

(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
2012 年 9 月 7 日(07.09.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/118020 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 73/10 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/054804
- (22) 国際出願日: 2012 年 2 月 27 日(27.02.2012)
- (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 2011-042622 2011 年 2 月 28 日(28.02.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): J S R 株式会社(JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 岡庭 求樹(OKANIWA, Motoki) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 名和手 裕也(NAWATE, Yuuya) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 宮木 伸行(MIYAKI, Nobuyuki) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 清水 崇文(SHIMIZU, Takafumi) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号

J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 藤富 晋太郎(FUJITOMI, Shintarou) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目 1 3 番 6 号 五反田山崎ビル 6 階 Tokyo (JP).

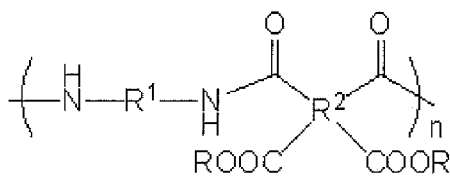
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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,

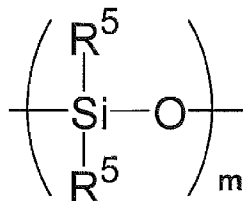
[続葉有]

(54) Title: RESIN COMPOSITION AND FILM FORMATION METHOD USING SAME

(54) 発明の名称: 樹脂組成物およびそれを用いた膜形成方法



(1)



(2)

基を示し、mは3～200の整数を示す。)

(57) Abstract: A resin composition which comprises: a polyimide precursor that has a structural unit represented by formula (1) and containing a structural unit represented by formula (2); and a mixed solvent comprising an amide solvent and a non-amide solvent having a boiling point of 200°C or lower. (In formula (1), R's independently represent a hydrogen atom or a monovalent organic group; R¹ represents a bivalent organic group; R² represents a tetravalent organic group; and n represents a positive integer.) (In formula (2), multiple R⁵'s independently represents a monovalent organic group having 1-20 carbon atoms; and m represents an integer of 3-200.)

(57) 要約: 下記式(2)で表される構造単位を含む下記式(1)で表される構造単位、を有するポリイミド前駆体、および、アミド系溶媒と沸点が200℃以下の非アミド系溶媒との混合溶媒を含む樹脂組成物。(式(1)中、Rは各々独立に水素原子または一価の有機基を示し、R¹は、二価の有機基を示し、R²は四価の有機基を示し、nは正の整数を示す。)(式(2)中、複数あるR⁵は各々独立に炭素数1～20の一価の有機



WO 2012/118020 A1



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 添付公開書類:
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：樹脂組成物およびそれを用いた膜形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物およびそれを用いた膜形成方法に関する。

背景技術

[0002] 一般に、芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンから得られる全芳香族ポリイミドは、分子の剛直性や、分子が共鳴安定化していること、強い化学結合を有すること等に起因して、優れた耐熱性、機械的特性等を有しており、電気、電池、自動車および航空宇宙産業などの分野において、フィルム、コーティング剤、成型部品、絶縁材料として幅広く使用されている。

[0003] しかしながら、前記従来のポリイミド（形成用組成物）を用いて、ガラス基板のような支持体上で成膜を行うと、成膜時の収縮変形に伴い、得られる膜が反りを生じる問題が指摘されている。

[0004] ここで、特許文献1には、p-フェニレンジアミンおよびs-ビフェニルテトラカルボン酸無水物等から合成されたポリイミド前駆体を含むフレキシブルデバイス基板用ポリイミド前駆体樹脂組成物が開示されている。

また、該樹脂組成物は、ガラス基板等のキャリア基板上に塗布することで成膜でき、耐熱性に優れ、熱膨張係数の低いポリイミド膜となって、回路等の形成過程でキャリア基板層からのはがれを生じさせず、ガラス基板から剥がす際には、きれいに剥がせるものであることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2010-202729号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、従来のポリイミド前駆体を含む樹脂組成物は、該組成物を

ガラス基板等の支持体上に塗布し成膜する場合には、乾燥速度が遅く、生産性に劣るものであった。

[0007] 本発明の目的は、乾燥速度が速く生産性に優れ、かつ、基板との密着性と剥離性に優れ、高いガラス転移温度を有し、反りの発生が少ない膜を容易に製造できる樹脂組成物および膜形成方法を提供することにある。

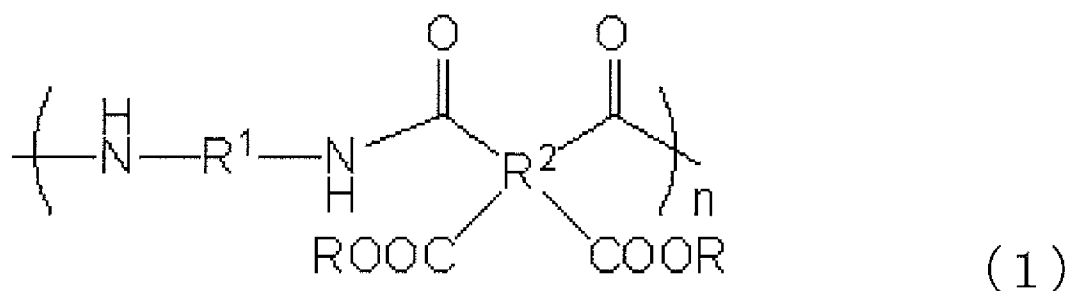
課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、前記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定の構造単位を有するポリイミド前駆体（ポリアミック酸）と混合溶媒とを含む樹脂組成物によれば、前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、以下の〔１〕～〔１６〕を提供するものである。

[0009] 〔１〕 下記式（２）で表される構造単位を含む下記式（１）で表される構造単位、を有するポリイミド前駆体、および、アミド系溶媒と沸点が２０℃以下の非アミド系溶媒との混合溶媒を含む樹脂組成物。

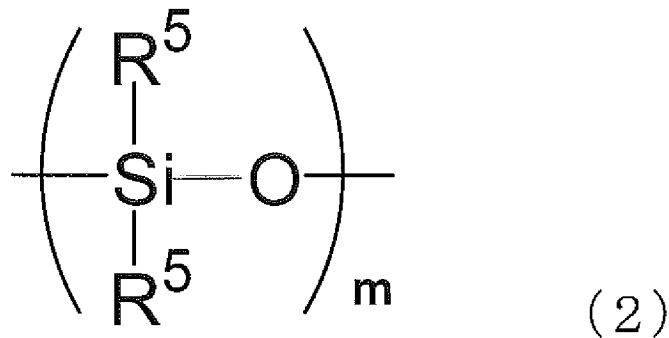
[0010] [化１]



（式（１）中、Rは各々独立に水素原子または一価の有機基を示し、R¹は各々独立に二価の有機基を示し、R²は各々独立に四価の有機基を示し、nは正の整数を示す。）

[0011]

[化2]



(式(2)中、複数あるR⁵は各々独立に炭素数1～20の一価の有機基を示し、mは3～200の整数を示す。)

[0012] [2] 前記アミド系溶媒が、炭素数3以上10以下のアミド類である、
[1]に記載の樹脂組成物。

[3] 前記アミド系溶媒が、沸点200～400℃のアミド類である、
[1]または[2]に記載の樹脂組成物。

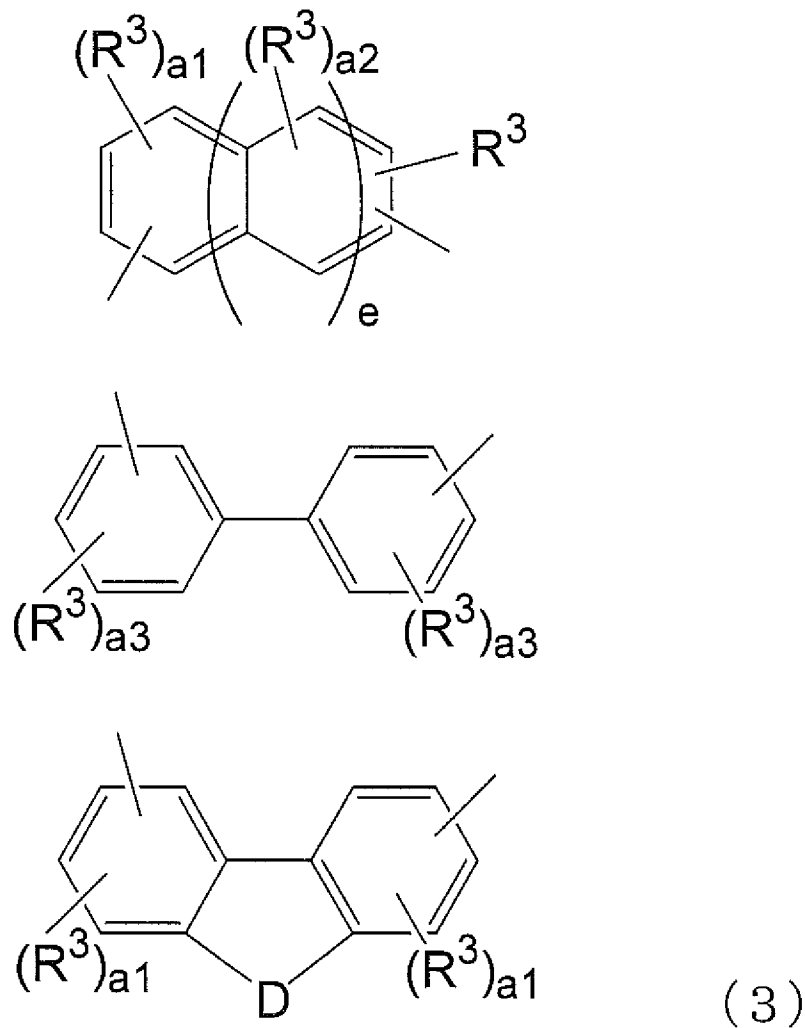
[4] 前記混合溶媒100質量部に対して、前記アミド系溶媒を5～95質量部含む、[1]～[3]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[0013] [5] 前記非アミド系溶媒が、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、ニトリル系溶媒およびエステル系溶媒からなる群より選ばれる少なくとも1種の有機溶媒を含む、[1]～[4]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[0014] [6] 前記式(1)において、R¹は各々独立に、下記式(3)で表される群より選ばれる基である、[1]～[5]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[0015]

[化3]

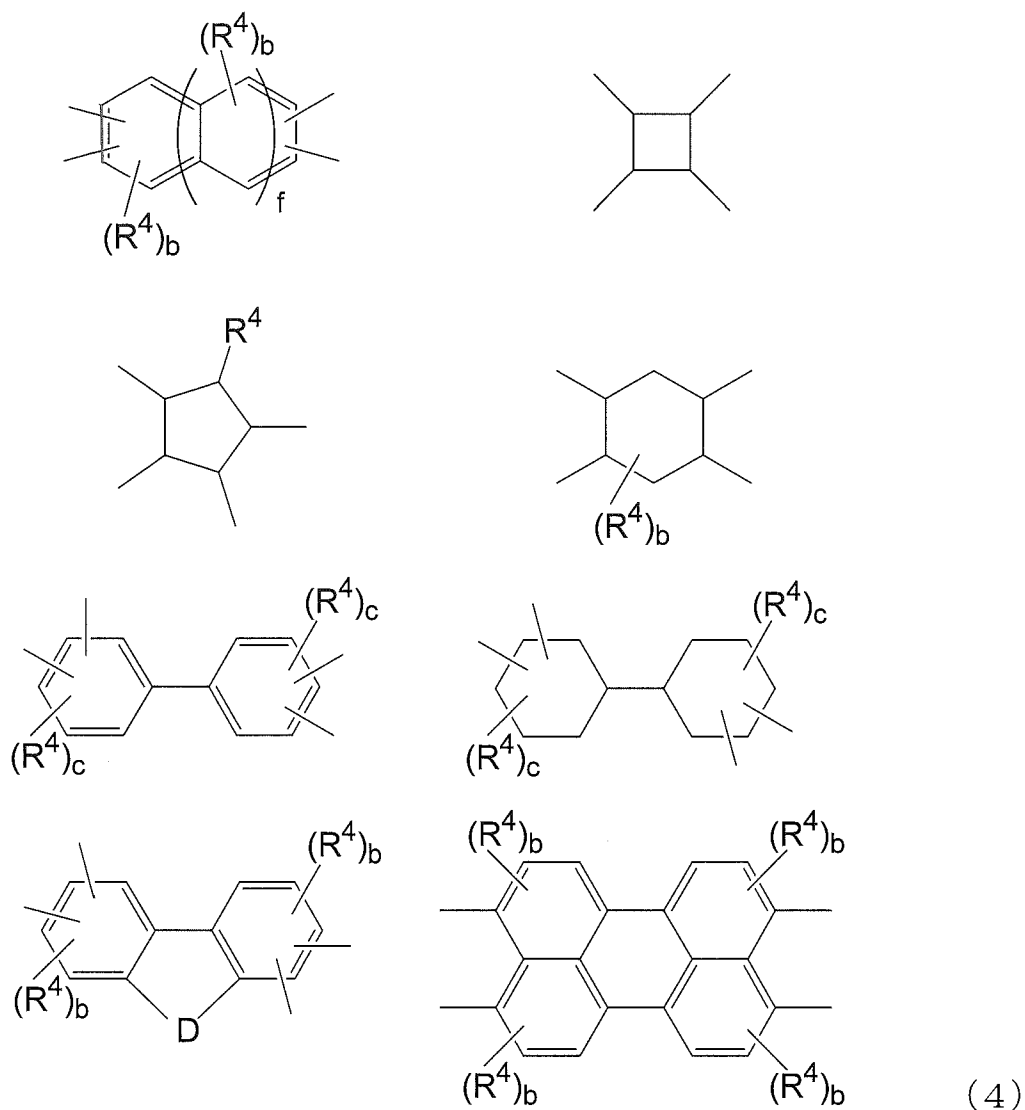


(式(3)中、 R^3 は各々独立にエーテル結合、チオエーテル基、ケトン基、エステル結合、スルフォニル基、アルキレン基、アミド基もしくはシロキサン基を含む基、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基またはスルホ基を示し、このアルキル基およびアルキレン基の水素原子はハロゲン原子で置換されてもよく、 D は、エーテル結合、チオエーテル基、ケトン基、エステル結合、スルフォニル基、アルキレン基、アミド基またはシロキサン基を示し、 a_1 は各々独立に1～3の整数を示し、 a_2 は各々独立に1または2を示し、 a_3 は各々独立に1～4の整数を示し、 e は0～3の整数を示す。)

[0016] [7] 前記式(1)において、 R^2 は各々独立に、下記式(4)で表され

る群より選ばれる基である、[1]～[6]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[0017] [化4]



(式(4)中、 R^4 は各々独立に水素原子またはアルキル基を示し、アルキル基の水素原子はハロゲン原子で置換されてもよく、Dは、エーテル結合、チオエーテル基、ケトン基、エステル結合、スルフォニル基、アルキレン基、アミド基またはシロキサン基を示し、bは各々独立に1または2を示し、cは各々独立に1～3の整数を示し、fは0～3の整数を示す。)

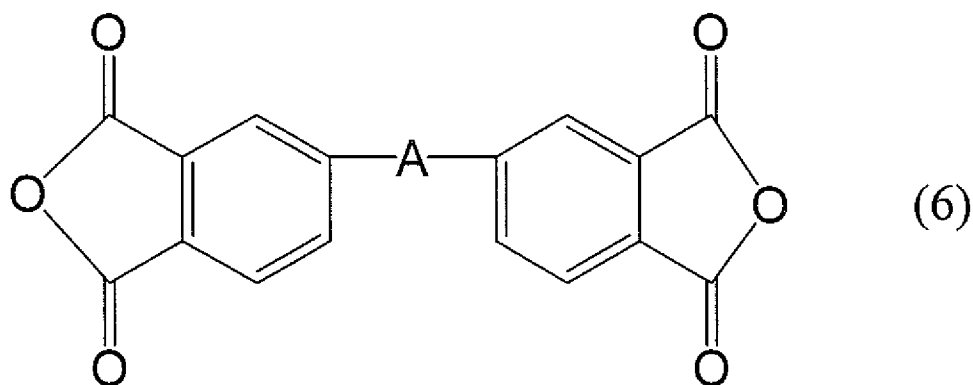
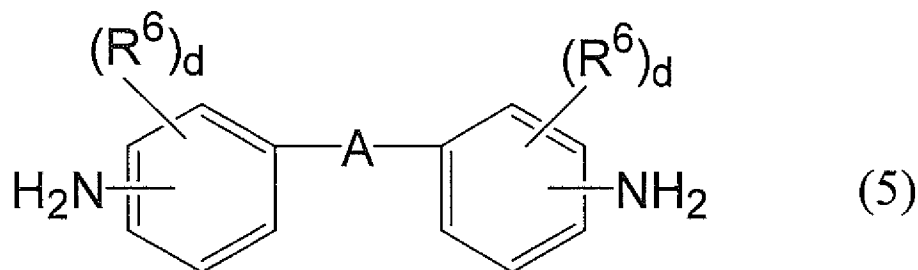
[0018] [8] 前記ポリイミド前駆体中、前記式(2)で表される構造単位が2～40質量%含まれる、[1]～[7]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[0019] [9] 前記式(2)において、複数ある R^5 の少なくとも1つがアリール基を含む、[1]～[8]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[0020] [10] 前記ポリイミド前駆体が、前記式(1)に含まれる構造単位の外に、該前駆体の主鎖に、エーテル結合、チオエーテル基、ケトン基、エステル結合、スルフォニル基、アルキレン基、アミド基およびシロキサン基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基を含む単量体由来する構造単位を、前記ポリイミド前駆体中、さらに0～15質量%含む、[1]～[9]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[0021] [11] 前記単量体が、下記式(5)または式(6)で表される化合物である、[10]に記載の樹脂組成物。

[0022] [化5]



(式(5)および(6)中、 A は各々独立にエーテル結合、チオエーテル基、ケトン基、エステル結合、スルフォニル基、アルキレン基、アミド基およびシロキサン基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基を含む基を示し、 R^6 は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはニトロ基を示

し、アルキル基の水素原子はハロゲン原子で置換されてもよく、dは各々独立に1～4の整数を示す。)

[0023] [12] 前記ポリイミド前駆体の重量平均分子量が10000～100000である、[1]～[11]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[13] ポリイミド前駆体の濃度が、前記樹脂組成物中、3～60質量％である、[1]～[12]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[0024] [14] E型粘度計(25℃)で測定した粘度が100～500000 mPa・sの範囲である、[1]～[13]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[0025] [15] 膜形成用である、[1]～[14]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[0026] [16] [1]～[15]のいずれかに記載の樹脂組成物を、基板上に塗布して塗膜を形成する工程と、該塗膜から前記混合溶媒を除去して膜を得る工程とを含む、膜形成方法。

発明の効果

[0027] 本発明に係る樹脂組成物によれば、高いガラス転移温度を有し、反りの発生が少ない膜を容易に、短時間に、生産性よく製造することができる。

また、本発明に係る樹脂組成物によれば、ガラス基板やSi基板等の基板に樹脂組成物を塗布して膜を形成する際の、該基板との密着性および剥離性に優れる膜を容易に形成することができる。

発明を実施するための形態

[0028] <<樹脂組成物>>

本発明の樹脂組成物は、前記式(2)で表される構造単位を含む前記式(1)で表される構造単位、を有するポリイミド前駆体、および、アミド系溶媒と沸点が200℃以下の非アミド系溶媒との混合溶媒を含む。

本発明の樹脂組成物は、前記ポリイミド前駆体および混合溶媒を含むため、高いガラス転移温度を有し、反りの発生が少ない膜を容易に、短時間に、生産性よく製造することができ、また、ガラス基板やシリコン(Si)基板

等の基板に該樹脂組成物を塗布して膜を形成する際の、該基板との密着性および剥離性に優れる膜を容易に形成することができる。

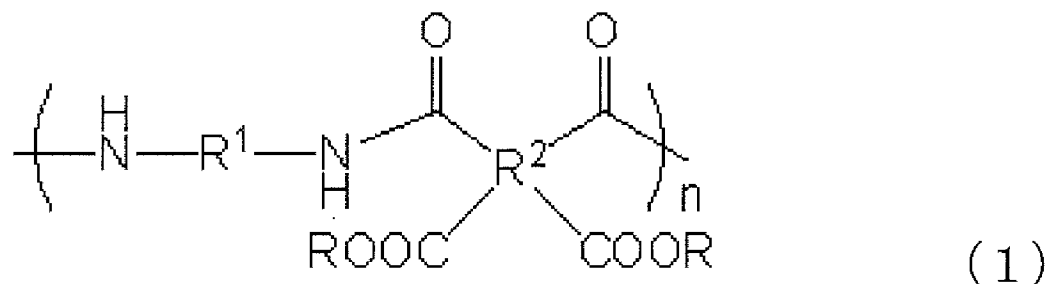
[0029] なお、本発明において、「密着性」とは、例えば、基板上で膜を形成している際、または、形成した膜の上に金属などの配線等を設けるデバイス作成をしている際などには、塗膜（膜）と基板とが剥離しにくい性質をいい、「剥離性」とは、例えば、基板から膜を剥がしたい時（基板から膜を剥がすための力等かける時）に、剥離痕が少なく基板上から膜を剥離できる性質をいう。

[0030] <ポリイミド前駆体>

前記ポリイミド前駆体は、下記式（２）で表される構造単位を含む下記式（１）で表される構造単位（以下「構造単位（１）」ともいう。）、を有する。前記ポリイミド前駆体は、構造単位（１）を有するため、該前駆体から得られるポリイミドは、剛直な構造部位と下記式（２）で表される構造単位（以下「構造単位（２）」ともいう。）を含む柔軟な構造部位とを有し、該剛直な構造部位が海部となり、柔軟な構造部位が島部となるミクロ相分離構造を形成すると考えられる。ポリイミドが、このミクロ相分離構造を形成することにより、得られる膜の残留応力が低減されと考えられる。

[0031] なお、本発明において、ミクロ相分離とは、剛直な構造部位からなる海部に柔軟な構造部位からなる島部が１ｎｍ～１μｍ程度のサイズ（ＴＥＭ測定による（以下同様に測定））で分散していることをいう。

[0032] [化6]



[0033] 前記式（１）中、Rは各々独立に水素原子または一価の有機基を示し、R¹

は各々独立に二価の有機基を示し、 R^2 は各々独立に四価の有機基を示す。 n は正の整数を示し、好ましくは1～2500の整数である。

[0034] 前記式(1)中、 R における、一価の有機基としては、前記前駆体の溶媒への溶解性向上や合成容易さという観点から、炭素数1～20の一価の有機基が好ましい。なお、「炭素数1～20」は、「炭素数1以上、炭素数20以下」を示す。本発明における同様の記載は同様の意味を示す。

[0035] 前記 R における炭素数1～20の一価の有機基としては、炭素数1～20の一価の炭化水素基等を挙げることができる。

炭素数1～20の炭化水素基としては、炭素数1～20のアルキル基等が挙げられる。

炭素数1～20のアルキル基としては、炭素数1～10のアルキル基であることが好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。

[0036] 前記 R としては、前駆体の合成やイミド化反応の容易さおよび脱離成分種が低分子でかつ分子量が小さいため、該前駆体をイミド化する際の重量ロスが小さいという観点から、水素原子であることが好ましい。

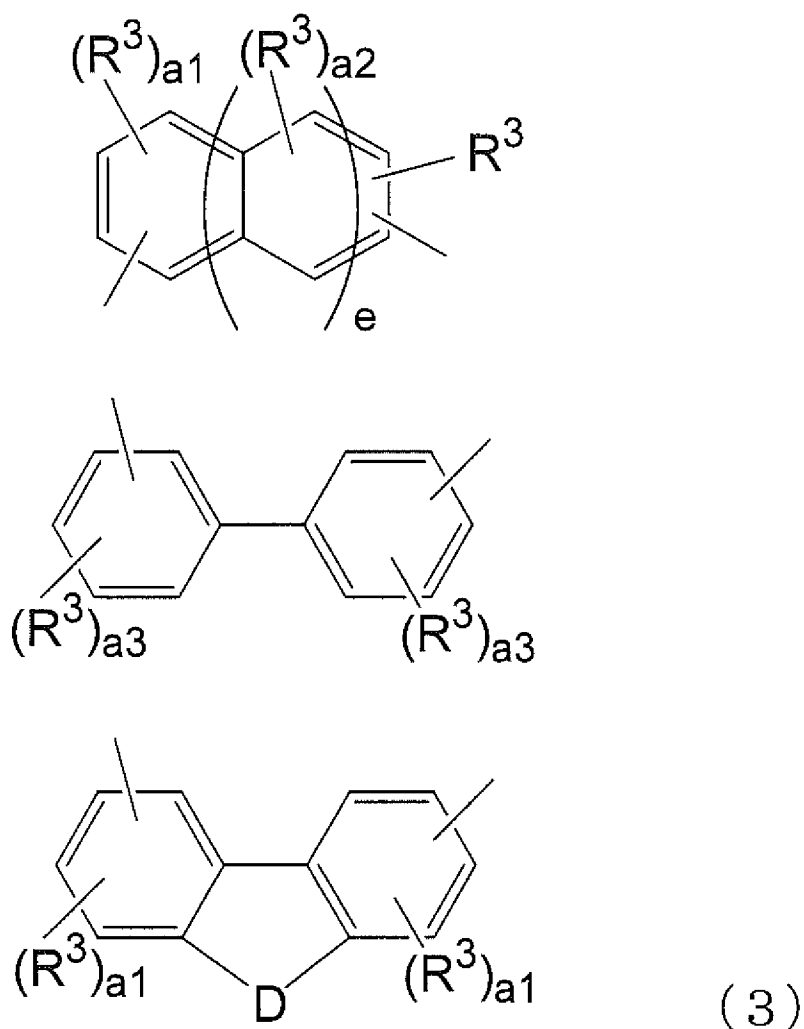
[0037] 前記式(1)中、 R^1 における、二価の有機基としては、炭素数1～40の二価の有機基が好ましい。

