

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年8月9日(09.08.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/143314 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 79/08 (2006.01) C08K 5/3445 (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/003319

(22) 国際出願日: 2018年1月31日(31.01.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2017-018933 2017年2月3日(03.02.2017) JP
特願 2017-161657 2017年8月24日(24.08.2017) JP

(71) 出願人: 東京応化工業株式会社 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中丸 1 5 0 番地 Kanagawa (JP). J X T G エネルギー株式会社 (JXTG NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目 1 番 2 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 野田 国宏 (NODA Kunihiro); 〒2110012 神奈川県川崎市中丸 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 千坂 博樹 (CHISAKA Hiroki); 〒2110012 神奈川県川崎市中丸 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 塩田 大 (SHIOTA Dai); 〒2110012 神奈川県川崎市中丸 1 5 0

番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 小松 伸一 (KOMATSU Shinichi); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目 1 番 2 号 J X T G エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 京武 亜紗子 (KYOBU Asako); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目 1 番 2 号 J X T G エネルギー株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 正林 真之 (SHOBAYASHI Masayuki); 〒1000005 東京都千代田区丸の内 1 - 7 - 1 2 サピアタワー Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

(54) Title: POLYIMIDE PRECURSOR COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリイミド前駆体組成物

(57) Abstract: Provided are: a polyimide precursor composition which has excellent transparency, and good mechanical properties such as good tensile strength, and is used to provide a film containing an alicyclic polyimide resin; a method for producing a polyimide film using the polyimide precursor composition; and a permanent film which has excellent transparency, and good mechanical properties such as good tensile strength, and contains an alicyclic polyimide resin. This polyimide precursor composition is a blend of: a resin precursor component (B) selected from monomer components including a diamine compound having a predetermined structure and an alicyclic tetracarboxylic acid dianhydride having a predetermined structure, and polyamide acids containing an alicyclic backbone having a predetermined structure; an imidazole compound (A) having a predetermined structure; and a solvent (S).

(57) 要約: 透明性に優れ、引張強度等の機械的特性が良好であり、且つ脂環式ポリイミド樹脂を含む膜を与える、ポリイミド前駆体組成物と、当該ポリイミド前駆体組成物を用いるポリイミド膜の製造方法と、透明性に優れ、引張強度等の機械的特性が良好であり、且つ脂環式ポリイミド樹脂を含む永久膜とを提供すること。所定の構造のジアミン化合物と、所定の構造の脂環式テトラカルボン酸二無水物とを含むモノマー成分、及び、所定の構造の脂環式骨格を含むポリアミド酸から選択される、樹脂前駆体成分 (B) と、所定の構造のイミダゾール化合物 (A) と、溶剤 (S) とを配合したポリイミド前駆体組成物を用いる。

TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：ポリイミド前駆体組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ポリイミド樹脂の前駆体成分を含有するポリイミド前駆体組成物、当該ポリイミド前駆体組成物を用いるポリイミド膜の製造方法、及び永久膜に関する。

背景技術

[0002] ポリイミド樹脂は、優れた耐熱性、機械的強度、及び絶縁性や、低誘電率等の特性を有する。このため、ポリイミド樹脂は、種々の素子や、多層配線基板等の電子基板のような電気・電子部品において、絶縁材や保護材として広く使用されている。

[0003] また、優れた機械的特性や耐熱性を有することから、従来から宇宙・航空用途等の先端産業において、全芳香族ポリイミド（例えば、商品名「カプトン」）が使用されている。このような全芳香族ポリイミドは、芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとの反応により合成される。例えば、前述のカプトンについては、その耐熱性（ガラス転移温度（ T_g ）：410℃）が、耐熱性高分子の中でも最高クラスであることが知られている（非特許文献1を参照）。

[0004] しかしながら、このような全芳香族ポリイミドは、芳香環系のテトラカルボン酸二無水物ユニットと芳香環系のジアミンユニットとの間で電荷移動（CT）に起因して、褐色を呈する。このため、全芳香族ポリイミドの透明性が必要とされる光学用途等の用途への適用は困難であった。

[0005] そのため、光学用途等に使用可能なポリイミドを製造するために、CTが生じることがなく光透過性が高い脂環式のポリイミドの研究が進められてきた。

このような脂環式ポリイミドとしては、脂環式テトラカルボン酸二無水物と脂環式ジアミンとの反応により得られる樹脂、脂環式テトラカルボン酸二

無水物と芳香族ジアミンとの反応により得られる樹脂、及び芳香族テトラカルボン酸二無水物と脂環式ジアミンとの反応により得られる樹脂の3種が挙げられる。

[0006] しかしながら、このような脂環式ポリイミドの中でも脂環式ジアミンを用いて得られるポリイミドは、高分子量化が困難であった。脂環式ジアミンの塩基性は、芳香族ジアミンの塩基性よりも100倍以上高い。このため、脂肪族ジアミンと芳香族ジアミンとは、重合挙動が全く異なる。その結果、脂肪族ジアミンを用いる場合、重合時の生成した塩の沈殿により、高分子量化が進行しにくい。

[0007] 一方、脂環式テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとを組み合わせ得られる脂環式ポリイミドは、一般的な全芳香族ポリイミドの合成手法がそのまま適用できるため、高分子量化が容易である。そのため、近年では、脂環式ポリイミドの中でも、脂環式テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとを組み合わせ得られる脂環式ポリイミドが注目されている。そして、単環式、ビスクロ環式、トリシクロ環式、テトラシクロ環式又はスピロ環式の脂環式テトラカルボン酸二無水物を用いた脂環式ポリイミドが検討されてきた。

先行技術文献

非特許文献

[0008] 非特許文献1：エンジニアリングプラスチック、共立出版、1987年発行、p 88

非特許文献2：Macromolecules、27巻、1994年発行、p 1117

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかし、脂環式ポリイミドからなる膜を形成する場合は、透明性に優れた膜が得られる一方で、引張強度等の機械的特性が良好な膜を得にくい問題が

あった。引張強度等の機械的特性は、膜において重要な機械的特性である。

このため、透明性に優れ、引張強度等の機械的特性が良好な脂環式ポリイミド樹脂を含む膜を与える、ポリイミド前駆体組成物が求められている。

[0010] 本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであり、透明性に優れ、引張強度等の機械的特性が良好であり、且つ脂環式ポリイミド樹脂を含む膜を与える、ポリイミド前駆体組成物と、当該ポリイミド前駆体組成物を用いるポリイミド膜の製造方法と、透明性に優れ、引張強度等の機械的特性が良好であり、且つ脂環式ポリイミド樹脂を含む永久膜とを提供することを目的とする。

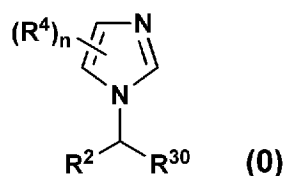
課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、所定の構造のジアミン化合物と、所定の構造の脂環式テトラカルボン酸二無水物とを含むモノマー成分、及び、所定の構造の脂環式骨格を含むポリアミド酸から選択される、樹脂前駆体成分（B）と、所定の構造のイミダゾール化合物（A）と、溶剤（S）とを配合したポリイミド前駆体組成物を用いることにより上記の課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。具体的には、本発明は以下のものを提供する。

[0012] 本発明の第一の態様は、イミダゾール化合物（A）と、樹脂前駆体成分（B）と、溶剤（S）とを含有し、

イミダゾール化合物（A）が、下記式（O）：

[化1]



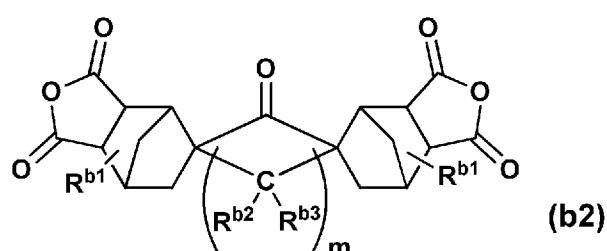
（式（O）中、 R^2 は置換基を有してもよい芳香族基であり、 R^{30} は水素原子又は炭素原子数1以上40以下の1価の置換基であり、 R^4 は、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスホナ

ト基、又は有機基であり、 n は0以上3以下の整数である。)

で表される化合物であり、

樹脂前駆体成分 (B) が、スルホン結合、カルボン酸エステル結合、及びカルボン酸アミド結合から選択される少なくとも1種の結合を同一分子内に1つ以上有するジアミン化合物 (B-1a) を含むジアミン成分 (B-1) と、下記式 (b2) :

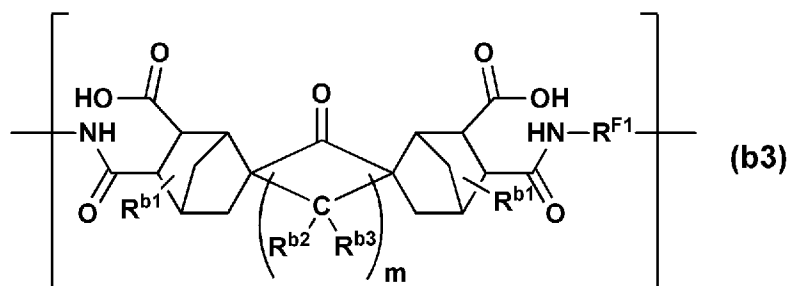
[化2]



(式 (b2) 中、 R^{b1} 、 R^{b2} 、及び R^{b3} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1以上10以下のアルキル基及びフッ素原子からなる群より選択される1種を示し、 m は0以上12以下の整数を示す。)

で表されるノルボルナン-2-スピロ- α -シクロアルカノン- 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類 (B-11) とを含有するモノマー成分、及び下記式 (b3) :

[化3]



(式 (b3) 中、 R^{b1} 、 R^{b2} 、及び R^{b3} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1以上10以下のアルキル基及びフッ素原子からなる群より選択される1種であり、 R^{F1} は、スルホン結合、カルボン酸エステル結合、及びカ

ルボン酸アミド結合から選択される少なくとも1種の結合を1つ以上有する2価の有機基であり、 m は0以上12以下の整数を示す。）

で表される繰り返し単位を有するポリアミド酸（B-III）からなる群より選択される少なくとも1つである、ポリイミド前駆体組成物である。

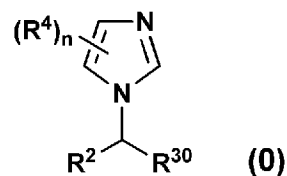
[0013] 本発明の第二の態様は、第一の態様にかかるポリイミド前駆体組成物からなる塗膜を形成する形成工程と、

塗膜を加熱することにより塗膜中の樹脂前駆体成分（B）に由来するポリアミド酸を閉環させる閉環工程と、を含む、ポリイミド膜の製造方法である。

[0014] 本発明の第三の態様は、イミダゾール化合物（A）と、ポリイミド樹脂と、を含む、

イミダゾール化合物（A）が、下記式（O）：

[化4]

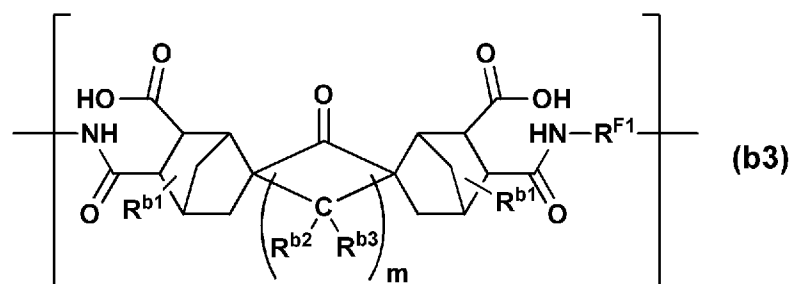


（式（O）中、 R^2 は置換基を有してもよい芳香族基であり、 R^{30} は水素原子又は炭素原子数1以上40以下の1価の置換基であり、 R^4 は、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスホナト基、又は有機基であり、 n は0以上3以下の整数である。）

で表される化合物であり、

ポリイミド樹脂が、下記式（b3）：

[化5]



(式 (b3) 中、 R^{b1} 、 R^{b2} 、及び R^{b3} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1以上10以下のアルキル基及びフッ素原子からなる群より選択される1種であり、 R^{F1} は、スルホン結合、カルボン酸エステル結合、及びカルボン酸アミド結合から選択される少なくとも1種の結合を1つ以上有する2価の有機基であり、 m は0以上12以下の整数を示す。)

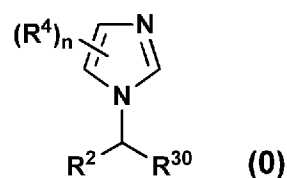
で表される繰り返し単位を主成分とするポリアミド酸 (B-111) が閉環した樹脂である、永久膜である。

[0015] 本発明の第四の態様は、第一の態様にかかるポリイミド前駆体組成物を硬化させてなるポリイミド膜である。

[0016] 本発明の第五の態様は、イミダゾール化合物 (A) と、ポリイミド樹脂と、を含み、

イミダゾール化合物 (A) が、下記式 (O) :

[化6]



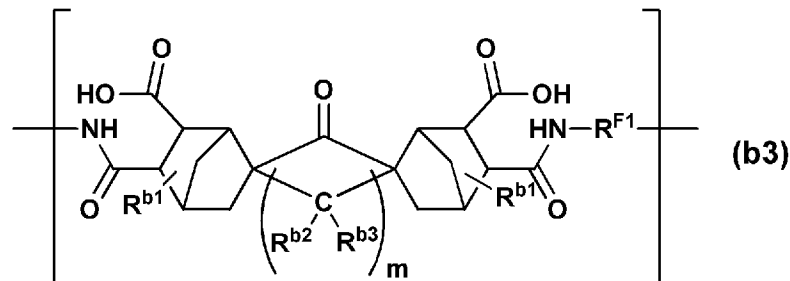
(式 (O) 中、 R^2 は置換基を有してもよい芳香族基であり、 R^{30} は水素原子又は炭素原子数1以上40以下の1価の置換基であり、 R^4 は、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスホナ

ト基、又は有機基であり、 n は0以上3以下の整数である。）

で表される化合物であり、

ポリイミド樹脂が下記式（b3）：

[化7]



（式（b3）中、 R^{b1} 、 R^{b2} 、及び R^{b3} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1以上10以下のアルキル基及びフッ素原子からなる群より選択される1種であり、 R^{F1} は、スルホン結合、カルボン酸エステル結合、及びカルボン酸アミド結合から選択される少なくとも1種の結合を1つ以上有する2価の有機基であり、 m は0以上12以下の整数を示す。）

で表される繰り返し単位を主成分とするポリアミド酸（B-111）が閉環した樹脂である、ポリイミド膜である。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、透明性に優れ、引張強度等の機械的特性が良好であり、且つ脂環式ポリイミド樹脂を含む膜を与える、ポリイミド前駆体組成物と、当該ポリイミド前駆体組成物を用いるポリイミド膜の製造方法と、透明性に優れ、引張強度等の機械的特性が良好であり、且つ脂環式ポリイミド樹脂を含む永久膜とを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0018] 《ポリイミド前駆体組成物》

本発明の第一の態様であるポリイミド前駆体組成物は、イミダゾール化合物（A）と、樹脂前駆体成分（B）と、溶剤（S）とを含有する。

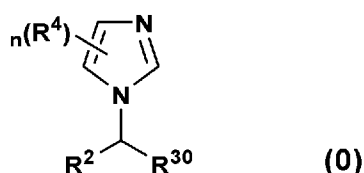
以下、ポリイミド前駆体組成物に含まれる、必須又は任意の成分について

順に説明する。

[0019] <イミダゾール化合物 (A)>

イミダゾール化合物 (A) は、下記式 (O) で表される。ポリイミド前駆体組成物が、イミダゾール化合物 (A) を含有することにより、ポリイミド前駆体組成物を用いて、透明性及び引張強度等の機械的特性に優れるポリイミド膜を形成することができる。

[化8]



(式 (O) 中、 R^2 は置換基を有してもよい芳香族基であり、 R^{30} は水素原子又は炭素原子数 1 以上 40 以下の 1 価の置換基を示す。 R^4 は、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスホナト基、又は有機基であり、 n は 0 以上 3 以下の整数である。)

[0020] 式 (O) 中、 R^2 は、置換基を有してもよい芳香族基である。置換基を有してもよい芳香族基は、置換基を有してもよい芳香族炭化水素基でもよく、置換基を有してもよい芳香族複素環基でもよい。

[0021] 芳香族炭化水素基の種類は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。芳香族炭化水素基は、単環式の芳香族基であってもよく、2 以上の芳香族炭化水素基が縮合して形成された基であってもよく、2 以上の芳香族炭化水素基が単結合により結合して形成された基であってもよい。芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アンスリル基、フェナンスレニル基が好ましい。

[0022] 芳香族複素環基の種類は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。芳香族複素環基は、単環式基であってもよく、多環式基であってもよい。芳香族複素環基としては、ピリジル基、フリル基、チエニル基、イミダ

ゾリル基、ピラゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、及びベンゾイミダゾリル基が好ましい。

[0023] フェニル基、多環芳香族炭化水素基、又は芳香族複素環基が有してもよい置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、スルフィノ基、スルホ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスホノ基、ホスホナト基、アミノ基、アンモニオ基、及び有機基が挙げられる。フェニル基、多環芳香族炭化水素基、又は芳香族複素環基が複数の置換基を有する場合、当該複数の置換基は、同一であっても異なってもよい。

[0024] 芳香族基が有する置換基が有機基である場合、当該有機基としては、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基、及びアラルキル基等が挙げられる。この有機基は、該有機基中にヘテロ原子等の炭化水素基以外の結合や置換基を含んでいてもよい。また、この有機基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよい。この有機基は、通常は1価であるが、環状構造を形成する場合等には、2価以上の有機基となり得る。

[0025] 芳香族基が隣接する炭素原子上に置換基を有する場合、隣接する炭素原子上に結合する2つの置換基はそれが結合して環状構造を形成してもよい。環状構造としては、脂肪族炭化水素環や、ヘテロ原子を含む脂肪族環が挙げられる。

[0026] 芳香族基が有する置換基が有機基である場合に、当該有機基に含まれる結合は本発明の効果が損なわれない限り特に限定されない。当該有機基は、酸素原子、窒素原子、珪素原子等のヘテロ原子を含む結合を含んでいてもよい。ヘテロ原子を含む結合の具体例としては、エーテル結合、チオエーテル結合、カルボニル結合、チオカルボニル結合、カルボン酸エステル結合、カルボン酸アミド結合、ウレタン結合、イミノ結合 ($-N=C(-R)-$ 、 $-C(=NR)-$: Rは水素原子又は有機基を示す)、カーボネート結合、スル

ホニル結合、スルフィニル結合、アゾ結合等が挙げられる。

[0027] 有機基が有してもよいヘテロ原子を含む結合としては、式(0)で表される化合物の耐熱性の観点から、エーテル結合、チオエーテル結合、カルボニル結合、チオカルボニル結合、カルボン酸エステル結合、カルボン酸アミド結合、アミノ結合(—NR—: Rは水素原子又は1価の有機基を示す)ウレタン結合、イミノ結合(—N=C(—R)—、—C(=NR)—: Rは水素原子又は1価の有機基を示す)、カーボネート結合、スルホニル結合、スルフィニル結合が好ましい。

[0028] 有機基が炭化水素基以外の置換基である場合、炭化水素基以外の置換基の種類は本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。炭化水素基以外の置換基の具体例としては、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シアノ基、イソシアノ基、シアナト基、イソシアナト基、チオシアナト基、イソチオシアナト基、シリル基、シラノール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアルミ基、モノアリールアミノ基、ジアリールアミノ基、カルバモイル基、チオカルバモイル基、ニトロ基、ニトロソ基、カルボキシラート基、アシル基、アシルオキシ基、スルフィノ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスホナト基、アルキルエーテル基、アルケニルエーテル基、アルキルチオエーテル基、アルケニルチオエーテル基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基等が挙げられる。上記置換基に含まれる水素原子は、炭化水素基によって置換されていてもよい。また、上記置換基に含まれる炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれでもよい。

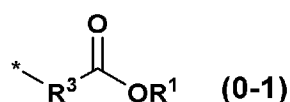
[0029] フェニル基、多環芳香族炭化水素基、又は芳香族複素環基が有する置換基としては、炭素原子数1以上12以下のアルキル基、炭素原子数1以上12以下のアリール基、炭素原子数1以上12以下のアルコキシ基、炭素原子数1以上12以下のアリールオキシ基、炭素原子数1以上12以下のアリールアミノ基、及びハロゲン原子が好ましい。

[0030] R²としては、本発明の効果の点で、それぞれ置換基を有してもよいフェニ

ル基、フリル基、チエニル基が好ましい。

[0031] 式(0)中、 R^{30} は水素原子又は炭素原子数1以上40以下の1価の置換基を示す。 R^{30} が炭素原子数1以上40以下の1価の置換基となる場合、 R^{30} の1価の置換基としては、特に限定されないが、置換基を有してもよい炭素原子数1以上40以下のアルキル基、又は置換基を有してもよい炭素原子数4以上40以下の π 共役基が挙げられる。これらのアルキル基又は π 共役基が有していてもよい置換基としては、カルボキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスホナト基等が挙げられる。 R^{30} としては、置換基を有していてもよいアルキル基が好ましく、下記式(0-1)で表される1価の基がより好ましい。

[化9]



(式(0-1)中、 R^1 は水素原子又はアルキル基であり、 R^3 は、置換基を有してもよいアルキレン基である。*は結合手である。)

[0032] 式(0-1)中、 R^1 は水素原子又はアルキル基である。 R^1 がアルキル基である場合、当該アルキル基は、直鎖アルキル基であっても、分岐鎖アルキル基であってもよい。当該アルキル基の炭素原子数は特に限定されないが、1以上20以下が好ましく、1以上10以下がより好ましく、1以上5以下が特に好ましい。

[0033] R^1 として好適なアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*tert*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、2-エチル-*n*-ヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-

ードデシル基、*n*－トリデシル基、*n*－テトラデシル基、*n*－ペンタデシル基、*n*－ヘキサデシル基、*n*－ヘプタデシル基、*n*－オクタデシル基、*n*－ノナデシル基、及び*n*－イコシル基が挙げられる。

[0034] 式(0-1)中、 R^3 は、置換基を有してもよいアルキレン基である。アルキレン基が有していてもよい置換基は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。アルキレン基が有していてもよい置換基の具体例としては、水酸基、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、及びハロゲン原子等が挙げられる。アルキレン基は、直鎖アルキレン基であっても、分岐鎖アルキレン基であってもよく、直鎖アルキレン基が好ましい。アルキレン基の炭素原子数は特に限定されないが、1以上20以下が好ましく、1以上10以下がより好ましく、1以上5以下がさらに好ましく、メチレン基が特に好ましい。なお、アルキレン基の炭素原子数には、アルキレン基に結合する置換基の炭素原子を含まない。

[0035] アルキレン基に結合する置換基としてのアルコキシ基は、直鎖アルコキシ基であっても、分岐鎖アルコキシ基であってもよい。置換基としてのアルコキシ基の炭素原子数は特に限定されないが、1以上10以下が好ましく、1以上6以下がより好ましく、1以上3以下が特に好ましい。

[0036] アルキレン基に結合する置換基としてのアミノ基は、モノアルキルアミノ基又はジアルキルアミノ基であってもよい。モノアルキルアミノ基又はジアルキルアミノ基に含まれるアルキル基は、直鎖アルキル基であっても分岐鎖アルキル基であってもよい。モノアルキルアミノ基又はジアルキルアミノ基に含まれるアルキル基の炭素原子数は特に限定されないが、1以上10以下が好ましく、1以上6以下がより好ましく、1以上3以下が特に好ましい。

[0037] R^3 として好適なアルキレン基の具体例としては、メチレン基、エタン-1, 2-ジイル基、*n*-プロパン-1, 3-ジイル基、*n*-プロパン-2, 2-ジイル基、*n*-ブタン-1, 4-ジイル基、*n*-ペンタン-1, 5-ジイル基、*n*-ヘキサン-1, 6-ジイル基、*n*-ヘプタン-1, 7-ジイル基、*n*-オクタン-1, 8-ジイル基、*n*-ノナン-1, 9-ジイル基、*n*-

デカン-1, 10-ジイル基、 n -ウンデカン-1, 11-ジイル基、 n -ドデカン-1, 12-ジイル基、 n -トリデカン-1, 13-ジイル基、 n -テトラデカン-1, 14-ジイル基、 n -ペンタデカン-1, 15-ジイル基、 n -ヘキサデカン-1, 16-ジイル基、 n -ヘプタデカン-1, 17-ジイル基、 n -オクタデカン-1, 18-ジイル基、 n -ノナデカン-1, 19-ジイル基、及び n -イコサン-1, 20-ジイル基が挙げられる。

[0038] 式(0)中、 R^4 は、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスホナト基、又は有機基であり、 n は0以上3以下の整数である。 n が2又は3である場合、複数の R^4 は、それぞれ同一であっても異なってもよい。

