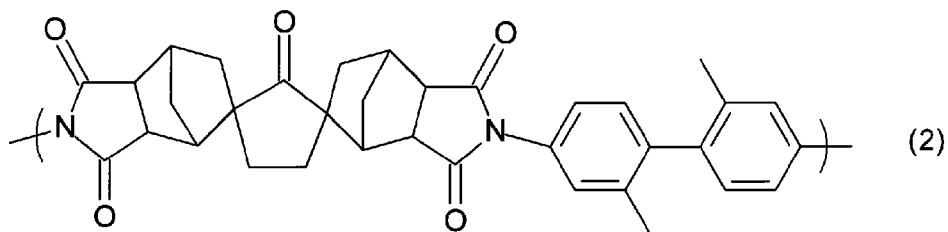
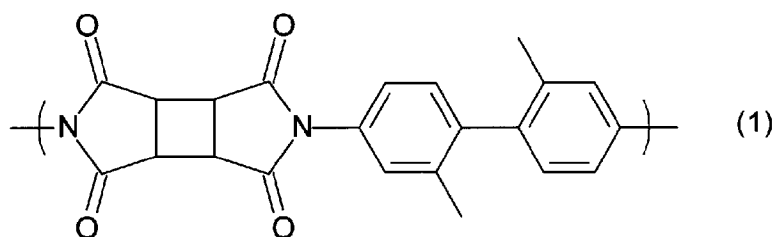
[0466] 本発明によって、透明性に優れ、機械的特性、具体的には、引張弾性率および破断点荷重などにも優れたポリイミドフィルム、及び透明性に優れ、機械的特性、具体的には、引張弾性率および破断点荷重などにも優れたポリイミドフィルムが得られるポリイミド前駆体、及びポリイミド前駆体組成物を提供することができる。本発明のポリイミドフィルム、及び本発明のポリイミド前駆体から得られるポリイミドフィルムは、透明性が高く、且つ引張弾性率、破断点荷重などの機械的特性にも優れ、低線熱膨張係数でもあるので、例えば、ディスプレイ表示面のカバーシート（保護フィルム）に、また、ディスプレイ用、タッチパネル用、太陽電池用などの基板に好適に用いることができる。

請求の範囲

【請求項1】 下記化学式（１）で表される繰り返し単位を、全繰り返し単位に対して、５０モル％以上含むポリイミド、または、下記化学式（１）で表される繰り返し単位および下記化学式（２）で表される繰り返し単位を、全繰り返し単位に対して、５０モル％以上含むポリイミドから主としてなるフィルムであって、

ＹＩ（黄色度）が４以下であり、引張弾性率が４ＧＰa以上であり、破断点荷重が１０Ｎ以上であることを特徴とするポリイミドフィルム。

【化１】



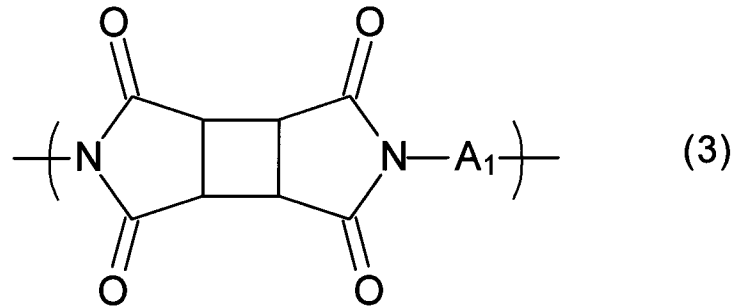
【請求項2】 厚さが、５～２００μmであることを特徴とする請求項１に記載のポリイミドフィルム。

【請求項3】 下記化学式（３）で表される繰り返し単位（前記化学式（１）で表される繰り返し単位を含む）を、全繰り返し単位に対して、９０モル％以上含み、または、下記化学式（３）で表される繰り返し単位および下記化学式（４）で表される繰り返し単位（前記化学式（１）で表される繰り返し単位および前記化学式（２）で表される繰り返し単位を含む）を、全繰り返し単位に対して、９０モル％以上含み、