炭素数1～40の二価の有機基としては、炭素数3～40の二価の脂環式炭化水素基または炭素数6～40の二価の芳香族炭化水素基が好ましい。前記脂環式炭化水素基および芳香族炭化水素基には、環構造を2以上含む場合、環同士が1個以上の結合を共有する多環式構造、スピロ炭化水素構造、およびビフェニルのように環と環とを単結合等の結合基で結合した構造等が含まれる。前記結合基としては、前記単結合の他にエーテル結合、チオエーテル基、ケトン基、エステル結合、スルフォニル基、アルキレン基、アミド基およびシロキサン基等が挙げられる。前記二価の有機基が水素原子を含む場合、任意の水素原子はハロゲン原子で置換されてもよい。

[0038] 前記二価の有機基としては、下記式（３）で表される群より選ばれる基であることがより好ましく、下記式（３'）で表される群より選ばれる基であることがさらに好ましい。R¹における二価の有機基が、下記式（３）および（３'）で表される群より選ばれる基であると、前記海部はより剛直な骨格を有する構造となる。よって、残留応力が小さく、反りの発生が抑制された膜を得ることができるため好ましい。

[0039] なお、「反り」は、目視により判断される膜の丸まりであり、「残留応力」とは、樹脂組成物をガラス基板等の基板上に塗布して膜を形成した後の膜内部に残っている応力のことをいい、膜に生じ得る「反り」の目安となる。具体的には、下記実施例に記載の方法で測定することができる。

[0040] [化7]



[0041] 前記式(3)中、 R^3 は各々独立にエーテル結合、チオエーテル基、ケトン基、エステル結合、スルフォニル基、アルキレン基、アミド基もしくはシロキサン基を含む基；水素原子；ハロゲン原子；アルキル基；ヒドロキシ基；ニトロ基；シアノ基；またはスルホ基を示し、このアルキル基およびアルキレン基の水素原子はハロゲン原子で置換されてもよく、Dは、エーテル結合、チオエーテル基、ケトン基、エステル結合、スルフォニル基、アルキレン基、アミド基またはシロキサン基を示し、 a_1 は各々独立に1～3の整数を示し、 a_2 は各々独立に1または2を示し、 a_3 は各々独立に1～4の整数を示し、 e は0～3の整数を示す。

[0042] 前記エーテル結合、チオエーテル基、ケトン基、エステル結合、スルフォニル基、アルキレン基、アミド基もしくはシロキサン基を含む基としては、エーテル結合、チオエーテル基、ケトン基、エステル結合、スルフォニル基、アルキレン基、アミド基またはシロキサン基を含む炭素数1～10の有機基等が挙げられる。

[0043] R^3 としては、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基またはスルホ基が好ましく、水素原子またはアルキル基がより好ましい。

前記式(3)中、 R^3 におけるアルキル基としては、好ましくは炭素数1～20のアルキル基が挙げられ、より好ましくは炭素数1～10のアルキル基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。

これらのアルキル基における任意の水素原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子で置換されてもよい。

[0044] 前記式(3)中、 R^3 およびDにおけるアルキレン基としては、メチレン基または炭素数2～20のアルキレン基等が挙げられ、このメチレン基およびアルキレン基の水素原子はハロゲン原子で置換されてもよい。

[0045] 前記炭素数2～20のアルキレン基としては、炭素数2～10のアルキレ

ン基であることが好ましく、ジメチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、イソプロピリデン基、フルオレン基およびこれらのアルキレン基における任意の水素原子が、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子で置換された基等が挙げられる。

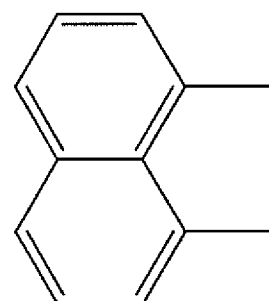
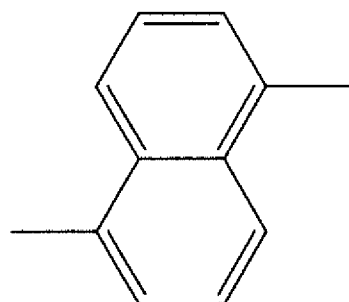
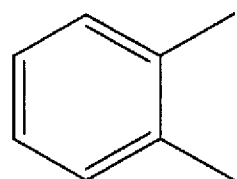
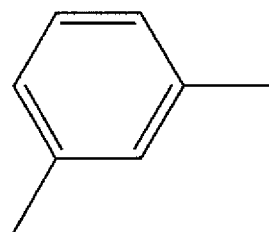
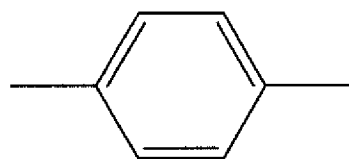
[0046] Dとしては、前記式(3)で表される基を含む、前記前駆体の原料となる化合物の入手性、得られる膜の耐熱性の観点からスルフォニル基が好ましい。

eは、0～2の整数が好ましく、0または1がより好ましく、前記前駆体の溶解性、着色性の観点から、0がさらに好ましい。

[0047] 前記式(3)で表される基としては、例えば、以下(3-1)～(3-3)で表される基が挙げられる。

[0048]

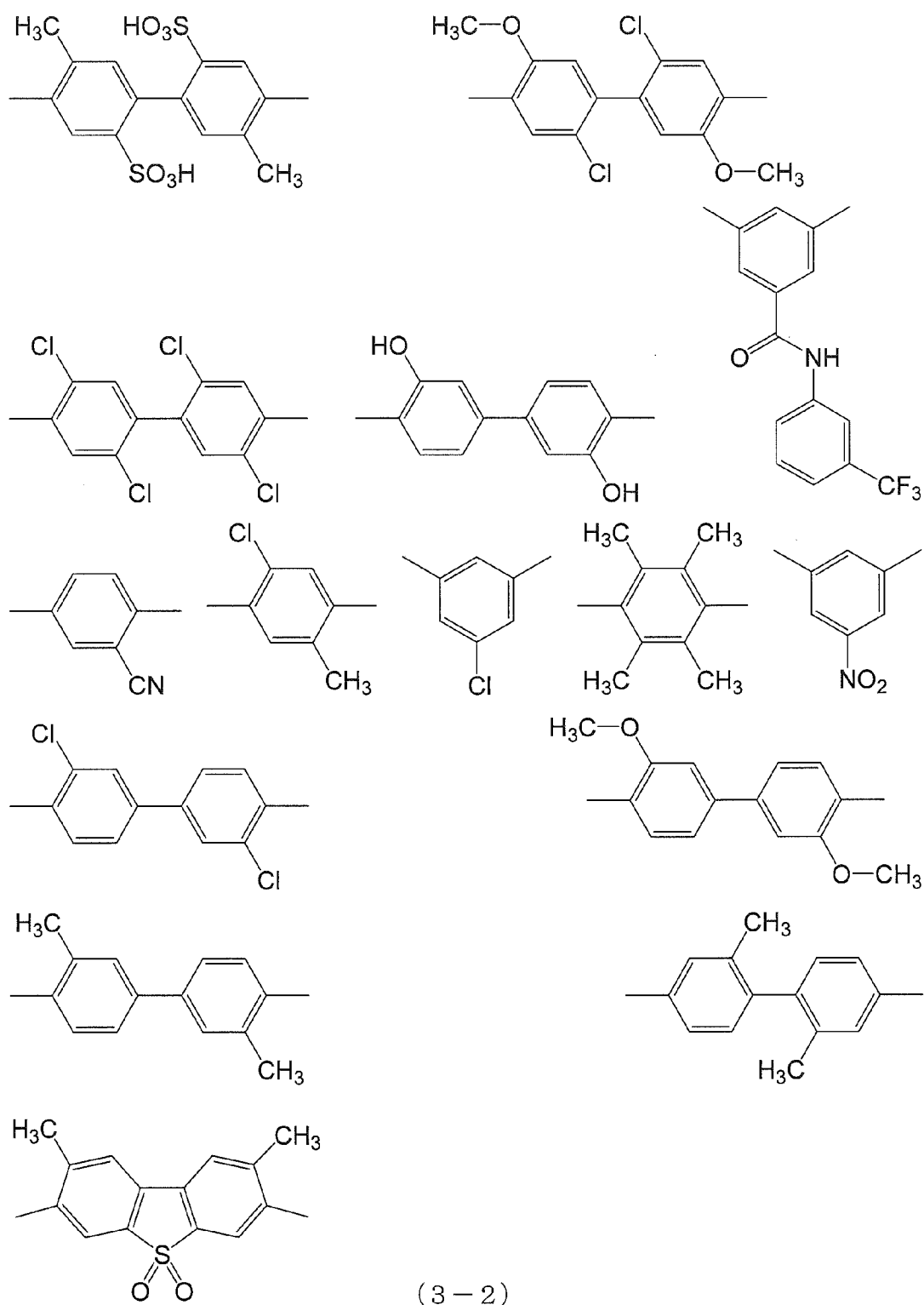
[化8]



(3-1)

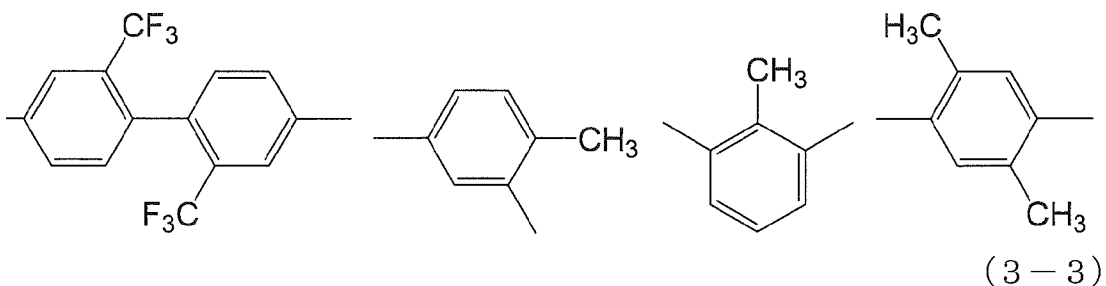
[0049]

[化9]



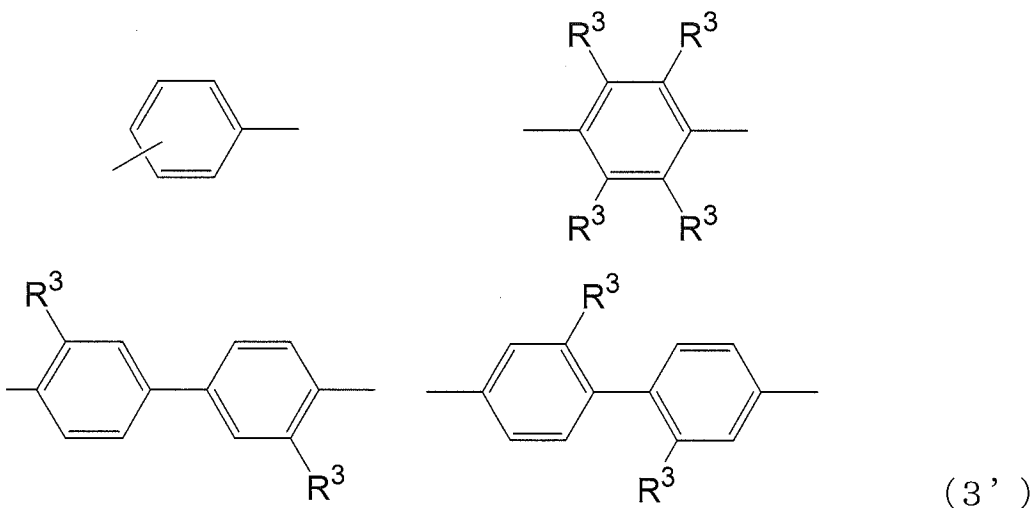
[0050]

[化10]



[0051] 前記式(1)中、 R^1 における、二価の有機基としては、下記式(3')で表される群より選ばれる基であることが、耐熱性、低線膨張率かつ残留応力が小さく、反りの発生が抑制された膜を得ることができるため好ましい。

[0052] [化11]



[0053] 前記式(3')中、 R^3 は各々独立に前記式(3)中の R^3 と同義である。

[0054] 前記式(1)中、 R^2 における、四価の有機基としては、炭素数1～40の四価の有機基が好ましい。

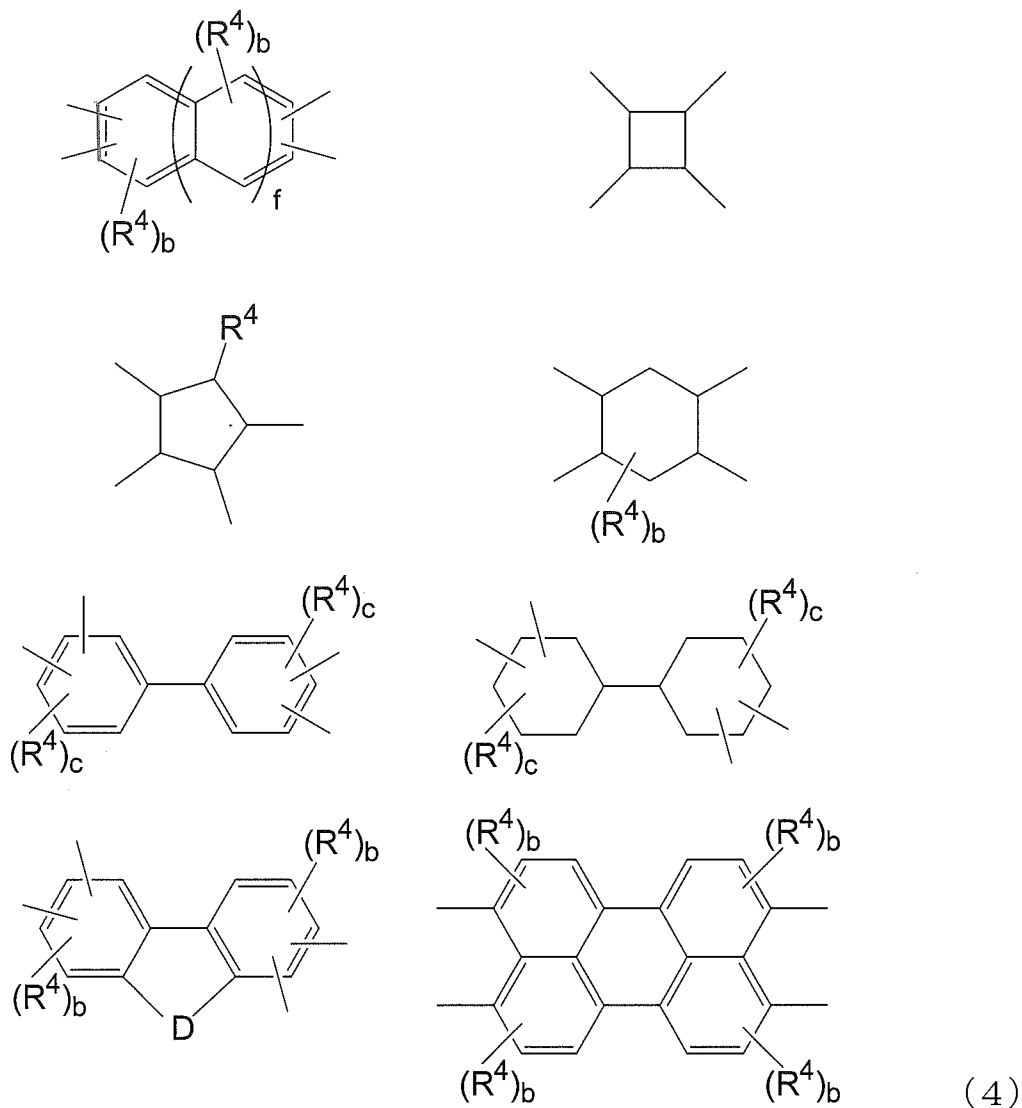
炭素数1～40の四価の有機基としては、炭素数3～40の四価の脂環式炭化水素基または炭素数6～40の四価の芳香族炭化水素基が好ましい。前記脂環式炭化水素基および芳香族炭化水素基には、環構造を2以上含む場合、環同士が1個以上の結合を共有する多環式構造、スピロ炭化水素構造、およびビフェニルのように環と環とを単結合等の結合基で結合した構造等が含まれる。前記結合基としては、前記単結合の他にエーテル結合、チオエーテ

ル基、ケトン基、エステル結合、スルフォニル基、アルキレン基、アミド基およびシロキサン基等が挙げられる。

[0055] 前記四価の有機基としては、得られる膜の耐熱性を向上させ線膨張率を低くできるという観点から、下記式（４）で表される群より選ばれる基であることがより好ましく、下記式（４'）で表される群より選ばれる基であることがさらに好ましい。R²における四価の有機基が、下記式（４）で表される群より選ばれる基、特に下記式（４'）で表される群より選ばれる基であると、前記ポリイミド前駆体から得られるポリイミドは、剛直な骨格を有する構造となり、ミクロ相分離構造を形成しやすくなるため、残留応力が小さく、反りの発生が抑制された膜を得ることができる等の点で好ましい。

[0056]

[化12]



[0057] 前記式(4)中、 R^4 は各々独立に水素原子またはアルキル基を示し、アルキル基の水素原子はハロゲン原子で置換されてもよく、 D は、前記式(3)中の D と同義であり、 b は各々独立に1または2を示し、 c は各々独立に1～3の整数を示し、 f は0～3の整数を示す。

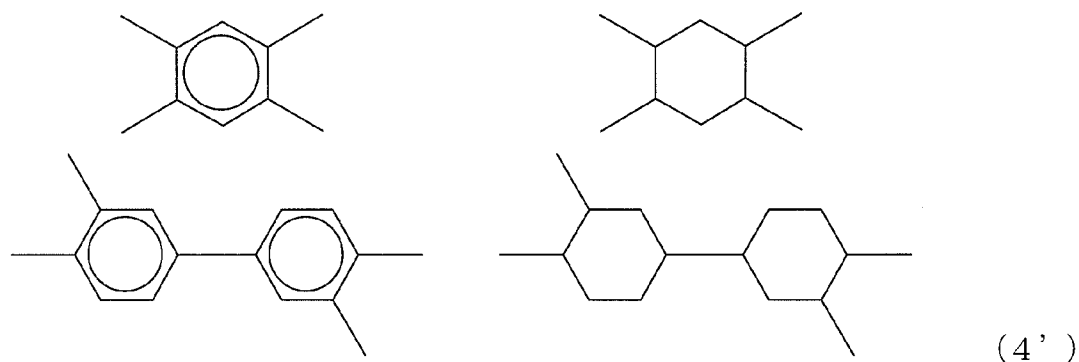
[0058] 前記式(4)中、 R^4 におけるアルキル基としては、それぞれ、前記式(3)中、 R^3 におけるアルキル基と同様の基等が挙げられ、 R^4 としては水素原子が好ましい。

D としては、スルフォニル基が好ましく、 f は、0～2が好ましく、0ま

たは1がより好ましく、0がさらに好ましい。

[0059] 前記式(4)で表される群より選ばれる基は、下記式(4')で表される群より選ばれる基であることが、耐熱性、低線膨張性、残留応力が小さく、反りの発生が抑制された膜を得ることができるため好ましい。

[0060] [化13]

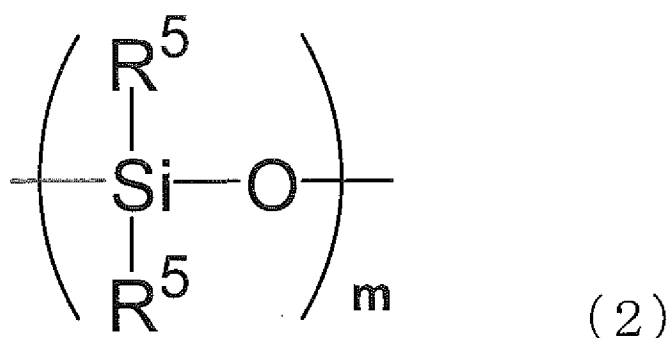


[0061] 前記構造単位(1)には、構造単位(2)が含まれる。該構造単位(2)は、前記構造単位(1)中の複数ある R^1 および R^2 からなる群より選ばれる少なくとも1つの基に含まれてもよく、前記構造単位(1)の末端に含まれてもよいが、複数ある R^1 および R^2 からなる群より選ばれる少なくとも1つの基に含まれることが好ましい。なお、「複数ある R^1 および R^2 からなる群より選ばれる少なくとも1つの基は、構造単位(2)を含む」とは、 n が2以上の場合には、 R^1 および R^2 はそれぞれ2以上構造単位(1)中に存在するが、これらの複数ある R^1 および R^2 のうち、少なくとも1つが下記式(2)で表される構造単位を含むことを意味する。

前記ポリイミド前駆体は、構造単位(2)を含むため、該前駆体を含む樹脂組成物によれば、残留応力が小さく、反りの発生が抑制された膜を得ることができる。

[0062]

[化14]



[0063] 前記式(2)中、複数ある R^5 は各々独立に炭素数1～20の一価の有機基を示し、 m は3～200の整数を示す。

[0064] 前記式(2)中、 R^5 における炭素数1～20の一価の有機基としては、炭素数1～20の一価の炭化水素基および炭素数1～20の一価のアルコキシ基等を挙げることができる。

[0065] 前記 R^5 における炭素数1～20の一価の炭化水素基としては、炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、および炭素数6～20のアリール基等が挙げられる。

[0066] 前記炭素数1～20のアルキル基としては、炭素数1～10のアルキル基であることが好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。

前記炭素数3～20のシクロアルキル基としては、炭素数3～10のシクロアルキル基であることが好ましく、具体的には、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

前記炭素数6～20のアリール基としては、炭素数6～12のアリール基であることが好ましく、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。

[0067] 前記 R^5 における炭素数1～20の一価のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、フェ

ノキシ基、プロペニルオキシ基およびシクロヘキシルオキシ基等が挙げられる。

[0068] 前記式(2)における複数ある R^5 の少なくとも1つは、アリール基を含むことが、前記柔軟な構造部位からなる島部が前記剛直な構造部位からなる海部との親和性に優れ、1 nm～1 μ m程度のサイズで(均一)分散(ミクロ相分離)しやすくなるため好ましい。より具体的には、複数ある R^5 は、炭素数1～10のアルキル基および炭素数6～12のアリール基であることが好ましい。この場合、構造単位(2)中の全ての R^5 のうち、炭素数1～10のアルキル基のモル数(i)と炭素数6～12のアリール基のモル数(ii)との比(但し、 $(i) + (ii) = 100$)は、好ましくは $(i) : (ii) = 90 \sim 10 : 10 \sim 90$ であり、より好ましくは $(i) : (ii) = 85 \sim 15 : 15 \sim 85$ であり、さらに好ましくは $(i) : (ii) = 85 \sim 65 : 15 \sim 35$ である。

[0069] 構造単位(2)中の全ての R^5 のうち、アルキル基のモル数(i)とアリール基のモル数(ii)との比が前記範囲を外れると、得られるポリイミドがミクロ相分離構造を形成することができないおそれがある。アルキル基のモル数(i)とアリール基のモル数(ii)との比が前記範囲にあると、ミクロ相分離(構造単位(2)を含む構造部位がナノ分散)可能となり、低い線膨張係数および低い残留応力等を有する膜を得ることができる。

[0070] 前記炭素数1～10のアルキル基としてはメチル基が好ましく、前記炭素数6～12のアリール基としてはフェニル基が好ましい。

[0071] 前記ポリイミド前駆体全体を100質量%とした場合、前記構造単位(2)は、2～40質量%含まれることが好ましく、2～23質量%含まれることが好ましく、2～22質量%含まれることがより好ましく、3～21質量%含まれることがさらに好ましい。

[0072] ポリイミド前駆体中に含まれる構造単位(2)の割合が前記範囲を超えると、ガラス基板等の基板に本発明の樹脂組成物を塗布し、塗膜を形成した場合、該基板から、形成した塗膜を剥離することが困難となる傾向がある。ま

た、ポリイミド前駆体中に含まれる構造単位（２）の量が前記範囲を下回ると、ガラス基板等の基板に本発明の樹脂組成物を塗布し、塗膜を形成した場合、形成した塗膜の残留応力が高くなり、該基板から塗膜を剥離した時に、得られる膜に反りが発生するおそれがある。