[0039] R^4 が有機基である場合、当該有機基は、 R^2 について、芳香族基が置換基として有していてもよい有機基と同様である。

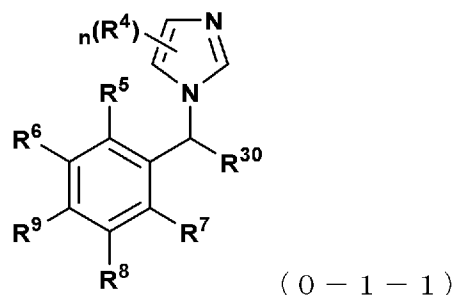
[0040] R^4 が有機基である場合、有機基としては、アルキル基、芳香族炭化水素基、及び芳香族複素環基が好ましい。アルキル基としては、炭素原子数1以上8以下の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、及びイソプロピル基がより好ましい。芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、アンスリル基、及びフェナンスレニル基が好ましく、フェニル基、及びナフチル基がより好ましく、フェニル基が特に好ましい。芳香族複素環基としては、ピリジル基、フリル基、チエニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、及びベンゾイミダゾリル基が好ましく、フリル基、及びチエニル基がより好ましい。

[0041] R^4 がアルキル基である場合、アルキル基のイミダゾール環上での結合位置は、2位、4位、5位のいずれも好ましく、2位がより好ましい。 R^4 が芳香族炭化水素基及び芳香族複素環基である場合、これらの基のイミダゾール上

での結合位置は、2位が好ましい。

[0042] 上記式(0)で表される化合物の中では、本発明の効果に優れる点から、下記式(0-1-1)で表される化合物が好ましく、式(0-1-1)で表され、 R^{30} が上記式(0-1)である化合物がより好ましい。

[0043] [化10]

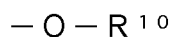


(式(0-1-1)中、 R^{30} 、 R^4 、及び n は、式(0)と同様であり、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、及び R^9 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、スルフィノ基、スルホ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスホノ基、ホスホナト基、アミノ基、アンモニオ基、又は有機基である。)

[0044] 式(0-1-1)中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、及び R^9 のうち少なくとも1つは水素原子以外の基であることが好ましい。溶剤溶解性等の点で好ましい。

R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、及び R^9 が有機基である場合、当該有機基は、式(0)における R^2 が置換基として有する有機基と同様である。 R^5 、 R^6 、 R^7 、及び R^8 は、イミダゾール化合物の溶媒に対する溶解性の点から水素原子であるのが好ましい。

[0045] 中でも、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、及び R^9 のうち少なくとも1つは、下記置換基であることが好ましく、 R^9 が下記置換基であるのが特に好ましい。 R^9 が下記置換基である場合、 R^5 、 R^6 、 R^7 、及び R^8 は水素原子であるのが好ましい。

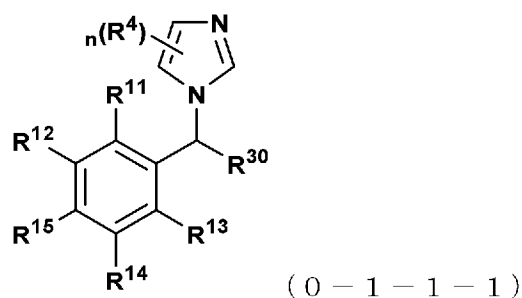


(R^{10} は水素原子又は有機基である。)

[0046] R^{10} が有機基である場合、当該有機基は、式(0)における R^2 が置換基として有する有機基と同様である。 R^{10} としては、アルキル基が好ましく、炭素原子数1以上8以下のアルキル基がより好ましく、炭素原子数1以上3以下のアルキル基が特に好ましく、メチル基が最も好ましい。

[0047] 上記式(0-1-1)で表される化合物の中では、下記式(0-1-1-1)で表される化合物が好ましい。

[化11]



(式(0-1-1-1)において、 R^{30} 、 R^4 、及び n は、式(0)と同様であり、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、及び R^{15} は、それぞれ独立に、水素原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、スルフィノ基、スルホ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスホノ基、ホスホナト基、アミノ基、アンモニオ基、又は有機基である。)

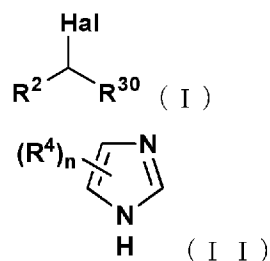
[0048] 式(0-1-1-1)中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、及び R^{15} のうち少なくとも1つは水素原子以外の基であることが好ましい。

式(0-1-1-1)で表される化合物の中でも、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、及び R^{15} のうち少なくとも1つが、前述の $-O-R^{10}$ で表される基であることが好ましく、 R^{15} が $-O-R^{10}$ で表される基であるのが特に好ましい。 R^{15} が $-O-R^{10}$ で表される基である場合、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、及び R^{14} は水素原子であるのが好ましい。

[0049] 上記式(0)で表される化合物の合成方法は特に限定されない。例えば、

下記式（Ⅰ）で表されるハロゲン含有カルボン酸誘導体と、下記式（ⅠⅠ）で表されるイミダゾール化合物とを、常法に従って反応させてイミダゾリル化を行うことによって、上記式（ⅠⅠ）で表される化合物を合成することができる。

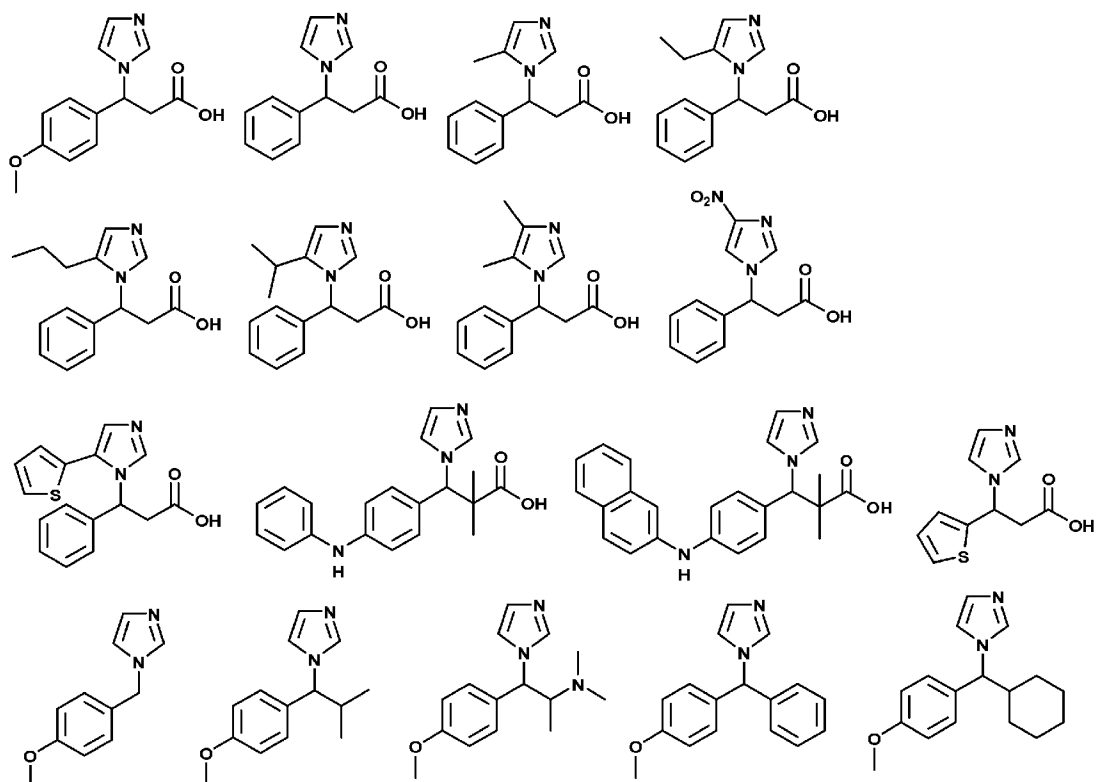
[0050] [化12]



（式（Ⅰ）及び式（ⅠⅠ）中、 R^2 、 R^{30} 、 R^4 及び n は、式（ⅠⅠ）と同様である。式（Ⅰ）において、 Hal はハロゲン原子である。）

[0051] 式（ⅠⅠ）で表される化合物の好適な具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

[化13]

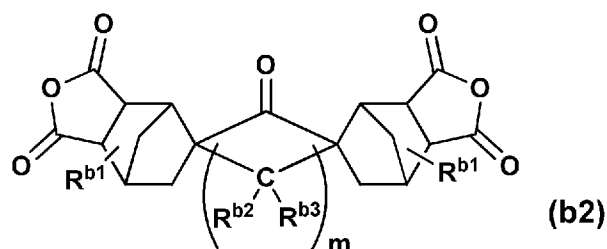


[0052] ポリイミド前駆体組成物における、イミダゾール化合物（A）の含有量は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。イミダゾール化合物（A）の含有量は、後述の樹脂前駆体成分（B）100質量部に対して、例えば1質量部以上であり、上限は特に限定されないが、例えば60質量部以下である。イミダゾール化合物（A）の含有量は、樹脂前駆体成分（B）100質量部に対して、5質量部以上50質量部以下がより好ましく、10質量部以上40質量部以下が特に好ましい。かかる範囲の量のイミダゾール化合物（A）を用いることにより、透明性と、引張強度等の機械的特性に優れたポリイミド膜を形成しやすい。

[0053] <樹脂前駆体成分（B）>

樹脂前駆体成分（B）は、所定のジアミン成分（B-1）と、下記式（b2）で表されるノルボルナン-2-スピロ- α -シクロアルカノン- 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類（B-11）とを含有するモノマー成分、及び下記式（b3）で表される繰り返し単位を有するポリアミド酸（B-111）からなる群より選択される少なくとも1つである。

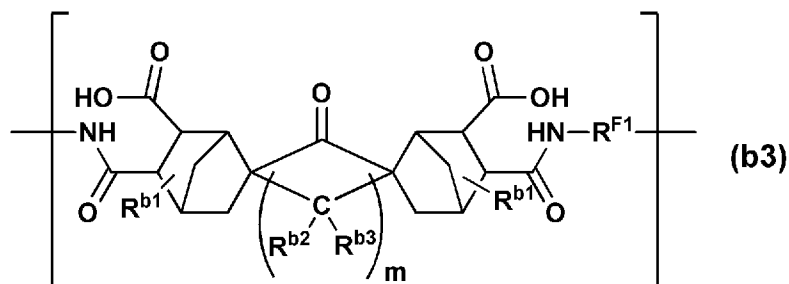
[0054] [化14]



（式（b2）中、 R^{b1} 、 R^{b2} 、及び R^{b3} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1以上10以下のアルキル基及びフッ素原子からなる群より選択される1種を示し、 m は0以上12以下の整数を示す。）

[0055]

[化15]



(式 (b 3) 中、 R^{b1} 、 R^{b2} 、及び R^{b3} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数 1 以上 10 以下のアルキル基及びフッ素原子からなる群より選択される 1 種であり、 R^{F1} は、スルホン結合、カルボン酸エステル結合、及びカルボン酸アミド結合から選択される少なくとも 1 種の結合を 1 つ以上有する 2 価の有機基であり、 m は 0 以上 12 以下の整数を示す。)

[0056] 以下、モノマー成分と、ポリアミド酸とについて説明する。

[0057] [モノマー成分]

樹脂前駆体成分 (B) が、モノマー成分を含有する場合、当該モノマー成分は、ジアミン成分 (B-1) と、ノルボルナン-2-スピロ- α -シクロアルカノン- 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類 (B-11) (以下、「テトラカルボン酸二無水物 (B-11)」) とも記す。) とを含む。

以下、モノマー成分が含んでいてもよい、必須又は任意の成分について説明する。

[0058] (ジアミン成分 (B-1))

ジアミン成分 (B-1) は、スルホン結合、カルボン酸エステル結合、及びカルボン酸アミド結合から選択される少なくとも 1 種の結合を同一分子内に 1 つ以上有するジアミン化合物 (B-1a) を含む。ジアミン化合物 (B-1a) は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

ジアミン成分 (B-1) の質量に対する、ジアミン化合物 (B-1a) の

質量の比率は、10質量%以上が好ましく、20質量%以上がより好ましく、50質量%以上がさらに好ましく、70質量%以上が特に好ましい。

[0059] スルホン結合、カルボン酸エステル結合、及びカルボン酸アミド結合から選択される結合は、ジアミン化合物（B-I a）中において、生成するポリイミド樹脂中の側鎖となる位置に含まれていてもよいし、生成するポリイミド樹脂中の主鎖となる位置に含まれていてもよい。

例えば、ジアミン化合物（B-I a）が、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、及び4-アミノフェニル-4-アミノベンゾエート、等である場合、スルホン結合、カルボン酸エステル結合、及びカルボン酸アミド結合から選択される結合は、ジアミン化合物（B-I a）において、生成するポリイミド樹脂中の主鎖となる位置に含まれる。

また、ジアミン化合物（B-I a）が、2-フェニルカルバモイル-1, 4-フェニレンジアミン、2-ベンゾイルアミノ-1, 4-フェニレンジアミン、2-フェノキシカルボニル-1, 4-フェニレンジアミン、2-ベンゾイルオキシ-1, 4-フェニレンジアミン、2-フェニルスルホニル-1, 4-フェニレンジアミン等である場合、スルホン結合、カルボン酸エステル結合、及びカルボン酸アミド結合から選択される結合は、ジアミン化合物（B-I a）において、生成するポリイミド樹脂中の側鎖となる位置に含まれる。

スルホン結合、カルボン酸エステル結合、及びカルボン酸アミド結合から選択される結合は、ジアミン化合物（B-I a）において、生成するポリイミド樹脂中の主鎖となる位置に含まれるのが好ましい。

[0060] かかるジアミン化合物（B-I a）は、下記式（1）で表される化合物に相当する。



（式（1）中、 R^{F1} は、スルホン結合、カルボン酸エステル結合、及びカルボン酸アミド結合から選択される少なくとも1種の結合を1つ以上有する2

価の有機基である。)

[0061] 式(1)中、 R^{F1} としての2価の有機基において、スルホン結合、カルボン酸エステル結合、及びカルボン酸アミド結合以外の部分は、芳香族基であっても脂肪族基であってもよい。脂肪族基については、直鎖状の基であっても、分岐鎖状の基であっても、環式基であっても、これらの構造を組み合わせる有する基であってもよい。

R^{F1} としての2価の有機基における、スルホン結合、カルボン酸エステル結合、及びカルボン酸アミド結合以外の部分は、炭化水素基であってもよく、炭素原子及び水素原子以外のヘテロ原子を含んでいてもよい。

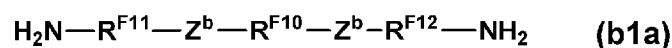
R^{F1} としては、モノマー成分の反応性が良好であることや、機械的特性に優れるポリイミド樹脂を形成しやすいことから、スルホン結合、カルボン酸エステル結合、及びカルボン酸アミド結合から選択される少なくとも1種の結合と、芳香族基とから構成されるのが好ましい。芳香族基は、アリーレン基(芳香族炭化水素基)であってもよく、ヘテロアリーレン基(芳香族複素環基)であってもよい。

[0062] 式(1)中の R^{F1} が、スルホン結合、カルボン酸エステル結合、及びカルボン酸アミド結合から選択される結合と、アリーレン基とからなる場合、 R^{F1} に含まれる1又は2以上のアリーレン基の炭素原子数の総数は、12以上40以下が好ましく、12以上30以下がより好ましく、12以上25以下が特に好ましい。

アリーレン基の炭素原子数の総数が40を超えると、得られるポリイミド樹脂の耐熱性が低下する傾向がある。アリーレン基の炭素原子数が12未満であると、得られるポリイミド樹脂の溶媒に対する溶解性が低下する傾向がある。

[0063] 式(1)で表されるジアミン化合物としては、下記式(b1a)：

[化16]



(式 (b 1 a) 中、 $R^{F10} \sim R^{F12}$ は置換基を有していてもよい2価の炭化水素基であり、 Z^b は独立にスルホン結合、カルボン酸エステル結合、又はカルボン酸アミド結合である。)

で表される化合物と、下記式 (b 1 b) :

[化17]

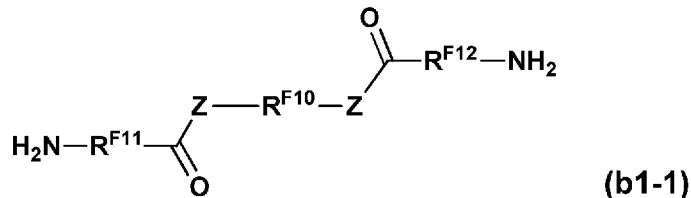


(式 (b 1 b) 中、 R^{F13} 、及び R^{F14} は置換基を有していてもよい2価の炭化水素基であり、 Z^b はスルホン結合、カルボン酸エステル結合、又はカルボン酸アミド結合である。)

で表される化合物とが好ましい。

式 (b 1 a) で表される化合物としては、下記式 (b 1 - 1) :

[化18]

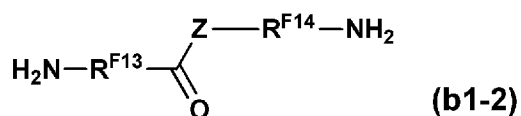


(式 (b 1 - 1) 中、 $R^{F10} \sim R^{F12}$ は置換基を有していてもよい2価の炭化水素基であり、 Z は独立に酸素原子又はNHである。)

で表される化合物が好ましい。

式 (b 1 b) で表される化合物としては、下記式 (b 1 - 2) :

[化19]



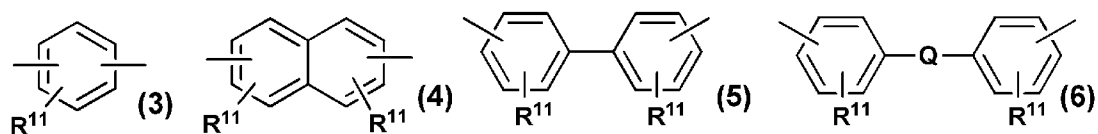
(式 (b 1 - 2) 中、 R^{F13} 、及び R^{F14} は置換基を有していてもよい2価の

炭化水素基であり、Zは酸素原子又はNHである。)

で表される化合物が好ましい。

[0064] 式(b1a)、式(b1b)、式(b1-1)、及び式(b1-2)中の $R^{F10} \sim R^{F14}$ は置換基を有してもよい2価の炭化水素基である。得られるポリイミド樹脂の耐熱性と、溶媒への溶解性とのバランスの観点から、 $R^{F10} \sim R^{F14}$ は、それぞれ独立に下記式(3)～(6)で表される基のうちの少なくとも1種であることが好ましい。

[0065] [化20]



(式(3)～(6)中、 R^{11} は、水素原子、フッ素原子、クロロ原子、ブromo原子、水酸基、炭素原子数1以上5以下のアルキル基、及び炭素原子数1以上5以下のフッ素化アルキル基よりなる群から選択される1種を示す。式

(6)中、Qは、9,9-フルオレニリデン基、又は、式： $-C_6H_4-$ 、 $-CONH-C_6H_4-NHCO-$ 、 $-NHCO-C_6H_4-CONH-$ 、 $-O-C_6H_4-CO-C_6H_4-O-$ 、 $-OCO-C_6H_4-COO-$ 、 $-OCO-C_6H_4-C_6H_4-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-$ 、 $-O-C_6H_4-C(CF_3)_2-C_6H_4-O-$ 、 $-O-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-O-$ 、 $-C(CH_3)_2-C_6H_4-C(CH_3)_2-$ 、 $-O-C_6H_4-C_6H_4-O-$ 、及び $-O-C_6H_4-O-$ で表される基よりなる群から選択される1種を示す。)

式(3)～(6)の定義の説明において、 $-C_6H_4-$ で表される基は、o-フェニレン基でも、m-フェニレン基でも、p-フェニレン基でもよく、m-フェニレン基、及びp-フェニレン基が好ましく、p-フェニレン基がより好ましい。

[0066] 式(3)～(6)中の R^{11} としては、得られるポリイミド樹脂の耐熱性の

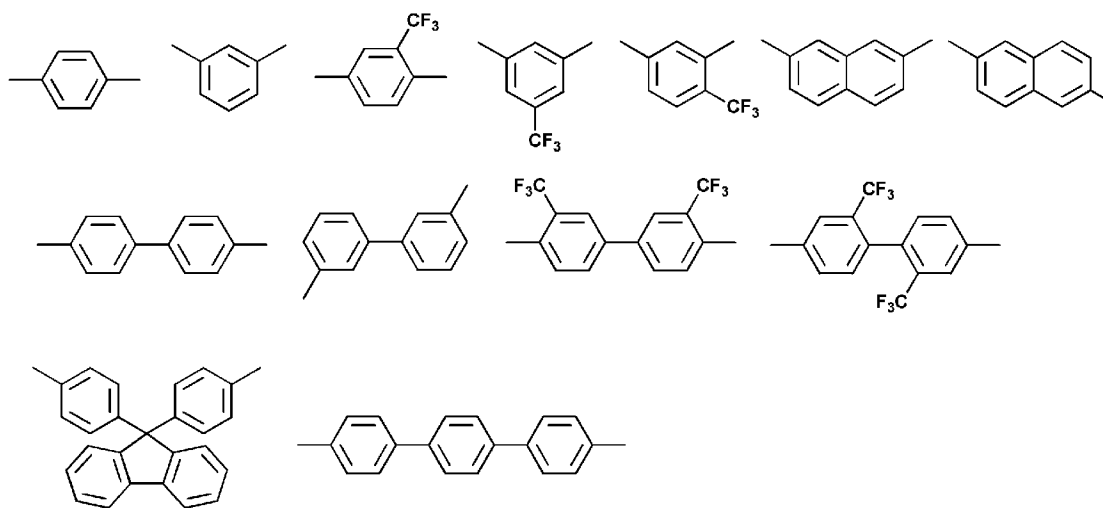
観点から、水素原子、フッ素原子、メチル基、エチル基、又はトリフルオロメチル基が好ましく、トリフルオロメチル基がより好ましい。

[0067] 式(6)中のQとしては、得られるポリイミド樹脂の耐熱性と、溶媒への溶解性とのバランスの観点から、9,9-フルオレニリデン基、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ 、又は $-\text{CONH}-$ が好ましく、 $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ 又は $-\text{O}-$ が特に好ましい。

[0068] 式(3)～(6)で表される基の中では、より耐熱性に優れるポリイミド樹脂を得やすい点から、式(5)又は式(6)で表される基がより好ましく、式(6)で表される基が特に好ましい。

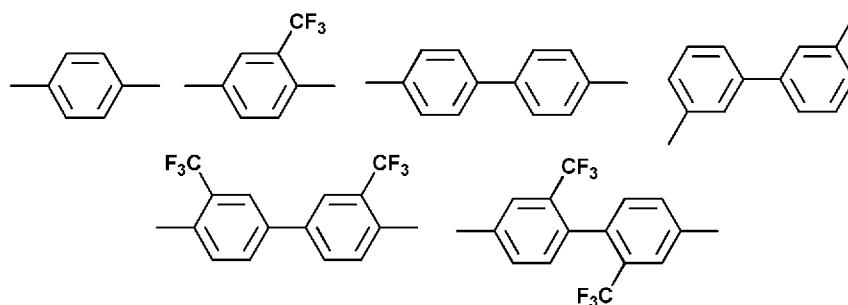
[0069] 上記の $\text{R}^{\text{F}10} \sim \text{R}^{\text{F}14}$ としては、下記式で表される基が好ましい。

[化21]



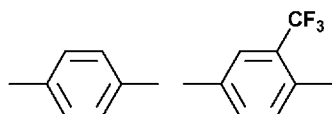
[0070] 上記の基の中でも、 $\text{R}^{\text{F}10} \sim \text{R}^{\text{F}14}$ としては、下記式で表される基がより好ましい。

[化22]