前記化学式（１）で表される繰り返し単位の含有量、または、前記

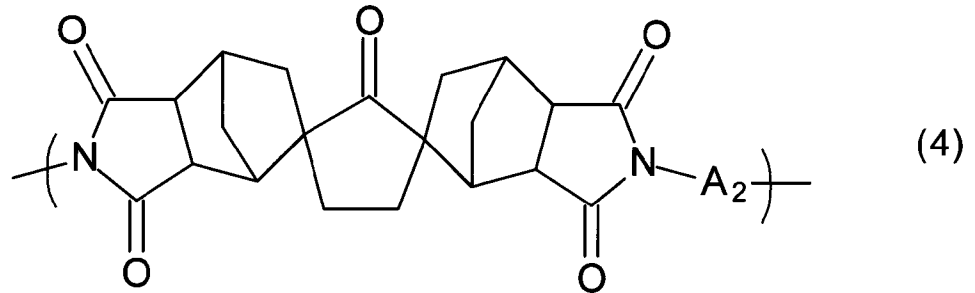
化学式（１）で表される繰り返し単位と前記化学式（２）で表される繰り返し単位の合計含有量が、全繰り返し単位に対して、５０～１００モル％であることを特徴とする請求項１又は請求項２に記載のポリイミドフィルム。

[化2]



（式中、 A_1 は、芳香族環を有する２価の基である。）

[化3]

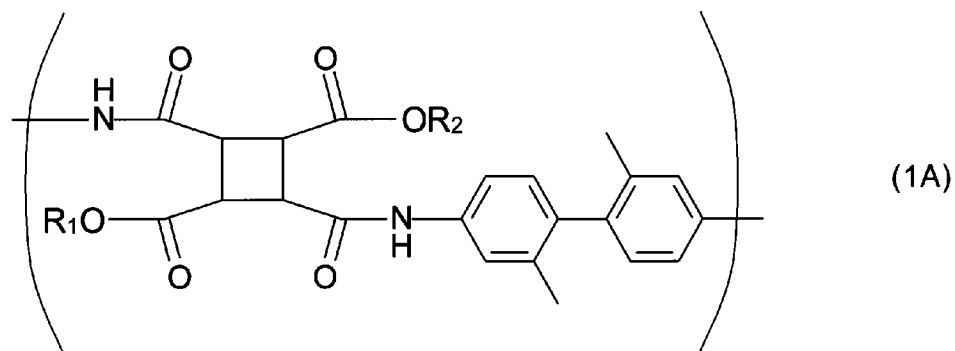


（式中、 A_2 は、芳香族環を有する２価の基である。）

[請求項4] ヘイズが３％以下であることを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載のポリイミドフィルム。

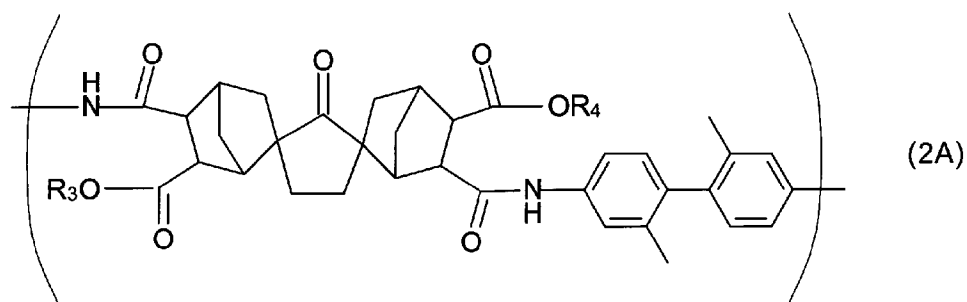
[請求項5] 下記化学式（１Ａ）で表される繰り返し単位を、全繰り返し単位に対して、５０モル％以上含むポリイミド前駆体、または、下記化学式（１Ａ）で表される繰り返し単位および下記化学式（２Ａ）で表される繰り返し単位を、全繰り返し単位に対して、５０モル％以上含むポリイミド前駆体と、イミダゾール系化合物および／またはトリアルキルアミン化合物とを含むことを特徴とするポリイミド前駆体組成物。

[化4]



(式中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数3～9のアルキルシリル基である。)

[化5]



(式中、 R_3 、 R_4 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数3～9のアルキルシリル基である。)