[0073] 前記式（２）中の m は３～２００の整数であり、好ましくは１０～２００、より好ましくは２０～１５０、さらに好ましくは３０～１００、特に好ましくは３５～８０の整数である。 m が２以下であると、ポリイミド前駆体から得られるポリイミドがミクロ相分離構造を形成しにくくなる場合があり、 m が２００を超えると、構造単位（２）を含む構造部位からなる島部の大きさが１ μm を超え、得られる膜が白濁したり、機械強度が低下するなどの問題が生じる場合がある。

[0074] 前記ポリイミド前駆体は、該ポリイミド前駆体１００質量％中、前記構造単位（１）を好ましくは６０質量％以上、より好ましくは７７質量％以上、さらに好ましくは７９質量％以上含む。ポリイミド前駆体中、前記構造単位（１）の割合が前記範囲にあると、残留応力が小さく、反りが生じにくい膜を得ることができる。

[0075] なお、ポリイミド前駆体１００質量％中、前記構造単位（１）を６０質量％以上含むとは、構造単位 $-\text{NH}-\text{R}^1-\text{NH}-$ 、構造単位 $-\text{NH}-\text{R}^1-\text{NH}_2$ 、構造単位 $-\text{CO}-\text{R}^2(\text{COOR})_2-\text{CO}-$ 、構造単位 $-\text{CO}-\text{R}^2(\text{COOR})_2-\text{COOH}$ 、構造単位（２）、および、構造単位 $-(\text{Si}(\text{R}^5)_2-\text{O})_m-\text{Si}(\text{R}^5)_2-\text{R}^{10}-\text{R}^{11}$ 等の R^1 、 R^2 および構造単位（２）を含む構造単位の合計が６０質量％以上であることを意味する。（なお、 R^1 、 R^2 および R は前記式（１）中の R^1 、 R^2 および R と同義であり、 R^5 は前記式（２）中の R^5 と同義であり、 R^{10} および R^{11} は下記式（７'）および（８'）中の R^{10} および R^{11} と同義である。）

[0076] 前記構造単位（１）において、 R^1 が前記式（３）で表される群より選ばれる基、特に前記式（３'）で表される群より選ばれる基であり、 R^2 が、前記式（４）で表される群より選ばれる基、特に前記式（４'）で表される群より選

ばれる基であり、前記式（２）中の m が３以上であると、前記ポリイミド前駆体から得られるポリイミドはよりミクロ相分離構造をとり易くなるため残留応力の低減の点等から特に好ましい。

[0077] 前記ポリイミド前駆体は、所望の用途および成膜条件等に応じて、前記式（１）に含まれる構造単位他に、該前駆体の主鎖に、エーテル結合、チオエーテル基、ケトン基、エステル結合、スルフォニル基、アルキレン基、アミド基およびシロキサン基からなる群より選ばれる少なくとも１種の基を含む単量体（以下「単量体（１）」ともいう。）に由来する構造単位（以下「構造単位（５６）」ともいう。）を含んでいてもよい。

前記アルキレン基としては、前記式（３）中、 R^3 におけるアルキレン基と同様の基等が挙げられる。

[0078] なお、「前記式（１）に含まれる構造単位」とは、構造単位 $-NH-R^1-NH-$ 、構造単位 $-NH-R^1-NH_2$ 、構造単位 $-CO-R^2(COOR)_2-CO-$ 、構造単位 $-CO-R^2(COOR)_2-COOH$ 、構造単位（２）、および、構造単位 $-(Si(R^5)_2-O)_m-Si(R^5)_2-R^{10}-R^{11}$ 等の R^1 、 R^2 および構造単位（２）を含む構造単位のことをいう（なお、 R^1 、 R^2 および R は前記式（１）中の R^1 、 R^2 および R と同義であり、 R^5 は前記式（２）中の R^5 と同義であり、 R^{10} および R^{11} は下記式（７'）および（８'）中の R^{10} および R^{11} と同義である。）。

[0079] 構造単位（５６）は、前記ポリイミド前駆体の主鎖に含まれる、前記構造単位（１）中の R^1 および R^2 で表される基ならびに構造単位（２）を含まない、テトラカルボン酸二無水物およびこれらの誘導体またはイミノ形成化合物に由来する構造単位のことをいう。

前記ポリイミド前駆体の主鎖とは、前記構造単位（１）の R^1 や R^2 が含まれる鎖を意味し、例えば、構造単位（１）における $-COOR$ は、主鎖ではなく、側鎖である。

[0080] 前記ポリイミド前駆体に構造単位（５６）が含まれると、得られる膜の線膨張係数が上昇し、所望に応じて伸ばすことが可能な膜が得られる。

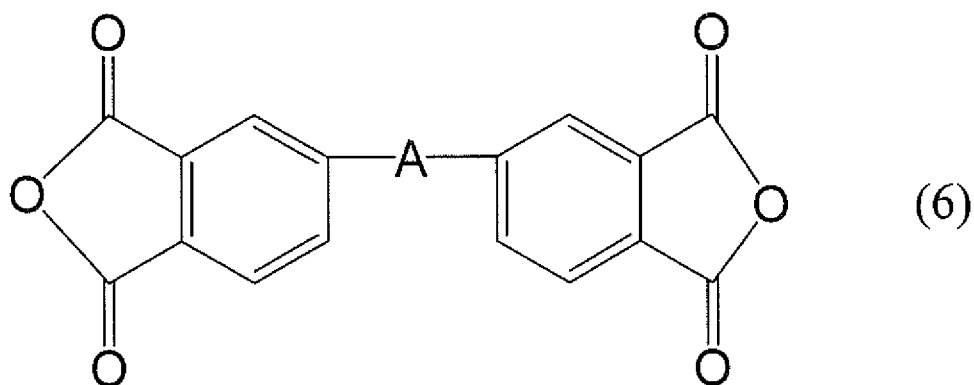
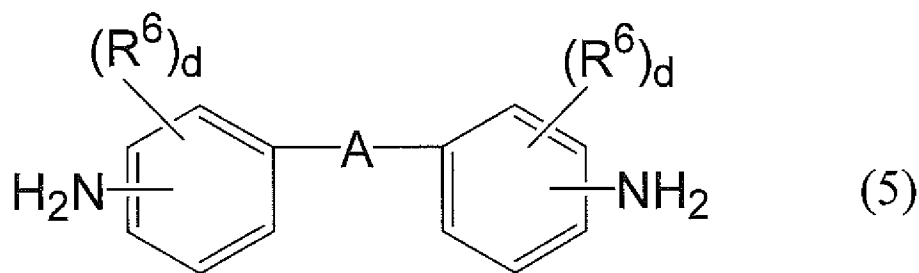
[0081] 前記ポリイミド前駆体は、構造単位（５６）の含有量および／または構造単位（２）の含有量を増加させると線膨張係数は増加するため、Cuを含む基板やSiを含む基板上などに樹脂組成物を塗布する場合には、これらの基板に応じて構造単位（５６）および／または構造単位（２）の配合量を変化させればよい。

[0082] 具体的には、Cuの線膨張係数は 16.8 ppm/K であるため、Cuからなる基板上に本発明の樹脂組成物を塗布する場合には、前記ポリイミド前駆体は、構造単位（５６）を含むことが好ましく、Siの線膨張係数は 3 ppm/K であるため、Siからなる基板上に本発明の樹脂組成物を塗布する場合には、前記ポリイミド前駆体は、構造単位（５６）を含まないことが好ましい。その他、クロムの線膨張係数は 8.2 ppm/K 、ガラスの線膨張係数は 9 ppm/K 、ステンレスSUS430の線膨張係数は 10.4 ppm/K 、ニッケルの線膨張係数は 12.8 ppm/K であるため、これらからなる基板上に本発明の樹脂組成物を塗布する場合には、前記ポリイミド前駆体は、ポリイミド前駆体100質量%中、構造単位（５６）を0～15質量%含むことが好ましい。

[0083] 前記単量体（１）としては、下記式（５）で表される化合物（以下「化合物（５）」ともいう。）または式（６）で表される化合物（以下「化合物（６）」ともいう。）であることが好ましい。

[0084]

[化15]



[0085] 前記式 (5) および (6) 中、A は各々独立にエーテル結合 ($-O-$)、チオエーテル基 ($-S-$)、ケトン基 ($-C(=O)-$)、エステル結合 ($-COO-$)、スルフォニル基 ($-SO_2-$)、アルキレン基 ($-R^7-$)、アミド基 ($-C(=O)-NR^8-$) およびシロキサン基 ($-Si(R^9)_2-O-Si(R^9)_2-$) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の基を含む基を示し、 R^6 は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはニトロ基を示し、アルキル基の水素原子はハロゲン原子で置換されてもよく、 d は各々独立に 1 ~ 4 の整数を示す。

[0086] なお、前記 R^8 および R^9 は各々独立に水素原子、アルキル基またはハロゲン原子を示し、このアルキル基の水素原子はハロゲン原子で置換されてもよい。前記 R^6 、 R^8 および R^9 におけるアルキル基としては、前記式 (3) 中、 R^3 におけるアルキル基と同様の基等が挙げられる。前記ハロゲン原子としては、塩素原子またはフッ素原子が好ましい。

[0087] 前記 A としては、エーテル結合が好ましく、前記 R^6 としては水素原子が好

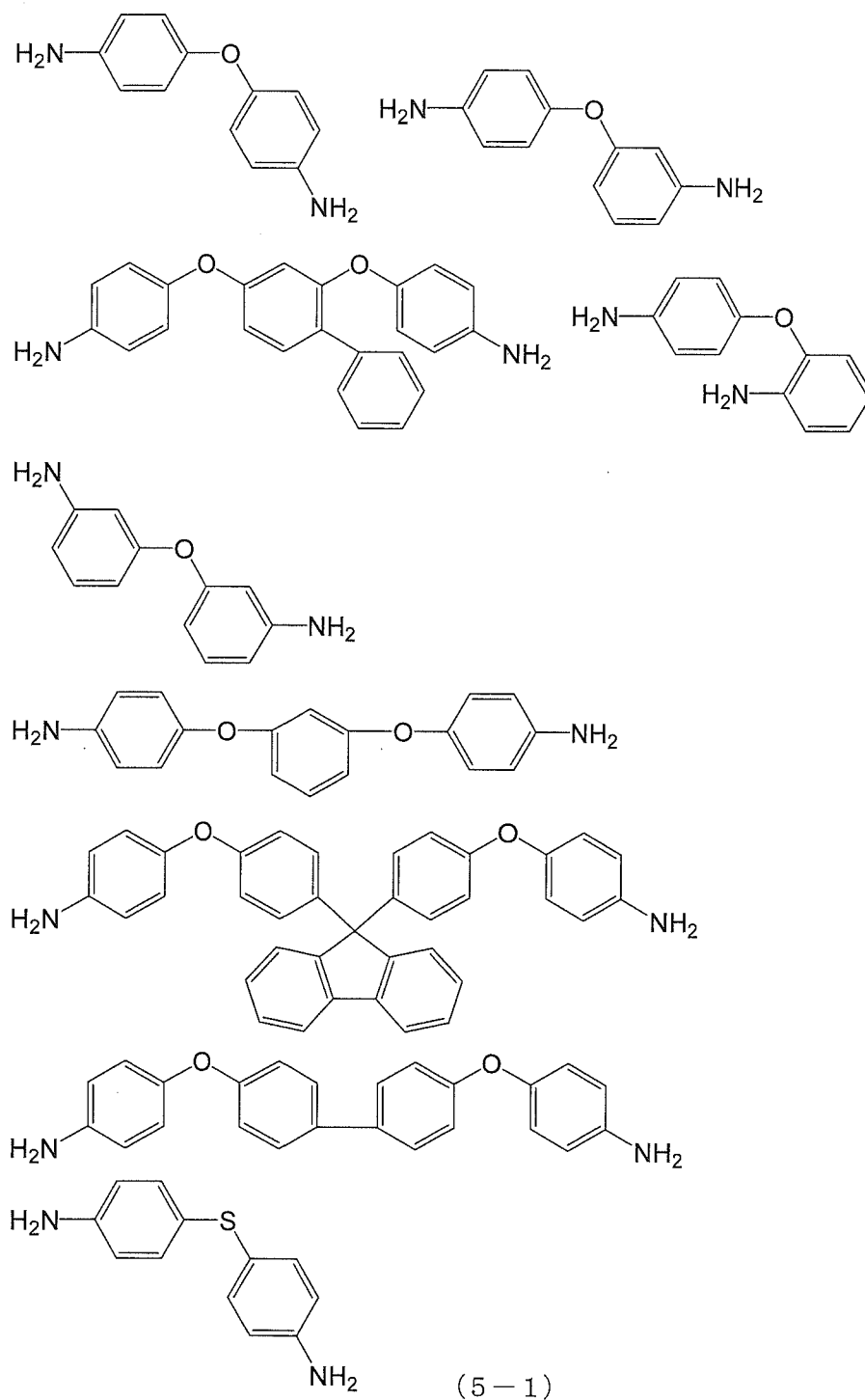
ましい。

[0088] 前記式 (5) および (6) 中、A におけるアルキレン基 ($-R^7-$) としては、前記式 (3) 中、 R^3 におけるアルキレン基と同様の基等が挙げられ、これらの中でも、メチレン基、イソプロピリデン基、ヘキサフルオロイソプロピリデン基およびフルオレン基が好ましい。

[0089] 前記化合物 (5) および (6) としては、例えば、下記化合物群 (5-1) ~ (6-9) に記載の化合物が挙げられる。

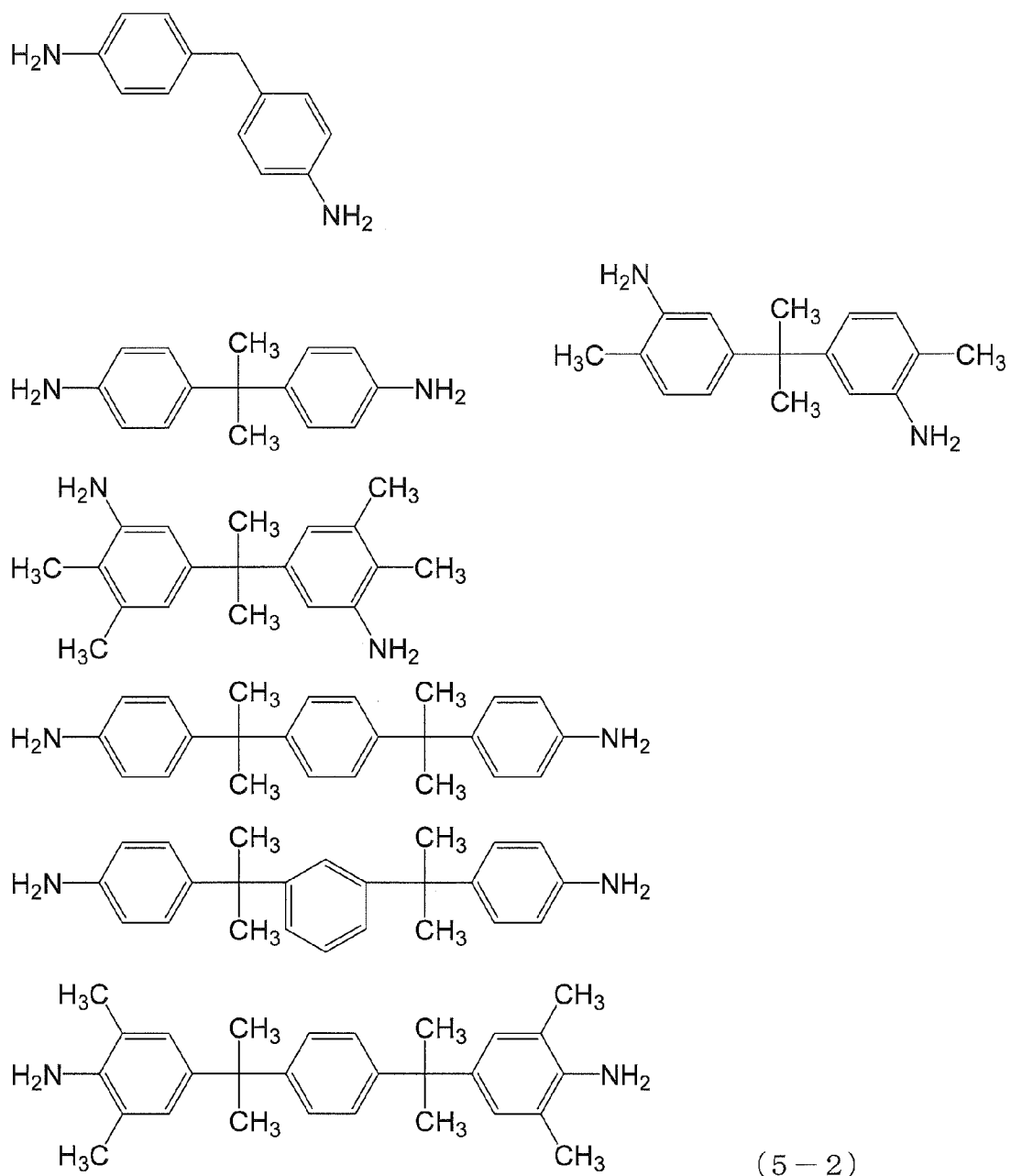
[0090]

[化16]



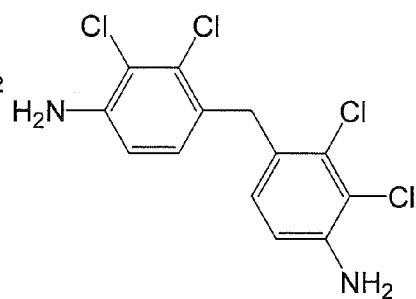
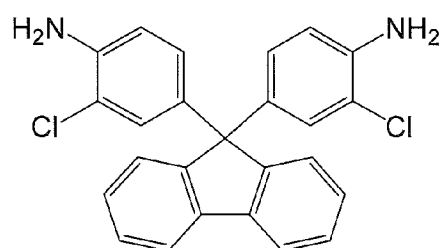
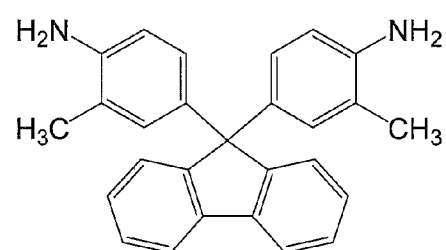
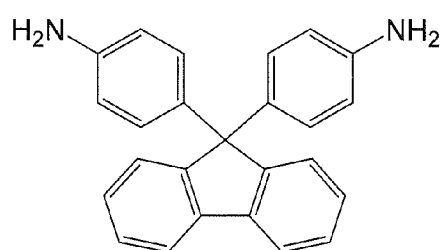
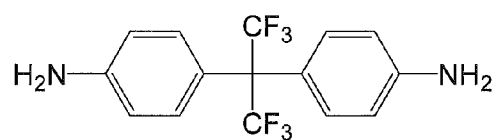
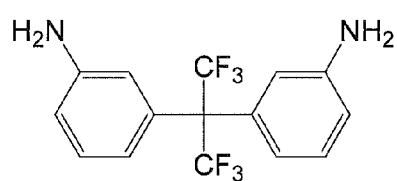
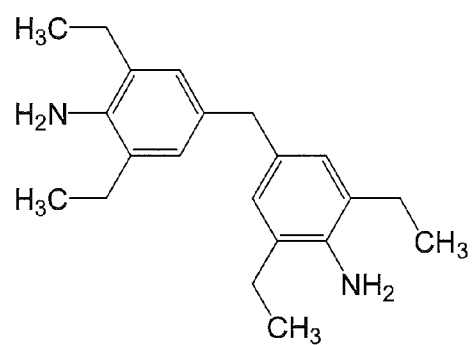
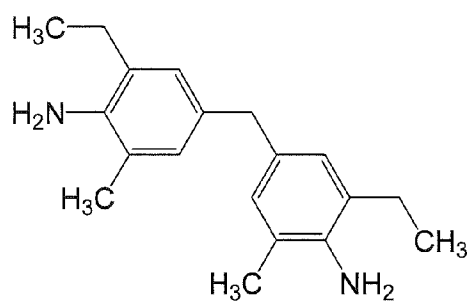
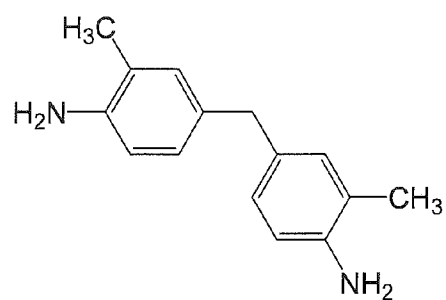
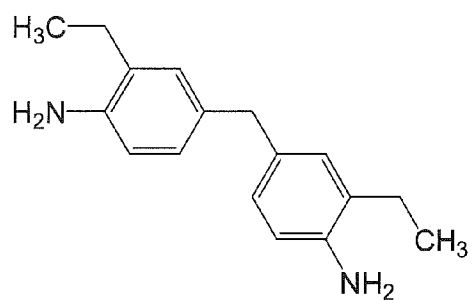
[0091]

[化17]



[0092]

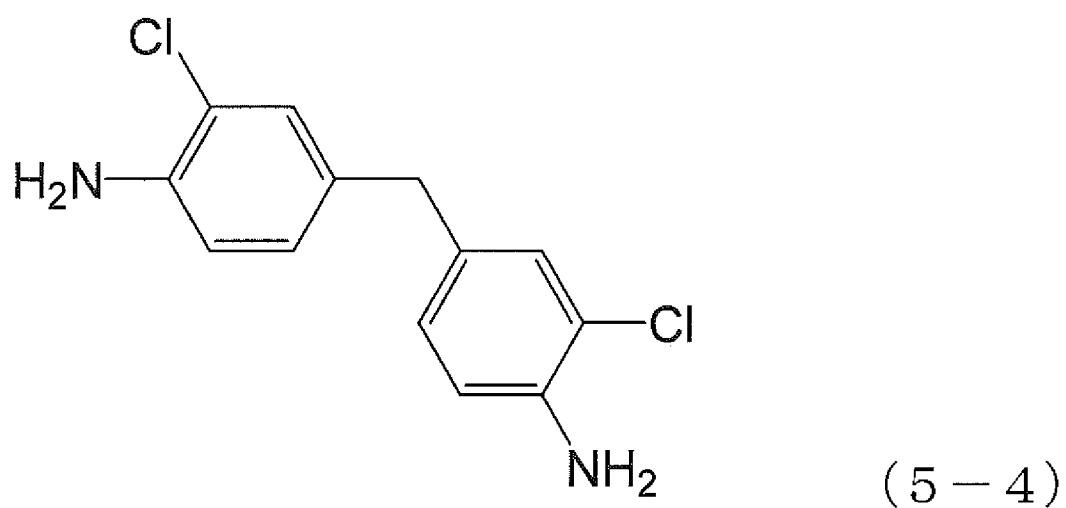
[化18]



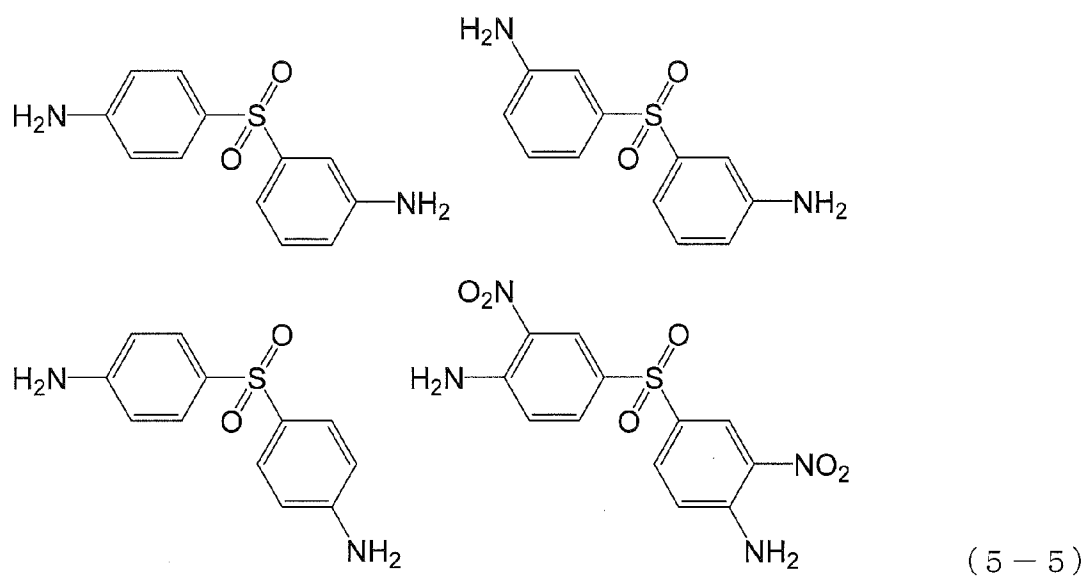
(5-3)

[0093]

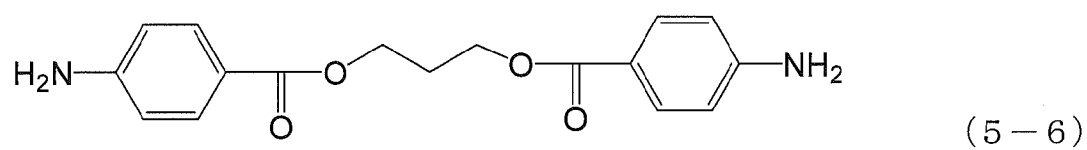
[化19]