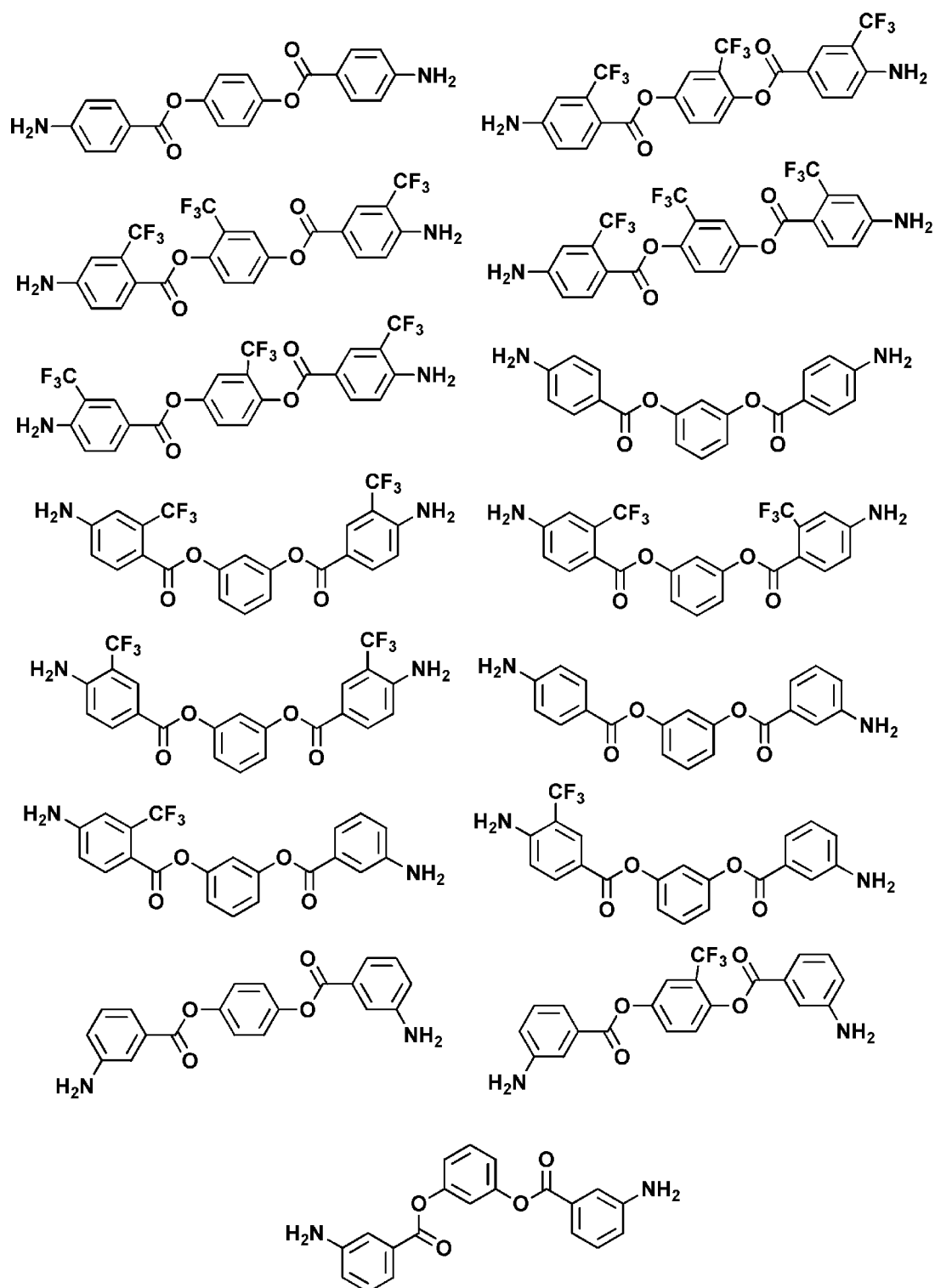
[0071] 上記の基の中でも、 R^{F11} 、 R^{F12} 、及び R^{F13} としては、下記式で表される基が特に好ましい。

[化23]



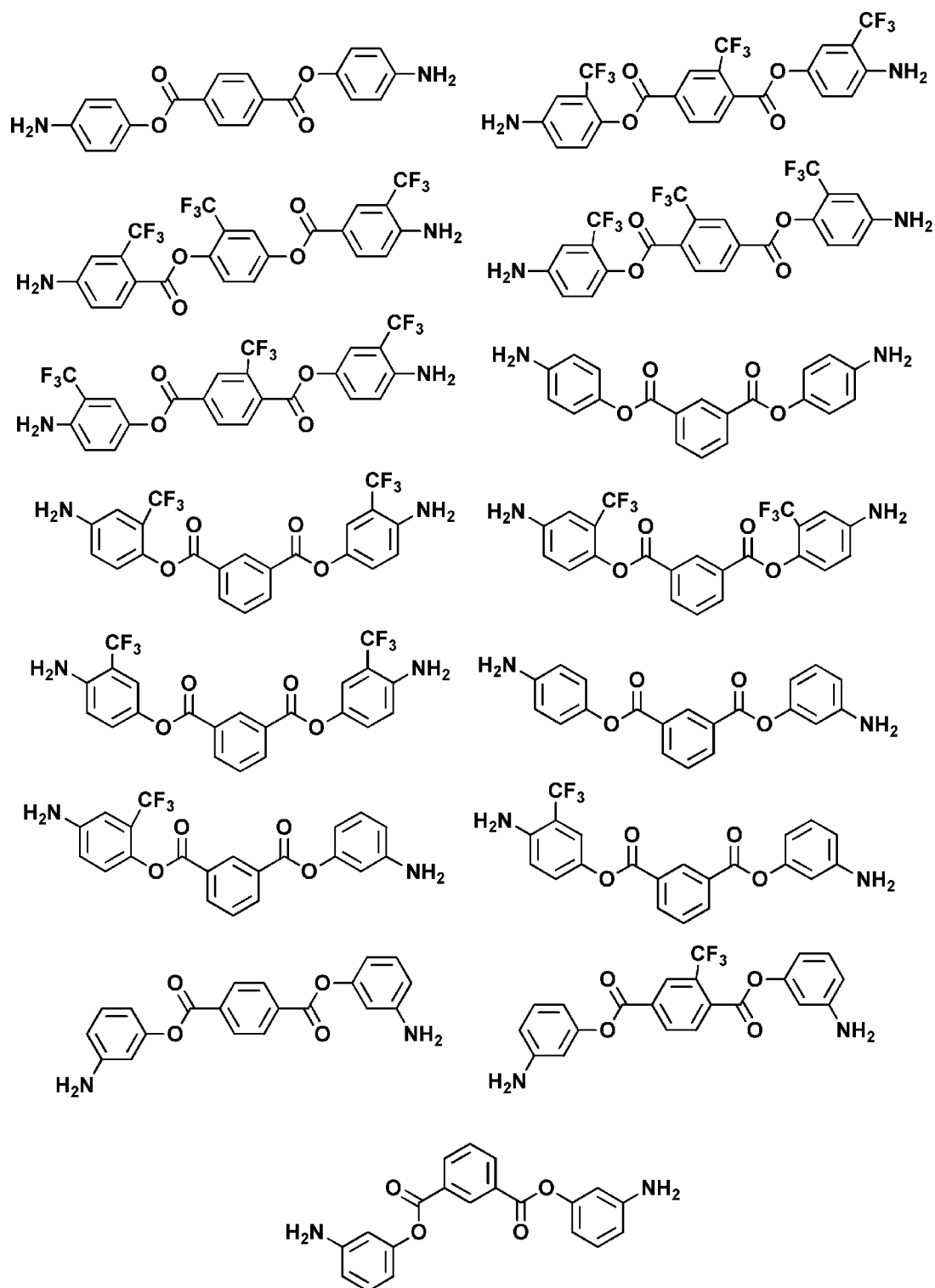
[0072] 上記式（b 1 a）で表される化合物の好適な例としては、以下の化合物が挙げられる。

[0074] [化26]



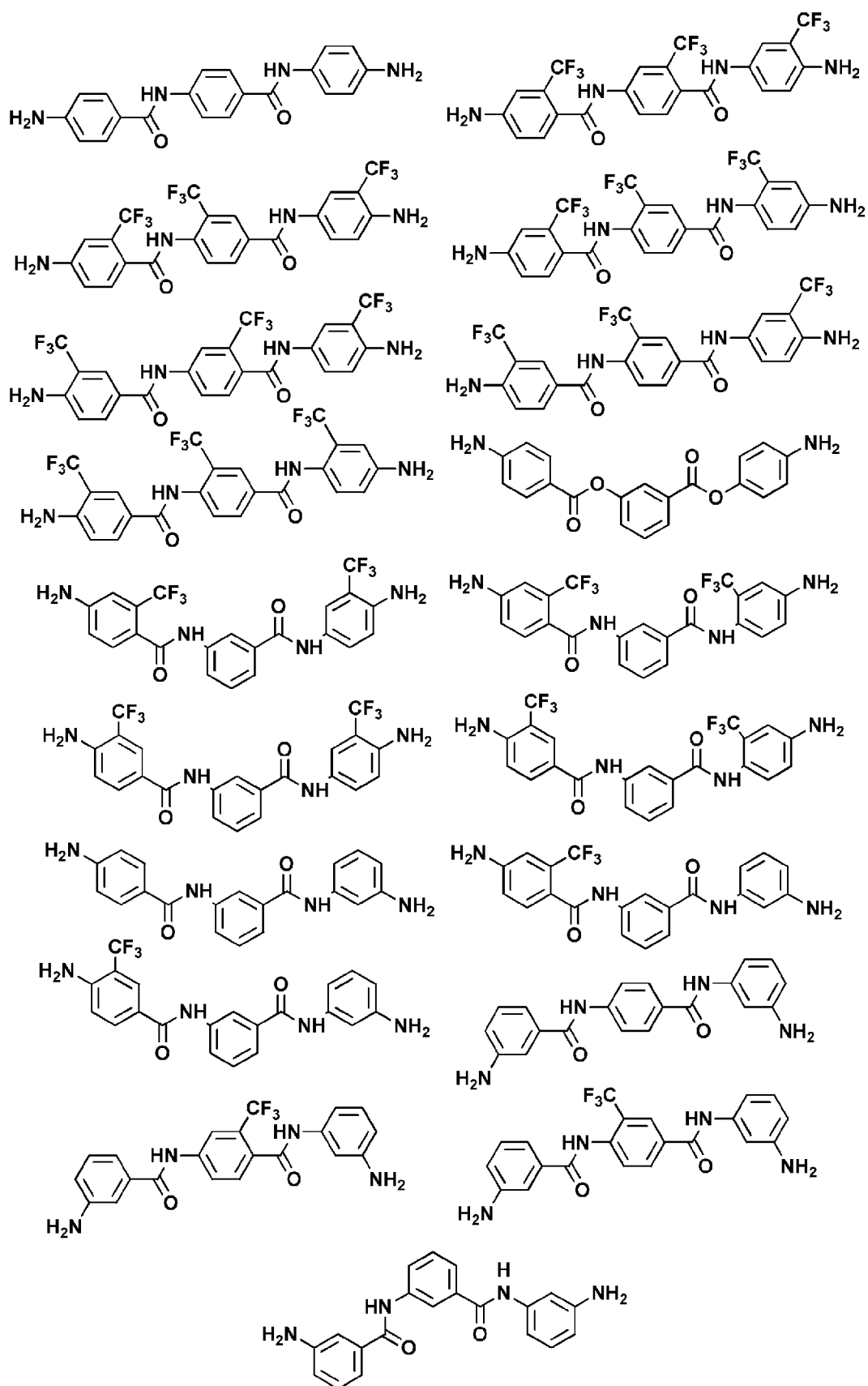
[0075]

[化27]

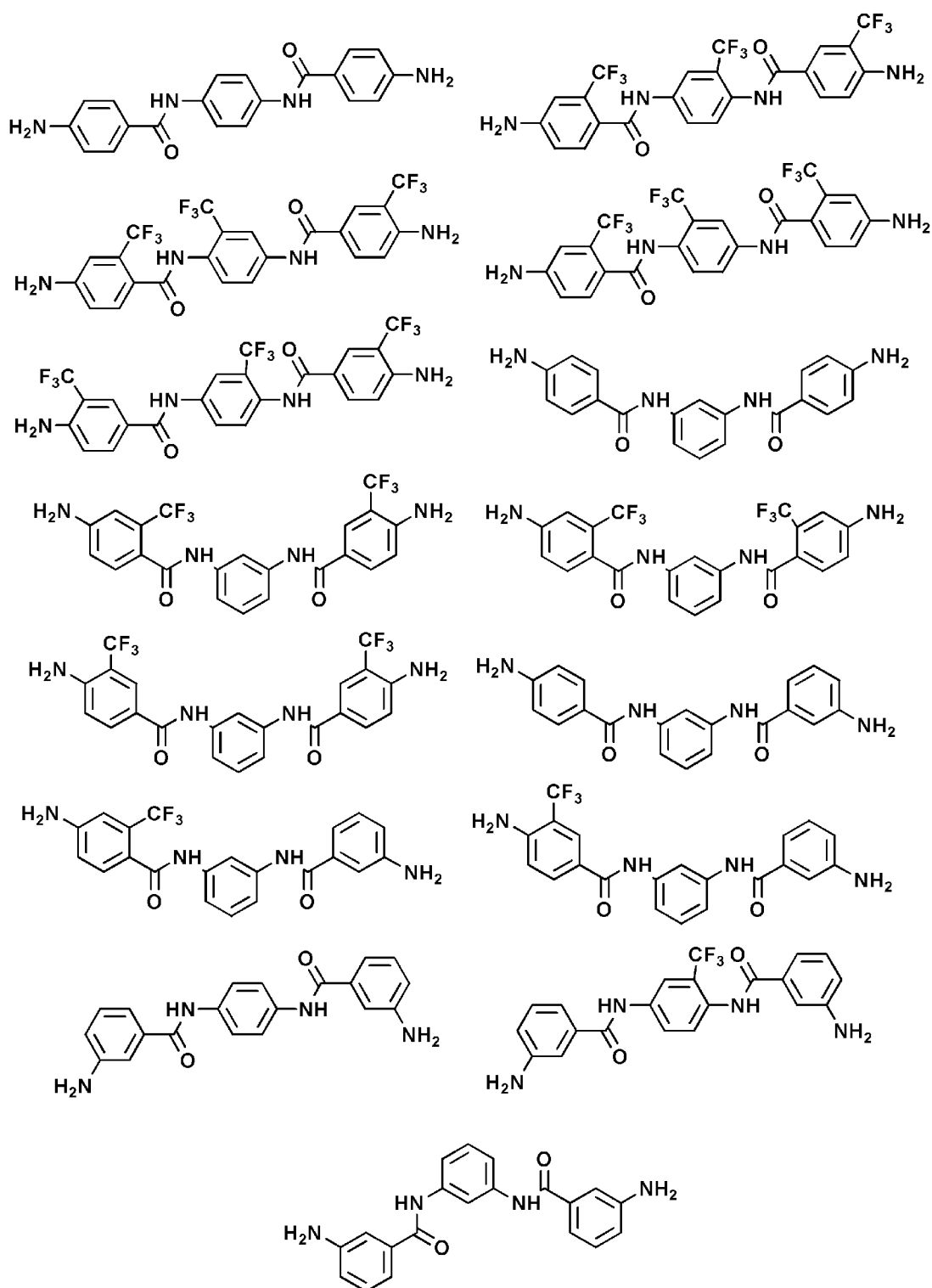


[0076]

[化28]

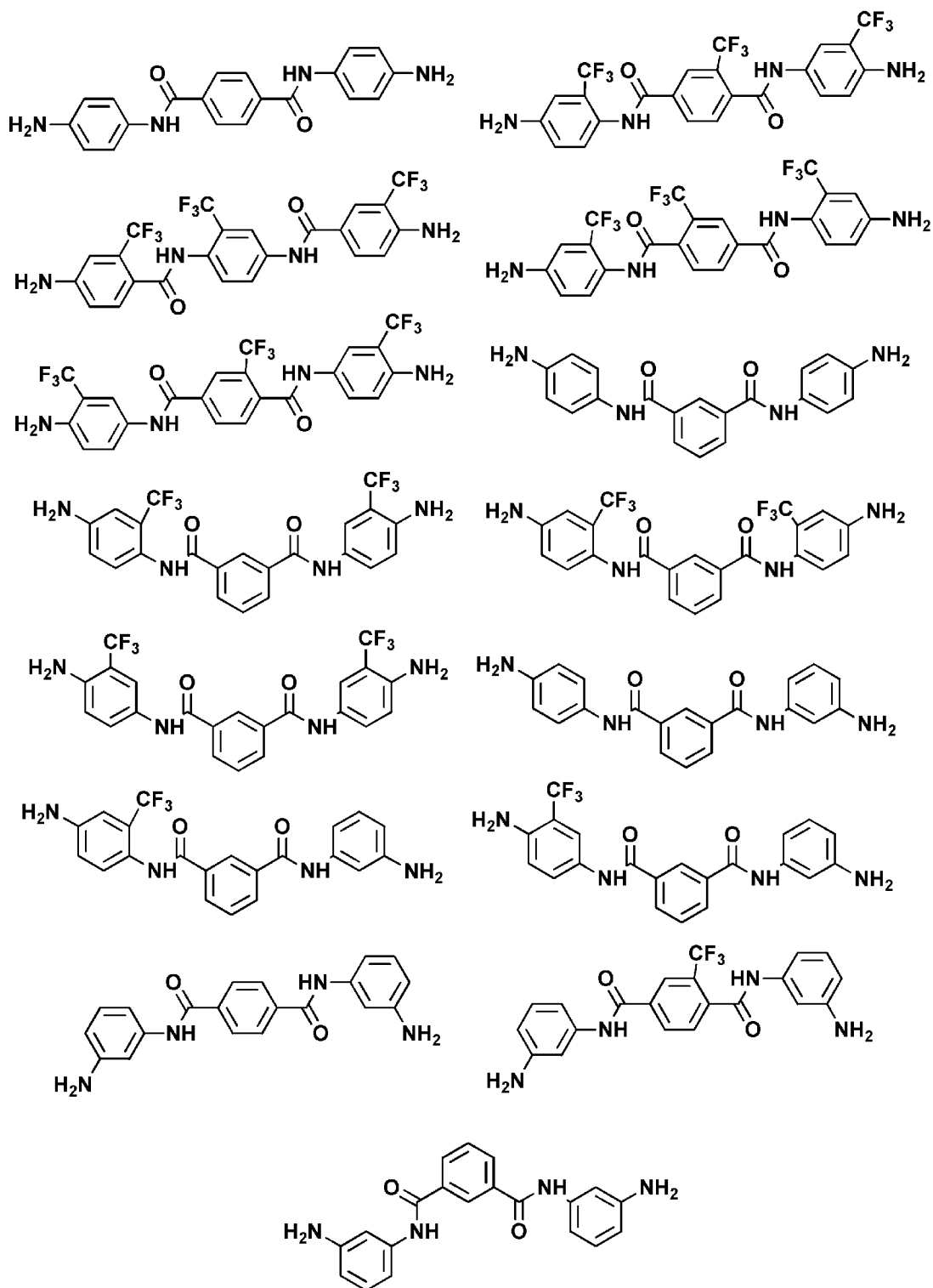


[0077] [化29]



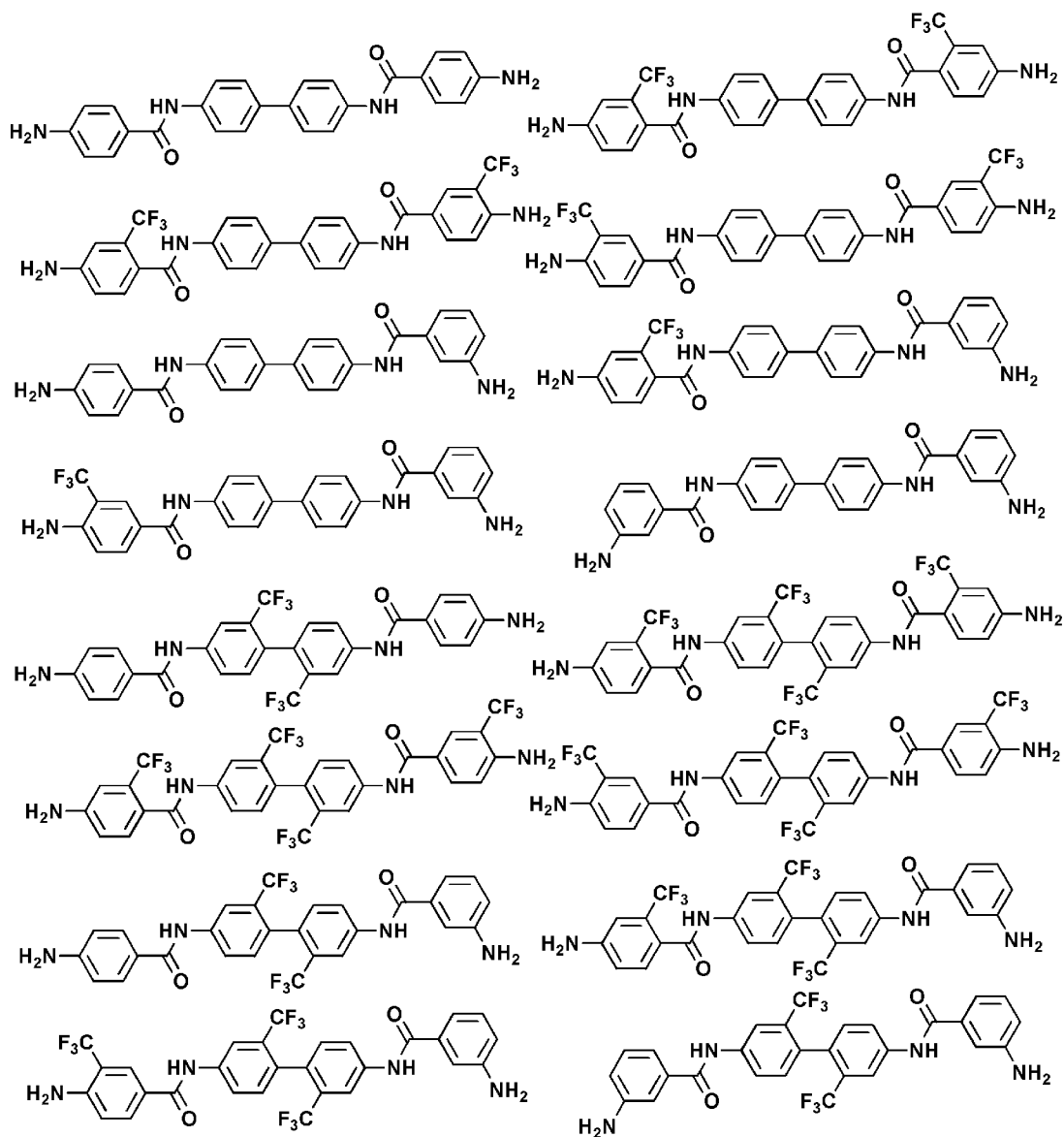
[0078]

[化30]



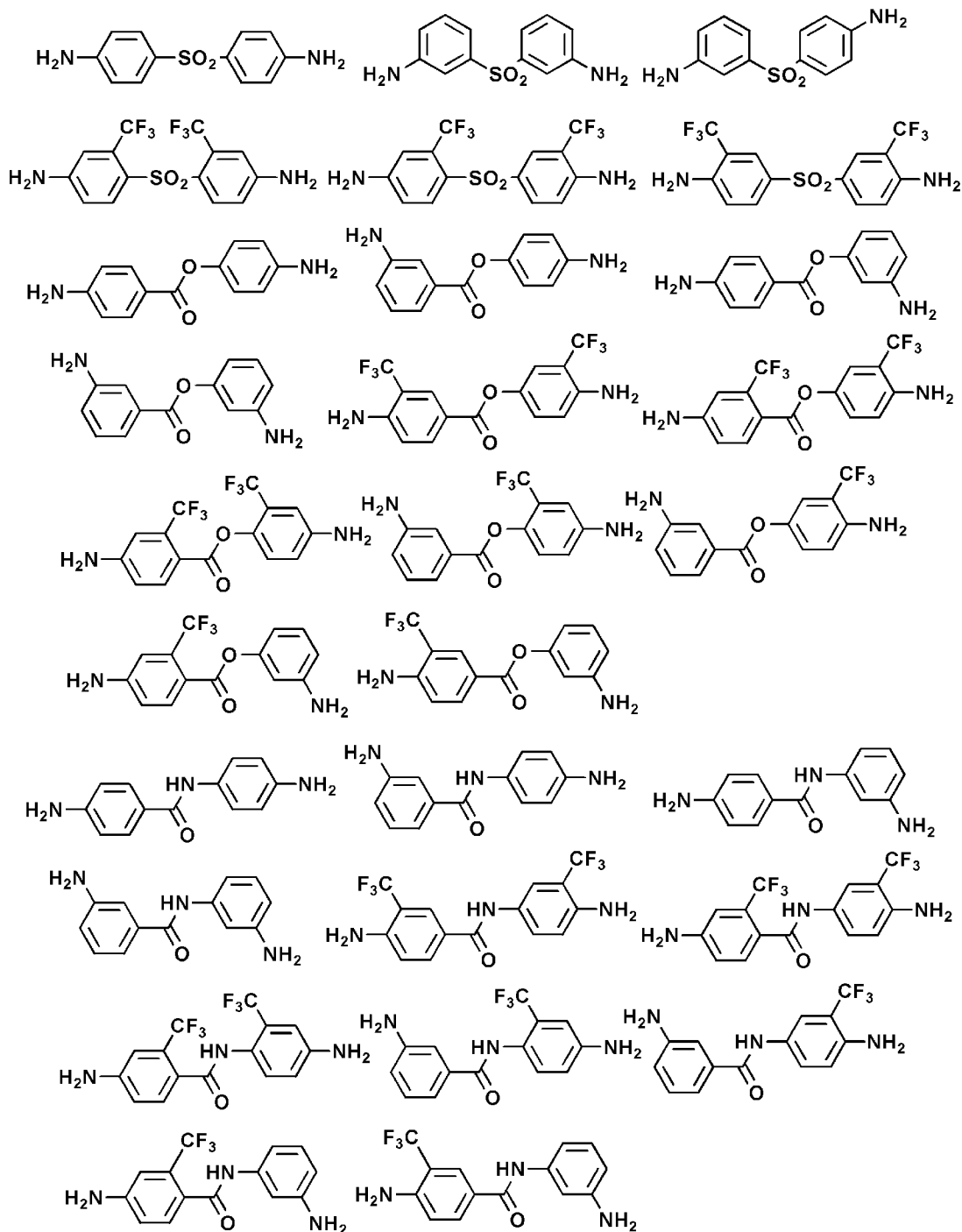
[0079]