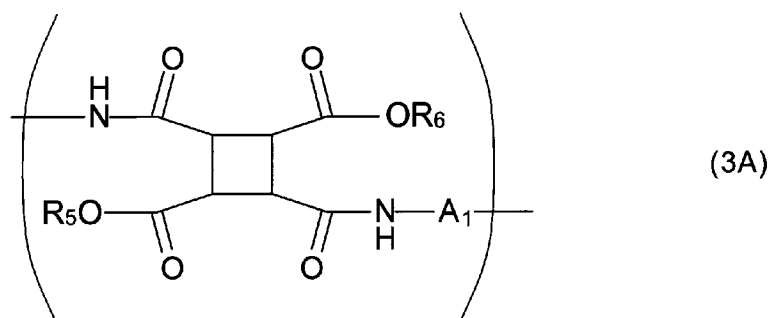
[請求項6]

前記ポリイミド前駆体が、下記化学式(3A)で表される繰り返し単位(前記化学式(1A)で表される繰り返し単位を含む)を、全繰り返し単位に対して、90モル%以上含み、または、下記化学式(3A)で表される繰り返し単位および下記化学式(4A)で表される繰り返し単位(前記化学式(1A)で表される繰り返し単位および前記化学式(2A)で表される繰り返し単位を含む)を、全繰り返し単位に対して、90モル%以上含み、

前記化学式(1A)で表される繰り返し単位の含有量、または、前記化学式(1A)で表される繰り返し単位と前記化学式(2A)で表される繰り返し単位の合計含有量が、全繰り返し単位に対して、50

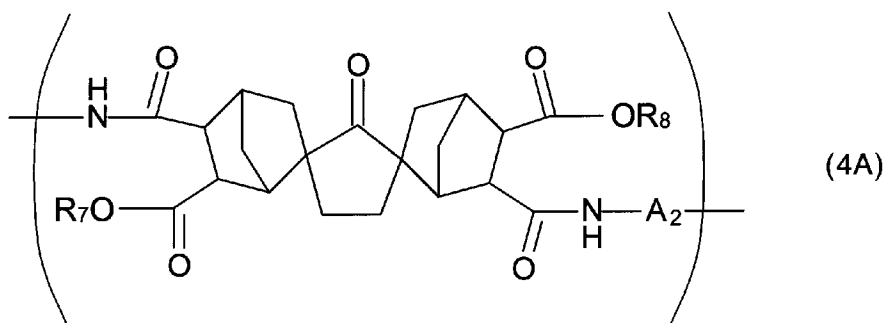
～100モル%であることを特徴とする請求項5に記載のポリイミド前駆体組成物。

[化6]



(式中、 A_1 は、芳香族環を有する2価の基であり、 R_5 、 R_6 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数3～9のアルキルシリル基である。)

[化7]



(式中、 A_2 は、芳香族環を有する2価の基であり、 R_7 、 R_8 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数3～9のアルキルシリル基である。)

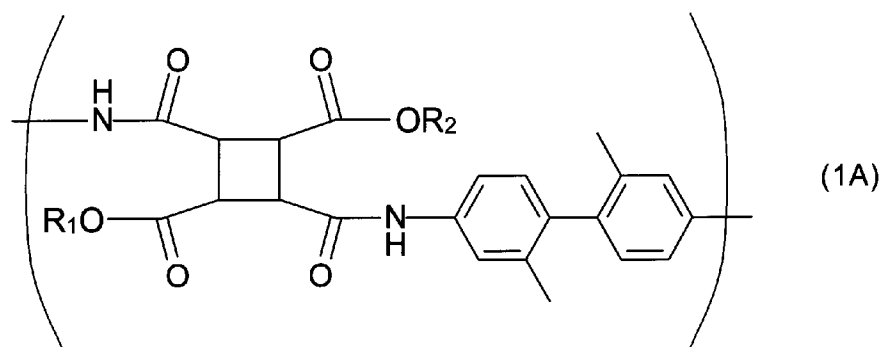
[請求項7] 前記ポリイミド前駆体組成物中のイミダゾール系化合物および／またはトリアルキルアミン化合物の含有量が、ポリイミド前駆体の繰返し単位1モルに対して4モル未満であることを特徴とする請求項5又は請求項6に記載のポリイミド前駆体組成物。