[0094] [化20]

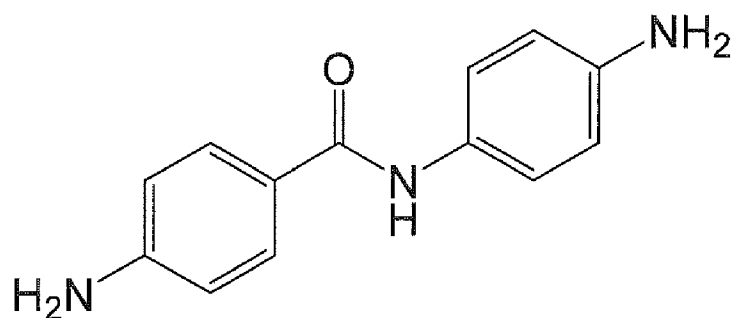


[0095] [化21]



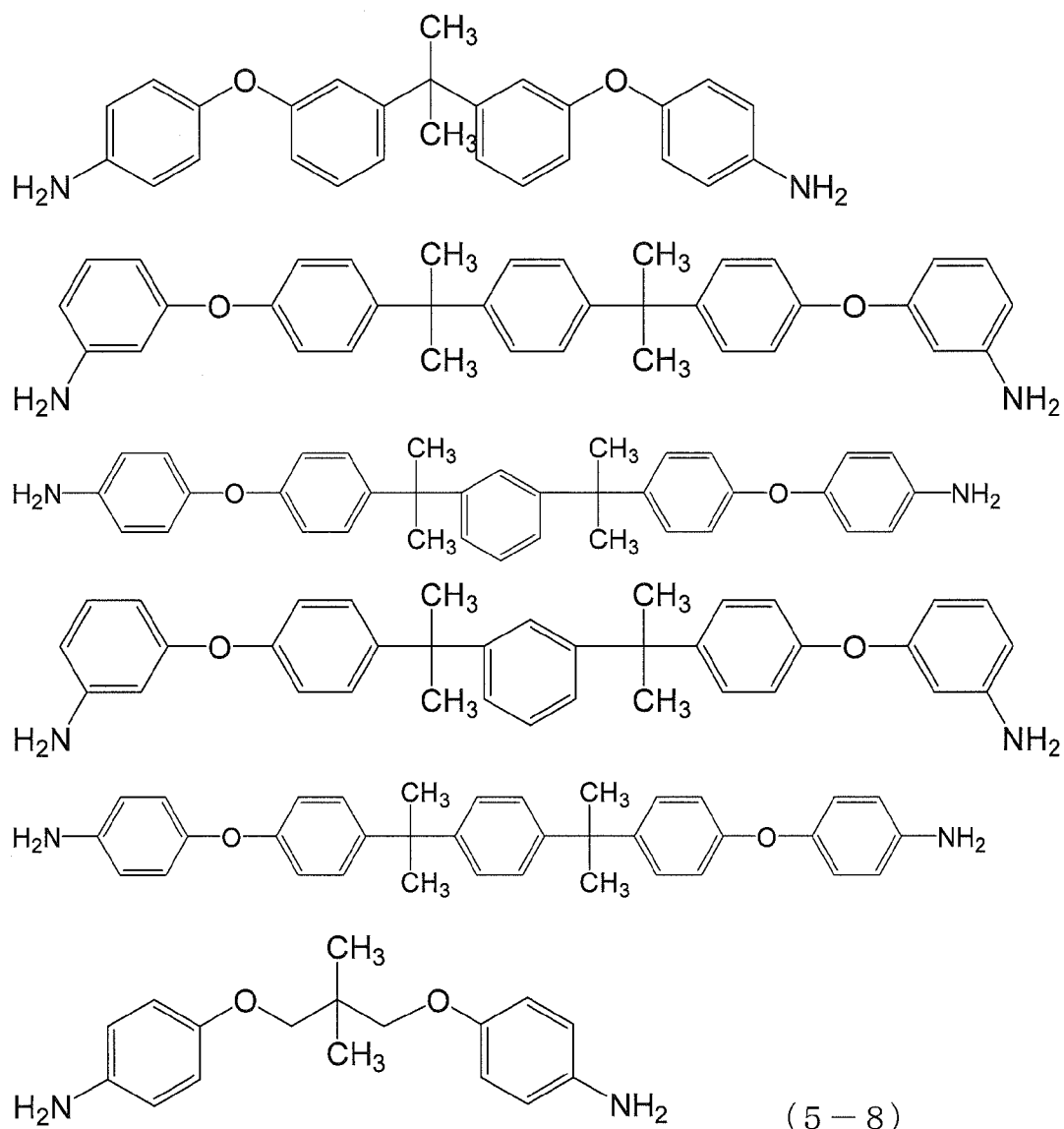
[0096]

[化22]



(5-7)

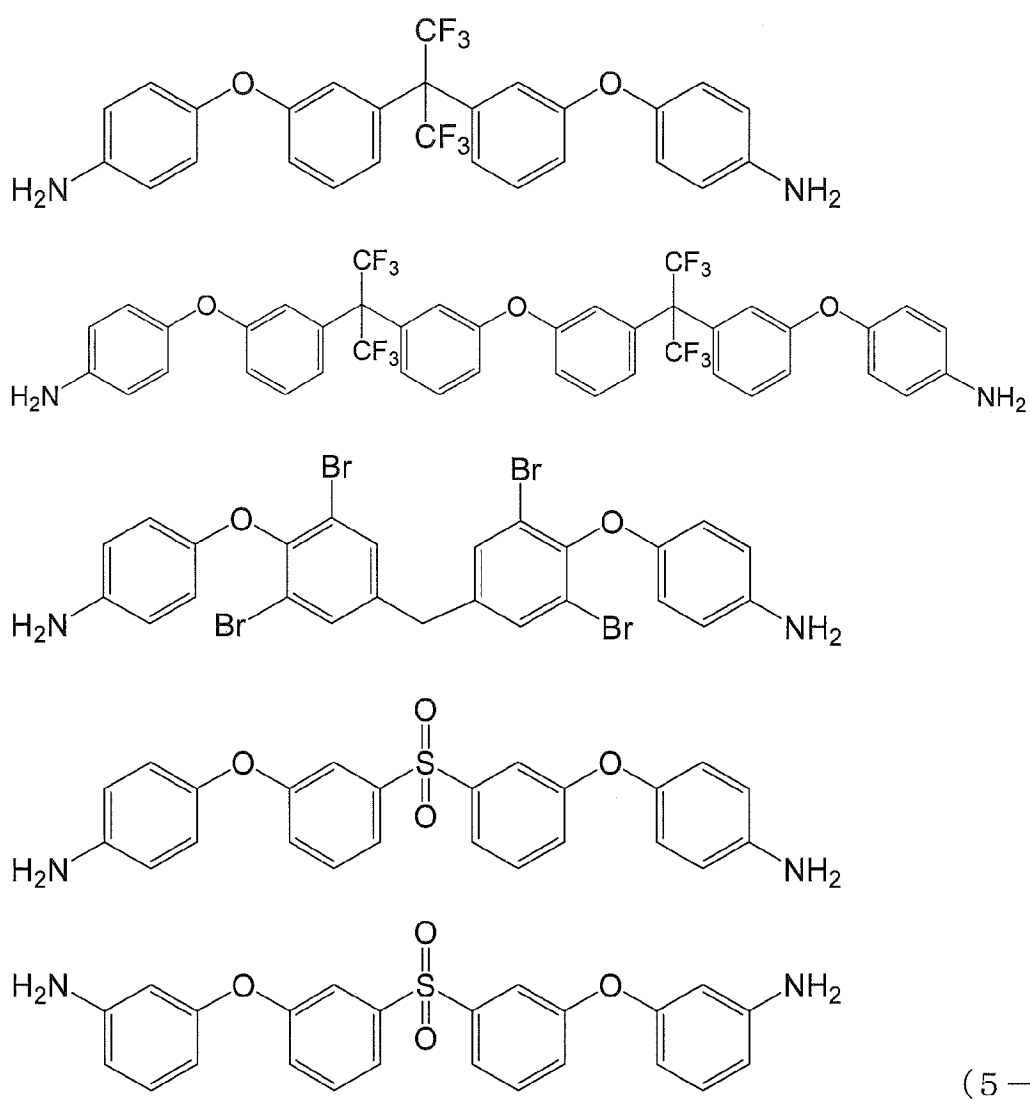
[0097] [化23]



(5-8)

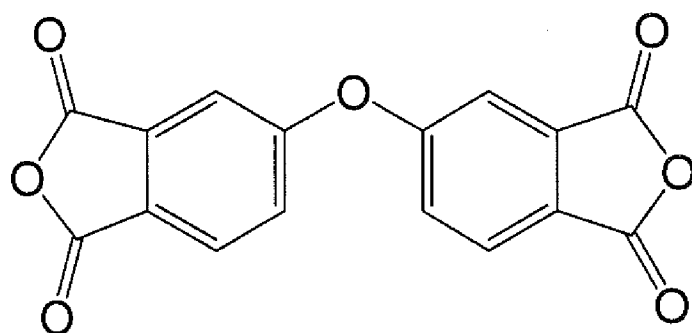
[0098]

[化24]



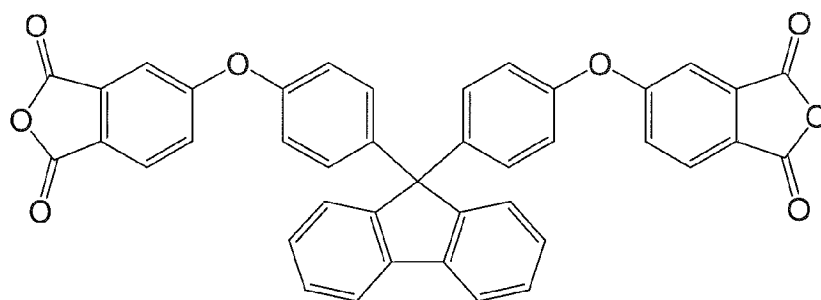
(5-9)

[0099] [化25]



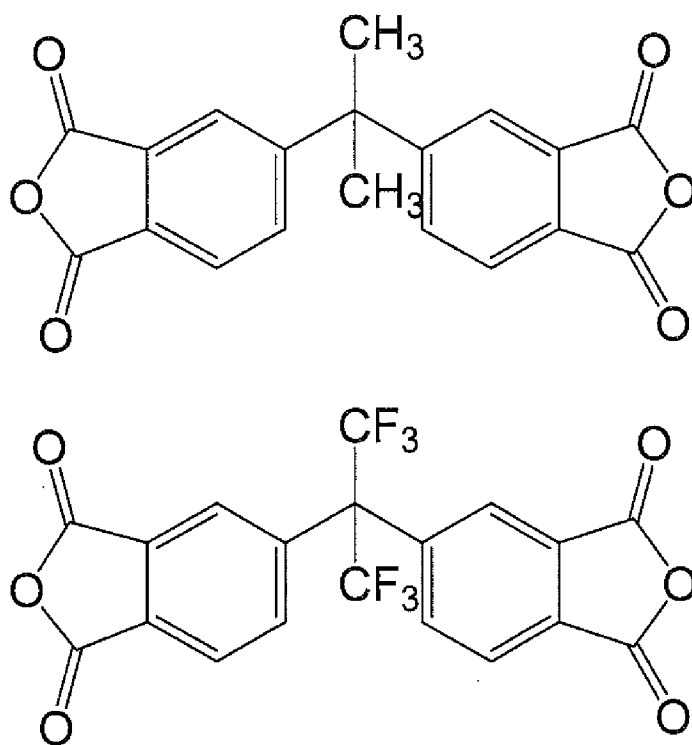
(6-1)

[0100] [化26]



(6-2)

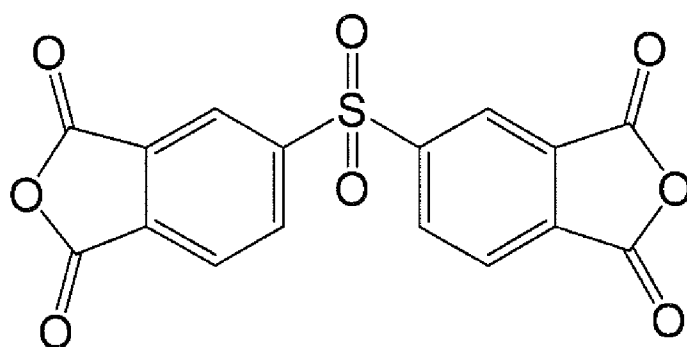
[0101] [化27]



(6-3)

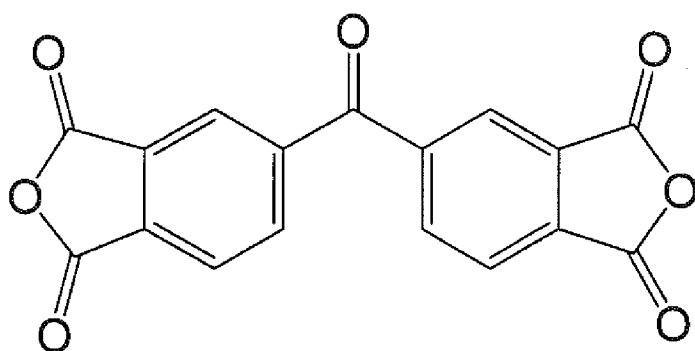
[0102]

[化28]



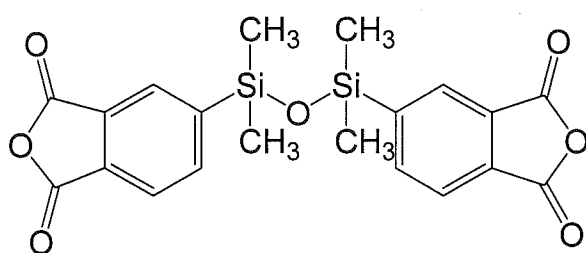
(6-4)

[0103] [化29]



(6-5)

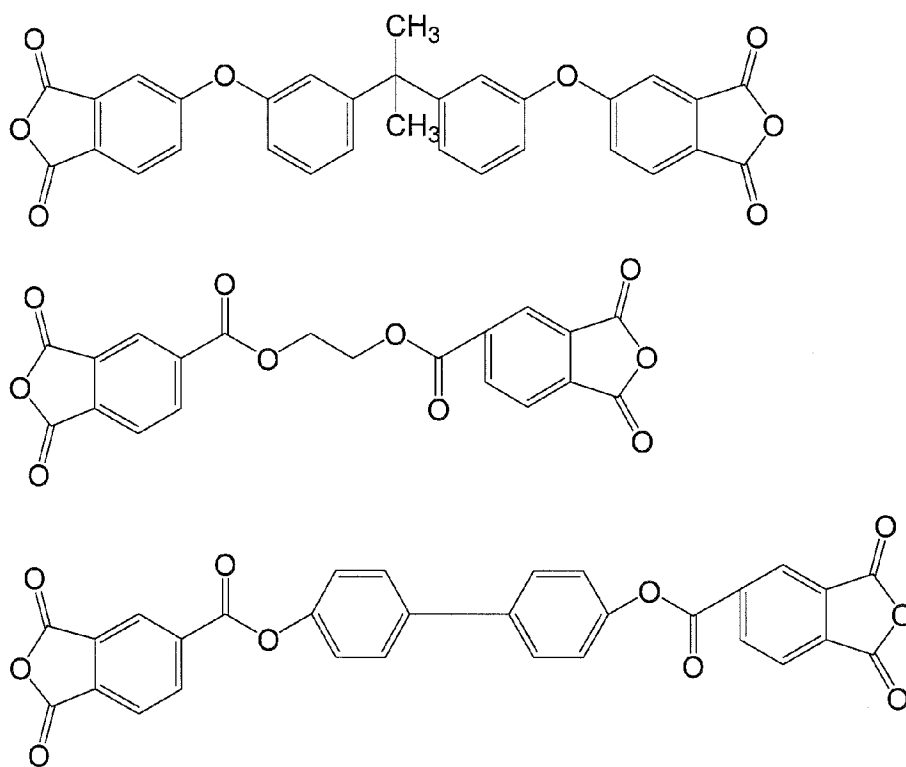
[0104] [化30]



(6-6)

[0105]

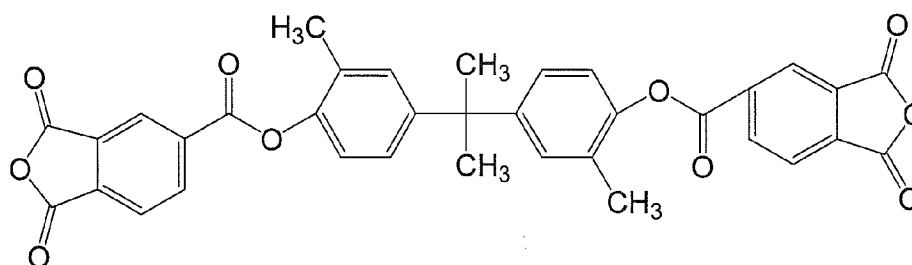
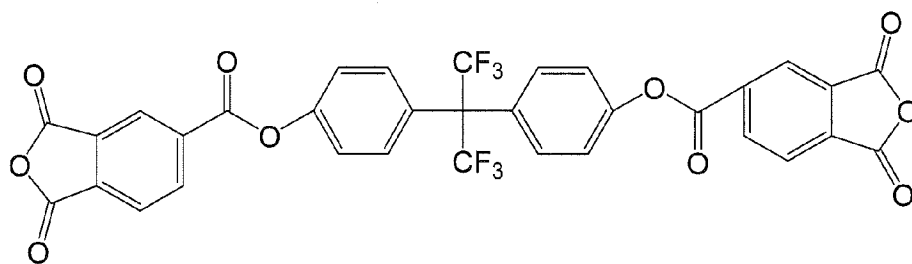
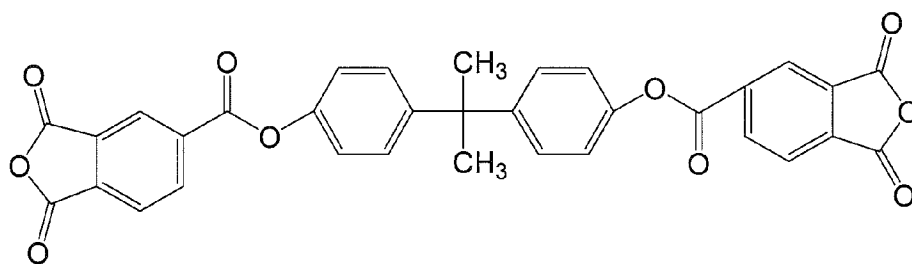
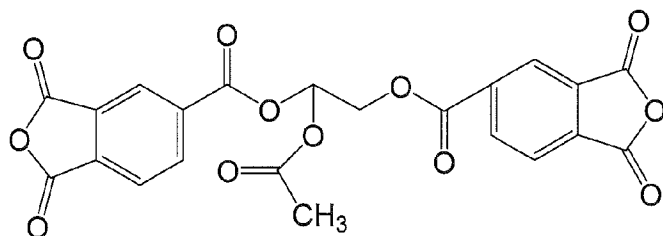
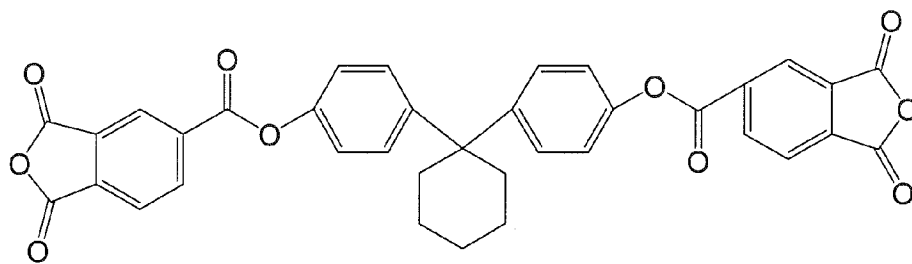
[化31]



(6-7)

[0106]

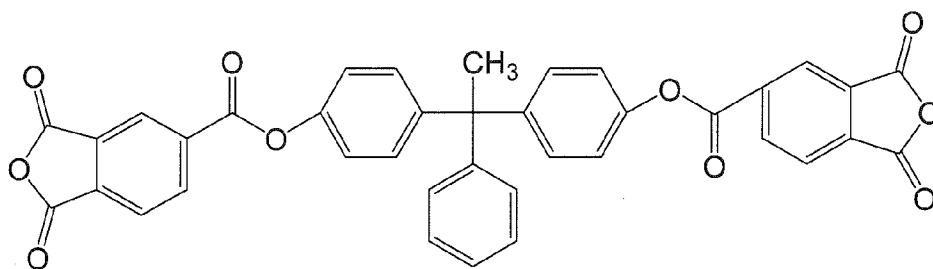
[化32]



(6-8)

[0107]

[化33]



(6-9)

[0108] 前記ポリイミド前駆体が構造単位(56)を含む場合、ポリイミド前駆体は、該前駆体100質量%中、構造単位(56)を好ましくは0~15質量%含み、より好ましくは0~10質量%含み、さらに好ましくは0~9質量%含み、特に好ましくは0~8質量%含む。

[0109] 構造単位(56)の含有量が15質量%を超えると、前記剛直な構造部位の弾性率が低くなり、残留応力を前記柔軟な構造部位に移行させ難くなるため、得られる膜に反りが生じやすくなる場合がある。

また、構造単位(56)の含有量が前記範囲にあると、反りの発生が抑制されたまま、伸びやすい膜を得ることができる。

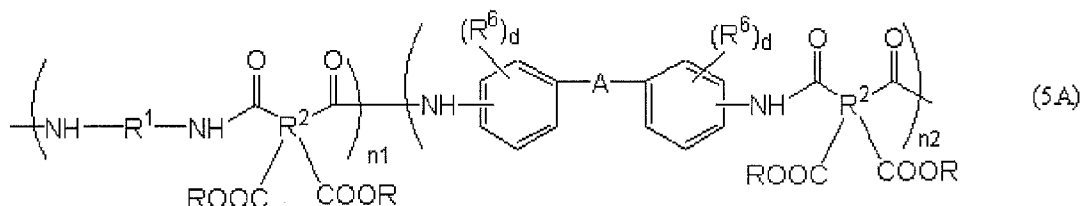
[0110] なお、前記ポリイミド前駆体が、構造単位(56)を含む場合、該構造単位(56)を含むポリイミド前駆体は、(I)前記式(1)におけるR¹やR²に構造単位(56)が含まれる構造で表される場合、および、(II)ポリイミド前駆体中の、構造単位(1)以外の部分に構造単位(56)が含まれる構造で表される場合がある。

[0111] 前記(I)の場合、前記ポリイミド前駆体が前記式(1)中のR¹に化合物(5)に由来する構造単位を含むとすると、前記ポリイミド前駆体は、例えば下記式(5A)のように表される。この場合、「ポリイミド前駆体100質量%中、構造単位(56)を好ましくは0~15質量%含む」とは、ポリイミド前駆体100質量%中、繰り返し単位n2中の2個の-NH-間には含まれた構造(両端の-NH-を含む)で表される構造単位を0~15質量%含むことを意味する。

[0112] また、前記(I)の場合、構造単位(56)は、前記構造単位(1)中の

複数ある R^1 および R^2 からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの基に含まれてもよく、前記構造単位 (1) の末端に含まれてもよい。

[0113] [化34]



[0114] 前記式 (5A) 中、 R 、 R^1 および R^2 は各々独立に前記式 (1) 中の R 、 R^1 および R^2 と同義であり、 A 、 R^6 および d は各々独立に前記式 (5) 中の A 、 R^6 および d と同義であり、 $n_1 + n_2 = n$ である。

[0115] 前記ポリイミド前駆体の重量平均分子量 (M_w) は好ましくは 10,000 ~ 1,000,000 であり、より好ましくは 100,000 ~ 2,000,000 であり、さらに好ましくは 200,000 ~ 1,500,000 である。数平均分子量 (M_n) は好ましくは 5,000 ~ 1,000,000、より好ましくは 5,000 ~ 500,000、特に好ましくは 100,000 ~ 2,000,000 である。

[0116] ポリイミド前駆体の重量平均分子量ないし数平均分子量が前記下限未満であると、塗膜の強度が低下することがある。さらに、得られる膜の線膨張係数が必要以上に上がる場合がある。一方、ポリイミド前駆体の重量平均分子量ないし数平均分子量が前記上限を超えると、樹脂組成物の粘度が上がる。このため、該樹脂組成物をガラス基板等の基板に塗布して膜を形成する場合には、樹脂組成物に配合できるポリイミド前駆体の量が少なくなり、得られる塗膜の平坦性等の膜厚精度が悪化する場合がある。

[0117] 前記ポリイミド前駆体の分子量分布 (M_w/M_n) は好ましくは 1 ~ 10、より好ましくは 2 ~ 5、特に好ましくは 2 ~ 4 である。

[0118] なお、前記重量平均分子量、数平均分子量および分子量分布は、TOSOH 製 HLC-8220 型 GPC 装置 (ガードカラム: TSK guard column ALPHA カラム: TSK gel ALPHA-M、展開溶剤: N-メチル-2-ピロリドン (NMP)) を用いて測定した値である。