[化31]



[0080] 上記の式（b 1 b）で表される化合物の好適な例としては、以下の化合物が挙げられる。

[化32]



[0081] 上記のジアミン成分（B－1）は、スルホン結合、カルボン酸エステル結合、及びカルボン酸アミド結合から選択される少なくとも1種の結合を同一分子内に2つ以上有するジアミン化合物（B－1b）のみからなるか、上記のジアミン化合物（B－1a）を2種以上含む組み合わせのみからなるか、

上記のジアミン化合物（B-I a）と、上記のジアミン化合物（B-I a）以外のジアミン化合物（B-I c）との混合物であるのが好ましい。

ジアミン化合物（B-I a）については前述の通りであり、ジアミン化合物（B-I b）については、ジアミン化合物（B-I a）のうちスルホン結合、カルボン酸エステル結合、及びカルボン酸アミド結合から選択される結合を2つ以上有する化合物であり、具体的には式（b 1 a）で表されるジアミン化合物が好ましく、式（b 1-1）で表されるジアミン化合物がより好ましい。

上記のジアミン化合物（B-I a）を2種以上含む組み合わせとしては、式（b 1 a）で表されるジアミン化合物を2種以上含むか、又は式（b 1 b）で表されるジアミン化合物を2種以上含むか、式（b 1 a）と式（b 1 b）で表される各ジアミン化合物の組み合わせとして2種以上含む組み合わせが好ましく、式（b 1 b）で表されるジアミン化合物を2種以上含む組み合わせがより好ましい。

[0082] 上記のジアミン化合物（B-I a）以外のジアミン化合物（B-I c）としては、下記式（7）で表される化合物が好ましい。

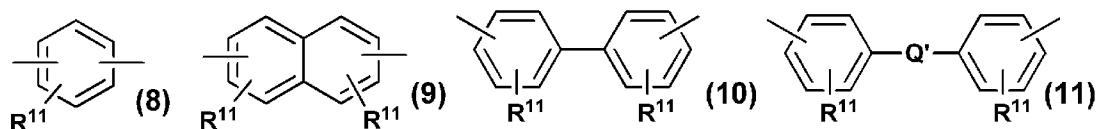


（式（7）中、 $\text{R}^{\text{F}2}$ は、前述の $\text{R}^{\text{F}1}$ 以外の基である2価の有機基である。）

式（7）において、 $\text{R}^{\text{F}2}$ は、 $\text{R}^{\text{F}1}$ 以外の基である。つまり、 $\text{R}^{\text{F}2}$ は、スルホン結合、カルボン酸エステル結合、及びカルボン酸アミド結合をいずれも有さない2価の有機基である。

[0083] 式（7）中の $\text{R}^{\text{F}2}$ としては、下記式（8）～（11）で表される基のうちの少なくとも1種であることが好ましい。

[0084] [化33]



（式（8）～（11）中、 $\text{R}^{\text{F}1}$ は、水素原子、フッ素原子、クロロ原子、ブ

ロモ原子、水酸基、炭素原子数 1 以上 5 以下のアルキル基、及び炭素原子数 1 以上 5 以下のフッ素化アルキル基よりなる群から選択される 1 種を示す。

式 (11) 中、 Q' は、9, 9-フルオレニリデン基、又は、式： $-C_6H_4-$ 、 $-O-C_6H_4-CO-C_6H_4-O-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-$ 、 $-O-C_6H_4-C(CF_3)_2-C_6H_4-O-$ 、 $-C(CH_3)_2-C_6H_4-C(CH_3)_2-$ 、 $-O-C_6H_4-C_6H_4-O-$ 、及び $-O-C_6H_4-O-$ で表される基よりなる群から選択される 1 種を示す。）

式 (8) ~ (11) の定義の説明において、 $-C_6H_4-$ で表される基は、*o*-フェニレン基でも、*m*-フェニレン基でも、*p*-フェニレン基でもよく、*m*-フェニレン基、及び *p*-フェニレン基が好ましく、*p*-フェニレン基がより好ましい。

[0085] 式 (8) ~ (11) 中の R^{11} としては、得られるポリイミド樹脂の耐熱性の観点から、水素原子、フッ素原子、メチル基、エチル基、又はトリフルオロメチル基が好ましく、トリフルオロメチル基がより好ましい。

[0086] 式 (11) 中の Q' としては、得られるポリイミド樹脂の耐熱性と、溶媒への溶解性とのバランスの観点から、9, 9-フルオレニリデン基、 $-C_6H_4-$ 、 $-O-C_6H_4-O-$ 、 $-O-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、又は $-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-$ が好ましく、 $-O-C_6H_4-O-$ 又は $-O-$ が特に好ましい。

[0087] 式 (7) で表される化合物の好適な具体例としては、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエタン、3, 3'-ジアミノジフェニルエタン、4, 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、2, 2'-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン、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、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、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、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-3-メチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-アミノ-3-クロロフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-アミノ-3-フルオロフェニル)フルオレン、p-ジアミノベンゼン、m-ジアミノベンゼン、o-ジアミノベンゼン、4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジアミノビフェニル、3, 4'-ジアミノビフェニル、2, 6-ジアミノナフタレン、1, 4-ジアミノナフタレン、1, 5-ジアミノナフタレン、4, 4'-[1, 3-フェニレンビス(1-メチル-エチリデン)]ビスアニリン、4, 4'-[1, 4-フェニレンビス(1-メチル-エチリデン)]ビスアニリン、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、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、1, 3'-ビス(4-アミノフェノキシ)-2, 2-ジメチルプロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 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、2, 2-ビス(3-アミノ-4-メチルフェニル)-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、2, 3, 5, 6-テトラメチル-1, 4-フェニレンジアミン、3, 3', 5, 5'-テトラメチルベンジジン、1, 5-ビス(4-アミノフェノキシ)ペンタン、4, 4', ' -ジアミノ-p-テルフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン等が挙げられる。

[0088] ジアミン成分(B-1)が、上述のジアミン化合物(B-1a)と、ジアミン化合物(B-1a)以外のジアミン化合物(B-1c)との混合物である場合、ジアミン成分(B-1)の質量に対する、ジアミン化合物(B-1c)の質量の比率は、10質量%以上が好ましく、20質量%以上がより好ましく、50質量%以上がさらに好ましく、70質量%以上が特に好ましい

。ジアミン化合物（B-1c）と混合するジアミン化合物（B-1a）は、式（b1a）で表されるジアミン化合物及び／又は式（b1b）で表されるジアミン化合物であることが好ましく、式（b1b）で表されるジアミン化合物であることがより好ましい。ジアミン成分（B-1）が、式（b1b）で表されるジアミン化合物とジアミン化合物（B-1c）との混合物である場合の混合モル比（（b1b）：（B-1c））は、1：99～99：1が好ましく、5：95～80：20がより好ましく、10：90～70：30がさらに好ましい。

[0089] モノマー成分中のジアミン成分（B-1）の含有量は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。

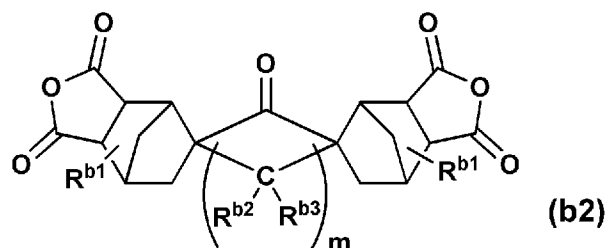
モノマー成分中のジアミン成分（B-1）の含有量は、後述するテトラカルボン酸二無水物成分の量がジアミン成分（B-1）1モルに対して0.2モル以上2モル以下である量が好ましく、0.3モル以上1.2モル以下である量がより好ましい。

なお、テトラカルボン酸二無水物成分には、テトラカルボン酸二無水物類（B-11）が必須に含まれ、後述するテトラカルボン酸二無水物類（B-11）以外のその他のテトラカルボン酸二無水物が任意に含まれる。

[0090] （テトラカルボン酸二無水物成分）

テトラカルボン酸二無水物成分は、以下に説明するテトラカルボン酸二無水物類（B-11）を含む。テトラカルボン酸二無水物類（B-11）は、下記式（b2）で表されるノルボルナン-2-スピロ- α -シクロアルカン- 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類である。

[化34]



(式 (b 2) 中、 R^{b1} 、 R^{b2} 、及び R^{b3} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数 1 以上 10 以下のアルキル基及びフッ素原子からなる群より選択される 1 種を示し、 m は 0 以上 12 以下の整数を示す。)

[0091] 式 (b 2) 中の R^{b1} として選択され得るアルキル基は、炭素原子数が 1 以上 10 以下のアルキル基である。アルキル基の炭素原子数が 10 を超える場合、得られるポリイミド樹脂の耐熱性が低下しやすい。 R^{b1} がアルキル基である場合、その炭素原子数は、耐熱性に優れるポリイミド樹脂を得やすい点から、1 以上 6 以下が好ましく、1 以上 5 以下がより好ましく、1 以上 4 以下がさらに好ましく、1 以上 3 以下が特に好ましい。

R^{b1} がアルキル基である場合、当該アルキル基は直鎖状でも分岐鎖状でもよい。

[0092] 式 (b 2) 中の R^{b1} としては、得られるポリイミド樹脂が耐熱性に優れる点から、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数 1 以上 10 以下のアルキル基がより好ましい。テトラカルボン酸二無水物類 (B-11) の入手や精製が容易である点から、式 (b 2) 中の R^{b1} は、水素原子、メチル基、エチル基、 n -プロピル基又はイソプロピル基がより好ましく、水素原子又はメチル基が特に好ましい。

式 (b 2) 中の複数の R^{b1} は、テトラカルボン酸二無水物類 (B-11) の精製が容易であることから、同一の基であるのが好ましい。

[0093] 式 (b 2) 中の m は 0 以上 12 以下の整数を示す。 m の値が 12 超である場合、テトラカルボン酸二無水物成分類 (B-11) の精製が困難である。

テトラカルボン酸二無水物類 (B-11) の精製が容易である点から、 m

の上限は5が好ましく、3がより好ましい。

テトラカルボン酸二無水物類（B-11）の化学的安定性の点から、mの下限は1が好ましく、2がより好ましい。

式（b2）中のmは、2又は3が特に好ましい。

[0094] 式（b2）中の R^{b2} 、及び R^{b3} として選択され得る炭素原子数1以上10以下のアルキル基は、 R^{b1} として選択され得る炭素原子数1以上10以下のアルキル基と同様である。

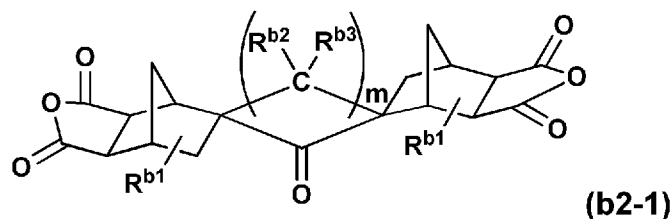
R^{b2} 、及び R^{b3} は、テトラカルボン酸二無水物類（B-11）の精製が容易である点から、水素原子、又は炭素原子数1以上10以下（好ましくは1以上6以下、より好ましくは1以上5以下、さらに好ましくは1以上4以下、特に好ましくは1以上3以下）のアルキル基であるのが好ましく、水素原子又はメチル基であるのが特に好ましい。

[0095] 式（b2）で表されるテトラカルボン酸二無水物類（B-11）としては、例えば、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（別名「ノルボルナン-2-スピロ-2'-シクロペンタノン-5'-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」）、メチルノルボルナン-2-スピロ- α -シクロペンタノン- α' -スピロ-2'-（メチルノルボルナン）-5, 5', 6, 6'-テトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン-2-スピロ- α -シクロヘキサノン- α' -スピロ-2'-ノルボルナン-5, 5', 6, 6'-テトラカルボン酸二無水物（別名「ノルボルナン-2-スピロ-2'-シクロヘキサノン-6'-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」）、メチルノルボルナン-2-スピロ- α -シクロヘキサノン- α' -スピロ-2'-（メチルノルボルナン）-5, 5', 6, 6'-テトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン-2-スピロ- α -シクロプロパノン- 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、ノルボルナン-2-

ースピロ- α -シクロブタノン- α' -ースピロ-2', ' -ノルボルナン-5, 5', ' , 6, 6', ' -テトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン-2-ースピロ- α -シクロヘプタノン- α' -ースピロ-2', ' -ノルボルナン-5, 5', ' , 6, 6', ' -テトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン-2-ースピロ- α -シクロオクタノン- α' -ースピロ-2', ' -ノルボルナン-5, 5', ' , 6, 6', ' -テトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン-2-ースピロ- α -シクロノナノン- α' -ースピロ-2', ' -ノルボルナン-5, 5', ' , 6, 6', ' -テトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン-2-ースピロ- α -シクロデカノン- α' -ースピロ-2', ' -ノルボルナン-5, 5', ' , 6, 6', ' -テトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン-2-ースピロ- α -シクロウンデカノン- α' -ースピロ-2', ' -ノルボルナン-5, 5', ' , 6, 6', ' -テトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン-2-ースピロ- α -シクロドデカノン- α' -ースピロ-2', ' -ノルボルナン-5, 5', ' , 6, 6', ' -テトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン-2-ースピロ- α -シクロトリデカノン- α' -ースピロ-2', ' -ノルボルナン-5, 5', ' , 6, 6', ' -テトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン-2-ースピロ- α -シクロテトラデカノン- α' -ースピロ-2', ' -ノルボルナン-5, 5', ' , 6, 6', ' -テトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン-2-ースピロ- α -シクロペンタデカノン- α' -ースピロ-2', ' -ノルボルナン-5, 5', ' , 6, 6', ' -テトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン-2-ースピロ- α -(メチルシクロペンタノン)- α' -ースピロ-2', ' -ノルボルナン-5, 5', ' , 6, 6', ' -テトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン-2-ースピロ- α -(メチルシクロヘキサノン)- α' -ースピロ-2', ' -ノルボルナン-5, 5', ' , 6, 6', ' -テトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。

[0096] また、式(b2)で表されるテトラカルボン酸二無水物としては、フィルム特性、熱物性、機械物性、光学特性、電気特性の調整の観点から、下記式(b2-1)：

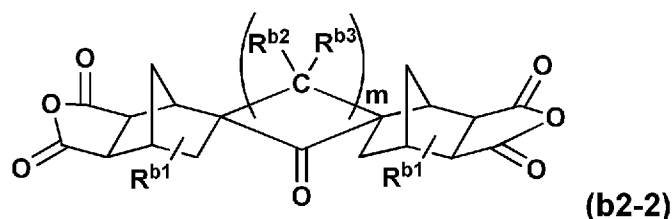
[化35]



(式 (b 2 - 1) 中、 R^{b1} 、 R^{b2} 、 R^{b3} 、 m は、式 (b 2) 中の R^{b1} 、 R^{b2} 、 R^{b3} 、 m と同義である。)

で表される化合物 (B - I I a) 及び下記式 (b 2 - 2) :

[化36]



(式 (b 2 - 2) 中、 R^{b1} 、 R^{b2} 、 R^{b3} 、 m は、式 (b 2) 中の R^{b1} 、 R^{b2} 、 R^{b3} 、 m と同義である。)

で表される化合物 (B - I I b) のうちの少なくとも 1 種を含有し、且つ、テトラカルボン酸二無水物の総モル数に対する化合物 (B - I I a) 及び化合物 (B - I I b) の総量が 30 モル%以上であるのが好ましい。

[0097] 式 (b 2 - 1) で表される (B - I I a) は、2つのノルボルナン基がトランス配置し且つ該2つのノルボルナン基のそれぞれに対してシクロアルカノンのカルボニル基がエンドの立体配置となる式 (b 2) で表されるテトラカルボン酸二無水物の異性体である (t r a n s - e n d o - e n d o)。

式 (b 2 - 2) で表される化合物 (B - I I b) は、2つのノルボルナン基がシス配置し且つ該2つのノルボルナン基のそれぞれに対してシクロアルカノンのカルボニル基がエンドの立体配置となる式 (b 2) で表されるテトラカルボン酸二無水物の異性体である (c i s - e n d o - e n d o)。

なお、このような異性体を上記比率で含有するテトラカルボン酸二無水物

の製造方法も特に制限されず、公知の方法を適宜採用することができ、例えば、国際公開第2014/034760号に記載の方法等を適宜採用してもよい。

[0098] モノマー成分は、後述するように、テトラカルボン酸二無水物類（B-11）以外のその他のテトラカルボン酸二無水物を含んでいてもよい。

テトラカルボン酸二無水物類（B-11）の量と、その他のテトラカルボン酸二無水物の量との合計であるテトラカルボン酸二無水物成分の総量に対する、テトラカルボン酸二無水物類（B-11）の量の比率は、典型的には1質量%以上であり、5質量%以上、10質量%以上、30質量%以上、50質量%以上、70質量%以上、90質量%以上の比率が、この順で比率が高いほど好ましく、100質量%が最も好ましい。

テトラカルボン酸二無水物成分と、ジアミン成分との量関係は、前述の通りである。

[0099] （その他のテトラカルボン酸二無水物）

モノマー成分は、本発明の目的を阻害しない範囲で、テトラカルボン酸二無水物類（B-11）とともに、テトラカルボン酸二無水物類（B-11）以外のその他のテトラカルボン酸二無水物を含んでいてもよい。

[0100] その他のテトラカルボン酸二無水物類の好適な例としては、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、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-フラニル)-ナフト[1, 2-c]-フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-メチル-5-(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]-フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2, 5-

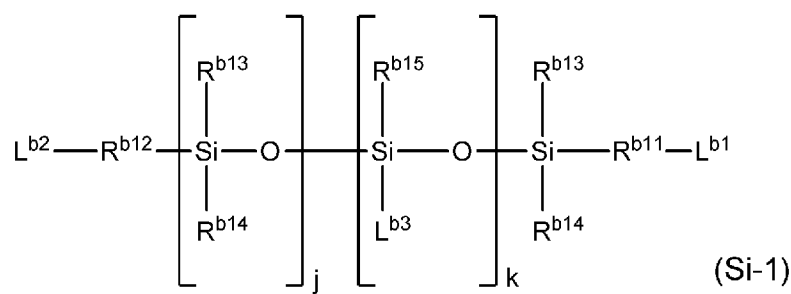
ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]-フラン-1, 3-ジオン、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸二無水物、ビシクロ[2. 2. 2]-オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、ビシクロ[2. 2. 1]-ヘプタン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、(4 H, 8 H)-デカヒドロ-1, 4: 5, 8-ジメタノナフタレン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸二無水物、ペンタシクロ[9. 2. 1. 1^{4, 7}. 0^{2, 10}. 0^{3, 8}]-ペンタデカン-5, 6, 12, 13-テトラカルボン酸二無水物等の脂肪族又は脂環式テトラカルボン酸二無水物；ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、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'-ジフェニルエーテル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、1, 2, 3, 4-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、4, 4'-(2, 2-ヘキサ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, 3, 3', 4'-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-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m-フェニレン-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等の芳香族テトラカルボン酸二

無水物等が挙げられる。

なお、芳香族テトラカルボン酸二無水物を使用する場合は、形成される膜の着色を防止するため、その使用量は形成される膜が十分な透明性を有することが可能となるような範囲内で適宜変更されるのが好ましい。

[0101] その他の樹脂前駆体成分として、下記式 (S i - 1) で表される化合物を用いてもよい。式 (S i - 1) で表される化合物を添加することで、得られるポリイミドフィルムの全光線透過率及びヘイズを改善させることができる。

[化37]



[式 (S i - 1) 中、 $\text{R}^{\text{b}11}$ 及び $\text{R}^{\text{b}12}$ は、それぞれ独立に、単結合又はメチレン基、炭素原子数 2 以上 20 以下のアルキレン基、炭素原子数 3 以上 20 以下のシクロアルキレン基、又は炭素原子数 6 以上 20 以下のアリーレン基等であり；

$\text{R}^{\text{b}13}$ 、 $\text{R}^{\text{b}14}$ 及び $\text{R}^{\text{b}15}$ は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 以上 20 以下の一価の炭化水素基、炭素原子数 1 以上 20 以下のアミノ基、 $-\text{O}-\text{R}^{\text{b}16}$ で表される基 ($\text{R}^{\text{b}16}$ は炭素原子数 1 以上 20 以下の炭化水素基)、又は炭素原子数 2 以上 20 以下の 1 以上のエポキシ基を含む有機基であり；

$\text{L}^{\text{b}1}$ 、 $\text{L}^{\text{b}2}$ 及び $\text{L}^{\text{b}3}$ は、それぞれ独立に、アミノ基、イソシアネート基、カルボキシ基、酸無水物基、カルボン酸エステル基、カルボン酸ハライド基、ヒドロキシ基、炭素原子数 2 以上 20 以下の 1 以上のエポキシ基を含む有機基、又はメルカプト基であり；

j は、3 以上 200 以下の整数であり、 k は、0 以上 197 以下の整数であ

る。]

[0102] 式 (S i - 1) 中、 R^{b11} 及び R^{b12} における、炭素原子数 2 以上 20 以下のアルキレン基としては、耐熱性、残留応力の観点から炭素原子数 2 以上 10 以下のアルキレン基が好ましく、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。

[0103] 炭素原子数 3 以上 20 以下のシクロアルキレン基としては、上記観点から炭素原子数 3 以上 10 以下のシクロアルキレン基が好ましく、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。炭素原子数 6 以上 20 以下のアリーレン基としては、上記観点から炭素原子数 3 以上 20 以下の芳香族基が好ましく、フェニレン基、ナフチレン基等が挙げられる。

[0104] 式 (S i - 1) 中、 R^{b13} 、 R^{b14} 及び R^{b15} における炭素原子数 1 以上 20 以下のアルキル基としては、耐熱性と残留応力の観点から炭素原子数 1 以上 10 以下のアルキル基が好ましく、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、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。

炭素原子数 3 以上 20 以下のシクロアルキル基としては、上記観点から炭素原子数 3 以上 10 以下のシクロアルキル基が好ましく、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。

炭素原子数 6 以上 20 以下のアリール基としては、上記観点から炭素原子数 6 以上 12 以下のアリール基が好ましく、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。

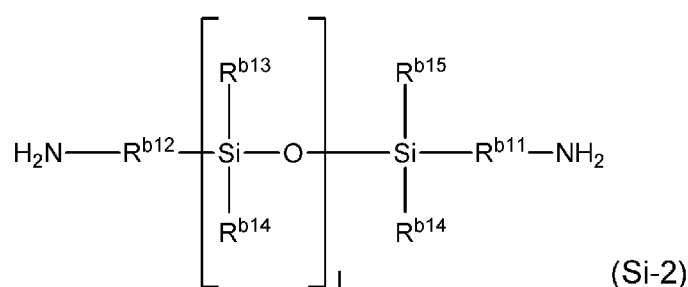
炭素原子数 1 以上 20 以下のアミノ基としては、アミノ基、置換したアミノ基（例えば、ビス（トリアルキルシリル）アミノ基）等が挙げられる。

$-O-R^{b16}$ で表される基としては、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、トリルオキシ基、ナフチルオキシ基、プロペニルオキシ基（例えば、アリルオキシ基）、及びシクロヘキシルオキシ基等が挙げられる。

中でも、 R^{b13} 、 R^{b14} 及び R^{b15} として、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基である。

[0105] 式(Si-1)中、 L^{b1} 、 L^{b2} 及び L^{b3} における、アミノ基は、置換されていてもよく、例えばビス(トリアルキルシリル)アミノ基等が挙げられる。 L^{b1} 、 L^{b2} 及び L^{b3} がアミノ基である場合、以下の式(Si-2)で表される化合物が好ましい。

[化38]



[式(Si-2)中、 $R^{b11} \sim R^{b14}$ は前記と同様である。 I は3以上50以下の整数である。]

[0106] 式(Si-2)で表される化合物の具体例としては、両末端アミノ変性メチルフェニルシリコーン(例えば信越化学社製の、X-22-1660B-3(数平均分子量4,400)及びX-22-9409(数平均分子量1,300))、両末端アミノ変性ジメチルシリコーン(例えば信越化学社製の、X-22-161A(数平均分子量1,600)、X-22-161B(数平均分子量3,000)及びKF8012(数平均分子量4,400);東レダウコーニング製のBY16-835U(数平均分子量900);並びにチッソ社製のサイラプレーンFM3311(数平均分子量1000))等が挙げられる。これらの中で、両末端アミノ変性メチルフェニルシリコーンオイルが、耐薬品性向上及び T_g の向上の観点から特に好ましい。

[0107] L^{b1} 、 L^{b2} 及び L^{b3} がイソシアネート基である化合物の具体例としては、前記、両末端アミノ変性シリコーンとホスゲン化合物を反応して得られるイソシアネート変性シリコーン等が挙げられる。