[請求項8] 前記ポリイミド前駆体組成物が、イミダゾール系化合物として、1,2-ジメチルイミダゾール、1-メチルイミダゾール、またはイミダゾールのいずれか1種以上を含むか、または、トリアルキルアミン

化合物として、トリエチルアミンを含むことを特徴とする請求項5～7のいずれかに記載のポリイミド前駆体組成物。

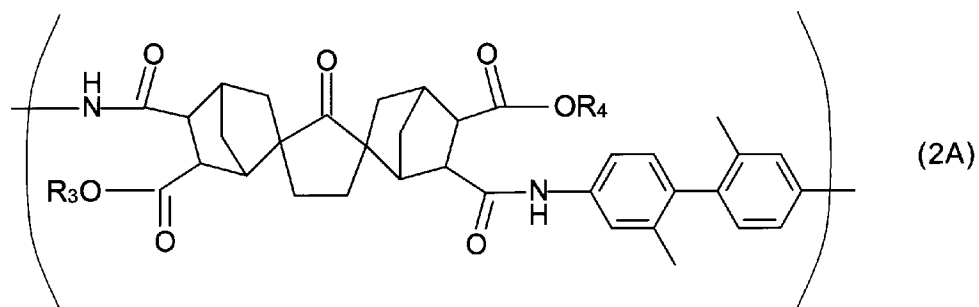
[請求項9] 下記化学式(1A)で表される繰り返し単位と、下記化学式(2A)で表される繰り返し単位とを、全繰り返し単位に対して、50モル%以上含むことを特徴とするポリイミド前駆体。

[化8]



(式中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数3～9のアルキルシリル基である。)

[化9]



(式中、 R_3 、 R_4 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数3～9のアルキルシリル基である。)

[請求項10] 前記化学式(1A)で表される繰り返し単位の含有量が、全繰り返し単位に対して、10～90モル%であり、

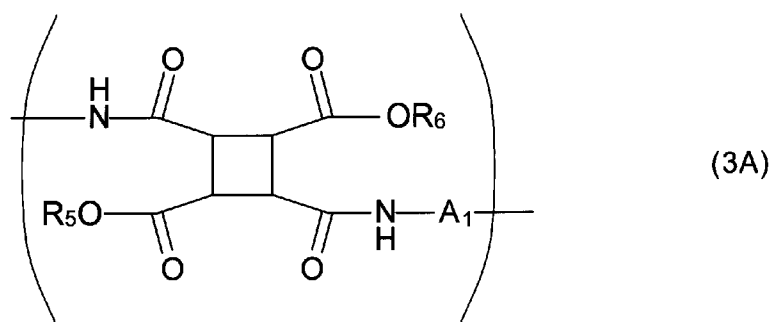
前記化学式(2A)で表される繰り返し単位の含有量が、全繰り返し単位に対して、10～90モル%であることを特徴とする請求項9に記載のポリイミド前駆体。

[請求項11] 下記化学式(3A)で表される繰り返し単位および下記化学式(4

A) で表される繰り返し単位 (前記化学式 (1 A) で表される繰り返し単位および前記化学式 (2 A) で表される繰り返し単位を含む) を、全繰り返し単位に対して、90モル%以上含み、

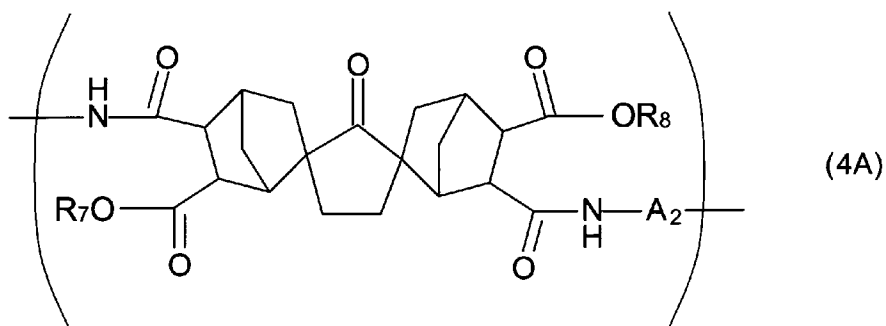
前記化学式 (1 A) で表される繰り返し単位と前記化学式 (2 A) で表される繰り返し単位の合計含有量が、全繰り返し単位に対して、50～100モル%であることを特徴とする請求項9又は請求項10に記載のポリイミド前駆体。