[0119] <ポリイミド前駆体の合成方法>

前記構造単位（１）を有するポリイミド前駆体は、好ましくは、テトラカルボン酸二無水物およびこの反応性誘導体からなる群より選ばれる少なくとも１種のアシル化合物を含む成分（以下「（Ａ）成分」ともいう。）と、イミノ形成化合物を含む成分（以下「（Ｂ）成分」ともいう。）とを反応させることで得られる。但し、前記ポリイミド前駆体の合成の際には、前記構造単位（２）を含む化合物を用いることが好ましい。

この反応によれば、用いる原料化合物の構造に応じたポリイミド前駆体を得ることができ、また、用いる原料化合物の使用量に応じた量で該化合物に由来する構造単位を有するポリイミド前駆体を得ることができる。

[0120] この場合、（Ａ）成分として構造単位（２）を含むアシル化合物（以下「化合物（Ａ－２）」ともいう。）を用いること、あるいは（Ｂ）成分として構造単位（２）を含むイミノ形成化合物（以下「化合物（Ｂ－２）」ともいう。）を用いることが好ましい。また、化合物（Ａ－２）と化合物（Ｂ－２）とを両方用いることもできる。

[0121] [（Ａ）成分]

（Ａ）成分は、テトラカルボン酸二無水物およびこれらの反応性誘導体からなる群より選ばれる少なくとも１種のアシル化合物である。好ましくは、前記化合物（Ａ－２）、および化合物（Ａ－２）以外のアシル化合物（Ａ－１）からなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物を含む。

[0122] 前記アシル化合物（Ａ－１）としては、例えば芳香族テトラカルボン酸二無水物、脂肪族テトラカルボン酸二無水物、脂環族テトラカルボン酸二無水物、およびこれらの反応性誘導体からなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物等が挙げられる。

[0123] 具体例としては、ブタンテトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４－シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４－シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、２，３，５－トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、１，２，４，５－シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、３

， 5， 6－トリカルボキシノルボルナン－2－酢酸二無水物、 2， 3， 4， 5－テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、 1， 3， 3a， 4， 5， 9b－ヘキサヒドロ－5－（テトラヒドロ－2， 5－ジオキソ－3－フランニル）－ナフト[1， 2－c]－フラン－1， 3－ジオン、 5－（2， 5－ジオキソテトラヒドロフラル）－3－メチル－3－シクロヘキセン－1， 2－ジカルボン酸二無水物、 ビシクロ[2， 2， 2]－オクト－7－エン－2， 3， 5， 6－テトラカルボン酸二無水物、 3， 3'， 4， 4'－ビシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物などの脂肪族テトラカルボン酸二無水物あるいは脂環族テトラカルボン酸二無水物、 およびこれらの反応性誘導体；

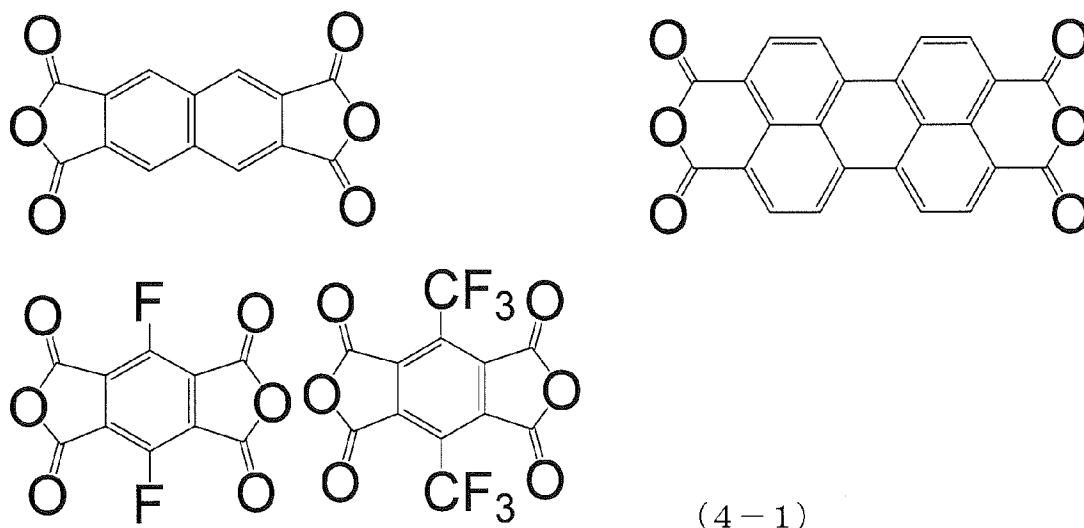
4， 4'－オキシジフタル酸二無水物、 ピロメリット酸二無水物（PMDA）、 1， 4， 5， 8－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、 2， 3， 6， 7－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、 3， 3'， 4， 4'－ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、 3， 3'， 4， 4'－テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、 2， 3， 4， 5－フランテトラカルボン酸二無水物、 4， 4'－ビス（3， 4－ジカルボキシフェノキシ）ジフェニルスルフィド二無水物、 4， 4'－ビス（3， 4－ジカルボキシフェノキシ）ジフェニルスルホン二無水物、 4， 4'－ビス（3， 4－ジカルボキシフェノキシ）ジフェニルプロパン二無水物、 3， 3'， 4， 4'－パーフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物、 3， 3'， 4， 4'－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、 2， 2'， 3， 3'－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、 ビス（フタル酸）フェニルホスフィンオキサイド二無水物、 p－フェニレンービス（トリフェニルフタル酸）二無水物、 m－フェニレンービス（トリフェニルフタル酸）二無水物、 ビス（トリフェニルフタル酸）－4， 4'－ジフェニルエーテル二無水物、 ビス（トリフェニルフタル酸）－4， 4'－ジフェニルメタン二無水物などの芳香族テトラカルボン酸二無水物、 およびこれらの反応性誘導体を挙げることができる。

これらの化合物は1種を単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

- [0124] 前記反応性誘導体としては、テトラカルボン酸、該テトラカルボン酸の酸エステル化物、該テトラカルボン酸の酸クロライドなどが挙げられる。
- [0125] これらのうち、得られる膜の優れた透明性、有機溶媒への良好な溶解性の観点からは、脂肪族テトラカルボン酸二無水物あるいは脂環族テトラカルボン酸二無水物が好適に用いられる。また、得られる膜の耐熱性、低線膨張係数（寸法安定性）、低吸水性の観点からは、芳香族テトラカルボン酸二無水物が好適に用いられる。
- [0126] また、前記アシル化合物（A-1）としては、前記式（4）または式（4'）で表される群より選ばれる基を有する化合物であることが、弾性率の高い前記海部中に前記柔軟な構造部位を極めて小さな1 nm～1 μm程度のサイズで（均一）分散可能（ミクロ相分離構造）となり、成膜工程で発生しうる応力を前記柔軟な構造部位で効率よく吸収することができるため、残留応力が小さく、反りの発生が抑制された膜を得る点からより好ましい。
- [0127] このような化合物（A-1）として、具体的には、ピロメリット酸二無水物（PMDA）、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物（CBDA）、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物（PMDAH）、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（s-BPDA）、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビスクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物および下記群（4-1）で表される化合物等が挙げられ、これらの中でも芳香族テトラカルボン酸二無水物が好ましく、より好ましくはピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物であり、特に好ましくはピロメリット酸二無水物である。これらの化合物は1種を単独であるいは2種以上を組み合わせることができる。

[0128]

[化35]



[0129] 前記化合物（A-1）の配合量は特に制限されず、全アシル化合物（（A）成分）の全量を100質量%とした場合に、100質量%であってもよいが、（A）成分に化合物（A-2）および／または化合物（6）、（6'）が含まれる場合には、100質量%からこれらの化合物それぞれの好ましい配合量を引いた量で配合すればよい。

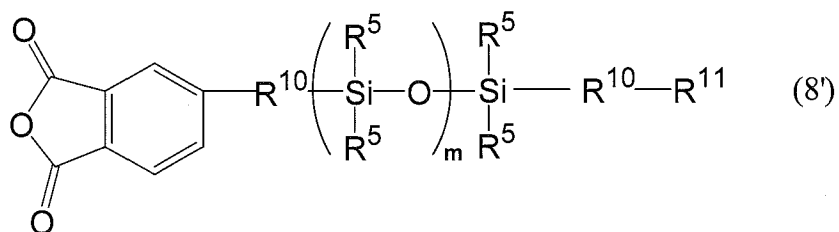
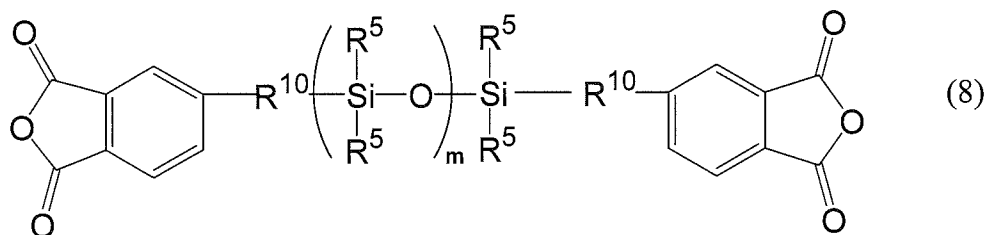
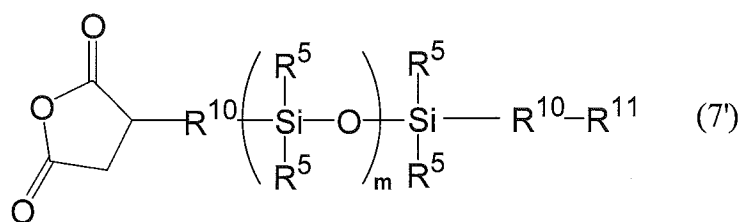
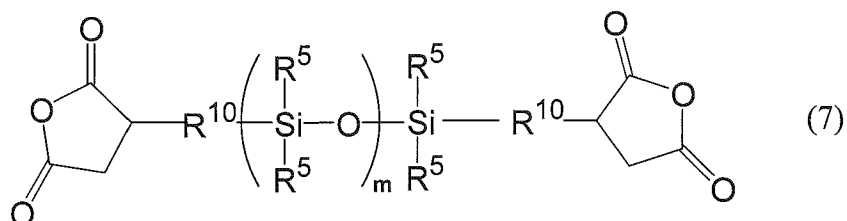
[0130] 前記化合物（A-2）としては、具体的には前記式（2）で表される構造単位を有するテトラカルボン酸二無水物およびこの反応性誘導体より選ばれる少なくとも1種のアシル化合物等が挙げられ、好ましくは下記式（7）で表される化合物（以下「化合物（7）」ともいう。）、下記式（7'）で表される化合物（以下「化合物（7'）」ともいう。）、下記式（8）で表される化合物（以下「化合物（8）」ともいう。）および下記式（8'）で表される化合物（以下「化合物（8'）」ともいう。）からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物等を挙げることができる。

[0131] 前記反応性誘導体としては、前記式（2）で表される構造単位を有するテトラカルボン酸、該テトラカルボン酸の酸エステル化物、該テトラカルボン酸の酸クロライドなどが挙げられる。

[0132] なお、構造単位（2）が、前記構造単位（1）中の複数あるR²の少なくとも1つの基に含まれるポリイミド前駆体を合成したい場合には、化合物（7

）および／または（８）を用いることが好ましく、前記構造単位（１）の末端に含まれるポリイミド前駆体を合成したい場合には、化合物（７'）および／または（８'）を用いることが好ましい。

[0133] [化36]



[0134] 前記式（７）、（７'）、（８）および（８'）中、 R^5 および m は各々独立に、前記式（２）中の R^5 および m と同義である。 R^{10} は各々独立に単結合または炭素数１～２０の二価の有機基を示す。前記式（７'）および（８'）中、 R^{11} は各々独立に水素原子、または炭素数１～２０の一価の有機基を示し、この炭素数１～２０の一価の有機基としては、前記式（２）中、 R^5 における炭

素数 1 ～ 20 の一価の有機基と同様の基等が挙げられる。

[0135] 前記 R¹⁰における炭素数 1 ～ 20 の二価の有機基としては、メチレン基、炭素数 2 ～ 20 のアルキレン基、炭素数 3 ～ 20 のシクロアルキレン基、または炭素数 6 ～ 20 のアリーレン基等が挙げられる。

[0136] 前記炭素数 2 ～ 20 のアルキレン基としては、炭素数 2 ～ 10 のアルキレン基であることが好ましく、ジメチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基等が挙げられる。

前記炭素数 3 ～ 20 のシクロアルキレン基としては、炭素数 3 ～ 10 のシクロアルキレン基であることが好ましく、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基等が挙げられる。

前記炭素数 6 ～ 20 のアリーレン基としては、炭素数 6 ～ 12 のアリーレン基であることが好ましく、フェニレン基、ナフチレン基等が挙げられる。

[0137] 前記化合物 (A-2) としては、耐熱性 (高ガラス転移温度) および耐水性に優れた膜を得る観点から数平均分子量が 200 ～ 10,000 であることが好ましく、500 ～ 10,000 であることがより好ましく、特に好ましくは 500 ～ 6000 である。アミン価は 100 ～ 5000 であることが好ましく、より好ましくは 250 ～ 5,000、さらに好ましくは 1000 ～ 3000 である。

[0138] 前記化合物 (7)、(7')、(8) および (8') における重合度 m は前記式 (2) における m と同様であり、好ましい範囲も同様である。

[0139] 前記式 (7)、(7')、(8) および (8') 中、R⁵ はメチル基またはフェニル基が好ましく、複数ある R⁵ のうち、少なくとも 1 つはフェニル基が好ましい。複数ある R⁵ のすべてがメチル基またはフェニル基であり、その少なくとも 1 つはメチル基であり、その少なくとも 1 つはフェニル基である場合、メチル基のモル%とフェニル基のモル%との比 (メチル基のモル% + フェニル基のモル% = 100) は、好ましくはメチル基 : フェニル基 = 5 ～ 95 : 95 ～ 5 であり、より好ましくはメチル基 : フェニル基 = 15 ～ 85 : 85 ～ 15 であり、さらに好ましくはメチル基 : フェニル基 = 85 ～ 65 : 1

5～35である。

[0140] 前記式(7)、(7')、(8)および(8')中の少なくとも1つのR⁵がフェニル基でないと、前記海部と島部との相溶性が悪化して、島部の分散サイズが1 μmを超え、耐熱性、フィルム強度に劣る膜が得られる場合がある。

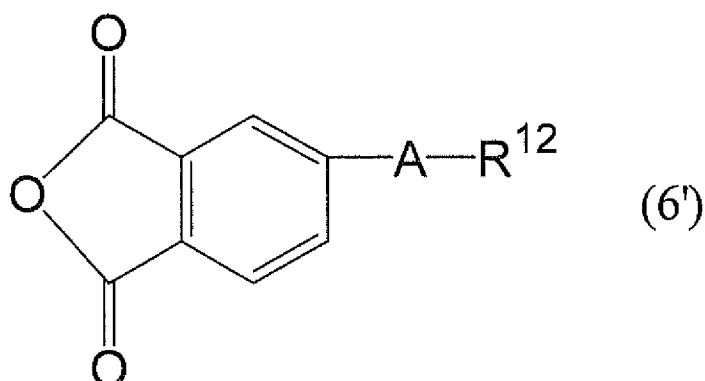
[0141] 前記化合物(A-2)としては、具体的には、ゲレスト社製 DMS-Z 21(数平均分子量600～800、アミン価300～400、m=4～7)などを挙げることができる。なお、化合物(A-2)は1種を単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0142] 前記(A)成分に前記化合物(A-2)が含まれる場合には、全原料化合物((A)成分+(B)成分)の全量を100質量%とした場合に、前記化合物(A-2)の配合量は、基板との剥離性に優れ、反りの発生しにくい膜を得る点から、好ましくは2～40質量%であり、より好ましくは2～23質量%であり、さらに好ましくは2～22質量%であり、特に好ましくは3～21質量%である。但し、前記化合物(A-2)の好ましい配合量は、ポリイミド前駆体を合成する際に、前記化合物(B-2)を用いない場合であり、ポリイミド前駆体を合成する際に、その原料として、化合物(A-2)および化合物(B-2)を用いる場合には、使用する化合物(A-2)および化合物(B-2)の合計量が前記化合物(A-2)の好ましい配合量と同程度になるようにすることが好ましい。

[0143] また、前記(A)成分には、得られる膜の伸びを改良する点から、所望の用途に応じて、化合物(6)および／または下記式(6')で表される化合物(以下「化合物(6')」ともいう。)が含まれてもよい。なお、ポリイミド前駆体の主鎖(末端を除く)に構造単位(56)が含まれるポリイミド前駆体を合成したい場合には、化合物(6)を用いることが好ましく、ポリイミド前駆体の主鎖末端に構造単位(56)が含まれるポリイミド前駆体を合成したい場合には、化合物(6')を用いることが好ましい。

[0144]

[化37]



[0145] 前記式（6'）中、Aは前記式（5）および（6）中のAと同義であり、 R^{12} は、水素原子または炭素数1～20の一価の有機基を示す。この炭素数1～20の一価の有機基としては、前記式（2）中、 R^5 における炭素数1～20の一価の有機基と同様の基等が挙げられる。

[0146] 前記（A）成分に前記化合物（6）および／または化合物（6'）が含まれる場合には、全原料化合物（（A）成分＋（B）成分）の全量を100質量％とした場合に、前記化合物（6）および化合物（6'）の配合量は、反りの発生しにくい膜を得る点から、好ましくは0～15質量％であり、より好ましくは0～10質量％であり、さらに好ましくは0～9質量％であり、特に好ましくは0～8質量％である。但し、前記化合物（6）および化合物（6'）の好ましい配合量は、ポリイミド前駆体を合成する際に、化合物（5）および／または化合物（5'）を用いない場合であり、ポリイミド前駆体を合成する際に、その原料として、化合物（6）および／または化合物（6'）ならびに化合物（5）および／または化合物（5'）を用いる場合には、使用する化合物（6）、化合物（6'）、化合物（5）および化合物（5'）の合計量が前記化合物（6）および化合物（6'）の好ましい配合量と同程度になるようにすることが好ましい。

[0147] [（B）成分]

（B）成分は、イミノ形成化合物である。ここで、「イミノ形成化合物」とは、前記（A）成分と反応してイミノ（基）を形成する化合物をいい、具

体的には、ジアミン化合物、ジイソシアネート化合物、ビス（トリアルキルシリル）アミノ化合物等を挙げることができる。

（B）成分としては、好ましくは、前記化合物（B-2）および化合物（B-2）以外のイミノ形成化合物（B-1）からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含む。

前記化合物（B-1）としては、芳香族ジアミン、脂肪族ジアミンおよび脂環族ジアミンからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物等が挙げられる。

[0148] 前記芳香族ジアミンとしては、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2,4-ジアミノトルエン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル（ODA）、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル（o-トリジン）、2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル（m-トリジン）、3,3'-ジエチル-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジエチル-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノ-2,2'-ビス（トリフルオロメチル）ビフェニル、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、3,7-ジアミノ-ジメチルジベンゾチオフェン-5,5-ジオキシド、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ビス（4-アミノフェニル）スルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノベンズアニリド、1, n-ビス（4-アミノフェノキシ）アルカン、1, 3-ビス〔2-（4-アミノフェノキシエトキシ）〕エタン、9, 9-ビス（4-アミノフェニル）フルオレン、9, 9-ビス（4-アミノフェノキシフェニル）フルオレン、5（6）-アミノ-1-（4-アミノメチル）-1, 3, 3-トリメチルインダン、1, 4-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン（TPE-Q）、1, 3-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン（TPE-R）、1, 3-ビス（3-アミノフェノキシ）ベンゼン（APB）、2, 5-ビス（4-アミノフ

エノキシ) ビフェニル (P-TPEQ)、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)] プロパン、2, 2'-ビス (4-アミノフェノキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、2, 2'-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、ベンジジン、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノ-5, 5'-ジメトキシビフェニル、2, 2', 5, 5'-テトラクロロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-メチレン-ビス (2-クロロアニリン)、9, 10-ビス (4-アミノフェニル) アントラセン、オートリジンスルホン等が挙げられる。これら芳香族ジアミンは、1種単独であるいは2種以上混合して用いることができる。

[0149] 前記脂肪族ジアミンとしては、炭素数2～30の脂肪族ジアミン等が挙げられ、その具体例としては、エチレンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、1, 4-ブタンジアミン、1, 5-ヘプタンジアミン、1, 6-ヘキサンジアミン、1, 7-ヘプタンジアミン、1, 8-オクタンジアミン、1, 9-ノナンジアミン、1, 10-デカンジアミン、1, 12-ドデカンジアミン等のアルキレンジアミン；オキシジ (2-アミノエタン)、オキシジ (2-アミノプロパン)、2- (2-アミノエトキシ) エトキシアミノエタン等のオキシアルキレンジアミンが挙げられる。これら脂肪族ジアミンは、1種単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

[0150] また、前記脂環族ジアミンとしては、分子内に少なくとも1個の脂環基を有するものを用いることができ、脂環基としては単環、多環、縮合環のいずれの基であってもよい。前記脂環族ジアミンとしては、炭素数4～30の脂環族ジアミンが好適に用いられ、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルシクロヘキシルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルシクロヘキシルメタン

、 1, 3-ジアミノシクロヘキサン、 1, 4-ジアミノシクロヘキサン、 1-アミノ-3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、 2, 2-ビス (4, 4'-ジアミノシクロヘキシル) プロパン、 1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、 1, 4-ビスアミノメチルシクロヘキサン、 2, 3-ジアミノビスシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、 2, 5-ジアミノビスシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、 2, 6-ジアミノビスシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、 2, 7-ジアミノビスシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、 2, 5-ビス (アミノメチル) -ビスシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、 2, 6-ビス (アミノメチル) -ビスシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、 2, 3-ビス (アミノメチル) -ビスシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、 3 (4), 8 (9) -ビス (アミノメチル) -トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン等が挙げられる。これら脂環族ジアミンは、 1 種単独であるいは 2 種以上を組み合わせる用いることができる。

[0151] また、前記化合物 (B-1) としては、前記式 (3)、 (3-1) ~ (3-3) または (3') で表される群より選ばれる基を有する化合物であることが、弾性率の高い前記海部中に前記柔軟な構造部位を極めて小さな 1 nm ~ 1 μ m 程度のサイズで (均一) 分散可能 (ミクロ相分離構造) となり、成膜工程で発生する応力を前記柔軟な構造部位で効率よく吸収することができるため、残留応力が小さく、反りの発生が抑制された膜を得るなどの点から好ましい。

[0152] このような化合物として、具体的には、p-フェニレンジアミン (PDA)、m-フェニレンジアミン、2, 4-ジアミノトルエン、ベンジジン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル (o-トリジン)、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル (m-トリジン, mTB)、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジエチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ビス (トリフルオロメチル) ビフェニル (TFMB)、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル (HAB)、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'

ージアミノビフェニル、2, 2' -ジクロロ-4, 4' -ジアミノ-5, 5' -ジメトキシビフェニル、2, 2', 5, 5' -テトラクロロ-4, 4' -ジアミノビフェニル等が挙げられる。

[0153] これらの中でも2, 2' -ジメチル-4, 4' -ジアミノビフェニル(m T B)、3, 3' -ジヒドロキシ-4, 4' -ジアミノビフェニル(H A B)、4, 4' -ジアミノ-2, 2' -ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル(T F M B)が好ましい。

[0154] これらの化合物の中でも、ポリマー鎖中の前記化合物(B-2)との反応性の差異が小さく、組成分布が狭く、成膜後の白濁が抑制できるなどの点を考慮すると、3, 3' -ジヒドロキシ-4, 4' -ジアミノビフェニル(H A B)、4, 4' -ジアミノ-2, 2' -ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル(T F M B)がより好ましい。

[0155] 成膜後の白濁が抑制できる点、溶解性が向上することによる同一粘度での固形分濃度を向上させることができる点、また、イミド基濃度の増加および疎水性のフッ素原子導入により、得られる膜の吸水率の低下が期待できるなどの点を考慮すると、4, 4' -ジアミノ-2, 2' -ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル(T F M B)がより好ましい。