L^{b1}、L^{b2}及びL^{b3}がカルボキシル基である化合物の具体例としては、例えば信越化学社の、X-22-162C（数平均分子量4,600）、東レダウコーニング製のBY16-880（数平均分子量6,600）等が挙げられる。

L^{b1}、L^{b2}及びL^{b3}が酸無水物基である場合、フタル酸無水物基やマレイン酸無水物基が好ましい。具体例としては、X-22-168AS（信越化学製、数平均分子量1,000）、X-22-168A（信越化学製、数平均分子量2,000）、X-22-168B（信越化学製、数平均分子量3,200）、X-22-168-P5-8（信越化学製、数平均分子量4,200）、DMS-Z21（ゲレスト社製、数平均分子量600以上800以下）等が挙げられる。

L^{b1}、L^{b2}及びL^{b3}がカルボン酸エステル基である場合の化合物の具体例としては、前記L^{b1}、L^{b2}及びL^{b3}がカルボキシル基又は酸無水物基である化合物とアルコールを反応させて得られる化合物等、が挙げられる。

L^{b1}、L^{b2}及びL^{b3}がカルボン酸ハライド基である化合物の具体例としては、カルボン酸塩化物、カルボン酸フッ化物、カルボン酸臭化物、カルボン酸ヨウ化物、等が挙げられる。

L^{b1}、L^{b2}及びL^{b3}が炭素原子数2以上20以下の1以上のエポキシ基を含む有機基である化合物の具体例としては、両末端エポキシタイプである、X-22-163（信越化学製、数平均分子量400）、KF-105（信越化学製、数平均分子量980）、X-22-163A（信越化学製、数平均分子量2,000）、X-22-163B（信越化学製、数平均分子量3,500）、X-22-163C（信越化学製、数平均分子量5,400）；両末端脂環式エポキシタイプである、X-22-169AS（信越化学製、数平均分子量1,000）、X-22-169B（信越化学製、数平均分子量3,400）；側鎖両末端エポキシタイプである、X-22-9002（信越化学製、官能基当量5,000g/mol）；等が挙げられる。エポキシ基を有する化合物は、ジアミンと反応すると考えられる。

L^{b1} 、 L^{b2} 及び L^{b3} がメルカプト基である化合物の具体例としては、 $X-22-167B$ （信越化学製、数平均分子量3,400）、 $X-22-167C$ （信越化学製、数平均分子量4,600）等が挙げられる。メルカプト基を有する化合物は、カルボキシル基又は酸無水物基を有する化合物と反応すると考えられる。

中でも、樹脂前駆体の分子量向上の観点、又は得られるポリイミドの耐熱性の観点から、 L^{b1} 、 L^{b2} 及び L^{b3} が、それぞれ独立に、アミノ基又は酸無水物基であることが好ましく、それぞれ独立に、アミノ基であることがより好ましい。 $k=0$ の場合の L^{b1} 及び L^{b2} の好適な組み合わせも同様である。

[0108] 式(S i - 1)中、 j は、3以上200以下の整数であり、好ましくは10以上200以下の整数、より好ましくは20以上150以下の整数、さらに好ましくは30以上100以下の整数、特に好ましくは35以上80以下の整数である。上記範囲とすることでポリイミド前駆体組成物の白濁を抑制し、得られるポリイミドフィルムの機械的強度が維持される。

[0109] 式(S i - 1)中、 k は、0以上197以下の整数であり、好ましくは0以上100以下、さらに好ましくは0以上50以下、特に好ましくは0以上25以下である。上記範囲とすることで、 k が197以下であると、樹脂前駆体と溶媒とを含むポリイミド前駆体組成物を調製した際に、ポリイミド前駆体組成物の白濁が抑制される。樹脂前駆体の分子量向上又は得られるポリイミドの耐熱性の観点から好ましくは、 $k=0$ である。 k が0である場合、樹脂前駆体の分子量向上の観点、又は得られるポリイミドの耐熱性の観点から、 j が3以上200以下であることが好ましい。

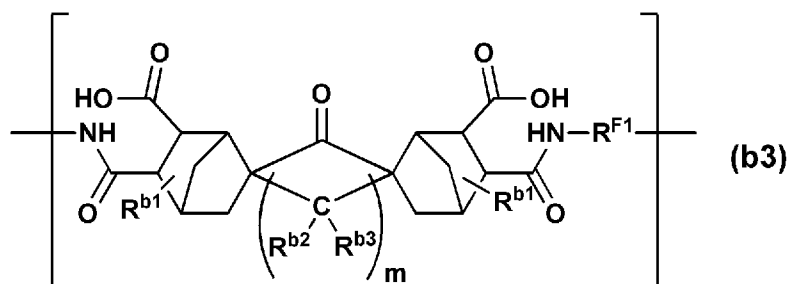
[0110] 式(S i - 1)で表される化合物の含有量は、例えば、テトラカルボン酸二無水物成分1モルに対して、0.1モル以上5モル以下の範囲で適宜調製すればよい。

[0111] [ポリアミド酸(B-111)]

ポリイミド前駆体組成物は、樹脂前駆体成分(B)として、ポリアミド酸(B-111)を含んでいてもよい。ポリアミド酸は、下記式(b3)で表

される繰り返し単位を有する。式（b3）で表される繰り返し単位は、前述の式（1）で表されるジアミン化合物と、前述の式（b2）で表されるテトラカルボン酸二無水物類（B-11）の反応とによって生成する。

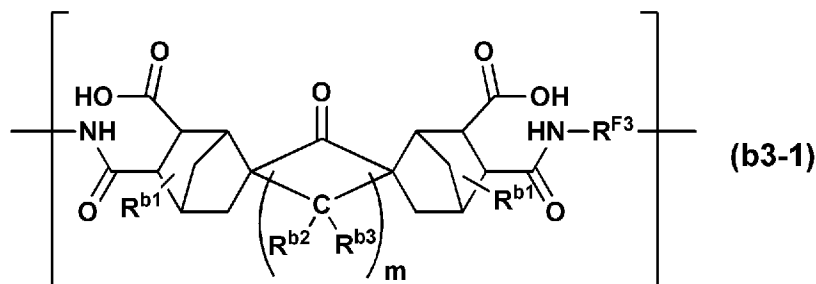
[化39]



（式（b3）中、 R^{b1} 、 R^{b2} 、及び R^{b3} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1以上10以下のアルキル基及びフッ素原子からなる群より選択される1種であり、 R^{F1} は、スルホン結合、カルボン酸エステル結合、及びカルボン酸アミド結合から選択される少なくとも1種の結合を1つ以上有する2価の有機基であり、 m は0以上12以下の整数を示す。）

[0112] 前ポリアミド酸（B-111）は、下記式（b3-1）：

[化40]

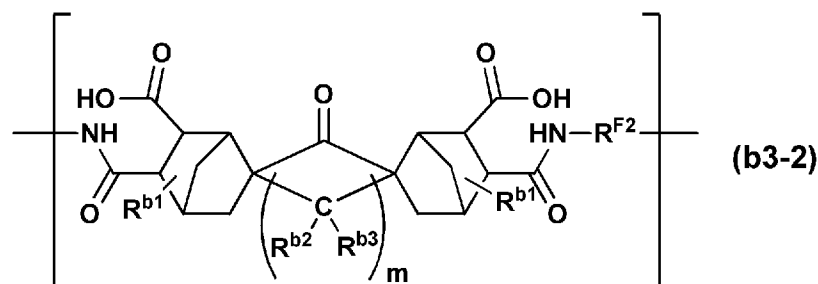


（式（b3-1）中、 R^{b1} 、 R^{b2} 、 R^{b3} 、及び m は、前述の式（b3）と同様であり、 R^{F3} は、スルホン結合、カルボン酸エステル結合、及びカルボン酸アミド結合から選択される少なくとも1種の結合を2つ以上有する2価の有機基である。）

で表される繰り返し単位を有するポリアミド酸（B-111a）であるか、

前述の式 (b 3) で表される繰り返し単位と、下記式 (b 3-2) :

[化41]



(式 (b 3-2) 中、 R^{b1} 、 R^{b2} 、 R^{b3} 、及び m は、前述の式 (b 3) と同様であり、 R^{F2} は、前述の R^{F1} 以外の 2 価の有機基である。)

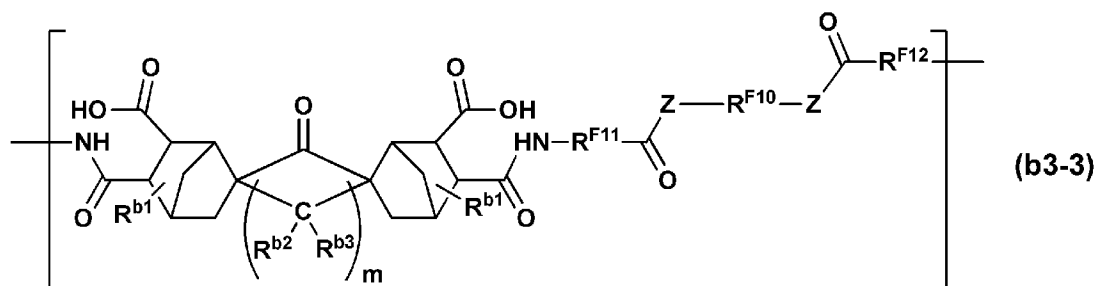
で表される繰り返し単位とを有するポリアミド酸 (B-IIIb) であるのが好ましい。

[0113] 式 (b 3-1) 中の R^{F3} は、前述の R^{F1} に相当する 2 価の有機基のうちスルホン結合、カルボン酸エステル結合、及びカルボン酸アミド結合から選択される少なくとも 1 種の結合を 2 つ以上有する 2 価の有機基である。

式 (b 3-2) 中の R^{F2} については、前述した通りである。

[0114] また、ポリアミド酸 (B-III) は、前述の式 (b 3) で表される繰り返し単位、又は前述の式 (b 3-1) で表される繰り返し単位として下記式 (b 3-3) :

[化42]

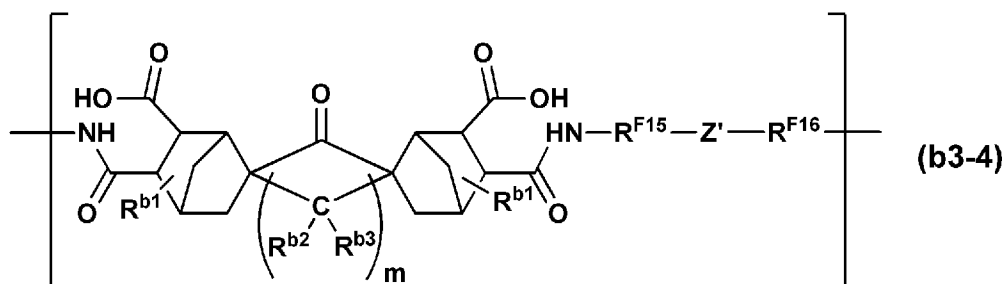


(式 (b 3-3) 中、 R^{b1} 、 R^{b2} 、 R^{b3} 、及び m は、前述の式 (b 3) と同様であり、 $R^{F10} \sim R^{F12}$ 、及び Z は前述の式 (b 1-1) と同様である。)

で表される繰り返し単位を含むか、

前述の式 (b 3) で表される繰り返し単位として、下記式 (b 3-4) :

[化43]



(式 (b 3-4) 中、 R^{b1} 、 R^{b2} 、 R^{b3} 、及び m は、前述の式 (b 3) と同様であり、 R^{F15} 、及び R^{F16} は置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基であり、 Z' は、スルホン結合、カルボン酸エステル結合、及びカルボン酸アミド結合である。)

で表される繰り返し単位を含むのが好ましい。

式 (b 3-3) 中の $R^{F10} \sim R^{F12}$ は前述の通りである。式 (b 3-4) 中の R^{F15} 及び R^{F16} としては、前述の R^{F11} 及び R^{F12} と同様の基が好ましい。

[0115] ポリアミド酸の製造方法は特に限定されない。ポリアミド酸は、典型的には前述のジアミン成分 (B-1) と、テトラカルボン酸二無水物成分とを前述の比率で反応させることにより製造される。

[0116] ポリアミド酸を合成する際の、ジアミン成分 (B-1) 及びテトラカルボン酸二無水物成分の比率は、モノマー成分について説明したジアミン成分 (B-1) とテトラカルボン酸二無水物成分の比率と同様である。

[0117] テトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分 (B-1) との反応は、通常、有機溶剤中で行われる。テトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分 (B-1) との反応に使用される有機溶剤は、ジアミン成分 (B-1) 及びテトラカルボン酸二無水物成分を溶解させることができ、ジアミン成分 (B-1) 及びテトラカルボン酸二無水物成分と反応しない有機溶剤であれば特に限定されない。有機溶剤は単独で又は 2 種以上を混合して用いることがで

きる。

[0118] テトラカルボン酸二無水物とジアミン成分（B-1）との反応に用いる有機溶剤としては、例えば、後述の溶剤（S）を好ましく用いることができる。

かかる有機溶剤の中では、生成するポリアミド酸の溶剤（S）への溶解性から、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N-メチルカプロラクタム、及びN,N,N',N'-テトラメチルウレア等の含窒素極性溶剤が好ましい。

[0119] ポリアミド酸合成時に、有機溶剤は、例えば、テトラカルボン酸二無水物成分の質量とジアミン成分（B-1）の質量の合計が、反応液中0.1質量%以上50質量%以下、好ましくは10質量%以上30質量%以下である量を用いる。

[0120] テトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分（B-1）とを反応させる際には、反応速度向上と高重合度のポリアミド酸を得るという観点から、有機溶媒中に塩基化合物をさらに添加してもよい。

このような塩基性化合物としては特に制限されないが、例えば、トリエチルアミン、テトラブチルアミン、テトラヘキシルアミン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-ウンデセン-7、ピリジン、イソキノリン、 α -ピコリン、1-メチルピペリジン等が挙げられる。

このような塩基化合物の使用量は、テトラカルボン酸二無水物成分1当量に対して、0.001当量以上10当量以下が好ましく、0.01当量以上0.1当量以下がより好ましい。

[0121] テトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分（B-1）とを反応させる際の反応温度は、反応が良好に進行する限り、特に制限されないが、0℃以上100℃以下が好ましく、15℃以上30℃以下がさらに好ましい。反応は、不活性ガス雰囲気下で行われるのが好ましい。反応時間も特に制限されないが、例えば、10時間以上48時間以下が好ましい。

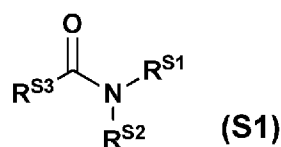
[0122] <溶剤 (S)>

本発明に係るポリイミド前駆体組成物は、溶剤 (S) を含有する。ポリイミド前駆体組成物は、膜を形成可能である限り、固体を含むペーストであってもよく、溶液であってもよい。均質で平滑な膜を形成しやすい点で、ポリイミド前駆体組成物は溶液であるのが好ましい。溶剤は単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

[0123] 溶剤 (S) の種類は、本発明の目的を阻害しない範囲で、特に限定されない。好適な溶剤 (S) の例としては、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、N, N-ジメチルアセトアミド (DMAc)、N, N-ジメチルイソブチルアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド (DMF)、N, N-ジエチルホルムアミド、N-メチルカプロラクタム、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (DMI)、ピリジン、及びN, N, N', N'-テトラメチルウレア (TMU) 等の含窒素極性溶剤； β -プロピオラクトン、 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、及び ϵ -カプロラクトン等のラクトン系極性溶剤；ジメチルスルホキシド；ヘキサメチルホスホリクトリアミド；アセトニトリル；乳酸エチル、及び乳酸ブチル等の脂肪酸エステル類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチルセルソルブアセテート、及びエチルセルソルブアセテート、グリム等のエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒が挙げられる。

[0124] 溶剤は、また、下記式 (S1) で表される化合物を含むのが好ましい。

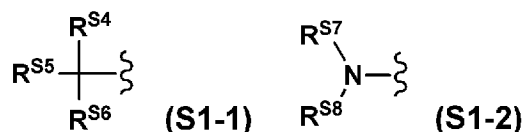
[化44]



(式 (S1) 中、 $\text{R}^{\text{S}1}$ 及び $\text{R}^{\text{S}2}$ は、それぞれ独立に炭素原子数1以上3以下

のアルキル基であり、 R^{S3} は下記式 (S 1 - 1) 又は下記式 (S 1 - 2) :

[化45]



で表される基である。式 (S 1 - 1) 中、 R^{S4} は、水素原子又は水酸基であり、 R^{S5} 及び R^{S6} は、それぞれ独立に炭素原子数 1 以上 3 以下のアルキル基である。式 (S 1 - 2) 中、 R^{S7} 及び R^{S8} は、それぞれ独立に水素原子、又は炭素原子数 1 以上 3 以下のアルキル基である。)

[0125] 式 (S 1) で表される化合物のうち、 R^{S3} が式 (S 1 - 1) で表される基である場合の具体例としては、N, N, 2-トリメチルプロピオンアミド、N-エチル, N, 2-ジメチルプロピオンアミド、N, N-ジエチル-2-メチルプロピオンアミド、N, N, 2-トリメチル-2-ヒドロキシプロピオンアミド、N-エチル-N, 2-ジメチル-2-ヒドロキシプロピオンアミド、及びN, N-ジエチル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオンアミド等が挙げられる。

[0126] 式 (S 1) で表される化合物のうち、 R^{S3} が式 (S 1 - 2) で表される基である場合の具体例としては、N, N, N', N'-テトラメチルウレア、N, N, N', N'-テトラエチルウレア等が挙げられる。

[0127] 式 (S 1) で表される化合物の例のうち、特に好ましい化合物としては、N, N, 2-トリメチルプロピオンアミド、及びN, N, N', N'-テトラメチルウレアが好ましい。N, N, 2-トリメチルプロピオンアミドの大気圧下での沸点は175℃であって、N, N, N', N'-テトラメチルウレアの大気圧下での沸点は177℃である。このように、N, N, 2-トリメチルプロピオンアミド、及びN, N, N', N'-テトラメチルウレアは、モノマー成分及びポリアミド酸を溶解可能な溶媒の中では比較的沸点が低い。

このため、N, N, 2-トリメチルプロピオンアミド、及びN, N, N',

、N'－テトラメチルウレアから選択される少なくとも1種を含む溶剤（S）を含有するポリイミド前駆体組成物を用いると、ポリイミド膜形成時の加熱において、生成するポリイミド膜中に溶剤が残存しにくく、得られるポリイミド膜の引張伸度の低下等を招きにくい。

[0128] さらに、N，N，2－トリメチルプロピオンアミド、及びN，N，N'，N'－テトラメチルウレアは、EU（欧州連合）でのREACH規則において、有害性が懸念される物質であるSVHC（Substance of Very High Concern、高懸念物質）に指定されていないように、有害性が低い物質である点でも有用である。

[0129] 溶剤（S）中の、式（S1）で表される化合物の含有量は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。溶剤の質量に対する式（S1）で表される化合物の比率は、典型的には、70質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、90質量%以上が特に好ましく、100質量%であるのが最も好ましい。

[0130] ポリイミド前駆体組成物中の溶剤（S）の含有量は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。ポリイミド前駆体組成物中の溶剤（S）の含有量は、ポリイミド前駆体組成物中の固形分含有量に応じて適宜調整される。ポリイミド前駆体組成物中の固形分含有量は、例えば、1質量%以上80質量%以下であり、5質量%以上70質量%以下が好ましく、10質量%以上60質量%以下がより好ましい。

[0131] ＜その他の成分＞

本発明に係るポリイミド前駆体組成物は、本発明の目的を阻害しない範囲で、上記成分以外にその他の成分を含んでもよい。その他の成分の例としては、塩基発生剤成分、モノマー等の重合性成分、界面活性剤、可塑剤、粘度調整剤、消泡剤、及び着色剤等が挙げられる。

[0132] ＜ケイ素含有化合物＞

本発明に係るポリイミド前駆体組成物は、以上説明した成分に加えて、ケイ素含有樹脂、ケイ素含有樹脂前駆体、及びシランカップリング剤からなる

群より選択される１種以上のケイ素含有化合物を含んでいてもよい。ケイ素含有樹脂としては、例えばシロキサン樹脂又はポリシランが挙げられる。ケイ素含有樹脂前駆体としては、例えばシロキサン樹脂又はポリシランの原料モノマーとなるシラン化合物が挙げられる。

[0133] ポリイミド前駆体組成物が、ケイ素含有化合物を含む場合、ポリイミド前駆体組成物又はポリイミド前駆体組成物を用いて形成されるポリイミド樹脂と、被塗布体との密着性が良好である。この効果は、被塗布体の材質がガラスである場合に顕著である。被塗布体に密着させることができるので、ポリイミド膜形成のプロセスマージンが向上する。また、ポリイミド前駆体組成物がケイ素含有化合物を含むと、後述のUVレーザーによる剥離工程の際、被塗布体又は支持体からのポリイミド膜の剥離性を向上させるためにUVレーザーの露光量を高くした場合でも、剥離時の白濁や褐色化が抑制されやすい。

[0134] なお、ケイ素含有化合物をポリイミド前駆体組成物に添加するか否かや、ケイ素含有添加物を添加する場合のケイ素含有化合物の使用量は、ポリイミド前駆体組成物を用いて形成されるポリイミド膜の用途に応じて適宜決定される。

例えば、後述するレーザー剥離工程を設けない場合には、ポリイミド膜と、基板等の支持体との密着性が低いほうが、ポリイミド膜の支持体からの剥離が容易であるのが好ましい。この場合、ポリイミド前駆体組成物にケイ素含有化合物を添加しないか、ポリイミド前駆体組成物へのケイ素含有化合物の添加量が少量であるのが好ましい。

他方、レーザー剥離工程を設ける場合、加工プロセスの途中で、ポリイミド前駆体組成物の膜やポリイミド膜が支持体から剥離しないことが望まれる。この場合、プロセスマージンを広げられる点から、ポリイミド前駆体組成物に、ケイ素含有組成物を積極的に添加して、ポリイミド前駆体組成物の膜やポリイミド膜の支持体への密着性を高めるのが好ましい。

[0135] 以下、シロキサン樹脂、ポリシラン、及びシランカップリング剤について

順に説明する。

[0136] [シロキサン樹脂]

シロキサン樹脂について、溶剤（S）に可溶である樹脂であれば、特に制限はない。

シロキサン樹脂は、以下説明するシラン化合物から選ばれる１種以上のシラン化合物を少なくとも含むシラン化合物組成物を加水分解及び縮合させることにより得られるシロキサン樹脂であってもよい。

[0137] シロキサン樹脂としては、例えば下記式（c 1）で表されるシラン化合物から選択される少なくとも１種を加水分解縮合して得られるシロキサン樹脂が好適に使用される。



[0138] 式（c 1）において、 $R^{\circ 1}$ は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、又はアラルキル基を表し、 $R^{\circ 2}$ はアルキル基又はフェニル基を表し、 p は２以上４以下の整数を表す。 Si に複数の $R^{\circ 1}$ が結合している場合、該複数の $R^{\circ 1}$ は同じであっても異なってもよい。また Si に結合している複数の $(OR^{\circ 2})$ 基は同じであっても異なってもよい。

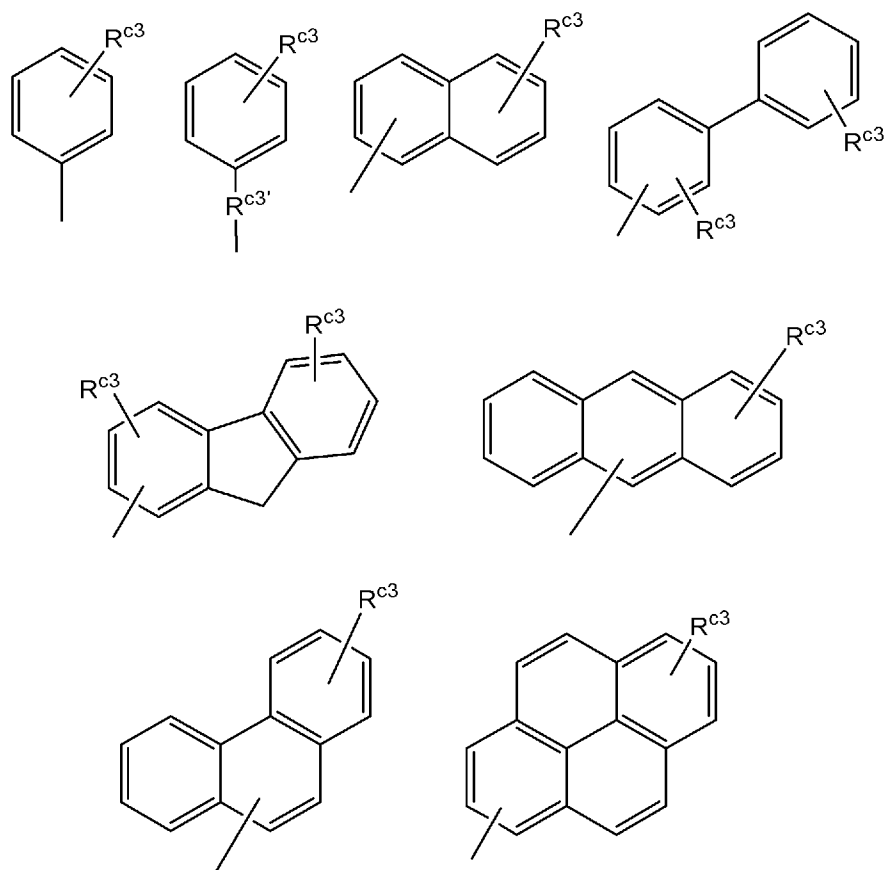
[0139] また、 $R^{\circ 1}$ としてのアルキル基は、好ましくは炭素原子数１以上２０以下の直鎖状又は分岐状のアルキル基であり、より好ましくは炭素原子数１以上４以下の直鎖状又は分岐状のアルキル基である。