[化10]



(式中、 A_1 は、芳香族環を有する2価の基であり、 R_5 、 R_6 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数3～9のアルキルシリル基である。)

[化11]



(式中、 A_2 は、芳香族環を有する2価の基であり、 R_7 、 R_8 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数3～9のアルキルシリル基である。)

[請求項12]

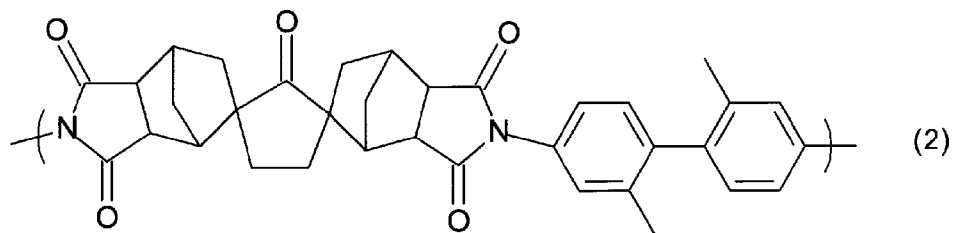
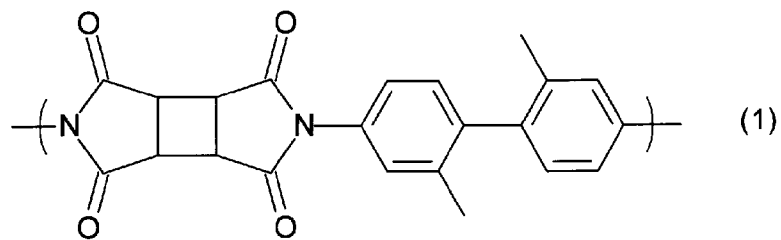
請求項9～11のいずれかに記載のポリイミド前駆体を含むポリイ

ミド前駆体組成物。

[請求項13] 下記化学式（１）で表される繰り返し単位を、全繰り返し単位に対して、５０モル％以上含むポリイミド、または、下記化学式（１）で表される繰り返し単位および下記化学式（２）で表される繰り返し単位を、全繰り返し単位に対して、５０モル％以上含むポリイミドであって、

このポリイミドの前駆体と、イミダゾール系化合物および／またはトリアルキルアミン化合物とを含むポリイミド前駆体組成物を加熱して得られることを特徴とするポリイミド。

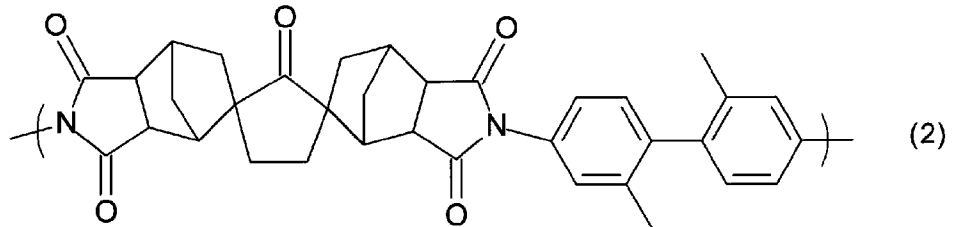
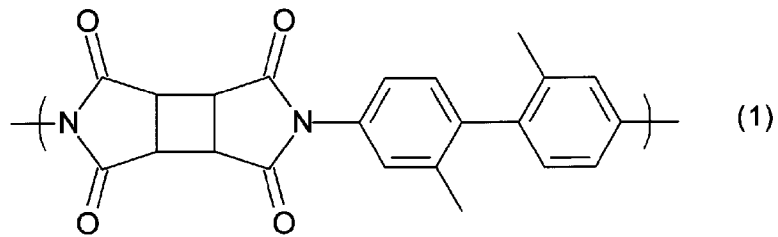
[化12]



[請求項14] 請求項５～８のいずれかに記載のポリイミド前駆体組成物から得られるポリイミド。

[請求項15] 下記化学式（１）で表される繰り返し単位と、下記化学式（２）で表される繰り返し単位とを、全繰り返し単位に対して、５０モル％以上含むことを特徴とするポリイミド。

[化13]