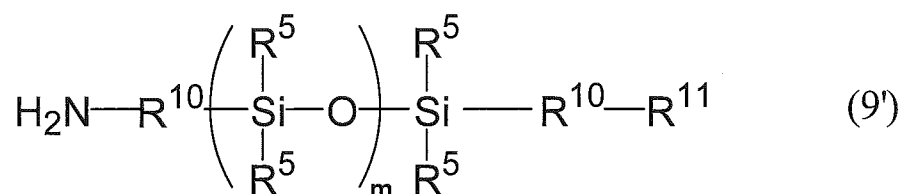
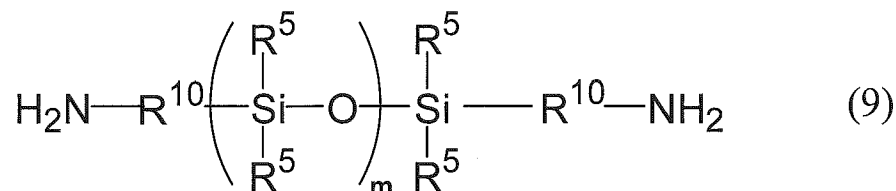
[0156] 前記化合物(B-1)の配合量は特に制限されず、全イミド形成化合物(B成分)の全量を100質量%とした場合に、100質量%であってもよいが、(B)成分に下記化合物(B-2)および／または化合物(5)、(5')が含まれる場合には、100質量%からこれらの化合物それぞれの好ましい配合量を引いた量で配合すればよい。

[0157] 前記化合物(B-2)としては、構造単位(2)を含むイミノ形成化合物であれば特に制限されないが、好ましくは下記式(9)で表される化合物(以下「化合物(9)」ともいう。)および下記式(9')で表される化合物(以下「化合物(9')」ともいう。)等を挙げることができる。

[0158] なお、構造単位(2)が、前記構造単位(1)中の複数あるR¹の少なくとも1つの基に含まれるポリイミド前駆体を合成したい場合には、化合物(9

）を用いることが好ましく、前記構造単位（１）の末端に含まれるポリイミド前駆体を合成したい場合には、化合物（９'）を用いることが好ましい。

[0159] [化38]



[0160] 前記式（９）および（９'）中、 R^5 および m は各々独立に、前記式（２）中の R^5 および m と同義であり、 R^{10} は各々独立に前記式（７）および（８）中の R^{10} と同義であり、 R^{11} は各々独立に前記式（７'）および（８'）中の R^{11} と同義である。

[0161] 前記化合物（Ｂ－２）としては、前記柔軟な構造部位を前記剛直な構造部位からなる海部に１ｎｍ～ μ ｍ程度のサイズで微分散させることができ、耐熱性（高ガラス転移温度）および耐水性が優れた膜を得る観点から、数平均分子量が５００～１２，０００であることが好ましく、１，０００～８，０００であることがより好ましく、３，０００～６，０００であることがさらに好ましい。アミン価は２５０～６，０００であることが好ましく、５００～４，０００であることがより好ましく、１，５００～３，０００であることがさらに好ましい。

[0162] 前記式（９）および（９'）における重合度 m は前記式（２）における m と同様であり、好ましい範囲も同様である。

[0163] 前記式（９）および（９'）中、 R^5 はメチル基またはフェニル基が好ましく、複数ある R^5 のうち、少なくとも１つはフェニル基であることが好ましい。複数ある R^5 のすべてがメチル基またはフェニル基であり、その少なくとも１

つはメチル基であり、その少なくとも1つはフェニル基である場合、メチル基のモル%とフェニル基のモル%との比（メチル基のモル%+フェニル基のモル%=100）は、好ましくはメチル基：フェニル基=5～95：95～5であり、より好ましくはメチル基：フェニル基=15～85：85～15であり、さらに好ましくはメチル基：フェニル基=85～65：15～35である。

[0164] 前記式（9）および（9'）中の少なくとも1つのR⁵がフェニル基でないと、前記海部と島部との相溶性が悪化して、島部の分散サイズが1 μmを超え、耐熱性、フィルム強度に劣る膜が得られる場合がある。

[0165] 前記化合物（B-2）としては、具体的には、両末端アミノ変性メチルフェニルシリコン（信越化学社製；X22-1660B-3（数平均分子量4,400、重合度m=41、フェニル基：メチル基=25：75mol%）、X22-9409（数平均分子量1,300））、両末端アミノ変性ジメチルシリコン（信越化学社製；X22-161A（数平均分子量1,600、重合度m=20）、X22-161B（数平均分子量3,000、重合度m=39）、KF8012（数平均分子量4400、重合度m=58））、東レダウコーニング製；BY16-835U（数平均分子量900、重合度m=11））などが挙げられる。なお、前記イミノ形成化合物（B-2）は1種を単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0166] 重合度mは例えば以下の式により算出することができる。（両末端がアミノプロピル基の場合であって、前記式（2）中のR⁵のすべてがメチル基またはフェニル基である化合物の場合）

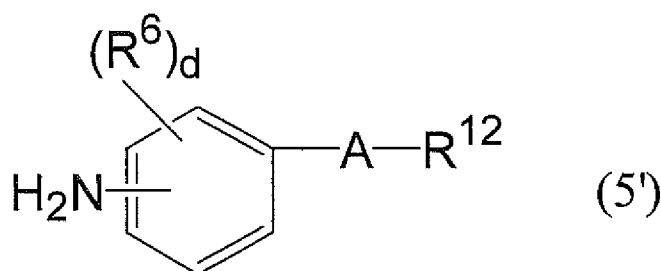
$$m = (\text{数平均分子量} - \text{両末端基（アミノプロピル基）の分子量} 116.2) / (74.15 \times \text{メチル基のmol\%} \times 0.01 + 198.29 \times \text{フェニル基のmol\%} \times 0.01)$$

[0167] 前記（B）成分に前記化合物（B-2）が含まれる場合には、全原料化合物（（A）成分+（B）成分）の全量を100質量%とした場合に、前記化合物（B-2）の配合量は、基板との剥離性に優れ、反りの発生しにくい膜

を得る点から、好ましくは2～40質量%であり、より好ましくは2～23質量%であり、さらに好ましくは2～22質量%であり、特に好ましくは3～21質量%である。但し、前記化合物（B-2）の好ましい配合量は、ポリイミド前駆体を合成する際に、前記化合物（A-2）を用いない場合の量である。

[0168] また、前記（B）成分には、得られる膜の伸びを改良する点から、所望の用途に応じて、化合物（5）および／または下記式（5'）で表される化合物（以下「化合物（5'）」ともいう。）が含まれてもよい。なお、ポリイミド前駆体の主鎖（末端を除く）に構造単位（56）が含まれるポリイミド前駆体を合成したい場合には、化合物（5）を用いることが好ましく、ポリイミド前駆体の主鎖末端に構造単位（56）が含まれるポリイミド前駆体を合成したい場合には、化合物（5'）を用いることが好ましい。

[0169] [化39]



[0170] 前記式（5'）中、Aは前記式（5）および（6）中のAと同義であり、R¹²は、前記式（6'）中のR¹²と同義である。

[0171] 前記（B）成分に前記化合物（5）および／または化合物（5'）が含まれる場合には、全原料化合物（（A）成分+（B）成分）の全量を100質量%とした場合に、前記化合物（5）および化合物（5'）の配合量は、反りの発生しにくい膜を得る点から、好ましくは0～15質量%であり、より好ましくは0～10質量%であり、さらに好ましくは0～9質量%であり、特に好ましくは0～8質量%である。但し、前記化合物（5）および化合物（5'）の好ましい配合量は、ポリイミド前駆体を合成する際に、前記化合物（6）および／または化合物（6'）を用いない場合である。

[0172] 前記ポリイミド前駆体は、(A)成分と(B)成分とを、使用割合(仕込み量比)として、(A)成分と(B)成分とのモル比((A)成分/(B)成分)が0.8~1.2となる範囲で反応させることが好ましく、0.90~1.0となる範囲で反応させることがより好ましい。(A)アシル化合物と(B)イミノ形成物とのモル比が、0.8当量未満、若しくは1.2当量を超えると、得られるポリイミドの分子量が低くなり膜を形成することが困難となることがある。

[0173] 前記(A)成分と(B)成分との反応は、通常、有機溶媒中で行う。該有機溶媒は脱水したものが好ましい。

前記有機溶媒としては、下記混合溶媒を用いることが、本発明の樹脂組成物の製造容易性、得られる膜の性質(ヘイズ、反り等)の点から好ましい。

(A)成分と(B)成分とを反応させる具体的な方法としては、少なくとも1種の(B)イミノ形成化合物を有機溶媒に溶解させた後、得られた溶液に、少なくとも1種の(A)アシル化合物を添加し、0~100℃の温度で、1~60時間攪拌する方法等が挙げられる。

[0174] なお、反応液中の(A)成分と(B)成分との合計量は、反応液全量の3~60質量%、好ましくは5~40質量%、より好ましくは10~40質量%であり、さらに好ましくは10~30質量%である。

反応液中の(A)成分と(B)成分との合計量が前記範囲にあると、得られる樹脂組成物中のポリイミド前駆体の濃度が下記好ましい範囲にある樹脂組成物を得ることができるため好ましい。

[0175] 前記反応で有機溶媒として下記混合溶媒を用いた場合には、前記反応で得られたポリイミド前駆体と有機溶媒とを含む組成物は、そのまま本発明の樹脂組成物として使用することが好ましいが、本発明の樹脂組成物は、前記反応で得られたポリイミド前駆体を固体分として単離した後、下記混合溶媒に再溶解することで得ることもできる。

[0176] ポリイミド前駆体を単離する方法としては、ポリイミド前駆体および有機溶媒等を含む溶液を、メタノールやイソプロパノール等のポリイミド前駆体

に対する貧溶媒に投じてポリイミド前駆体等を沈殿させ、濾過・洗浄・乾燥等によりポリイミド前駆体を固体分として分離する方法等が挙げられる。

[0177] なお、前記ポリイミド前駆体は、部分的にイミド化された前駆体であってもよい。

[0178] この部分的にイミド化された前駆体は、脱水剤を用いる方法（化学的部分イミド化）や、溶液で160～220℃程度で熱処理する方法（熱的部分イミド化）で合成され、より低温での加熱によって部分環化を行うことができることなどから、化学イミド化などの化学的部分イミド化されたものが好ましい。

[0179] 前記脱水剤としては、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸等の酸無水物、もしくはこれらの化合物に対応する酸クロライド類、ジシクロヘキシルカルボジイミド等のカルボジイミド化合物などが挙げられる。なお、化学的部分イミド化の際には、60～120℃の温度で加熱することが好ましい。

[0180] 熱的部分イミド化の場合には、脱水反応で生じる水を系外に除去しながら行うことが好ましい。この際、ベンゼン、トルエン、キシレン等を用いて水を共沸除去することが好ましい。

[0181] また、部分イミド化の際には、必要に応じて、ピリジン、イソキノリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N，N-ジメチルアミノピリジン、イミダゾール等の塩基触媒を用いることができる。前記脱水剤または塩基触媒は、前記（A）成分1モルに対し、それぞれ0.1～8モルの範囲で用いることが好ましい。

[0182] なお、部分イミド化を行う場合には、部分イミド化は、前駆体中の-CO-NH-や-CO-OH等の環化反応に寄与する官能基100モル%の少なくとも一部、具体的にはアミック酸構造およびイミド環構造の合計100モル%中、イミド環構造の割合（以下「閉環率」ともいう。）が好ましくは5～70モル%、より好ましくは10～60モル%、特に好ましくは20～50モル%となるように行われる。

[0183] なお、本発明の樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、酸化防止剤、紫外線吸収剤、界面活性剤などの添加剤を配合してもよい。

[0184] <混合溶媒>

本発明の樹脂組成物に用いる混合溶媒は、アミド系溶媒と沸点が200℃以下の非アミド系溶媒との混合溶媒である。

本発明の樹脂組成物は、前記混合溶媒を含むため、膜形成時の乾燥速度が上がり、膜質が低下せず、膜の生産性に優れる。また、前記混合溶媒を用いることで、ポリイミド前駆体の濃度の高い樹脂組成物を得ることができる。この生産性と良好な膜質を有する膜は、アミド系溶媒と沸点が200℃以下の非アミド系溶媒からなる混合溶媒を用いることで初めて達成できる。

[0185] 前記アミド系溶媒としては、炭素数3以上10以下のアミド類であることが好ましく、炭素数3以上6以下のアミド類であることがより好ましい。

[0186] 好ましいアミド類としては、エクアミドB-100、エクアミドM-100（出光興産（株）製）、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド（DMAc）などのアルキルアミド類、1,3-ジメチルー2-イミダゾリジノン、N-メチルー2-ピロリドン（NMP）、N-エチルピロリドン、N-n-プロピルー2-ピロリドン、N-tert-ブチルピロリドン、N-メトキシプロピルー2-ピロリドンなどの環状アミド類等を挙げることができる。

[0187] 前記アミド系溶媒としては、ガラス基板上等に形成された塗膜を真空乾燥、もしくは1次乾燥、次いで、2次乾燥することで膜を得る場合、2次乾燥温度以上の沸点を有するアミド系溶媒が、得られる膜の平坦性等の点から好ましく、具体的には、沸点が200℃以上のアミド類が好ましく、沸点が200～400℃のアミド類がより好ましい。

[0188] 沸点が200～400℃のアミド類としては、N-メチルー2-ピロリドン、N-エチルピロリドン、N-n-プロピルー2-ピロリドン、N-tert-ブチルピロリドン、N-メトキシプロピルー2-ピロリドン、エクアミドB-100、エクアミドM-100がより好ましい。

[0189] これらの溶媒は、真空乾燥や1次乾燥後に残存し、200℃～500℃で行う2次乾燥の際に塗膜の表面の平滑性を維持できる蒸発速度で揮発することから好ましく、更に2次乾燥時に応力偏在が起こりにくいため、得られる膜の反りが低減することが期待される。

[0190] 前記アミド系溶媒は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0191] 前記沸点（b p）が200℃以下の非アミド系溶媒としては、好ましくはエーテル系溶媒、ケトン系溶媒、ニトリル系溶媒およびエステル系溶媒からなる群より選ばれる少なくとも1種の有機溶媒が挙げられる。

本発明において、沸点とは、大気中、1 a t m下における沸点のことをいう。

[0192] 前記非アミド系溶媒としては、沸点が40～200℃の範囲にある溶媒が好ましく、100～170℃の範囲にある溶媒がより好ましい。このような溶媒を用いると、樹脂組成物から膜を形成する際の溶媒の除去が容易となるために、生産性に優れる樹脂組成物を得ることができる。

[0193] また、前記非アミド系溶媒としては、下記真空乾燥中もしくは1次乾燥中に選択的に蒸発し、基板上に形成された塗膜からほぼ完全に除去される溶媒であることが好ましい。

[0194] また、前記非アミド系溶媒としては、ケトン系溶媒およびニトリル系溶媒からなる群より選ばれる少なくとも1種の有機溶媒を含むことが好ましいと考えられる。これらの溶媒は、比較的極性が高いため、保存安定性に優れる樹脂組成物を得ることができる傾向がある。

[0195] 前記エーテル系溶媒としては、炭素数3以上10以下のエーテル類であることが好ましく、炭素数3以上7以下のエーテル類であることがより好ましい。好ましいエーテル系溶媒としては、具体的には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのモノもしくはジアルキルエーテル類、ジオキサン、テトラヒドロフランなどの環状エーテル類、アニソールなどの芳香族エーテル類等を挙げることができる。

。

なお、これらエーテル系溶媒は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0196] 前記ケトン系溶媒としては、炭素数3以上10以下のケトン類であることが好ましく、沸点およびコストの点等から、炭素数3以上6以下のケトン類であることがより好ましい。好ましいケトン系溶媒としては、具体的には、アセトン (b p = 57℃) メチルエチルケトン (b p = 80℃)、メチルー n - プロピルケトン (b p = 105℃)、メチルー i s o - プロピルケトン (b p = 116℃)、ジエチルケトン (b p = 101℃)、メチルー n - ブチルケトン (b p = 127℃)、メチルー i s o - ブチルケトン (b p = 118℃)、メチルー s e c - ブチルケトン (b p = 118℃)、メチルー t e r t - ブチルケトン (b p = 116℃) などのジアルキルケトン類、シクロペンタノン (b p = 130℃)、シクロヘキサノン (CHN, b p = 156℃)、シクロヘプタノン (b p = 185℃) などの環状ケトン類等を挙げることができる。これらの中でもシクロヘキサノンが、乾燥性、生産性等に優れる樹脂組成物を得ることができること、下記真空乾燥中もしくは1次乾燥中に選択的に蒸発し、基板上に形成された塗膜からほぼ完全に除去される溶媒であること等の点で好ましい。

なお、これらケトン系溶媒は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0197] 前記ニトリル系溶媒としては、炭素数2以上10以下のニトリル類であることが好ましく、炭素数2以上7以下のニトリル類であることがより好ましい。好ましいニトリル系溶媒としては、アセトニトリル (b p = 82℃)、プロパンニトリル (b p = 97℃)、ブチロニトリル (b p = 116℃)、イソブチロニトリル (b p = 107℃)、バレロニトリル (b p = 140℃)、イソバレロニトリル (b p = 129℃)、ベンズニトリル (b p = 191℃) 等が挙げられる。これらの中でも、低沸点の点等から、アセトニトリルが好ましい。

なお、これらニトリル系溶媒は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

- [0198] 前記エステル系溶媒としては、炭素数3以上10以下のエステル類であることが好ましく、炭素数3以上6以下のエステル類であることがより好ましい。好ましいエステル系溶媒としては、酢酸エチル（ $b.p = 77^{\circ}\text{C}$ ）、酢酸プロピル（ $b.p = 97^{\circ}\text{C}$ ）、酢酸-*i*-プロピル（ $b.p = 89^{\circ}\text{C}$ ）、酢酸ブチル（ $b.p = 126^{\circ}\text{C}$ ）、などのアルキルエステル類、 β -プロピオラクトン（ $b.p = 155^{\circ}\text{C}$ ）などの環状エステル類等を挙げることができる。

なお、これらエステル系溶媒は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

- [0199] 前記混合溶媒は、乾燥性および生産性等、成膜時の白濁抑制、引張特性の点から、*N*-メチル-2-ピロリドンとシクロヘキサノンとの混合溶媒、*N*，*N*-ジメチルアセトアミドとシクロヘキサノンとの混合溶媒、*N*-メチル-2-ピロリドンとアセトニトリルとの混合溶媒、*N*-エチルピロリドンとシクロヘキサノンとの混合溶媒、*N*-*n*-プロピル-2-ピロリドンとシクロヘキサノンとの混合溶媒、*N*-*tert*-ブチルピロリドンとシクロヘキサノンとの混合溶媒、*N*-メトキシプロピル-2-ピロリドンとシクロヘキサノンとの混合溶媒、エクアミドB-100とシクロヘキサノンとの混合溶媒、エクアミドM-100とシクロヘキサノンとの混合溶媒であることが好ましく、*N*-メチル-2-ピロリドンとシクロヘキサノンとの混合溶媒が特に好ましい。

- [0200] 前記混合溶媒は、混合溶媒100質量部に対して、前記アミド系溶媒を5～95質量部含むことが好ましく、25～95質量部含むことがより好ましく、得られる膜の物性を考慮すると35～65質量部含むことがさらに好ましい。さらに前記混合溶媒は、混合溶媒100質量部に対して、前記アミド系溶媒を40～60質量部含むことが特に好ましく、混合溶媒中に前記アミド系溶媒がこの量で含まれていると、乾燥速度が速く、生産性に優れる樹脂組成物となるのみならず、さらに、白濁および引張り強度等の膜質特性、保

存安定性等に優れ、基板との密着・剥離性に優れる反りの生じにくい膜を得ることができる。

[0201] アミド系溶媒の量が5質量部未満であると、前記ポリイミド前駆体が溶解せず、樹脂組成物を得ることができない場合があり、アミド系溶媒の量が95質量部を超えると、膜を形成する際の乾燥速度が遅くなり、生産性が劣る場合がある。

[0202] 本発明の樹脂組成物の粘度は、ポリイミド前駆体の分子量や濃度にもよるが、通常、100 mPa・s以上が好ましく、100～500, 000 mPa・sがより好ましく、500～50, 000 mPa・sがさらに好ましい。100 mPa・s未満では、成膜中の樹脂組成物の滞留性が悪く、基板から流れ落ちてしまうことがある。一方、500, 000 mPa・sを超えると、粘度が高過ぎて、膜厚の調整が困難となり、膜の形成が困難となることがある。

なお、前記樹脂組成物の粘度は、E型粘度計（東機産業製、粘度計MODEL RE100）を用いて、大気中、25℃で測定した値である。

[0203] 本発明の樹脂組成物中のポリイミド前駆体濃度は、樹脂組成物の粘度が前記範囲となるよう調整することが好ましく、ポリイミド前駆体の分子量にもよるが、通常、3～60質量%、好ましくは5～40質量%、より好ましくは10～40質量%、特に好ましくは10～30質量%である。3質量%未満では、厚膜化し難く生産性が悪い、ピンホールが生成しやすい、平坦性等の膜厚精度が悪い、等の問題が生じるおそれがある。一方、60質量%を超えると、樹脂組成物の粘度が高過ぎて膜を形成し難くなることがあり、また、表面平滑性に欠ける膜が得られることがある。

[0204] 本発明の樹脂組成物の粘度および該組成物中のポリイミド前駆体濃度が前記範囲にあると、生産性等に優れるスリットコート法を用いて、該樹脂組成物を基板上に塗布することができ、膜厚精度等に優れる膜を生産性良く短時間で形成することができる。

[0205] 本発明の樹脂組成物によれば、前記混合溶媒を含むため、ポリイミド前駆

体の濃度が高い樹脂組成物を得ることができる。

[0206] 《膜形成方法》

本発明の膜の形成方法としては、前記本発明の樹脂組成物を基板上に塗布して塗膜を形成する工程と、該塗膜から前記混合溶媒を除去する工程とを含む方法等が挙げられる。

[0207] 前記樹脂組成物を基板上に塗布して塗膜を形成する方法としては、ロールコート法、グラビアコート法、スピンコート法、スリットコート法、ディッピング法およびドクターブレード、ダイス、コーター、スプレー、ハケ、ロールなどを用いて塗布する方法等が挙げられる。なお、塗布の繰り返しによりフィルムの厚みや表面平滑性などを制御してもよい。これらの中でも、スリットコート法が好ましい。

[0208] 前記塗膜の厚さは、所望の用途に応じて適宜選択され、特に限定されないが、例えば1～500 μm であり、好ましくは1～450 μm であり、より好ましくは2～250 μm であり、さらに好ましくは2～150 μm であり、特に好ましくは5～125 μm である。

[0209] 前記基板としては、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、ポリエチレンナフタレート（PEN）フィルム、ポリブチレンテレフタレート（PBT）フィルム、ナイロン6フィルム、ナイロン6, 6フィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリテトラフルオロエチレン製ベルト、シリコン基板、ガラス基板（無アルカリガラス基板を含む）、Cu基板およびSUS板などが挙げられる。特に、本発明の樹脂組成物は、これらの基板との密着性および剥離性に優れるため、シリコン基板、ガラス基板、Cu基板およびSUS板への薄膜形成が可能となる。

[0210] また、塗膜から前記混合溶媒を除去する工程は、具体的には塗膜を（i）加熱すること、または（i i）真空乾燥した後加熱すること、により行うことができる。

前記加熱の条件は、混合溶媒が蒸発し、前記ポリイミド前駆体がイミド化すればよく、基板やポリイミド前駆体に応じて適宜決めればよいが、例えば

加熱温度が60℃～500℃であることが好ましい。また、加熱時間としては、10分～5時間であることが好ましい。

[0211] なお、加熱は二段階以上で行ってもよい。具体的には、例えば、1次乾燥として、好ましくは20～200℃、より好ましくは20～170℃で、5分～2時間程度乾燥させることが好ましい。2次乾燥として、好ましくは200℃～500℃、より好ましくは200～450℃、さらに好ましくは300～450℃で、10分～2時間程度加熱するなどである。

[0212] 加熱雰囲気は、特に制限されないが、大気下または不活性ガス雰囲気下等であることが好ましく、不活性ガス雰囲気下であることが特に好ましい。不活性ガスとしては、着色性の観点から窒素、アルゴン、ヘリウムなどが挙げられるが、窒素であることが好ましい。

[0213] また、前記混合溶媒を除去する工程は、前記基板上に形成された塗膜を基板ごと加熱してもよいが、基板の性質に影響されない点から、ある程度乾燥させた後（例えば、前記二段階以上で加熱を行う場合には、1次乾燥後）、前記基板上に形成された塗膜を基板から剥離し、その後2次乾燥させてもよい。

[0214] なお、前記塗膜から混合溶媒を除去する工程では、前記加熱を行う前に、真空乾燥を行うことが好ましい。具体的には、前記1次乾燥を低温（20～100℃）で行う場合には、乾燥性向上のために、真空乾燥を用いることが好ましい。該真空乾燥では、基板上に形成された塗膜に熱風などを吹き付けることなく塗膜から溶媒を容易に除去することができるため、平坦性に優れた膜を得ることができ、また、塗膜の表面から固定化されるので、平坦性に優れ、均一な膜質を有する膜を再現性よく形成することができる。

[0215] 前記真空乾燥では、塗膜を入れた装置内の圧力（減圧度）が760mmHg以下、好ましくは100mmHg以下、より好ましくは50mmHg以下、特に好ましくは1mmHg以下になるまで、装置内の圧力を減少させることが望ましい。760mmHgを超えると、塗膜から溶媒を除去させる際の蒸発速度が著しく遅くなり、生産性が悪化する場合がある。