$R^{\circ 1}$ としてのアルケニル基は、好ましくは炭素原子数２以上２０以下の直鎖状又は分岐状のアルケニル基であり、より好ましくは炭素原子数２以上４以下の直鎖状又は分岐状のアルケニル基である。

[0140] $R^{\circ 1}$ がアリール基、又はアラルキル基である場合、これらの基に含まれるアリール基は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。アリール基及びアラルキル基の好適な例としては、下記式の基が挙げられる。

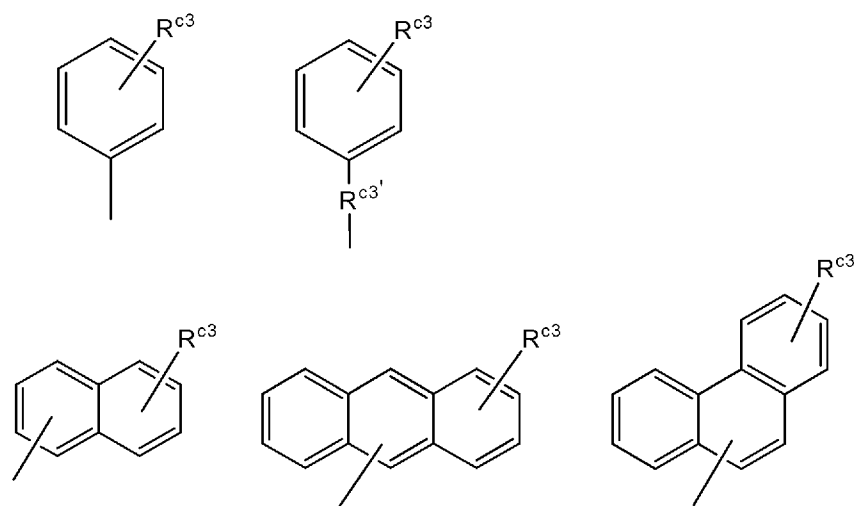
[0141]

[化46]



[0142] 上記式の基の中では、下記式の基が好ましい。

[化47]



[0143] 上記式中、 R^{c3} は、水素原子；水酸基；メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基；メチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基等の炭化水素基である。上記式中、 $R^{c3'}$ は、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等のアルキレン基である。

[0144] R^{c1} がアリール基又はアラルキル基である場合の好適な具体例としては、ベンジル基、フェネチル基、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、ビフェニル基、フルオレニル基、ピレニル基等が挙げられる。

[0145] アリール基又はアラルキル基に含まれるベンゼン環の数は1個以上3個以下であることが好ましい。ベンゼン環の数が1個以上3個以下であると、シロキサン樹脂の製造性が良好であるため、シロキサン樹脂の重合度の上昇により焼成時の揮発が抑制される。このため、ポリイミド膜の形成が容易である。アリール基又はアラルキル基は、置換基として水酸基を有していてもよい。

[0146] また、 R^{c2} としてのアルキル基は好ましくは炭素原子数1以上5以下の直鎖状又は分岐状のアルキル基である。 R^{c2} としてのアルキル基の炭素原子数は、特に加水分解速度の点から1又は2が好ましい。

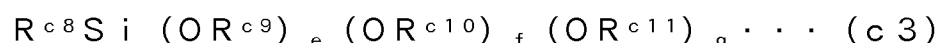
式(c1)におけるpが4の場合のシラン化合物(i)は下記式(c2)で表される。



[0147] 式(c2)中、 R^{c4} 、 R^{c5} 、 R^{c6} 及び R^{c7} は、それぞれ独立に上記 R^{c2} と同じアルキル基又はフェニル基を表す。

[0148] a、b、c及びdは、 $0 \leq a \leq 4$ 、 $0 \leq b \leq 4$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 \leq d \leq 4$ であって、且つ $a + b + c + d = 4$ の条件を満たす整数である。

[0149] 式(c1)におけるpが3の場合のシラン化合物(ii)は下記式(c3)で表される。

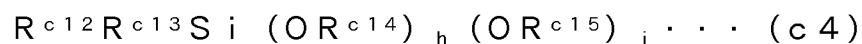


[0150] 式(c3)中、 R^{c8} は水素原子、上記 R^{c1} と同じアルキル基、アリール基

、又はアラルキル基を表す。 R^{c9} 、 R^{c10} 、及び R^{c11} は、それぞれ独立に上記 R^{c2} と同じアルキル基又はフェニル基を表す。

[0151] e 、 f 、及び g は、 $0 \leq e \leq 3$ 、 $0 \leq f \leq 3$ 、 $0 \leq g \leq 3$ であって、且つ $e + f + g = 3$ の条件を満たす整数である。

[0152] 式(c 1)における p が2の場合のシラン化合物(i i i)は下記式(c 4)で表される。



[0153] 式(c 4)中、 R^{c12} 及び R^{c13} は水素原子、上記 R^{c1} と同じアルキル基、アリール基、又はアラルキル基を表す。 R^{c14} 、及び R^{c15} は、それぞれ独立に上記 R^{c2} と同じアルキル基又はフェニル基を表す。

[0154] h 及び i は、 $0 \leq h \leq 2$ 、 $0 \leq i \leq 2$ であって、且つ $h + i = 2$ の条件を満たす整数である。

[0155] シラン化合物(i)の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラペンチルオキシシラン、テトラフェニルオキシシラン、トリメトキシモノエトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、トリエトキシモノメトキシシラン、トリメトキシモノプロポキシシラン、モノメトキシトリブトキシシラン、モノメトキシトリペンチルオキシシラン、モノメトキシトリフェニルオキシシラン、ジメトキシジプロポキシシラン、トリプロポキシモノメトキシシラン、トリメトキシモノブトキシシラン、ジメトキシジブトキシシラン、トリエトキシモノプロポキシシラン、ジエトキシジプロポキシシラン、トリブトキシモノプロポキシシラン、ジメトキシモノエトキシモノブトキシシラン、ジエトキシモノメトキシモノブトキシシラン、ジエトキシモノプロポキシモノブトキシシラン、ジプロポキシモノメトキシモノエトキシシラン、ジプロポキシモノメトキシモノブトキシシラン、ジプロポキシモノエトキシモノブトキシシラン、ジブトキシモノメトキシモノエトキシシラン、ジブトキシモノエトキシモノプロポキシシラン、モノメトキシモノエトキシモノプロポキシモノブトキシシラン等のテトラアルコキシシランが挙げられ、中でもテ

トラメトキシシラン、テトラエトキシシランが好ましい。

[0156] シラン化合物 (i i) の具体例としては、

トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、トリペンチルオキシシラン、トリフェニルオキシシラン、ジメトキシモノエトキシシラン、ジエトキシモノメトキシシラン、ジプロポキシモノメトキシシラン、ジプロポキシモノエトキシシラン、ジペンチルオキシモノメトキシシラン、ジペンチルオキシモノエトキシシラン、ジペンチルオキシモノプロポキシシラン、ジフェニルオキシモノメトキシシラン、ジフェニルオキシモノエトキシシラン、ジフェニルオキシモノプロポキシシラン、メトキシエトキシプロポキシシラン、モノプロポキシジメトキシシラン、モノプロポキシジエトキシシラン、モノブトキシジメトキシシラン、モノペンチルオキシジエトキシシラン、及びモノフェニルオキシジエトキシシラン等のヒドロシラン化合物；

メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリペンチルオキシシラン、メチルトリフェニルオキシシラン、メチルモノメトキシジエトキシシラン、メチルモノメトキシジプロポキシシラン、メチルモノメトキシジペンチルオキシシラン、メチルモノメトキシジフェニルオキシシラン、メチルメトキシエトキシプロポキシシラン、及びメチルモノメトキシモノエトキシモノブトキシシラン等のメチルシラン化合物；

エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、エチルトリペンチルオキシシラン、エチルトリフェニルオキシシラン、エチルモノメトキシジエトキシシラン、エチルモノメトキシジプロポキシシラン、エチルモノメトキシジペンチルオキシシラン、エチルモノメトキシジフェニルオキシシラン、エチルメトキシエトキシプロポキシシラン、及びエチルモノメトキシモノエトキシモノブトキシシラン等のエチルシラン化合物；

プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、プロピルトリ

プロポキシシラン、プロピルトリペンチルオキシシラン、及びプロピルトリフェニルオキシシラン、プロピルモノメトキシジエトキシシラン、プロピルモノメトキシジプロポキシシラン、プロピルモノメトキシジペンチルオキシシラン、プロピルモノメトキシジフェニルオキシシラン、プロピルメトキシエトキシプロポキシシラン、及びプロピルモノメトキシモノエトキシモノブトキシシラン等のプロピルシラン化合物；

ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ブチルトリプロポキシシラン、ブチルトリペンチルオキシシラン、ブチルトリフェニルオキシシラン、ブチルモノメトキシジエトキシシラン、ブチルモノメトキシジプロポキシシラン、ブチルモノメトキシジペンチルオキシシラン、ブチルモノメトキシジフェニルオキシシラン、ブチルメトキシエトキシプロポキシシラン、及びブチルモノメトキシモノエトキシモノブトキシシラン等のブチルシラン化合物；

フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、フェニルトリペンチルオキシシラン、フェニルトリフェニルオキシシラン、フェニルモノメトキシジエトキシシラン、フェニルモノメトキシジプロポキシシラン、フェニルモノメトキシジペンチルオキシシラン、フェニルモノメトキシジフェニルオキシシラン、フェニルメトキシエトキシプロポキシシラン、及びフェニルモノメトキシモノエトキシモノブトキシシラン等のフェニルシラン化合物；

ヒドロキシフェニルトリメトキシシラン、ヒドロキシフェニルトリエトキシシラン、ヒドロキシフェニルトリプロポキシシラン、ヒドロキシフェニルトリペンチルオキシシラン、ヒドロキシフェニルトリフェニルオキシシラン、ヒドロキシフェニルモノメトキシジエトキシシラン、ヒドロキシフェニルモノメトキシジプロポキシシラン、ヒドロキシフェニルモノメトキシジペンチルオキシシラン、ヒドロキシフェニルモノメトキシジフェニルオキシシラン、ヒドロキシフェニルメトキシエトキシプロポキシシラン、及びヒドロキシフェニルモノメトキシモノエトキシモノブトキシシラン等のヒドロキシフェ

ニルシラン化合物；

ナフチルトリメトキシシラン、ナフチルトリエトキシシラン、ナフチルトリプロポキシシラン、ナフチルトリペンチルオキシシラン、ナフチルトリフェニルオキシシラン、ナフチルモノメトキシジエトキシシラン、ナフチルモノメトキシジプロポキシシラン、ナフチルモノメトキシジペンチルオキシシラン、ナフチルモノメトキシジフェニルオキシシラン、ナフチルメトキシエトキシプロポキシシラン、及びナフチルモノメトキシモノエトキシモノブトキシシラン等のナフチルシラン化合物；

ベンジルトリメトキシシラン、ベンジルトリエトキシシラン、ベンジルトリプロポキシシラン、ベンジルトリペンチルオキシシラン、ベンジルトリフェニルオキシシラン、ベンジルモノメトキシジエトキシシラン、ベンジルモノメトキシジプロポキシシラン、ベンジルモノメトキシジペンチルオキシシラン、ベンジルモノメトキシジフェニルオキシシラン、ベンジルメトキシエトキシプロポキシシラン、及びベンジルモノメトキシモノエトキシモノブトキシシラン等のベンジルシラン化合物；

ヒドロキシベンジルトリメトキシシラン、ヒドロキシベンジルトリエトキシシラン、ヒドロキシベンジルトリプロポキシシラン、ヒドロキシベンジルトリペンチルオキシシラン、ヒドロキシベンジルトリフェニルオキシシラン、ヒドロキシベンジルモノメトキシジエトキシシラン、ヒドロキシベンジルモノメトキシジプロポキシシラン、ヒドロキシベンジルモノメトキシジペンチルオキシシラン、ヒドロキシベンジルモノメトキシジフェニルオキシシラン、ヒドロキシベンジルメトキシエトキシプロポキシシラン、及びヒドロキシベンジルモノメトキシモノエトキシモノブトキシシラン等のヒドロキシベンジルシラン化合物；

が挙げられる。

[0157] シラン化合物（i i i）の具体例としては、

ジメトキシシラン、ジエトキシシラン、ジプロポキシシラン、ジペンチルオキシシラン、ジフェニルオキシシラン、メトキシエトキシシラン、メトキシ

プロポキシシラン、メトキシペンチルオキシシラン、メトキシフェニルオキシシラン、エトキシプロポキシシラン、エトキシペンチルオキシシラン、及びエトキシフェニルオキシシラン等のヒドロシラン化合物；

メチルジメトキシシラン、メチルメトキシエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルメトキシプロポキシシラン、メチルメトキシペンチルオキシシラン、メチルエトキシプロポキシシラン、メチルジプロポキシシラン、メチルジペンチルオキシシラン、メチルジフェニルオキシシラン、メチルメトキシフェニルオキシシラン等のメチルヒドロシラン化合物；

エチルジメトキシシラン、エチルメトキシエトキシシラン、エチルジエトキシシラン、エチルメトキシプロポキシシラン、エチルメトキシペンチルオキシシラン、エチルエトキシプロポキシシラン、エチルジプロポキシシラン、エチルジペンチルオキシシラン、エチルジフェニルオキシシラン、エチルメトキシフェニルオキシシラン等のエチルヒドロシラン化合物；

プロピルジメトキシシラン、プロピルメトキシエトキシシラン、プロピルジエトキシシラン、プロピルメトキシプロポキシシラン、プロピルメトキシペンチルオキシシラン、プロピルエトキシプロポキシシラン、プロピルジプロポキシシラン、プロピルジペンチルオキシシラン、プロピルジフェニルオキシシラン、プロピルメトキシフェニルオキシシラン等のプロピルヒドロシラン化合物；

ブチルジメトキシシラン、ブチルメトキシエトキシシラン、ブチルジエトキシシラン、ブチルメトキシプロポキシシラン、ブチルメトキシペンチルオキシシラン、ブチルエトキシプロポキシシラン、ブチルジプロポキシシラン、ブチルジペンチルオキシシラン、ブチルジフェニルオキシシラン、ブチルメトキシフェニルオキシシラン等のブチルヒドロシラン化合物；

フェニルジメトキシシラン、フェニルメトキシエトキシシラン、フェニルジエトキシシラン、フェニルメトキシプロポキシシラン、フェニルメトキシペンチルオキシシラン、フェニルエトキシプロポキシシラン、フェニルジプロポキシシラン、フェニルジペンチルオキシシラン、フェニルジフェニルオキシシラン等のフェニルヒドロシラン化合物；

シシラン、フェニルメトキシフェニルオキシシラン等のフェニルヒドロシラン化合物；

ヒドロキシフェニルジメトキシシラン、ヒドロキシフェニルメトキシエトキシシラン、ヒドロキシフェニルジエトキシシラン、ヒドロキシフェニルメトキシプロポキシシラン、ヒドロキシフェニルメトキシペンチルオキシシラン、ヒドロキシフェニルエトキシプロポキシシラン、ヒドロキシフェニルジプロポキシシラン、ヒドロキシフェニルジペンチルオキシシラン、ヒドロキシフェニルジフェニルオキシシラン、ヒドロキシフェニルメトキシフェニルオキシシラン等のヒドロキシフェニルヒドロシラン化合物；

ナフチルジメトキシシラン、ナフチルメトキシエトキシシラン、ナフチルジエトキシシラン、ナフチルメトキシプロポキシシラン、ナフチルメトキシペンチルオキシシラン、ナフチルエトキシプロポキシシラン、ナフチルジプロポキシシラン、ナフチルジペンチルオキシシラン、ナフチルジフェニルオキシシラン、ナフチルメトキシフェニルオキシシラン等のナフチルヒドロシラン化合物；

ベンジルジメトキシシラン、ベンジルメトキシエトキシシラン、ベンジルジエトキシシラン、ベンジルメトキシプロポキシシラン、ベンジルメトキシペンチルオキシシラン、ベンジルエトキシプロポキシシラン、ベンジルジプロポキシシラン、ベンジルジペンチルオキシシラン、ベンジルジフェニルオキシシラン、ベンジルメトキシフェニルオキシシラン等のベンジルヒドロシラン化合物；

ヒドロキシベンジルジメトキシシラン、ヒドロキシベンジルメトキシエトキシシラン、ヒドロキシベンジルジエトキシシラン、ヒドロキシベンジルメトキシプロポキシシラン、ヒドロキシベンジルメトキシペンチルオキシシラン、ヒドロキシベンジルエトキシプロポキシシラン、ヒドロキシベンジルジプロポキシシラン、ヒドロキシベンジルジペンチルオキシシラン、ヒドロキシベンジルジフェニルオキシシラン、ヒドロキシベンジルメトキシフェニルオキシシラン等のヒドロキシベンジルヒドロシラン化合物；

ジメチルジメトキシシラン、ジメチルメトキシエトキシシラン、ジメチルメトキシプロポキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジペンチルオキシシラン、ジメチルジフェニルオキシシラン、ジメチルエトキシプロポキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン等のジメチルシラン化合物；

ジエチルジメトキシシラン、ジエチルメトキシエトキシシラン、ジエチルメトキシプロポキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジペンチルオキシシラン、ジエチルジフェニルオキシシラン、ジエチルエトキシプロポキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン等のジエチルシラン化合物；

ジプロピルジメトキシシラン、ジプロピルメトキシエトキシシラン、ジプロピルメトキシプロポキシシラン、ジプロピルジエトキシシラン、ジプロピルジペンチルオキシシラン、ジプロピルジフェニルオキシシラン、ジプロピルエトキシプロポキシシラン、ジプロピルジプロポキシシラン等のジプロポキシシラン化合物；

ジブチルジメトキシシラン、ジブチルメトキシエトキシシラン、ジブチルメトキシプロポキシシラン、ジブチルジエトキシシラン、ジブチルジペンチルオキシシラン、ジブチルジフェニルオキシシラン、ジブチルエトキシプロポキシシラン、ジブチルジプロポキシシラン等のジブチルシラン化合物；

ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルメトキシエトキシシラン、ジフェニルメトキシプロポキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジペンチルオキシシラン、ジフェニルジフェニルオキシシラン、ジフェニルエトキシプロポキシシラン、ジフェニルジプロポキシシラン等のジフェニルシラン化合物；

ジ（ヒドロキシフェニル）ジメトキシシラン、ジ（ヒドロキシフェニル）メトキシエトキシシラン、ジ（ヒドロキシフェニル）メトキシプロポキシシラン、ジ（ヒドロキシフェニル）ジエトキシシラン、ジ（ヒドロキシフェニル）ジペンチルオキシシラン、ジ（ヒドロキシフェニル）ジフェニルオキシシラン、ジ（ヒドロキシフェニル）エトキシプロポキシシラン、ジ（ヒドロキシフェニル）ジプロポキシシラン等のジ（ヒドロキシフェニル）シラン化合物；

物；

ジナフチルジメトキシシラン、ジナフチルメトキシエトキシシラン、ジナフチルメトキシプロポキシシラン、ジナフチルジエトキシシラン、ジナフチルジペンチルオキシシラン、ジナフチルジフェニルオキシシラン、ジナフチルエトキシプロポキシシラン、ジナフチルジプロポキシシラン等のジナフチルシラン化合物；

ジベンジルジメトキシシラン、ジベンジルメトキシエトキシシラン、ジベンジルメトキシプロポキシシラン、ジベンジルジエトキシシラン、ジベンジルジペンチルオキシシラン、ジベンジルジフェニルオキシシラン、ジベンジルエトキシプロポキシシラン、ジベンジルジプロポキシシラン等のジベンジルシラン化合物；

ジ（ヒドロキシベンジル）ジメトキシシラン、ジ（ヒドロキシベンジル）メトキシエトキシシラン、ジ（ヒドロキシベンジル）メトキシプロポキシシラン、ジ（ヒドロキシベンジル）ジエトキシシラン、ジ（ヒドロキシベンジル）ジペンチルオキシシラン、ジ（ヒドロキシベンジル）ジフェニルオキシシラン、ジ（ヒドロキシベンジル）エトキシプロポキシシラン、ジ（ヒドロキシベンジル）ジプロポキシシラン等のジ（ヒドロキシベンジル）シラン化合物；

メチルエチルジメトキシシラン、メチルエチルメトキシエトキシシラン、メチルエチルメトキシプロポキシシラン、メチルエチルジエトキシシラン、メチルエチルジペンチルオキシシラン、メチルエチルジフェニルオキシシラン、メチルエチルエトキシプロポキシシラン、メチルエチルジプロポキシシラン等のメチルエチルシラン化合物；

メチルプロピルジメトキシシラン、メチルプロピルメトキシエトキシシラン、メチルプロピルメトキシプロポキシシラン、メチルプロピルジエトキシシラン、メチルプロピルジペンチルオキシシラン、メチルプロピルジフェニルオキシシラン、メチルプロピルエトキシプロポキシシラン、メチルプロピルジプロポキシシラン等のメチルプロピルシラン化合物；

メチルブチルジメトキシシラン、メチルブチルメトキシエトキシシラン、メチルブチルメトキシプロポキシシラン、メチルブチルジエトキシシラン、メチルブチルジペンチルオキシシラン、メチルブチルジフェニルオキシシラン、メチルブチルエトキシプロポキシシラン、メチルブチルジプロポキシシラン等のメチルブチルシラン化合物；

メチル（フェニル）ジメトキシシラン、メチル（フェニル）メトキシエトキシシラン、メチル（フェニル）メトキシプロポキシシラン、メチル（フェニル）ジエトキシシラン、メチル（フェニル）ジペンチルオキシシラン、メチル（フェニル）ジフェニルオキシシラン、メチル（フェニル）エトキシプロポキシシラン、メチル（フェニル）ジプロポキシシラン等のメチル（フェニル）シラン化合物；

メチル（ヒドロキシフェニル）ジメトキシシラン、メチル（ヒドロキシフェニル）メトキシエトキシシラン、メチル（ヒドロキシフェニル）メトキシプロポキシシラン、メチル（ヒドロキシフェニル）ジエトキシシラン、メチル（ヒドロキシフェニル）ジペンチルオキシシラン、メチル（ヒドロキシフェニル）ジフェニルオキシシラン、メチル（ヒドロキシフェニル）エトキシプロポキシシラン、メチル（ヒドロキシフェニル）ジプロポキシシラン等のメチル（ヒドロキシフェニル）シラン化合物；

メチル（ナフチル）ジメトキシシラン、メチル（ナフチル）メトキシエトキシシラン、メチル（ナフチル）メトキシプロポキシシラン、メチル（ナフチル）ジエトキシシラン、メチル（ナフチル）ジペンチルオキシシラン、メチル（ナフチル）ジフェニルオキシシラン、メチル（ナフチル）エトキシプロポキシシラン、メチル（ナフチル）ジプロポキシシラン等のメチル（ナフチル）シラン化合物；

メチル（ベンジル）ジメトキシシラン、メチル（ベンジル）メトキシエトキシシラン、メチル（ベンジル）メトキシプロポキシシラン、メチル（ベンジル）ジエトキシシラン、メチル（ベンジル）ジペンチルオキシシラン、メチル（ベンジル）ジフェニルオキシシラン、メチル（ベンジル）エトキシプロ

ポキシシラン、メチル（ベンジル）ジプロポキシシラン等のメチル（ベンジル）シラン化合物；

メチル（ヒドロキシベンジル）ジメトキシシラン、メチル（ヒドロキシベンジル）メトキシエトキシシラン、メチル（ヒドロキシベンジル）メトキシプロポキシシラン、メチル（ヒドロキシベンジル）ジエトキシシラン、メチル（ヒドロキシベンジル）ジペンチルオキシシラン、メチル（ヒドロキシベンジル）ジフェニルオキシシラン、メチル（ヒドロキシベンジル）エトキシプロポキシシラン、メチル（ヒドロキシベンジル）ジプロポキシシラン等のメチル（ヒドロキシベンジル）シラン化合物；

エチルプロピルジメトキシシラン、エチルプロピルメトキシエトキシシラン、エチルプロピルメトキシプロポキシシラン、エチルプロピルジエトキシシラン、エチルプロピルジペンチルオキシシラン、エチルプロピルジフェニルオキシシラン、エチルプロピルエトキシプロポキシシラン、エチルプロピルジプロポキシシラン等のエチルプロピルシラン化合物；