[請求項16] 請求項9～11のいずれかに記載のポリイミド前駆体、又は請求項12に記載のポリイミド前駆体組成物から得られるポリイミド。

[請求項17] 請求項5～8のいずれかに記載のポリイミド前駆体組成物、または請求項9～11のいずれかに記載のポリイミド前駆体を含むポリイミド前駆体組成物から得られるポリイミドフィルム。

[請求項18] 請求項13～16のいずれかに記載のポリイミドから主としてなるフィルム。

[請求項19] 請求項1～4、17又は18のいずれかに記載のポリイミドフィルム、又は請求項13～16のいずれかに記載のポリイミドを含むことを特徴とするディスプレイ表示面のカバーシート。

[請求項20] 請求項1～4、17又は18のいずれかに記載のポリイミドフィルム、又は請求項13～16のいずれかに記載のポリイミドを含むことを特徴とするディスプレイ用、タッチパネル用、または太陽電池用の基板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/080040

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J5/18(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i, H01L31/0392(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)

H01L31/0392, C08G73/00-73/26, C08J5/00-5/02, C08J5/12-5/22,
C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), 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	JP 2008-216988 A (JSR Corp.), 18 September 2008 (18.09.2008), claims; paragraphs [0042], [0068]; synthesis example 4; examples 1 to 3; comparative example 5; table 1 & KR 10-2008-0073235 A & CN 101241272 A & TW 200846788 A	1, 3-7, 13-14, 17-18
X Y	JP 2006-63133 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 09 March 2006 (09.03.2006), claims; paragraphs [0030], [0038] to [0041], [0044], [0058], [0067] to [0068]; table 1, P-20 (Family: none)	1-4, 20 1-8, 13-14, 17-20

☒ 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

"I" 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
07 January 2016 (07.01.16)Date of mailing of the international search report
19 January 2016 (19.01.16)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/JP2015/080040

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 60-15426 A (Mitsubishi Chemical Industries Ltd.), 26 January 1985 (26.01.1985), claims; page 2, upper left column, line 1 to upper right column, line 10; page 4, upper right column, lines 18 to 19; page 4, lower left column, lines 11 to 14; page 6, table -1 (Family: none)	1-8,13-14, 17-20
Y	JP 61-267030 A (Toray Industries, Inc.), 26 November 1986 (26.11.1986), claims; page 2, upper left column, line 11 to upper right column, line 2; page 2, upper right column, lines 15 to 19; page 3, lower right column, lines 3 to 16 (Family: none)	1-8,13-14, 17-20
Y	Eriko ISHIGURO, Toshihiko MATSUMOTO, Shin'ichi KOMATSU, "Kagaku·Netsu Imide-ka ni yoru Nan'yosei Ko-Tg Shikanshiki Polyimide no Teion Film Sakusei", Polymer Preprints, Japan, 09 May 2014 (09.05.2014), vol.63, no.1, pages 2755 to 2756, 3Pd064	1-8,13-14, 17-20
Y	JP 2011-824 A (Nitto Denko Corp.), 06 January 2011 (06.01.2011), paragraph [0037] (Family: none)	1-8,13-14, 17-20
Y	JP 2009-509207 A (Eastman Kodak Co.), 05 March 2009 (05.03.2009), claims & US 2007/0065638 A1 claims & WO 2007/035794 A2 & KR 10-2008-0045226 A & CN 101268386 A	19
X	WO 2013/179727 A1 (Ube Industries, Ltd.), 05 December 2013 (05.12.2013), claims; paragraphs [0002], [0064], [0067], [0091], [0106], [0108], [0111]; example 4 & US 2015/0158980 A1 claims; paragraphs [0002], [0075], [0078], [0106], [0121], [0126]; example 4 & CN 104508009 A & KR 10-2015-0021527 A & TW 201348295 A	1-4,9-12, 15-20 5-8,13-14
P,A	JP 2015-108092 A (Tokyo Polytechnic University, JX Nippon Oil & Energy Corp.), 11 June 2015 (11.06.2015), claims; paragraph [0064] & WO 2015/083649 A1	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/080040

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 4-85363 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 18 March 1992 (18.03.1992), claims; page 4, upper right column, lines 10 to 20; table 1 (Family: none)	1-20
P, A	WO 2015/080158 A1 (Ube Industries, Ltd.), 04 June 2015 (04.06.2015), claims; examples & TW 201525026 A	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/080040

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claim 1 is not novel as disclosed in the documents indicated in Box C (for example, JP 2008-216988 A, JP 2006-63133 A, WO 2013/179727 A1).