- [0216] また、真空乾燥時間は、圧力が所定の値まで下がった時を0分とした場合、0～60分、好ましくは0～30分、より好ましくは0～20分であることが望ましい。0分未満では乾燥が十分でなく、塗膜の表面から固定化されないことがあり、均一な膜質の膜を得難い場合がある。一方、60分を越えると、膜の生産性が悪化する場合がある。
- [0217] 得られた膜は、基板から剥離して用いることができるし、あるいは剥離せずにそのまま用いることもできる。
- [0218] 前記膜の厚みは、所望の用途に応じて適宜選択されるが、好ましくは1～200 μm 、より好ましくは5～100 μm 、さらに好ましくは、10～50 μm であり、特に好ましくは20～40 μm である。
- [0219] 本発明の樹脂組成物から得られる膜の弾性率は、好ましくは5～20GPa、特に好ましくは5～10GPaである。膜の弾性率が5GPa未満だとフィルムは伸びやすくなるが、残留応力が高くなり、反りが発生する場合があり、20GPaを超えると脆くなりハンドリング時に膜にクラックが発生する問題が起きることがある。
- [0220] 前記膜の引張伸びは所望の用途に応じて適宜選択されるが、好ましくは2%以上、より好ましくは4%以上、特に好ましくは10%以上である。膜の引張伸びが2%未満だとハンドリング時に膜にクラックが発生する問題が起きることがある。
- [0221] 前記膜の引張強度は所望の用途に応じて適宜選択されるが、好ましくは100MPa以上、より好ましくは200MPa以上、特に好ましくは200MPa以上である。膜の引張強度が100MPa未満だとハンドリング時に膜破れが発生する問題が起きることがある。
- [0222] 前記膜のガラス転移温度は、好ましくは250℃以上、より好ましくは350℃以上、特に好ましくは450℃以上である。ガラス転移温度が250℃未満だと、半田リフロー工程やデバイス作成時には250℃以上に加熱されるため、このような用途に前記膜を用いる場合には、該膜が変形してしまうことがある。

- [0223] 前記膜の線膨張係数は、好ましくは60 ppm/K以上、より好ましくは15～20 ppm/Kである。基板との線膨張係数の差異が大きい場合に、得られた膜および成形体に残留応力が大きく残り、基板反りが生じる可能性が考えられる。
- [0224] 前記膜のヘイズは、好ましくは3未満、より好ましくは1未満、特に好ましくは0.5以下である。基板上で成膜後ヘイズが大きい場合に、不均一な膜であるために、膜の均一性が悪化する可能性や強度が悪化する可能性が考えられる。
- [0225] 前記膜の好適な用途としては、フレキシブルプリント基板、フレキシブルディスプレイ基板等のフレキシブル基板、半導体素子を実装するフレキシブル実装基板、ディスプレイ用ガラス基板の代替基板、半導体用薄膜シリコン代替基板、半導体素子、薄膜トランジスタ型液晶表示素子や磁気ヘッド素子、集積回路素子、固体撮像素子、実装基板などの電子部品に用いられる絶縁膜、および各種コンデンサー用の膜等が挙げられる。すなわち、これらの電子部品には、一般に層状に配置される配線の間を絶縁するために層間絶縁膜や平坦化絶縁膜、表面保護用絶縁膜（オーバーコート膜、パッシベーション膜等）が設けられており、これらの絶縁膜として好適に用いることができる。
- [0226] また、前記膜は、導光板、偏光板、ディスプレイ用フィルム、光ディスク用フィルム、透明導電性フィルム、導波路板などのフィルムとして好適に使用できる。

特に、前記膜は、ガラス基板との密着性および剥離性に優れるため、該膜と基板との間に粘着層等を設ける必要がなく、フレキシブル基板を作成する際の工程数を低減化できる可能性があるだけでなく、高価なガラス基板を再利用できることが期待できる。

実施例

- [0227] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。
- [0228] (1) 重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n) および分子量分布

(M_w/M_n)

得られたポリイミド前駆体の重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n) および分子量分布 (M_w/M_n) は、TOSOH製HLC-8220型GPC装置 (ガードカラム: TSK guard column ALPHA カラム: TSK gel ALPHA-M、展開溶剤: NMP) を用いて測定した。

[0229] (2) -15°C での貯蔵安定性

得られたワニス (樹脂組成物) を -15°C で48時間保存後、透明で沈殿物のないものを○、不透明で沈殿物が析出したものを×として目視により評価した。

[0230] (3) ワニス粘度

得られたワニス1.5gを用い、 25°C でのワニス粘度を測定した。具体的には東機産業製、粘度計 MODEL RE100を用い測定した。

[0231] (4) 真空乾燥後の塗膜の固定化

真空乾燥後のガラス基板付塗膜の中央部およびガラス基板の中央部に標線を引き、塗膜付基板を垂直に立て10分間放置した。塗膜に引かれた標線とガラス基板に引かれた標線との高さが変化しなかった場合を固定化、変化した場合を流動化と判定した。

[0232] (5) 真空乾燥後の塗膜中のポリマー (ポリイミド前駆体) 濃度

真空乾燥後の塗膜中のポリマー (ポリイミド前駆体) 濃度を下記の式に従い、算出した。

塗布したワニス重量 = ワニス塗布後のガラス基板の重量 - ワニス塗布前のガラス基板の重量

仕込み時ポリマー濃度 (%) = $\frac{\text{仕込みモノマー全量}}{\text{仕込みモノマー全量} + \text{仕込み溶媒全量}} \times 100$

塗布したポリマー重量 = 塗布したワニス重量 $\times$ 仕込み時ポリマー濃度 (%)

真空乾燥後塗膜重量 = 真空乾燥後の塗膜付ガラス基板の重量 - ワニス塗布

前のガラス基板の重量

真空乾燥後の塗膜中のポリマー濃度 (%) = (塗布したポリマー重量 / 真空乾燥後塗膜重量) × 100

[0233] (6) 真空乾燥後の塗膜中の溶媒組成比

真空乾燥後の塗膜中の溶媒組成比を前記の式および下記の式に従い、算出した。

塗布した溶媒重量 = 塗布したワニス重量 - 塗布したポリマー重量

塗布した非アミド系溶媒の重量 = 塗布した溶媒重量 × 非アミド系溶媒の仕込み量 (混合溶媒中の非アミド系溶媒の割合) (%)

真空乾燥後溶媒重量 = 真空乾燥後塗膜重量 - 塗布したポリマー重量

真空乾燥で蒸発した溶媒重量 = 塗布した溶媒重量 - 真空乾燥後溶媒重量

真空乾燥後の非アミド系溶媒重量 = 塗布した非アミド系溶媒の重量 - 真空乾燥で蒸発した溶媒重量

非アミド系溶媒の組成比 (%) = (真空乾燥後の非アミド系溶媒重量 / 真空乾燥後溶媒重量 × 100)

アミド系溶媒の組成比 (%) = 100 - 非アミド系溶媒の組成比

(なお、真空乾燥で蒸発した溶媒は混合溶媒中の最も沸点が低い溶媒 (非アミド系溶媒) と定義した。)

[0234] (7) 1次乾燥後のタック性

1次乾燥後の塗膜を金属製スパチュラーで強くこすり、塗膜が移動しないものをタック性無し、塗膜が移動したものをタック性有とし、評価した。

(8) 光学特性

1次乾燥後のガラス基板上に形成された塗膜および2次乾燥後のガラス基板上に形成されたフィルムそれぞれについて、Haze (ヘイズ) をJIS K 7105 透明度試験法に準じて測定した。具体的には、スガ試験機社製 SC-3H 型ヘイズメーターを用い測定した。

[0235] (9) ガラス転移温度 (T_g)

下記実施例および比較例で得られたフィルムをガラス基板から剥離し、剥

離後のフィルムをR i g a k u製 T h e r m o P l u s D S C 8 2 3 0を用い、窒素下で、昇温速度を20℃/minとし、40～450℃の範囲で測定した。

[0236] (10) 線膨張係数

下記実施例および比較例で得られたフィルムをガラス基板から剥離し、剥離後のフィルムをS e i k o I n s t r u m e n t S S C / 5 2 0 0を用い、昇温速度を6℃/minとし、25～350℃の範囲で測定した。測定結果から100～200℃の線膨張係数を算出した。

[0237] (11) フィルムの残留応力

得られたワニス、F L X - 2 3 2 0 (K L A 社製) を用いて、シリコンウエハ基板(残留応力測定用、秩父電子(株)製、厚み=300μm、直径=4インチ)上に2次乾燥後の膜厚が30μmになるように成膜し、反りをレーザーで測定し、フィルムの残留応力(ストレス)を下記式より算出した。

得られるフィルム(膜)の反りが抑制されることから、フィルムの残留応力は、10MPa以下であることが好ましく、5MPa以下であることがより好ましい。

[0238] [数1]

$$\sigma = \frac{Eh^2}{6(1-\nu)Rt}$$

σ:膜の残留応力 t:膜の厚さ

R:測定された曲率半径 h:基板の厚さ

E:基板のヤング率 ν:基板のポアソン比

[0239] (12) イミド化率

F T - I R (サーモフィッシャーサイエンティック製、T h e r m o N I C O L E T 6 7 0 0) を使って以下の方法で定量した。

ポリイミド前駆体由来のNH変角振動のピーク (1520 cm^{-1}) 面積と芳香族非対称三置換体の=C-H面外変角振動のピーク (990 cm^{-1}) 面積をGaussian分布にてピーク分離を行い定量した。1次乾燥前のポリイミド前駆体のピーク面積比 (990 cm^{-1} のピーク面積/ 1520 cm^{-1} のピーク面積) および2次乾燥後のこれらのピーク面積比を測定し、下記計算式を使ってイミド化率を算出した。

イミド化率 (%) = (1 - 2次乾燥後のピーク面積比 / 1次乾燥前のピーク面積比) × 100

[0240] (13) フィルム強度

JISK6251の7号ダンベルを用い、2次乾燥後のガラス基板から剥離した $30\text{ }\mu\text{m}$ フィルムを 23°C 下、 50 mm/min の速度で引張り試験を実施し、引張り伸び、引張り強度、弾性率を測定した。

[0241] (14) ガラス基板との剥離性

2次乾燥後のガラス基板付 $30\text{ }\mu\text{m}$ フィルムを幅 10 mm ×長さ 50 mm にカッターで切削を行い、長さ 20 mm まで引き剥がした後、ガラス基板に対し、 180 度の角度で速度 50 mm/min で引張り、ピール強度を測定した。

[0242] (15) フィルムのソリ

2次乾燥後のガラス基板付 $30\text{ }\mu\text{m}$ フィルムを 60 mm × 60 mm の大きさにカッターで切削後、4つの端部の浮き上がりを測定し、平均値を算出した。

[0243] [実施例1]

温度計、窒素導入管および攪拌羽根付三口フラスコに、 25°C にて窒素気流下、m-トリジン (mTB) 45.23099 g (0.21306 mol)、両末端アミノ変性側鎖フェニル・メチル型シリコーンX-22-1660B-3 [9.4694 g (0.0021521 mol)]、ワニス中のポリイミド前駆体の濃度が 14% となるように脱水N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 307 g および脱水シクロヘキサノン (CHN) 307 g を加

え、mTBおよびX-22-1660B-3が完全に溶解するまで10分間攪拌した。ピロメリット酸二無水物(PMDA) 22.6498 g (0.10384 mol)を加え30分攪拌した後、さらにPMDA 22.6498 g (0.10384 mol)を加え60分攪拌することで反応を終了させ、次いで、ポリテトラフルオロエチレン製フィルター(ポアサイズ1 μ m)を用いて精密濾過行うことで、ワニスを作成した(PMDA/(mTB+X-22-1660B-3)=0.965当量)。ワニス特性を表1に示す。NMRを用いて測定した結果、得られたワニス中には、前記構造単位(1)を有するポリイミド前駆体が確認された。

- [0244] X-22-1660B-3; 信越化学工業(株)製、両末端アミノ変性側鎖フェニル・メチル型シリコーン($^1\text{H-NMR}$ によるメチル基とフェニル基のモル組成比は75:25(前記式(9)中の全てのR⁵のうち、メチル基とフェニル基のモル組成比が75:25)、数平均分子量4400、カタログ: 信越化学工業(株)、シリコーン事業部総括部 シリコーンニュース122号 平成22年7月参照)
- [0245] 重力に対し垂直となるように設置したコントロールコーター台にガラス基板(横: 300 mm×縦: 350 mm×厚: 0.7 mm)を固定し、2次乾燥後に膜厚が30 μ mとなるようにギャップ間隔を405 μ mに設定し、ワニス12 gを、ガラス基板中央部に横: 200 mm×縦: 220 mmの塗膜となるようキャストした。
- [0246] その後、真空乾燥機にて25℃で10分後に0.1 mmHgになるように減圧にした後、常圧(760 mmHg)に戻し真空乾燥を終了した。真空乾燥後の塗膜の物性を表1に示す。真空乾燥後の塗膜は透明であり、塗膜は固定化され、液ダレなどはしなかった。真空乾燥後のポリイミド前駆体の1520 cm^{-1} と990 cm^{-1} のピーク面積はそれぞれ5.09、6.89であった。
- [0247] その後、熱風乾燥機中で130℃、10分間の1次乾燥を行った。1次乾燥後の塗膜をサンプリングして物性評価を行った結果を表1に示す。

[0248] 次に、300℃で1時間2次乾燥を行った。評価結果を表1に示す。なお、2次乾燥後の塗膜の状態（透明、白濁の有無）は目視により判断した。フィルムの反りは無く、T_gも450℃以上であり耐熱性に優れ、透明性、平滑性に優れ、線膨張係数の低い強靱なフィルムを得ることができた。また、得られた塗膜は、乾燥速度が速く、1次乾燥、2次乾燥中ではガラス基板との密着性に優れ、2次乾燥後に得られた膜は、ガラス基板からフィルムを引き剥がすための力をかけた際には、ガラス基板からの剥離性に優れていた。

[0249] [実施例2]

実施例1において、mTB、X-22-1660B-3およびPMDAの使用量を表1に示すように変更した以外は実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

NMRを用いて測定した結果、得られたワニス中には、前記構造単位（1）を有するポリイミド前駆体を確認された。

耐熱性、透明性、平滑性に優れ、ソリのない、強靱なフィルムを得ることができた。また、得られた塗膜は、乾燥速度が速く、1次乾燥、2次乾燥中ではガラス基板との密着性に優れ、2次乾燥後に得られた膜は、ガラス基板からフィルムを引き剥がすための力をかけた際には、ガラス基板からの剥離性に優れていた。

[0250] [実施例3]

実施例1において、mTB、X-22-1660B-3およびPMDAの使用量を表1に示すように変更した以外は実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

NMRを用いて測定した結果、得られたワニス中には、前記構造単位（1）を有するポリイミド前駆体を確認された。

耐熱性、透明性、平滑性に優れ、ソリのない、強靱なフィルムを得ることができた。また、得られた塗膜は、乾燥速度が速く、1次乾燥、2次乾燥中ではガラス基板との密着性に優れ、2次乾燥後に得られた膜は、ガラス基板からフィルムを引き剥がすための力をかけた際には、ガラス基板からの剥離

性に優れていた。

[0251] [実施例 4]

実施例 1 において、mTB45.23099g の代わりに mTB32.56478g および 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (ODA) 7.8760g を用い、X-22-1660B-3 および PMDA の使用量を表 1 に示すように変更した以外は実施例 1 と同様に行った。結果を表 1 に示す。

NMR を用いて測定した結果、得られたワニス中には、前記構造単位 (1) を有するポリイミド前駆体が確認された。

フィルムの伸びが向上し、また耐熱性、透明性、平滑性に優れ、ソリのないフィルムを得ることができた。また、得られた塗膜は、乾燥速度が速く、1 次乾燥、2 次乾燥中ではガラス基板との密着性に優れ、2 次乾燥後に得られた膜は、ガラス基板からフィルムを引き剥がすための力をかけた際にはガラス基板からの剥離性に優れていた。

[0252] [実施例 5]

実施例 1 において、アミド系溶媒として NMP の代わりに N,N-ジメチルアセトアミド (DMAc) を用いた以外は実施例 1 と同様に行った。結果を表 1 に示す。

NMR を用いて測定した結果、得られたワニス中には、前記構造単位 (1) を有するポリイミド前駆体が確認された。

耐熱性、透明性、平滑性に優れ、ソリのない、線膨張係数の低い強靱なフィルムを得ることができた。また、得られた塗膜は、乾燥速度が速く、1 次乾燥、2 次乾燥中ではガラス基板との密着性に優れ、2 次乾燥後に得られた膜は、ガラス基板からフィルムを引き剥がすための力をかけた際にはガラス基板からの剥離性に優れていた。

[0253] [実施例 6]

実施例 1 において、非アミド系溶媒として CHN307g の代わりにアセトニトリル 430g を用い、NMP の使用量を表 1 に示すように変更した以外は実施例 1 と同様に行った。結果を表 1 に示す。

NMRを用いて測定した結果、得られたワニス中には、前記構造単位（１）を有するポリイミド前駆体が確認された。

耐熱性、透明性、平滑性に優れ、ソリのない、線膨張係数の低い強靱なフィルムを得ることができた。また、得られた塗膜は、乾燥速度が速く、１次乾燥、２次乾燥中ではガラス基板との密着性に優れ、２次乾燥後に得られた膜は、ガラス基板からフィルムを引き剥がすための力をかけた際にはガラス基板からの剥離性に優れていた。

[0254] [実施例 7]

実施例 1 において、X-22-1660B-3（9.4694 g）の代わりに信越化学（株）製両末端アミノ変性側鎖メチル型シリコンKF8010（前記式（9）中の全てのR⁵のうち、メチル基とフェニル基のモル組成比が100：0、数平均分子量（4400、m=58））2.8408 gとX-22-1660B-3（6.6286 g）とを併用した以外は実施例 1 と同様に行った。結果を表 1 に示す。

NMRを用いて測定した結果、得られたワニス中には、前記構造単位（１）を有するポリイミド前駆体が確認された。

耐熱性、透明性、平滑性に優れ、ソリのない、線膨張係数の低い強靱なフィルムを得ることができた。また、得られた塗膜は、乾燥速度が速く、１次乾燥、２次乾燥中ではガラス基板との密着性に優れ、２次乾燥後に得られた膜は、ガラス基板からフィルムを引き剥がすための力をかけた際にはガラス基板からの剥離性に優れていた。

[0255] [実施例 8]

実施例 1 において、NMPとCHNの使用量を表 1 に示すように変更した以外は実施例 1 と同様に行った。結果を表 1 に示す。

NMRを用いて測定した結果、得られたワニス中には、前記構造単位（１）を有するポリイミド前駆体が確認された。

耐熱性、平滑性に優れ、ソリのない、強靱なフィルムを得ることができた。また、得られた塗膜は、乾燥速度が速く、１次乾燥、２次乾燥中ではガラ

ス基板との密着性に優れ、2次乾燥後に得られた膜は、ガラス基板からフィルムを引き剥がすための力をかけた際にはガラス基板からの剥離性に優れていた。

[0256] [実施例 9]

実施例 1 において、CHN の代わりに、エチレングリコールモノメチルエーテルを用いた以外は実施例 1 と同様に行った。結果を表 1 に示す。

NMR を用いて測定した結果、得られたワニス中には、前記構造単位 (1) を有するポリイミド前駆体が確認された。

耐熱性、透明性、平滑性に優れ、ソリのない、強靱なフィルムを得ることができた。また、得られた塗膜は、乾燥速度が速く、1次乾燥、2次乾燥中ではガラス基板との密着性に優れ、2次乾燥後に得られた膜は、ガラス基板からフィルムを引き剥がすための力をかけた際にはガラス基板からの剥離性に優れていた。

[0257] [実施例 10]

実施例 4 において、mTB、X-22-1660B-3、ODA および PMDA の使用量を表 1 に示すように変更した以外は実施例 4 と同様に行った。結果を表 1 に示す。

NMR を用いて測定した結果、得られたワニス中には、前記構造単位 (1) を有するポリイミド前駆体が確認された。

残留応力が増加しソリが発生した以外は耐熱性、透明性、平滑性に優れるフィルムを得ることができた。また、得られた塗膜は、乾燥速度が速く、1次乾燥、2次乾燥中ではガラス基板との密着性に優れ、2次乾燥後に得られた膜は、ガラス基板からフィルムを引き剥がすための力をかけた際にはガラス基板からの剥離性に優れていた。

[0258] [比較例 1]

実施例 1 において、NMP 307 g および CHN 307 g の代わりに NMP 614 g を用いた以外は実施例 1 と同様に行った。結果を表 1 に示す。

真空乾燥後に塗膜は流動し、比較例 1 で得られたワニスは乾燥速度が遅か

った。また、1次、2次乾燥後にフィルムは白濁し、物性低下が起きた。

[0259] [比較例2]

比較例1において、X-22-1660B-3を用いず、また、mTBおよびPMDAの使用量を表1に示すように変更した以外は比較例1と同様に行った。結果を表1に示す。

比較例2で得られたワニスは乾燥速度が遅かった。また、2次乾燥後に残留応力は増加し、ガラス基板からフィルムを剥離後大きなソリが発生した。

[0260]

[表1]

	単位	実施例										比較例	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2
モノマー	mTB	45.23099	42.678642	38.918899	32.56478	45.23099	45.23099	45.23099	45.23099	45.23099	31.474002	45.23099	50.21338
	ODA				7.8760						12.9076		
	シリコン種①												
	シリコン①数平均分子量	X-22- 1600B-3 4400	X-22- 1600B-3 4400	X-22- 1600B-3 4400	X-22- 1600B-3 4400	X-22- 1600B-3 4400	X-22- 1600B-3 4400	X-22- 1600B-3 4400	X-22- 1600B-3 4400	X-22- 1600B-3 4400	X-22- 1600B-3 4400	X-22- 1600B-3 4400	—
	シリコン②数平均分子量	2200	2200	2200	2200	2200	2200	2200	2200	2200	2200	2200	—
	シリコン①重合度m	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	—
	シリコン②重合度m	9.4694	13.4707	20.6833	17.3064	9.4694	9.4694	6.6286	9.4694	9.4542	9.4542	9.4694	—
	シリコン種②	—	—	—	—	—	—	KF8012	—	—	—	—	—
	シリコン②数平均分子量							58					
	シリコン②アミン価							2200					
溶媒	シリコン②重合度m							4400					
	PMDA							2.8408					
	NMP(沸点=204℃)	45.2996	43.8507	40.3978	42.2528	45.2996	45.2996	45.2996	45.2996	45.2996	46.1642	45.2996	49.7866
	DMAc(沸点=166℃)	307	307	307	307	307	184	307	430	307	307	614	614
	CHN(沸点=155℃)												
	アセトニリル(沸点=82℃)	307	307	307	307	307		307	184		307		
	エチレンジオキサン(沸点=124℃)						430						
	ポリマー濃度									307			
	Mw	72400	103000	102000	96700	70000	73000	71300	62000	46000	77600	73500	110000
	Mn	22300	33770	32900	35200	21200	24300	23200	25400	14400	30800	24500	37900
ワニス	Mw/Mn	3.25	3.05	3.10	2.75	3.30	3.00	3.07	2.44	3.19	2.54	3.00	2.90
	-15℃での貯蔵安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	数値	4200	16000	12000	5200	5200	6500	4000	12000	3300	4500	4300	250000
	塗膜の固定化	固定化	固定化	固定化	固定化	固定化	固定化	固定化	固定化	固定化	固定化	流動化	固定化
	ポリマー濃度	23	22	23	21	33	40	22	38	23	23	14	23
	アミド系溶媒の組成比	92	87	92	82	99	100	87	75	92	92	100	90
	非アミド系溶媒の組成比	8	13	8	18	1	0	13	25	8	8	0	10
	1次乾燥温度	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130
	1次乾燥時間	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	1次乾燥後の塗膜のタック性	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	有	有
フィルム	1次乾燥後の塗膜のHaze	0.3	0.2	0.2	0.1	0.3	0.3	0.3	7	0.3	0.2	6	0.2
	2次乾燥温度	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
	2次乾燥時間	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	2次乾燥後の塗膜	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	白濁	透明	透明	白濁	透明
	2次乾燥後のHaze	0.3	0.2	0.2	0.1	0.3	0.3	0.1	10	0.3	0.3	8	0.2
	2次乾燥後の膜厚	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	2次乾燥後の膜厚	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	イミド化率	—	4	8	18	—	—	4	1	2	10	6	—3.5
	線膨張係数(100~200℃)	ppm/K	4	4	23	4	4	4	1	1	19	2	4
	引張り伸び	%	214	200	174	267	214	210	10	20	215	65	188
フィルムの特性	引張り強度	MPa	8.9	9.5	8	5.6	8.9	9	9	8.7	6.2	86	7.8
	弾性率	GPa	214	200	174	267	214	210	10	20	215	65	188
	ガラス転移温度	℃	450℃までは観察されず	450℃までは観察されず	450℃までは観察されず	450℃までは観察されず	450℃までは観察されず	450℃までは観察されず	450℃までは観察されず	450℃までは観察されず	450℃までは観察されず	450℃までは観察されず	450℃までは観察されず
	残留応力	MPa	1.3	0.6	0.1	3.9	1.3	1.3	1	1	6.2	2	15
	ガラス基板からの剥離強度	N/cm	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.8	0.1	2
	塗膜剥離後の反り	mm	0	0	0	0	0	0	0	0	15	0	20