エチルブチルジメトキシシラン、エチルブチルメトキシエトキシシラン、エチルブチルメトキシプロポキシシラン、エチルブチルジエトキシシラン、エチルブチルジペンチルオキシシラン、エチルブチルジフェニルオキシシラン、エチルブチルエトキシプロポキシシラン、エチルブチルジプロポキシシラン等のエチルブチルシラン化合物；

エチル（フェニル）ジメトキシシラン、エチル（フェニル）メトキシエトキシシラン、エチル（フェニル）メトキシプロポキシシラン、エチル（フェニル）ジエトキシシラン、エチル（フェニル）ジペンチルオキシシラン、エチル（フェニル）ジフェニルオキシシラン、エチル（フェニル）エトキシプロポキシシラン、エチル（フェニル）ジプロポキシシラン等のエチル（フェニル）シラン化合物；

エチル（ヒドロキシフェニル）ジメトキシシラン、エチル（ヒドロキシフェニル）メトキシエトキシシラン、エチル（ヒドロキシフェニル）メトキシプロポキシシラン、エチル（ヒドロキシフェニル）ジエトキシシラン、エチル

(ヒドロキシフェニル) ジペンチルオキシシラン、エチル (ヒドロキシフェニル) ジフェニルオキシシラン、エチル (ヒドロキシフェニル) エトキシプロポキシシラン、エチル (ヒドロキシフェニル) ジプロポキシシラン等のエチル (ヒドロキシフェニル) シラン化合物；

エチル (ナフチル) ジメトキシシラン、エチル (ナフチル) メトキシエトキシシラン、エチル (ナフチル) メトキシプロポキシシラン、エチル (ナフチル) ジエトキシシラン、エチル (ナフチル) ジペンチルオキシシラン、エチル (ナフチル) ジフェニルオキシシラン、エチル (ナフチル) エトキシプロポキシシラン、エチル (ナフチル) ジプロポキシシラン等のエチル (ナフチル) シラン化合物；

エチル (ベンジル) ジメトキシシラン、エチル (ベンジル) メトキシエトキシシラン、エチル (ベンジル) メトキシプロポキシシラン、エチル (ベンジル) ジエトキシシラン、エチル (ベンジル) ジペンチルオキシシラン、エチル (ベンジル) ジフェニルオキシシラン、エチル (ベンジル) エトキシプロポキシシラン、エチル (ベンジル) ジプロポキシシラン等のエチル (ベンジル) シラン化合物；

エチル (ヒドロキシベンジル) ジメトキシシラン、エチル (ヒドロキシベンジル) メトキシエトキシシラン、エチル (ヒドロキシベンジル) メトキシプロポキシシラン、エチル (ヒドロキシベンジル) ジエトキシシラン、エチル (ヒドロキシベンジル) ジペンチルオキシシラン、エチル (ヒドロキシベンジル) ジフェニルオキシシラン、エチル (ヒドロキシベンジル) エトキシプロポキシシラン、エチル (ヒドロキシベンジル) ジプロポキシシラン等のエチル (ヒドロキシベンジル) シラン化合物；

プロピルブチルジメトキシシラン、プロピルブチルメトキシエトキシシラン、プロピルブチルメトキシプロポキシシラン、プロピルブチルジエトキシシラン、プロピルブチルジペンチルオキシシラン、プロピルブチルジフェニルオキシシラン、プロピルブチルエトキシプロポキシシラン、プロピルブチルジプロポキシシラン等のプロピルブチルシラン化合物；

プロピル（フェニル）ジメトキシシラン、プロピル（フェニル）メトキシエトキシシラン、プロピル（フェニル）メトキシプロポキシシラン、プロピル（フェニル）ジエトキシシラン、プロピル（フェニル）ジペンチルオキシシラン、プロピル（フェニル）ジフェニルオキシシラン、プロピル（フェニル）エトキシプロポキシシラン、プロピル（フェニル）ジプロポキシシラン等のプロピル（フェニル）シラン化合物；

プロピル（ヒドロキシフェニル）ジメトキシシラン、プロピル（ヒドロキシフェニル）メトキシエトキシシラン、プロピル（ヒドロキシフェニル）メトキシプロポキシシラン、プロピル（ヒドロキシフェニル）ジエトキシシラン、プロピル（ヒドロキシフェニル）ジペンチルオキシシラン、プロピル（ヒドロキシフェニル）ジフェニルオキシシラン、プロピル（ヒドロキシフェニル）エトキシプロポキシシラン、プロピル（ヒドロキシフェニル）ジプロポキシシラン等のプロピル（ヒドロキシフェニル）シラン化合物；

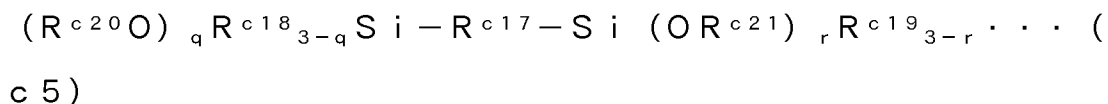
プロピル（ナフチル）ジメトキシシラン、プロピル（ナフチル）メトキシエトキシシラン、プロピル（ナフチル）メトキシプロポキシシラン、プロピル（ナフチル）ジエトキシシラン、プロピル（ナフチル）ジペンチルオキシシラン、プロピル（ナフチル）ジフェニルオキシシラン、プロピル（ナフチル）エトキシプロポキシシラン、プロピル（ナフチル）ジプロポキシシラン等のプロピル（ナフチル）シラン化合物；

プロピル（ベンジル）ジメトキシシラン、プロピル（ベンジル）メトキシエトキシシラン、プロピル（ベンジル）メトキシプロポキシシラン、プロピル（ベンジル）ジエトキシシラン、プロピル（ベンジル）ジペンチルオキシシラン、プロピル（ベンジル）ジフェニルオキシシラン、プロピル（ベンジル）エトキシプロポキシシラン、プロピル（ベンジル）ジプロポキシシラン等のプロピル（ベンジル）シラン化合物；

プロピル（ヒドロキシベンジル）ジメトキシシラン、プロピル（ヒドロキシベンジル）メトキシエトキシシラン、プロピル（ヒドロキシベンジル）メトキシプロポキシシラン、プロピル（ヒドロキシベンジル）ジエトキシシラン

、プロピル（ヒドロキシベンジル）ジペンチルオキシシラン、プロピル（ヒドロキシベンジル）ジフェニルオキシシラン、プロピル（ヒドロキシベンジル）エトキシプロポキシシラン、プロピル（ヒドロキシベンジル）ジプロポキシシラン等のプロピル（ヒドロキシベンジル）シラン化合物；
が挙げられる。

[0158] また、シラン化合物としては、例えば下記式（c 5）で表されるシラン化合物であってもよい。



R^{c17} は2価の多環式芳香族基を表す。

R^{c18} 及び R^{c19} は、ケイ素原子に直結した1価基であり、前述の式（c 1）中の R^{c1} と同様に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基を表し、それぞれ同一でも異なってもよい。

R^{c20} 及び R^{c21} は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、又はブチル基を表し、それぞれ同一でも異なってもよい。

q 及び r はそれぞれ独立に1以上3以下の整数である。

[0159] 多環式芳香族基は、2以上の芳香族環を含む2以上の環が縮合した基であっても、2以上の芳香族環を含む2以上の環が単結合又は2価の連結基により相互に結合した基であってもよい。

多環式芳香族基中の部分構造としては、非芳香族環が含まれていてもよい。

2価の連結基の具体例としては、炭素原子数1以上6以下のアルキレン基、 $-CO-$ 、 $-CS-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CO-O-$ 、 $-CO-NH-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-CS-O-$ 、 $-CS-S-$ 、 $-CO-NH-CO-$ 、 $-NH-CO-NH-$ 、 $-SO-$ 、及び $-SO_2-$ 等が挙げられる。

多環式芳香族基は、炭化水素基であってもよく、1以上のヘテロ原子を含んでいてもよい。ヘテロ原子の例としては、N、S、O、及びP等が挙げら

れる。

多環式芳香族基に含まれる、環の数は、2以上5以下の整数が好ましく、2以上4以下の整数がより好ましい。

多環式芳香族基は、置換基を有してもよい。置換基の例としては、水酸基、炭素原子数1以上6以下のアルキル基、炭素原子数1以上6以下のアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、シアノ基、及び炭素原子数2以上6以下の脂肪族アシル基等が挙げられる。

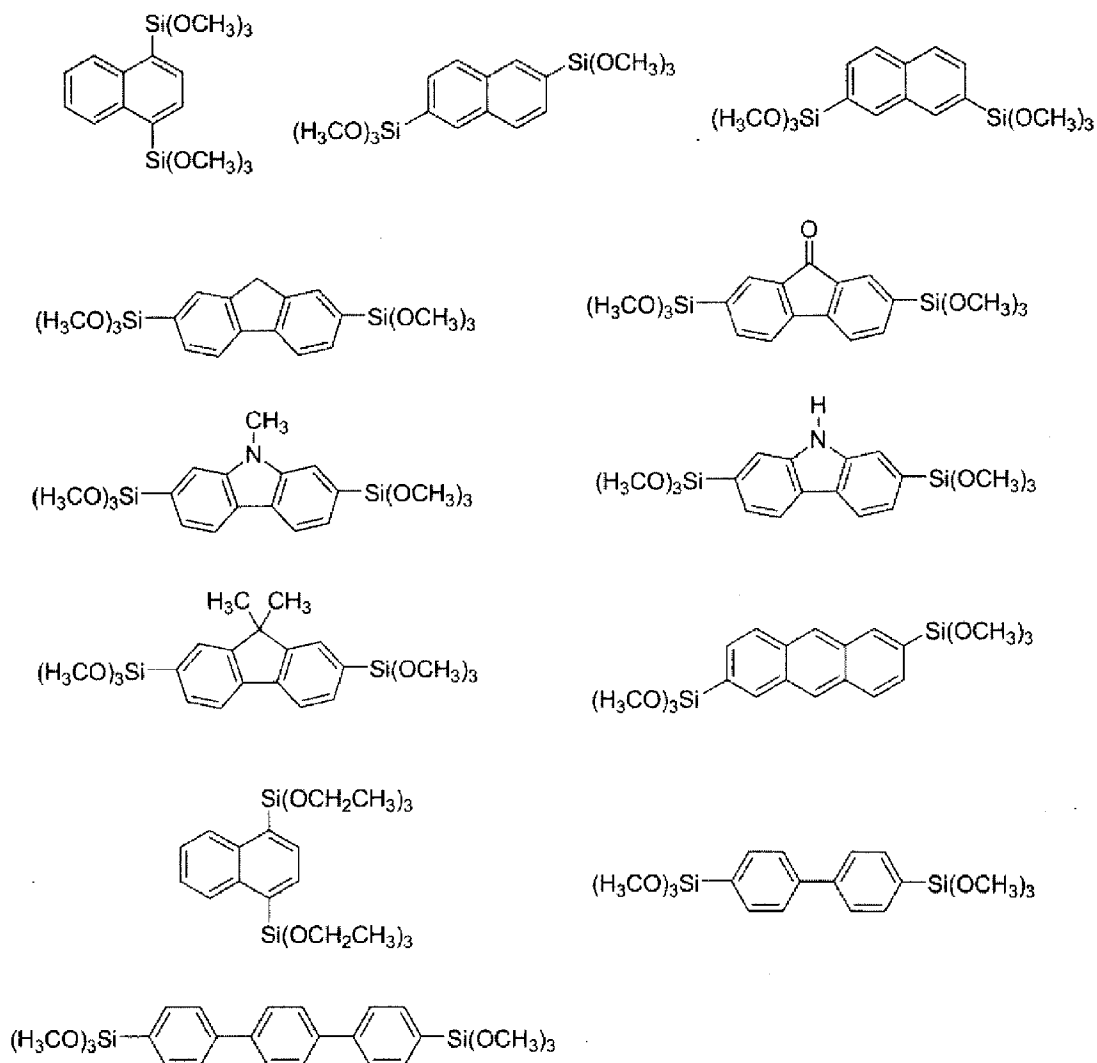
これらの置換基の中では、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基や、メチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基等のアルキル基が好ましい。

多環式芳香族基が置換基を有する場合、置換基の数は特に限定されない。置換基の数は、典型的には、1以上6以下の整数が好ましく、1以上3以下の整数がより好ましい。

[0160] 2価の多環式芳香族基の具体例としては、ナフタレン、ビフェニル、ターフェニル、アントラセン、フェナントレン、アントラキノン、ピレン、カルバゾール、N-メチルカルバゾール、N-エチルカルバゾール、N-n-プロピルカルバゾール、N-n-ブチルカルバゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン-5, 5-ジオキシド、フルオレン、9, 9-ジメチルフルオレン、9, 9-ジエチルフルオレン、9, 9-ジー-n-プロピルフルオレン、9, 9-ジー-n-ブチルフルオレン、及びフルオレノンからなる群より選択される多環式芳香族化合物から、芳香族環に結合する2つの水素原子を除いた基が挙げられる。

[0161] 式(c5)で表されるシラン化合物の好ましい具体例を下記に示す。

[化48]



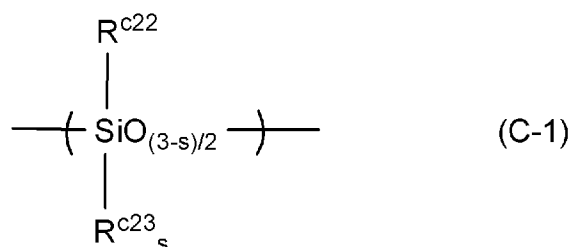
[0162] 以上説明したシラン化合物を、常法に従って加水分解縮合することによりシロキサン樹脂が得られる。

シロキサン樹脂の質量平均分子量は、３００以上３００００以下が好ましく、５００以上１００００以下がより好ましい。かかる範囲内の質量平均分子量を有するシロキサン樹脂をポリイミド前駆体組成物に配合する場合、製膜性に優れ、且つ剥離工程において基板からのポリイミド膜の剥離性が向上し、白濁が抑制される。また、形成されるポリイミド膜をレーザー剥離する際に、より低エネルギーでポリイミド膜を良好に剥離させやすい。

[0163] 以上説明したシラン化合物を加水分解縮合させて得られるシロキサン樹脂

の好適な例としては、下記式（C-1）で示される構造単位を有するシロキサン樹脂が挙げられる。当該シロキサン樹脂において、ケイ素原子1個に対する炭素原子の数は2個以上である。

[化49]



（式（C-1）中、 $\text{R}^{\text{c}22}$ はアルキル基、アリール基、又はアラルキル基であり、 $\text{R}^{\text{c}23}$ は水素又はアルキル基、アリール基、又はアラルキル基であり、 s は0又は1である。）

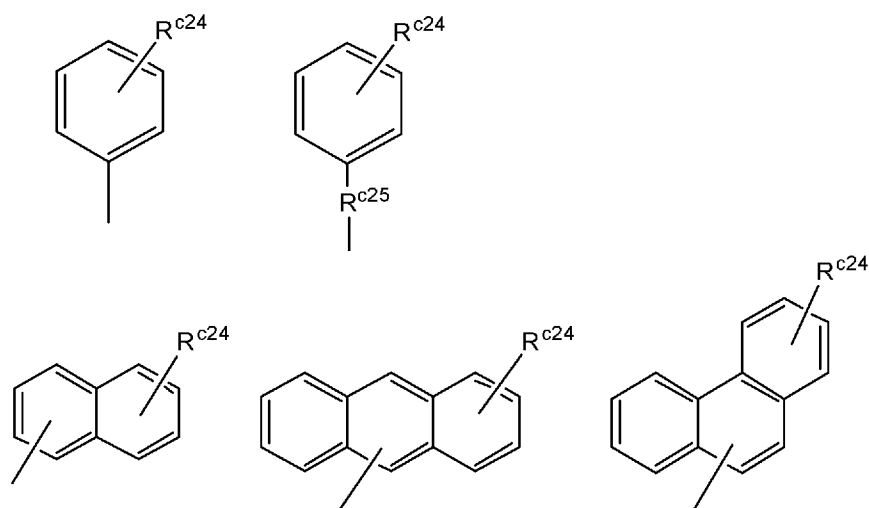
[0164] $\text{R}^{\text{c}22}$ 及び $\text{R}^{\text{c}23}$ におけるアルキル基、アリール基、又はアラルキル基は、前述の式（c 1）におけるアルキル基、アリール基、又はアラルキル基と同様である。

[0165] アルキル基としては、炭素原子数1以上5以下のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 t er t -ブチル基等が挙げられる。

アリール基及びアラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、ビフェニル基、フルオレニル基、及びピレニル基等が挙げられる。

[0166] アリール基及びアラルキル基としては、具体的には下記の構造を有する基が好ましい。

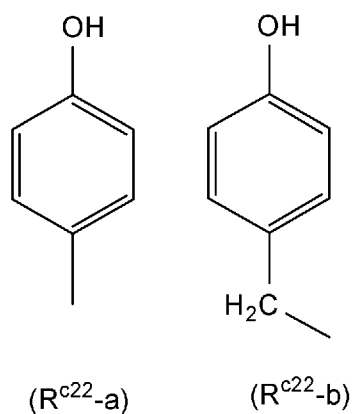
[化50]



[0167] 上記式中、 R^{c24} は、水素原子；水酸基；メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基；メチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基等の炭化水素基であり、 R^{c25} は、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等のアルキレン基である。なお、上記芳香族炭化水素基は、該芳香族炭化水素基における少なくとも1つの芳香環に、上記 R^{c24} を有していればよく、複数有していてもよい。複数の R^{c24} を有する場合には、これらの R^{c24} は同一でもよく、異なってもよい。

[0168] 特に好ましい R^{c22} としては、下記式 (R^{c22-a})、又は (R^{c22-b}) で表される構造を有する基が好ましく、特に (R^{c22-b}) が好ましい。

[化51]



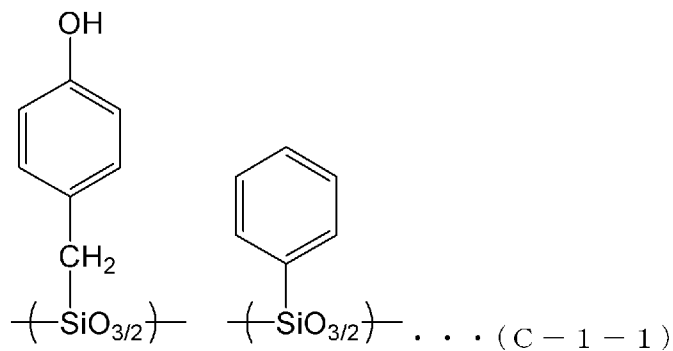
[0169] 式 (C-1) において、s は 0 であることが好ましく、その場合にはシロキサン樹脂は、シルセスキオキサン骨格を有する。さらに、シロキサン樹脂は、ラダー型のシルセスキオキサンであることがより好ましい。

[0170] さらに、式 (C-1) で示される構造単位 (単位骨格) において、ケイ素原子 1 個に対して、炭素原子が 2 個以上 15 個以下となる原子数比を有していることが好ましい。

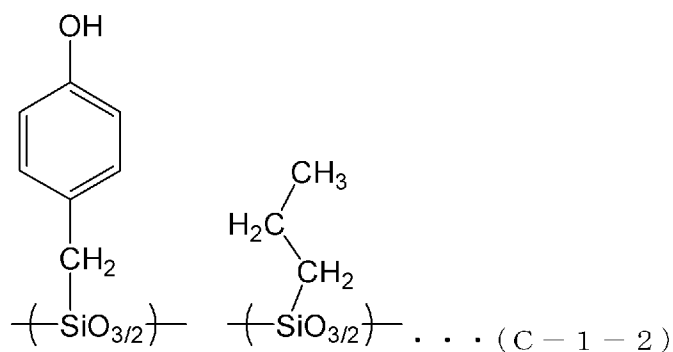
[0171] シロキサン樹脂は、式 (C-1) で示される構造単位を 2 種類以上有していてもよい。また、シロキサン樹脂においては、式 (C-1) で示される異なる構造単位からなるシロキサン樹脂が混合されていてもよい。

式 (C-1) で示される構造単位を 2 種類以上有するシロキサン樹脂としては、具体的には下記式 (C-1-1) ~ (C-1-3) で示される構造単位で表されるシロキサン樹脂が挙げられる。

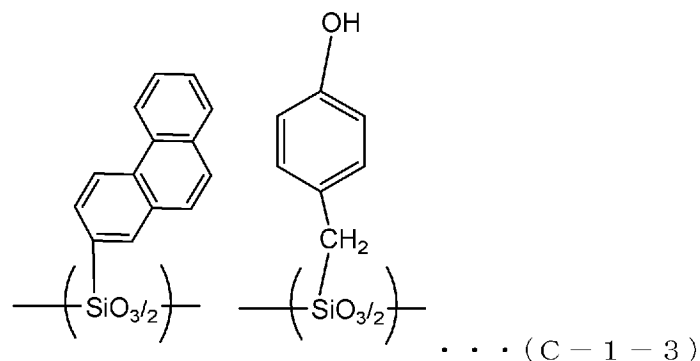
[化52]



[化53]



[化54]

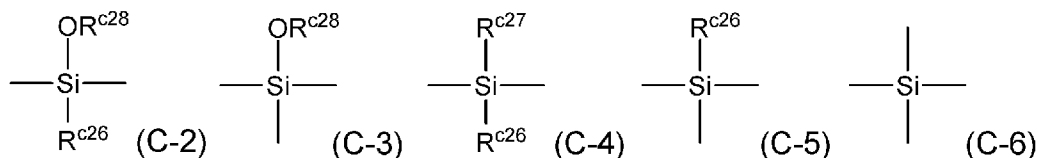


[0172] [ポリシラン]

ポリシランは、溶剤（S）に可溶であれば特に限定されず、ポリシランの構造は特に限定されない。ポリシランは直鎖状であっても、分岐鎖状であっても、網目状であっても、環状であってもよいが、直鎖状又は分岐鎖状の鎖状構造が好ましい。

[0173] 好適なポリシランとしては、例えば、下記式（C-2）及び（C-3）で表される単位の少なくとも1つを必須に含み、下記式（C-4）、（C-5）及び（C-6）で表される単位から選択される少なくとも1つの単位を任意に含有するポリシランが挙げられる。かかるポリシランは、シラノール基、又はケイ素原子に結合するアルキル基を必須に有する。

[0174] [化55]



式（C-2）、（C-4）、及び（C-5）中、 $\text{R}^{\text{c}26}$ 及び $\text{R}^{\text{c}27}$ は、水素原子、有機基又はシリル基を表す。 $\text{R}^{\text{c}28}$ は、水素原子又はアルキル基を表す。 $\text{R}^{\text{c}28}$ がアルキル基である場合、炭素原子数1以上4以下のアルキル基が好ましく、メチル基及びエチル基がより好ましい。

[0175] $\text{R}^{\text{c}26}$ 及び $\text{R}^{\text{c}27}$ について、有機基としては、アルキル基、アルケニル基、

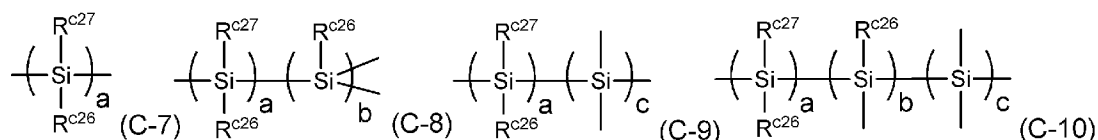
シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基、アラルキル基等の炭化水素基や、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、シクロアルコキシ基、シクロアルケニルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基等が挙げられる。

これらの基の中では、アルキル基、アリール基、及びアラルキル基が好ましい。アルキル基、アリール基、及びアラルキル基の好適な例は、前述の式(c 1)中の R^{c1} がアルキル基、アリール基、又はアラルキル基である場合の例と同様である。

[0176] R^{c26} 及び R^{c27} がシリル基である場合、シリル基としては、シリル基、ジシラニル基、トリシラニル基等の Si_{1-10} シラニル基(Si_{1-6} シラニル基等)が挙げられる。

[0177] ポリシランは、下記(C-7)から(C-10)のユニットを含むのが好ましい。

[化56]



((C-7) ~ (C-10) 中、 R^{c26} 及び R^{c27} は、(C-2)、(C-4)、及び(C-5)中における R^{c26} 及び R^{c27} と同様である。a、b、及びcは、それぞれ、2以上1000以下の整数である)

a、b、及びcは、それぞれ、10以上500以下が好ましく、10以上100以下がより好ましい。各ユニット中の構成単位は、ユニット中に、ランダムに含まれていても、ブロック化された状態で含まれていてもよい。

[0178] 以上説明したポリシランの中では、それぞれケイ素原子に結合している、シラノール基と、アルキル基と、アリール基又はアラルキル基とを組み合わせる含むポリシランが好ましい。より具体的には、それぞれケイ素原子に結合している、シラノール基と、メチル基と、ベンジル基とを組み合わせる含むポリシランや、それぞれケイ素原子に結合している、シラノール基と、メ