Therefore, the invention of claim 1 does not have a "special technical feature" within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence.

Consequently, the inventions of claims 1-20 have no technical relationship involving one or more of the same or corresponding special technical features, and therefore cannot be considered to be so linked as to form a single general inventive concept.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

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, C08G73/10(2006.01)i, H01L31/0392(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. H01L31/0392, C08G73/00-73/26, C08J5/00-5/02, C08J5/12-5/22, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), CPlus/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	JP 2008-216988 A (JSR株式会社) 2008.09.18, 【特許請求の範囲】、【0042】、【0068】、合成例4、実施例1-3、比較例5、【表1】 & KR 10-2008-0073235 A & CN 101241272 A & TW 200846788 A	1, 3-7, 13-14, 17-18
X Y	JP 2006-63133 A (富士写真フイルム株式会社) 2006.03.09, 【特許請求の範囲】、【0030】、【0038】-【0041】、【0044】、【0058】、【0067】-【0068】、【表1】のP-20（ファミリーなし）	1-4, 20 1-8, 13-14, 17-20

☑ 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

07.01.2016

国際調査報告の発送日

19.01.2016

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）

佐藤 玲奈

4F

3639

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
Y	JP 60-15426 A (三菱化成工業株式会社) 1985.01.26, 特許請求の範囲、第2頁左上欄第1行ー右上欄第10行、第4頁右上欄第18行ー第19行、第4頁左下欄第11行ー第14行、第6頁表ー1 (ファミリーなし)	1-8, 13-14, 17-20
Y	JP 61-267030 A (東レ株式会社) 1986.11.26, 特許請求の範囲、第2頁左上欄第11行ー右上欄第2行、第2頁右上欄第15行ー第19行、第3頁右下欄第3行ー第16行 (ファミリーなし)	1-8, 13-14, 17-20
Y	石黒栄梨子, 松本利彦, 小松伸一, 化学・熱イミド化による難溶性高 Tg 脂環式ポリイミドの低温フィルム作製, Polymer Preprints, Japan, 2014.05.09, Vol.63, No.1, pp.2755-2756, 3Pd064	1-8, 13-14, 17-20
Y	JP 2011-824 A (日東電工株式会社) 2011.01.06, 【0037】 (ファミリーなし)	1-8, 13-14, 17-20
Y	JP 2009-509207 A (イーストマン コダック カンパニー) 2009.03.05, 【特許請求の範囲】 & US 2007/0065638 A1, Claims & WO 2007/035794 A2 & KR 10-2008-0045226 A & CN 101268386 A	19
X	WO 2013/179727 A1 (宇部興産株式会社) 2013.12.05, 請求の範囲、【0002】、【0064】、【0067】、【0091】、【0106】、	1-4, 9-12, 15-20
Y	【0108】、【0111】、実施例4 & US 2015/0158980 A1, Claims, [0002], [0075], [0078], [0106], [0121], [0126], Example 4 & CN 104508009 A & KR 10-2015-0021527 A & TW 201348295 A	5-8, 13-14
P, A	JP 2015-108092 A (学校法人東京工芸大学、J X 日鉱日石エネルギー株式会社) 2015.06.11, 【特許請求の範囲】、【0064】 & WO 2015/083649 A1	1-20
A	JP 4-85363 A (新日鐵化学株式会社) 1992.03.18, 特許請求の範囲、第4頁右上欄第10行ー第20行、第1表 (ファミリーなし)	1-20
P, A	WO 2015/080158 A1 (宇部興産株式会社) 2015.06.04, 請求の範囲、実施例 & TW 201525026 A	1-20

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、C欄に記載の文献（例えばJP 2008-216988 A, JP 2006-63133 A, WO 2013/179727 A1）に記載されるとおり、新規でない。したがって、請求項1に係る発明は、P C T規則13.2の第2文の意味における「特別な技術的特徴」を有さない。

よって、請求項1-20に係る発明は、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係がなく、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。