[0261] [実施例 1 1 ~ 1 5]

表2に示す通り、溶媒を変更した以外は、実施例1と同様に行った。結果を表2に示す。

NMRを用いて測定した結果、得られたワニス中には、前記構造単位（1）を有するポリイミド前駆体が確認された。

結果は、耐熱性、透明性、平滑性に優れ、ソリのない、強靱なフィルムを得ることができた。また、得られた塗膜は、乾燥速度が速く、1次乾燥、2次乾燥中ではガラス基板との密着性に優れ、2次乾燥後に得られた膜は、ガラス基板からフィルムを引き剥がすための力をかけた際にはガラス基板からの剥離性に優れていた。

[0262] [実施例16および17]

mTBの代わりに4,4'-ジアミノ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル(TFMB)を用い、モノマーの使用量を表2に示すように変更した以外は、実施例1と同様に行った。結果を表2に示す。

NMRを用いて測定した結果、得られたワニス中には、前記構造単位(1)を有するポリイミド前駆体が確認された。

耐熱性、透明性、平滑性に優れ、ソリのない、強靱なフィルムを得ることができた。また、得られた塗膜は、乾燥速度が速く、1次乾燥、2次乾燥中ではガラス基板との密着性に優れ、2次乾燥後に得られた膜は、ガラス基板からフィルムを引き剥がすための力をかけた際にはガラス基板からの剥離性に優れていた。また、得られた膜は機械強度に優れていた。さらに1次乾燥温度を高温(170℃)で処理した場合にも、透明なフィルムを得ることができた。

[0263] [実施例18]

mTBの代わりに3,3'-ジヒドロキシー-4,4'-ジアミノビフェニル(HAB)を用い、モノマーの使用量を表2に示すように変更してワニスを合成し、成膜工程において真空乾燥を省略した以外は、実施例1と同様に行った。結果を表2に示す。

NMRを用いて測定した結果、得られたワニス中には、前記構造単位(1)を有するポリイミド前駆体が確認された。

耐熱性、透明性、平滑性に優れ、ソリのない、強靱なフィルムを得ることができた。また、得られた塗膜は、乾燥速度が速く、1次乾燥、2次乾燥中ではガラス基板との密着性に優れ、2次乾燥後に得られた膜は、ガラス基板

からフィルムを引き剥がすための力をかけた際にはガラス基板からの剥離性に優れていた。また、得られた膜は機械強度に優れていた。さらに１次乾燥温度を高温（１７０℃）で処理した場合にも、透明なフィルムを得ることができた。

[実施例１９]

m T Bの代わりにH A Bを用い、モノマーの使用量を表２に示すように変更した以外は、実施例１と同様に行った。結果を表２に示す。

N M Rを用いて測定した結果、得られたワニス中には、前記構造単位（１）を有するポリイミド前駆体が確認された。

耐熱性、透明性、平滑性に優れ、ソリのない、強靱なフィルムを得ることができた。また、得られた塗膜は、乾燥速度が速く、１次乾燥、２次乾燥中ではガラス基板との密着性に優れ、２次乾燥後に得られた膜は、ガラス基板からフィルムを引き剥がすための力をかけた際にはガラス基板からの剥離性に優れていた。また、得られた膜は機械強度に優れていた。さらに１次乾燥温度を高温（１７０℃）で処理した場合にも、透明なフィルムを得ることができた。

[0264] [比較例３]

実施例１６において、N M P 3 0 7 gおよびC H N 3 0 7 gの代わりにN M P 6 1 4 gを用いた以外は実施例１６と同様に行った。結果を表２に示す。

真空乾燥後に塗膜は流動し、比較例３で得られたワニスは乾燥速度が遅かった。また、１次、２次乾燥後にフィルムは白濁し、物性低下が起きた。

[0265] [比較例４]

実施例１７において、N M P 3 0 7 gおよびC H N 3 0 7 gの代わりにN M P 6 1 4 gを用いた以外は実施例１７と同様に行った。結果を表２に示す。

真空乾燥後に塗膜は流動し、比較例４で得られたワニスは乾燥速度が遅かった。また、１次、２次乾燥後にフィルムは白濁した。

[0266] [比較例 5]

実施例 18 において、NMP 307 g および CHN 307 g の代わりに NMP 614 g を用いた以外は実施例 18 と同様に行った。結果を表 2 に示す。

真空乾燥後に塗膜は流動し、比較例 5 で得られたワニスは乾燥速度が遅かった。また、1 次、2 次乾燥後にフィルムは白濁した。

[0267]

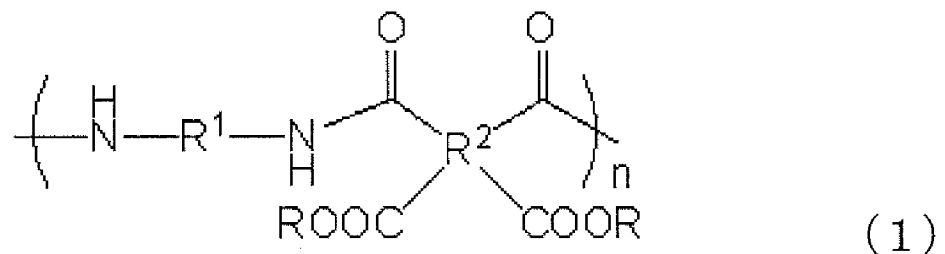
[表2]

		実施例										比較例				
	単位	11	12	13	14	15	16	17	18	19	3	4	5			
モノマー	mTB	45.23099	45.23099	45.23099	45.23099	45.23099	—	—	—	—	—	—	—			
	TFMB	—	—	—	—	—	55.472	57.815	—	—	55.472	57.815	—			
	HAB	—	—	—	—	—	—	—	45.688	45.688	—	—	45.688			
	シリコン (X-22-1660B-3)	9.4694	9.4694	9.4694	9.4694	9.4694	7.699	3.992	9.390	9.390	7.699	3.992	9.390			
溶媒	PMDA	45.2996	45.2996	45.2996	45.2996	45.2996	36.830	38.193	44.922	44.922	36.830	38.193	44.922			
	NMP	—	—	—	—	—	307	307	307	307	614	614	614			
	N-tert-ブチル-2-ピロリドン	307	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
	N-メキシルピロリドン	—	307	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
	N-tert-ブチル-2-ピロリドン	—	—	307	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
	エタノール-M-100	—	—	—	307	—	—	—	—	—	—	—	—			
	エタノール-B-100	—	—	—	—	307	—	—	—	—	—	—	—			
	CHN	307	307	307	307	307	307	307	307	307	—	—	—			
	ポリマー濃度	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14			
	ポリイミド 前駆体	Mw	21000	44000	61000	77000	99000	61000	60000	60000	60000	90000	91000	59000		
Mn		6600	14000	19000	24000	31000	23000	22000	22000	22000	30000	30000	23600			
Mw/Mn		3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	2.6	2.7	2.7	2.7	3.0	3.0	2.5			
フィス	−15℃での貯蔵安定性	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
	粘度	1200	8400	7800	13000	23000	1000	780	780	780	16000	14000	4180			
	塗膜の固定化	固定化	固定化	固定化	固定化	固定化	固定化	固定化	固定化	固定化	流動	流動	—			
真空乾燥	ポリマー濃度	23	23	23	23	23	23	23	—	23	14	14	—			
	温度	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130			
	時間	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10			
1次乾燥	1次乾燥後の塗膜のタック性	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり	あり	あり			
	1次乾燥後の塗膜のHaze	0.8	0.3	0.3	0.8	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	3.0	3.0	1.0			
	温度	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400			
2次乾燥	2次乾燥後の塗膜	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30			
	2次乾燥後の塗膜のHaze	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	白濁	白濁	僅かに白濁			
	2次乾燥後の膜厚	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30			
フィルム特性	イミド化率	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100			
	線膨張係数(100-200℃)	−2	−2	−2	−2	−2	3	3	3	2	3	3	2			
	引張り伸び	3	4	3	3	4	19	22	21	4	9	9	2			
	引張り強度	190	200	192	177	189	267	277	307	192	158	199	105			
	弾性率	8.6	9.3	9.3	8.5	8.3	5.2	5.1	5.4	8.5	5.7	6.9	6.3			
ガラス転移温度	ガラス転移温度	450℃まで観察されず	450℃まで観察されず	450℃まで観察されず	450℃まで観察されず	450℃まで観察されず	450℃まで観察されず	450℃まで観察されず	450℃まで観察されず	450℃まで観察されず	450℃まで観察されず	450℃まで観察されず	450℃まで観察されず			
	残留応力	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	9.0	9.0	9.0	9.0	10.0	10.0	11.0			
	ガラス基板からの剥離強度	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.5	0.3	0.5	0.3	0.1	0.1	0.1			
	ガラス基板からの塗膜剥離後の反り	0	0	0	0	0	1	0	1	0	1	1	2			

請求の範囲

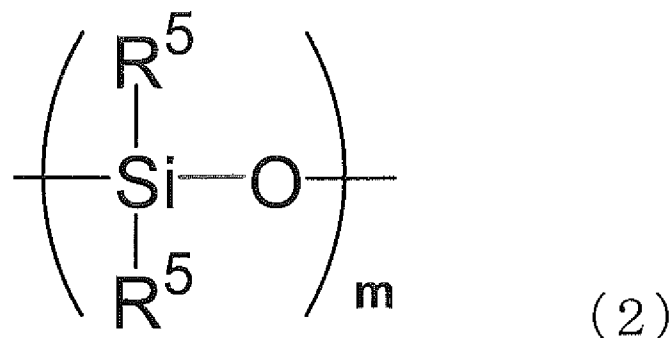
[請求項1] 下記式（２）で表される構造単位を含む下記式（１）で表される構造単位、を有するポリイミド前駆体、および、アミド系溶媒と沸点が２００℃以下の非アミド系溶媒との混合溶媒を含む樹脂組成物。

[化1]



（式（１）中、Rは各々独立に水素原子または一価の有機基を示し、R¹は各々独立に二価の有機基を示し、R²は各々独立に四価の有機基を示し、nは正の整数を示す。）

[化2]



（式（２）中、複数あるR⁵は各々独立に炭素数１～２０の一価の有機基を示し、mは３～２００の整数を示す。）

[請求項2] 前記アミド系溶媒が、炭素数３以上１０以下のアミド類である、請求項１に記載の樹脂組成物。

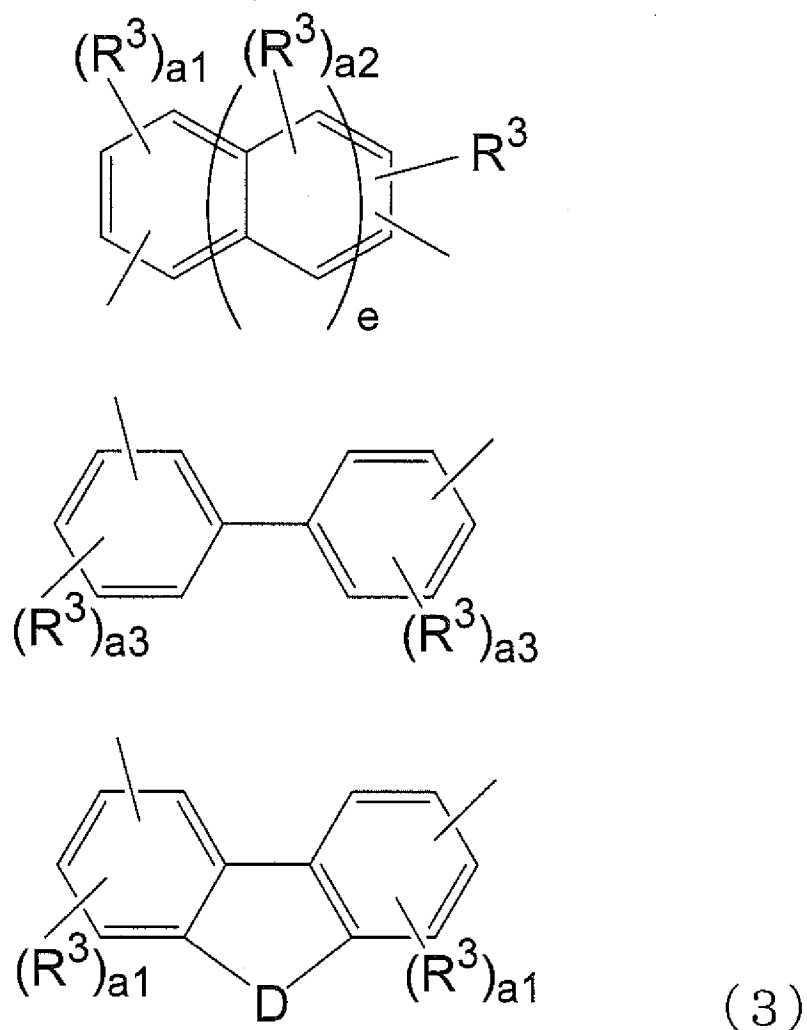
[請求項3] 前記アミド系溶媒が、沸点２００～４００℃のアミド類である、請求項１または２に記載の樹脂組成物。

[請求項4] 前記混合溶媒 100 質量部に対して、前記アミド系溶媒を 5 ～ 95 質量部含む、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

[請求項5] 前記非アミド系溶媒が、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、ニトリル系溶媒およびエステル系溶媒からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の有機溶媒を含む、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

[請求項6] 前記式 (1) において、 R^1 は各々独立に、下記式 (3) で表される群より選ばれる基である、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

[化3]

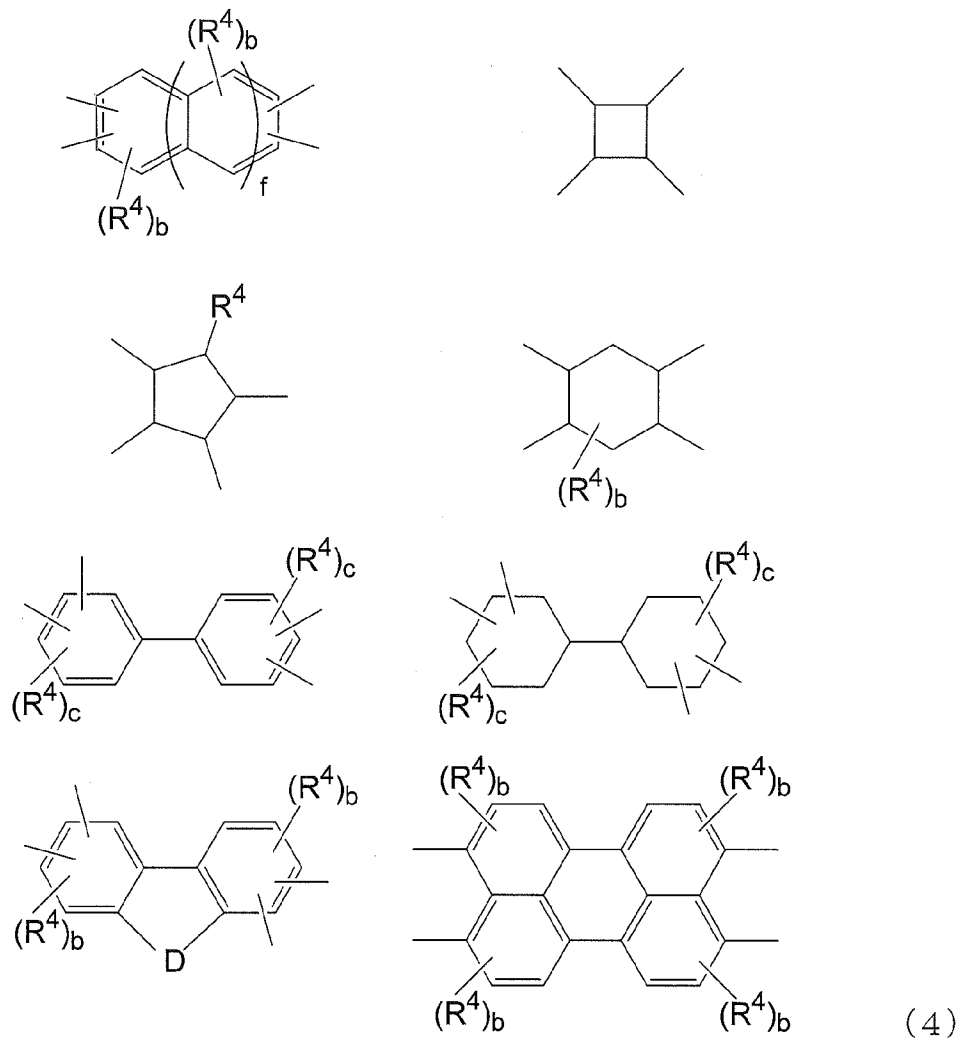


(式 (3) 中、 R^3 は各々独立にエーテル結合、チオエーテル基、ケ

トン基、エステル結合、スルフォニル基、アルキレン基、アミド基もしくはシロキサン基を含む基、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基またはスルホ基を示し、このアルキル基およびアルキレン基の水素原子はハロゲン原子で置換されてもよく、Dは、エーテル結合、チオエーテル基、ケトン基、エステル結合、スルフォニル基、アルキレン基、アミド基またはシロキサン基を示し、 a_1 は各々独立に1～3の整数を示し、 a_2 は各々独立に1または2を示し、 a_3 は各々独立に1～4の整数を示し、 e は0～3の整数を示す。）

[請求項7] 前記式(1)において、 R^2 は各々独立に、下記式(4)で表される群より選ばれる基である、請求項1～6のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[化4]



(式(4)中、 R^4 は各々独立に水素原子またはアルキル基を示し、アルキル基の水素原子はハロゲン原子で置換されてもよく、 D は、エーテル結合、チオエーテル基、ケトン基、エステル結合、スルフォニル基、アルキレン基、アミド基またはシロキサン基を示し、 b は各々独立に1または2を示し、 c は各々独立に1～3の整数を示し、 f は0～3の整数を示す。)

[請求項8] 前記ポリイミド前駆体中、前記式(2)で表される構造単位が2～40質量%含まれる、請求項1～7のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

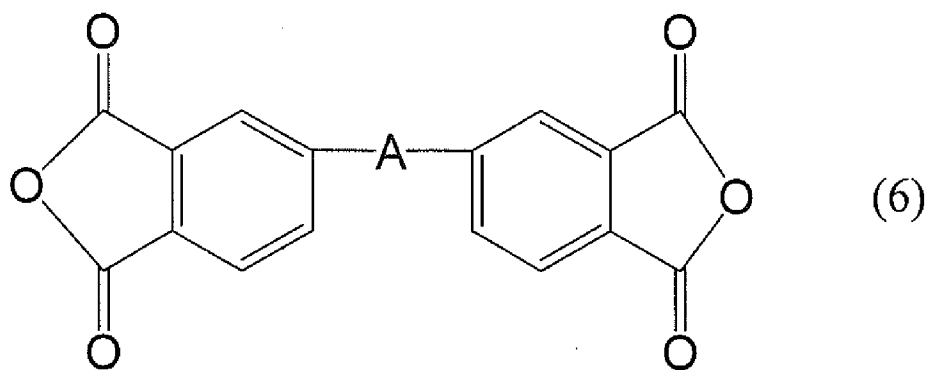
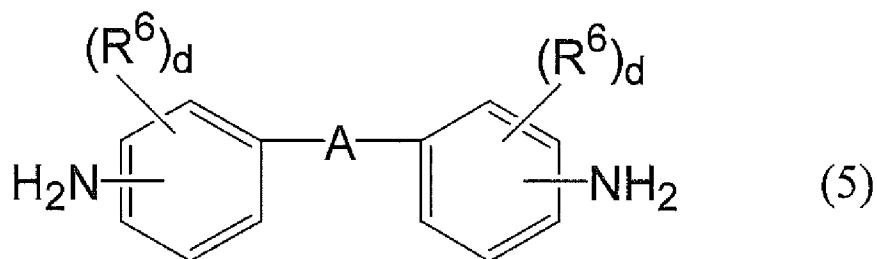
[請求項9] 前記式(2)において、複数ある R^5 の少なくとも1つがアリール

基を含む、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

[請求項10] 前記ポリイミド前駆体が、前記式 (1) に含まれる構造単位他に、該前駆体の主鎖に、エーテル結合、チオエーテル基、ケトン基、エステル結合、スルフォニル基、アルキレン基、アミド基およびシロキサン基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の基を含む単量体由来する構造単位を、前記ポリイミド前駆体中、さらに 0 ～ 15 質量% 含む、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

[請求項11] 前記単量体が、下記式 (5) または式 (6) で表される化合物である、請求項 10 に記載の樹脂組成物。

[化5]



(式 (5) および (6) 中、A は各々独立にエーテル結合、チオエーテル基、ケトン基、エステル結合、スルフォニル基、アルキレン基、アミド基およびシロキサン基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の基を含む基を示し、R⁶ は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはニトロ基を示し、アルキル基の水素原子はハロゲン原子で置換されてもよく、d は各々独立に 1 ～ 4 の整数を示す。)

- [請求項12] 前記ポリイミド前駆体の重量平均分子量が10000～1000000である、請求項1～11のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [請求項13] ポリイミド前駆体の濃度が、前記樹脂組成物中、3～60質量%である、請求項1～12のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [請求項14] E型粘度計（25℃）で測定した粘度が100～500000 mPa・sの範囲である、請求項1～13のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [請求項15] 膜形成用である、請求項1～14のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [請求項16] 請求項1～15のいずれか1項に記載の樹脂組成物を、基板上に塗布して塗膜を形成する工程と、該塗膜から前記混合溶媒を除去して膜を得る工程とを含む、膜形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054804

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G73/10 (2006.01) i, C08L79/08 (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)

C08G73/10, C08L79/08

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 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-232383 A (Asahi Kasei EMD Corp.), 02 September 2005 (02.09.2005), claims; paragraphs [0001], [0030] to [0037], [0043] to [0045], [0054] to [0057]; examples (Family: none)	1-16
X	JP 2-91124 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 30 March 1990 (30.03.1990), claims; page 3, upper right column, line 12 to page 5, lower right column, line 7 & US 5094919 A & EP 349010 A1	1-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

08 May, 2012 (08.05.12)

Date of mailing of the international search report

22 May, 2012 (22.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054804

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2005/084948 A1 (Toray Industries, Inc.), 15 September 2005 (15.09.2005), claims; paragraphs [0029] to [0034], [0040] to [0044], [0054], [0082], [0089] to [0091]; examples & US 2007/0169886 A1 & EP 1721740 A1	1-3,5-16 4
X A	JP 2008-189694 A (Ube Industries, Ltd.), 21 August 2008 (21.08.2008), claims; paragraphs [0030] to [0040]; examples (Family: none)	1-3,5-16 4
X A	JP 2007-246920 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 27 September 2007 (27.09.2007), claims; paragraphs [0023] to [0031]; examples (Family: none)	1-3,5-16 4
X A	JP 2008-95113 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 24 April 2008 (24.04.2008), claims; paragraphs [0022] to [0030]; examples (Family: none)	1-3,5-16 4
X A	WO 2009/054487 A1 (Asahi Kasei Corp.), 30 April 2009 (30.04.2009), claims; paragraphs [0061] to [0063], [0070], [0086] to [0089] & KR 10-2009-0073141 A & CN 101568572 A	1-3,5-16 4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G73/10(2006.01)i, C08L79/08(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 (I P C))

Int.Cl. C08G73/10, C08L79/08

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2005-232383 A (旭化成エレクトロニクス株式会社) 2005.09.02, 【特許請求の範囲】、【0001】、【0030】-【0037】、 【0043】-【0045】、【0054】-【0057】、実施 例 (ファミリーなし)	1 - 1 6
X	JP 2-91124 A (新日鐵化学株式会社) 1990.03.30, 特許請求の範囲、 第3頁右上欄第12行~第5頁右下欄第7行 & US 5094919 A & EP 349010 A1	1 - 1 6

☒ 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

0 8 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

和田 勇生

4 J

4 1 6 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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
X A	WO 2005/084948 A1 (東レ株式会社) 2005.09.15, 特許請求の範囲, [0029] - [0034], [0040] - [0044], [0054], [0082], [0089] - [0091], 実施例 & US 2007/0169886 A1 & EP 1721740 A1	1-3, 5-16 4
X A	JP 2008-189694 A (宇部興産株式会社) 2008.08.21, 【特許請求の 範囲】, 【0030】 - 【0040】, 実施例 (ファミリーなし)	1-3, 5-16 4
X A	JP 2007-246920 A (信越化学工業株式会社) 2007.09.27, 【特許請 求の範囲】, 【0023】 - 【0031】, 実施例 (ファミリーなし)	1-3, 5-16 4
X A	JP 2008-95113 A (信越化学工業株式会社) 2008.04.24, 【特許請求 の範囲】, 【0022】 - 【0030】, 実施例 (ファミリーなし)	1-3, 5-16 4
X A	WO 2009/054487 A1 (旭化成株式会社) 2009.04.30, 特許請求の範囲, [0061] - [0063], [0070], [0086] - [0089] & KR 10-2009-0073141 A & CN 101568572 A	1-3, 5-16 4