チル基と、フェニル基とを組み合わせる含むポリシランが好ましく使用される。

[0179] ポリシランの質量平均分子量は、100以上100000以下が好ましく、500以上50000以下がより好ましく、1000以上30000以下が特に好ましい。

[0180] [シランカップリング剤]

シランカップリング剤は、ケイ素原子に結合するアルコキシ基及び／又は反応性基を介して、ポリイミド前駆体組成物に含まれる種々の成分と結合又は相互作用したり、基板等の支持体の表面と結合したりする。このため、ポリイミド前駆体組成物にシランカップリング剤を配合することにより、形成されるポリイミド膜の基板等の支持体への密着性が改良される。

[0181] シランカップリング剤としては、特に限定されない。シランカップリング剤の好適な例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、*n*-ブチルトリメトキシシラン、*n*-ブチルトリエトキシシラン等のモノアルキルトリアルコキシシラン；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン等のジアルキルジアルコキシシラン；フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のモノフェニルトリアルコキシシラン；ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン等のジフェニルジアルコキシシラン；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のモノビニルトリアルコキシシラン；3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン等の（メタ）アクリロキシアルキルモノアルキルジアルコキシシラン；3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、等の（メタ）アクリロキシアルキルトリアルコキシシラン；3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピル

トリエトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(ビニルベンジル)-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基含有トリ(又はジ)アルコキシシラン;及びそれらのアミノ基をアルデヒド等で保護したケチミンシラン;3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等の非脂環式エポキシ基含有アルキルトリ(又はジ)アルコキシシラン;2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルジメトキシシラン、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルジエトキシシラン等の脂環式エポキシ基含有アルキルトリ(又はジ)アルコキシシラン;2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジエトキシシラン等の脂環式エポキシ基含有アルキルモノアルキルジアルコキシシラン;[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]プロピルトリメトキシシラン、[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]プロピルトリエトキシシラン等のオキセタニル基含有アルキルトリアルコキシシラン;3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプトアルキルトリアルコキシシラン;3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等のメルカプトアルキルモノアルキルジアルコキシシラン;3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン等のウレイドアルキルトリアルコキシシラン;3-イソシアネートプロピルトリ

エトキシシラン等のイソシアネートアルキルトリアルコキシシラン；トリスー（トリメトキシシリルプロピル）イソシアヌレート、トリスー（トリエトキシシリルプロピル）イソシアヌレート等のイソシアヌレート含有トリアルコキシシラン；3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物、その他の酸無水物基（例えば、シクロヘキサンジカルボン酸無水物基、4-メチルシクロヘキサンジカルボン酸無水物基、5-メチルシクロヘキサンジカルボン酸無水物基、ビスシクロヘプタンジカルボン酸無水物基、7-オキサビシクロヘプタンジカルボン酸無水物基、フタル酸無水物基等）を有するトリアルコキシシラン等の酸無水物基含有アルキルトリアルコキシシラン；カルボキシ基として、コハク酸基、又はそのハーフエステル基、シクロヘキサンジカルボン酸基、又はそのハーフエステル基、4-メチルシクロヘキサンジカルボン酸基、又はそのハーフエステル基、5-メチルシクロヘキサンジカルボン酸基、又はそのハーフエステル基、ビスシクロヘプタンジカルボン酸基、又はそのハーフエステル基、7-オキサビシクロヘプタンジカルボン酸基、又はそのハーフエステル基、フタル酸基、又はそのハーフエステル基を有するカルボキシ基含有アルキルトリアルコキシシラン；N-tert-ブチル-3-（3-トリメトキシシリルプロピル）コハク酸イミド等のイミド基含有アルキルトリアルコキシシラン；（3-トリメトキシシリルプロピル）-tert-ブチルカルバメート、（3-トリエトキシシリルプロピル）-tert-ブチルカルバメート等のカルバメート基含有アルキルトリアルコキシシラン；等が挙げられる。また、アミド基含有トリアルコキシシランも好適に挙げられる。アミド基含有トリアルコキシシランは、アミノ基含有トリアルコキシシランとカルボン酸、酸クロライド、ジカルボン酸無水物、又はテトラカルボン酸無水物との反応、若しくはカルボキシル基、酸クロライド基、又は酸無水物基含有トリアルコキシシランとアミンとの反応によって得られる。中でも、アミノ基含有トリアルコキシシランと、ジカルボン酸無水物又はテトラカルボン酸無水物との反応によって得られる、若しくは酸無水物基含有トリアルコキシシランと、アミンとの反応によって得られる、ア

ミド基含有トリアルコキシシランであることが好ましい。

[0182] アミノ基含有トリアルコキシシランと酸無水物を反応させる場合、アミノ基含有トリ（又はジ）アルコキシシランとしては、先述したアミノ基含有トリ（又はジ）アルコキシシランと同様の化合物が挙げられる。ジカルボン酸無水物としては、例えば、無水コハク酸、シクロヘキサンジカルボン酸無水物、4-メチルシクロヘキサンジカルボン酸無水物、5-メチルシクロヘキサンジカルボン酸無水物、ビスシクロヘプタンジカルボン酸無水物、7-オキサビスシクロヘプタンジカルボン酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、アジピン酸無水物、無水フタル酸、（3-トリメトキシシリルプロピル）コハク酸無水物、（3-トリエトキシシリルプロピル）コハク酸無水物等の多塩基酸無水物が挙げられる。また、テトラカルボン酸無水物としては、例えば、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, 3, 3', 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、p-フェニレンビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）、1, 2, 5, 6-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'-オキシジフタル酸二無水物、及び、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物が挙げられる。これらは、それぞれ単独で、又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0183] 酸無水物基含有トリアルコキシシランとアミンを反応させる場合、酸無水物基含有トリアルコキシシランとしては、先述した酸無水物基含有トリアルコキシシランと同様の化合物が挙げられる。アミンとしては、例えば、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、テトラデシルアミン、ヘキサデシルアミン、1-アミノオクタデカン、アニリン、ベンジ

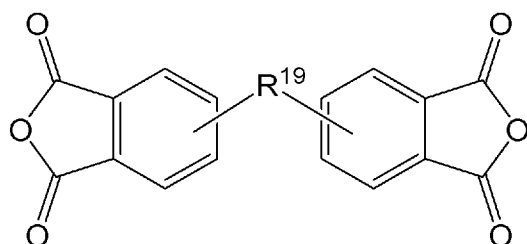
ルアミン、シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、シクロヘプチルアミン、シクロオクチルアミン、2-アミノトルエン、3-アミノトルエン、4-アミノトルエン、2,4-ジメチルアニリン、2,3-ジメチルアニリン、2,5-ジメチルアニリン、2,6-ジメチルアニリン、3,4-ジメチルアニリン、3,5-ジメチルアニリン、2,4,5-トリメチルアニリン、2,4,6-トリメチルアニリン、2,3,4,5-テトラメチルアニリン、2,3,5,6-テトラメチルアニリン、2,3,4,6-テトラメチルアニリン、2-エチル-3-ヘキシルアニリン、2-エチル-4-ヘキシルアニリン、2-エチル-5-ヘキシルアニリン、2-エチル-6-ヘキシルアニリン、3-エチル-4-ヘキシルアニリン、3-エチル-5-ヘキシルアニリン、3-エチル-2-ヘキシルアニリン、4-エチル-2-ヘキシルアニリン、5-エチル-2-ヘキシルアニリン、6-エチル-2-ヘキシルアニリン、4-エチル-3-ヘキシルアニリン、5-エチル-3-ヘキシルアニリン、1,2-フェニレンジアミン、1,3-フェニレンジアミン、1,4-フェニレンジアミン、2-アミノベンジルアミン、3-アミノベンジルアミン、4-アミノベンジルアミン、2-(4-アミノフェニル)エチルアミン、2-(3-アミノフェニル)エチルアミン、2-(2-アミノフェニル)エチルアミン、2,3-ジアミノトルエン、2,4-ジアミノトルエン、2,5-ジアミノトルエン、2,6-ジアミノトルエン、3,4-ジアミノトルエン、2,3-ジメチル-p-フェニレンジアミン、2,5-ジメチル-p-フェニレンジアミン、2,6-ジメチル-p-フェニレンジアミン、2,4-ジメチル-m-フェニレンジアミン、2,5-ジメチル-m-フェニレンジアミン、2,6-ジメチル-m-フェニレンジアミン、4,5-ジメチル-m-フェニレンジアミン、3,4-ジメチル-o-フェニレンジアミン、3,5-ジメチル-o-フェニレンジアミン、3,6-ジメチル-o-フェニレンジアミン、1,3-ジアミノ-2,4,6-トリメチルベンゼン、2,3,5,6-テトラメチル-1,4-フェニレンジアミン、2,4,5,6-テトラ

メチルー 1, 3-フェニレンジアミン、3, 4, 5, 6-テトラメチルー 1, 2-フェニレンジアミン、
2, 4-ジアミノ-3, 5-ジエチルトルエン、2, 3-ジアミノ-4, 5-ジエチルトルエン、2, 4-ジアミノ-5, 6-ジエチルトルエン、2, 3-ジアミノ-5, 6-ジエチルトルエン、2, 4-ジアミノ-3, 6-ジエチルトルエン、2, 5-ジアミノ-3, 4-ジエチルトルエン、2, 5-ジアミノ-3, 6-ジエチルトルエン、2, 5-ジアミノ-4, 6-ジエチルトルエン、2, 3-ジアミノ-4, 6-ジエチルトルエン、2, 4-ジアミノ-3, 5-ジエチルトルエン、2, 3-ジアミノ-4, 5-ジエチルトルエン、2, 4-ジアミノ-5, 6-ジエチルトルエン、2, 3-ジアミノ-5, 6-ジエチルトルエン、2, 4-ジアミノ-3, 6-ジエチルトルエン、2, 5-ジアミノ-3, 4-ジエチルトルエン、2, 5-ジアミノ-3, 6-ジエチルトルエン、2, 5-ジアミノ-4, 6-ジエチルトルエン、2, 3-ジアミノ-4, 6-ジエチルトルエン、2, 3-ジアミノ-4, 5, 6-トリエチルトルエン、2, 4-ジアミノ-3, 5, 6-トリエチルトルエン、2, 5-ジアミノ-3, 4, 6-トリエチルトルエン、2-メトキシアニリン、3-メトキシアニリン、4-メトキシアニリン、2-メトキシ-3-メチルアニリン、2-メトキシ-4-メチルアニリン、2-メトキシ-5-メチルアニリン、2-メトキシ-6-メチルアニリン、3-メトキシ-2-メチルアニリン、3-メトキシ-4-メチルアニリン、3-メトキシ-5-メチルアニリン、3-メトキシ-6-メチルアニリン、4-メトキシ-2-メチルアニリン、4-メトキシ-3-メチルアニリン、2-エトキシアニリン、3-エトキシアニリン、4-エトキシアニリン、4-メトキシ-5-メチルアニリン、4-メトキシ-6-メチルアニリン、2-メトキシ-3-エチルアニリン、2-メトキシ-4-エチルアニリン、2-メトキシ-5-エチルアニリン、2-メトキシ-6-エチルアニリン、3-メトキシ-2-エチルアニリン、3-メトキシ-4-エチルアニリン、3-メトキシ-5-エチルアニリン、3-メトキシ-6-エチルアニリン、4-メトキシ-

2-エチルアニリン、4-メトキシ-3-エチルアニリン、2-メトキシ-3,4,5-トリメチルアニリン、3-メトキシ-2,4,5-トリメチルアニリン、及び、4-メトキシ-2,3,5-トリメチルアニリンが挙げられる。これらは、それぞれ単独で、又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0184] また、アミド基含有トリアルコキシシランとしては、酸二無水物とアミノ基含有トリアルコキシシランとを反応させて得られる化合物であってもよい。酸二無水物としては、下記式で示される酸二無水物が好ましい。

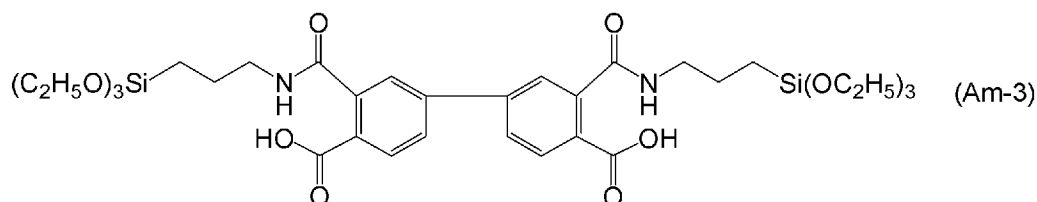
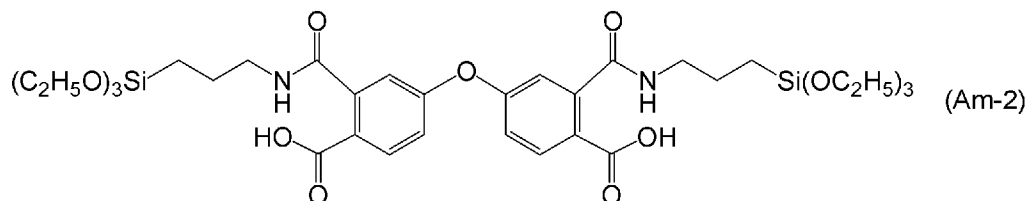
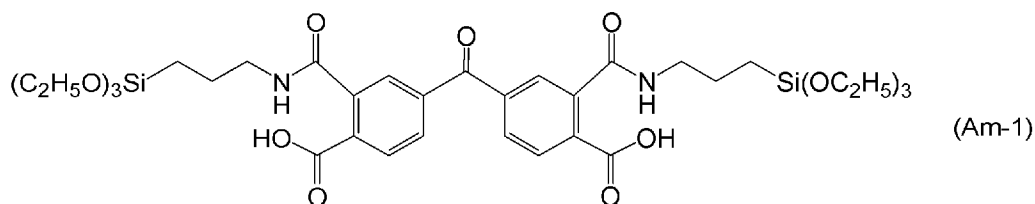
[化57]



[式中、 R^{19} は、単結合、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、又は炭素原子数1以上5以下のアルキレン基を示す。]

[0185] 上記式で表される酸二無水物と反応させるアミノ基含有トリアルコキシシランは上記アミノ基含有トリアルコキシシランで挙げた化合物と同様である。反応物の好ましい具体例を以下に挙げる。

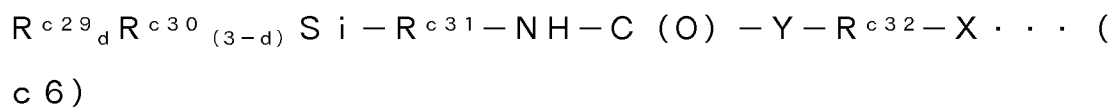
[化58]



[0186] アミド基含有トリアルコキシシランとして好ましくは、2-（3-トリメトキシシリルプロピル）コハク酸モノフェニルアミド、3-（3-トリメトキシシリルプロピル）コハク酸モノフェニルアミド、2-（3-トリエトキシシリルプロピル）コハク酸モノフェニルアミド、3-（3-トリエトキシシリルプロピル）コハク酸モノフェニルアミド、2-（3-メチルジエトキシシリルプロピル）コハク酸モノフェニルアミド、3-（3-メチルジエトキシシリルプロピル）コハク酸モノフェニルアミド、次の式 $(R^{20}O)_3Si-X^{20}-R^{21}-Y^{20}-COOH$ [ただし、 R^{20} は炭素原子数1以上12以下のアルキル基であり、 X^{20} は単結合、NH結合を介していてもよい炭素原子数1以上12以下のアルキレン基、炭素原子数6以上12以下のフルオレニリデンアリール基であり、 R^{21} は $-NHCO-$ 又は $-CONH-$ であり、 Y^{20} は2価の芳香族炭化水素基又は2価の脂環式炭化水素基である。] 等のアミド結合含有トリアルコキシシラン、及び上記式 (Am-1) ~ (Am-3) で表される化合物が挙げられる。

[0187] これらのシランカップリング剤の中では、アミノ基含有トリアルコキシシラン及びそれらのアミノ基をアルデヒド等で保護したケチミンシラン又はアミド結合含有トリアルコキシシランが好ましい。これらのシランカップリング剤は、単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0188] また、下記式 (c 6) で表される化合物も、シランカップリング剤として好適に使用される。



(式 (c 6) 中、 R^{c29} はアルコキシ基であり、 R^{c30} はアルキル基であり、 d は 1 以上 3 以下の整数であり、 R^{c31} はアルキレン基であり、 Y は $-NH-$ 、 $-O-$ 、又は $-S-$ であり、 R^{c32} は単結合、又はアルキレン基であり、 X は、置換基を有していてもよく単環でも多環でもよい含窒素ヘテロアリアル基であり、 X 中の $-Y - R^{c32} -$ と結合する環は含窒素 6 員芳香環であり、 $-Y - R^{c32} -$ は前記含窒素 6 員芳香環中の炭素原子と結合する。)

[0189] 式 (c 6) 中、 R^{c29} はアルコキシ基である。 R^{c29} について、アルコキシ基の炭素原子数は 1 以上 6 以下が好ましく、1 以上 4 以下がより好ましく、シランカップリング剤の反応性の観点から 1 又は 2 が特に好ましい。 R^{c29} の好ましい具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、イソプロポキシ基、 n -ブトキシ基、イソブトキシ基、 sec -ブトキシ基、 $tert$ -ブトキシ基、 n -ペンチルオキシ基、及び n -ヘキシルオキシ基が挙げられる。これらのアルコキシ基の中では、メトキシ基、及びエトキシ基が好ましい。

[0190] アルコキシ基である R^{c29} が加水分解されて生成するシラノール基が基板の表面等と反応することで、ポリイミド前駆体組成物を用いて形成されるポリイミド膜の基板等の支持体の表面への密着性が向上されやすい。このため、ポリイミド膜の基板等の支持体の表面への密着性を向上させやすい点から、 d は 3 であるのが好ましい。

[0191] 式 (c 6) 中、 R^{c30} はアルキル基である。 R^{c30} について、アルキル基の

炭素原子数は1以上12以下が好ましく、1以上6以下がより好ましく、シランカップリング剤の反応性の観点から1又は2が特に好ましい。R³⁰の好ましい具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、及びn-ドデシル基が挙げられる。

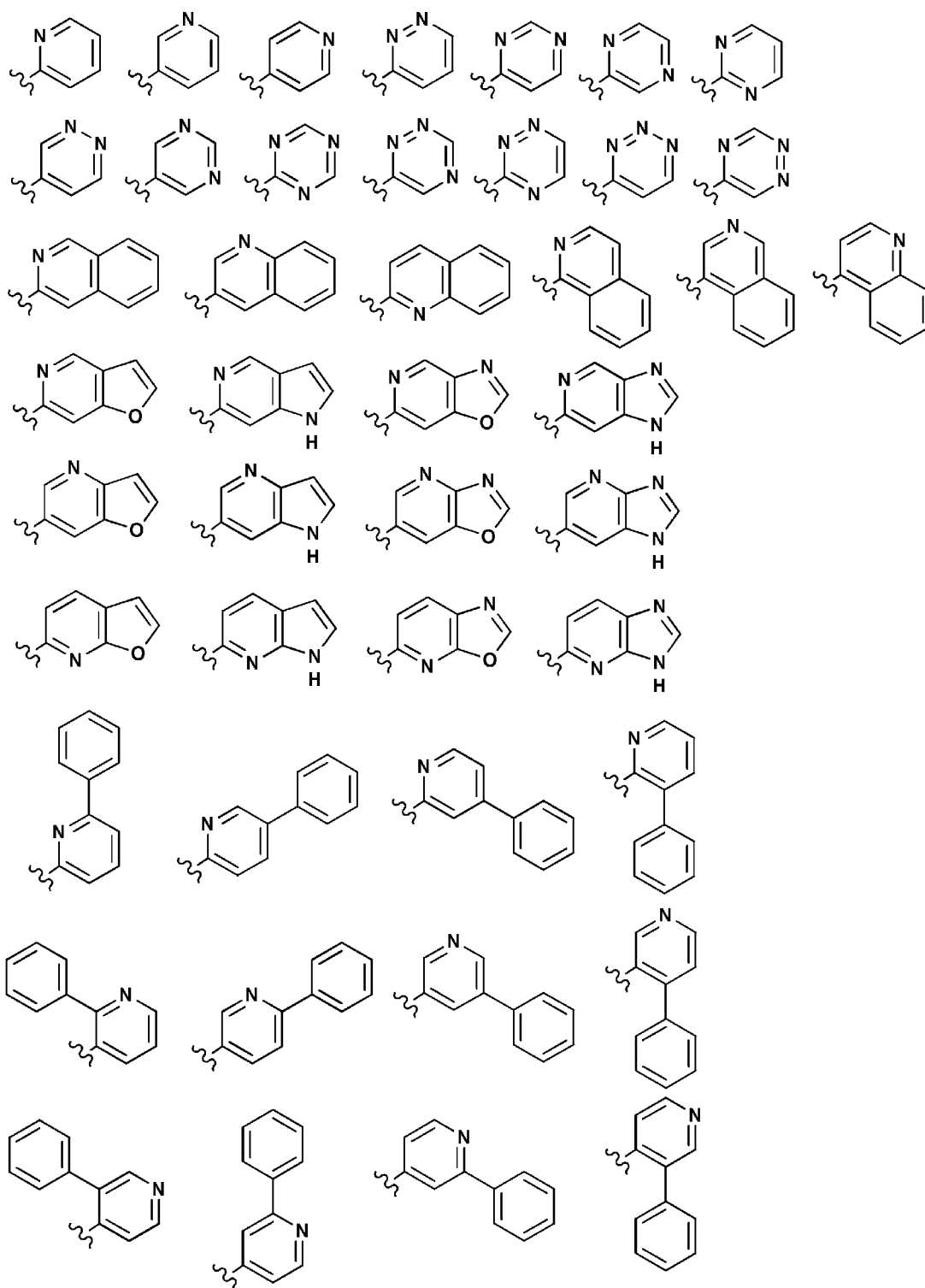
[0192] 式(c6)中、R³¹はアルキレン基である。R³¹について、アルキレン基の炭素原子数は1以上12以下が好ましく、1以上6以下がより好ましく、2以上4以下が特に好ましい。R³¹の好ましい具体例としては、メチレン基、1,2-エチレン基、1,1-エチレン基、プロパン-1,3-ジイル基、プロパン-1,2-ジイル基、プロパン-1,1-ジイル基、プロパン-2,2-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基、ブタン-1,3-ジイル基、ブタン-1,2-ジイル基、ブタン-1,1-ジイル基、ブタン-2,2-ジイル基、ブタン-2,3-ジイル基、ペンタン-1,5-ジイル基、ペンタン-1,4-ジイル基、及びヘキサン-1,6-ジイル基、ヘプタン-1,7-ジイル基、オクタン-1,8-ジイル基、ノナン-1,9-ジイル基、デカン-1,10-ジイル基、ウンデカン-1,11-ジイル基、及びドデカン-1,12-ジイル基が挙げられる。これらのアルキレン基の中では、1,2-エチレン基、プロパン-1,3-ジイル基、及びブタン-1,4-ジイル基が好ましい。

[0193] Yは-NH-、-O-、又は-S-であり、-NH-であるのが好ましい。-CO-O-、又は-CO-S-で表される結合よりも、-CO-NH-で表される結合のほうが加水分解を受けにくいため、Yが-NH-である化合物をシランカップリング剤として含むポリイミド前駆体組成物を用いると、基板等の支持体への密着性に優れるポリイミド膜を形成できる。

[0194] R³²は単結合、又はアルキレン基であり、単結合であるのが好ましい。R³²がアルキレン基である場合の好ましい例は、R³¹と同様である。

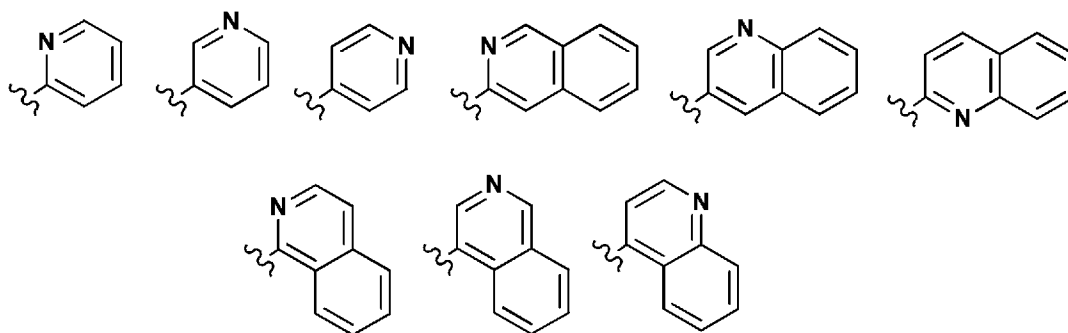
- [0195] Xは、置換基を有していてもよく単環でも多環でもよい含窒素ヘテロアリアル基であり、X中の $-Y-R^{c32}-$ と結合する環は含窒素6員芳香環であり、 $-Y-R^{c32}-$ は該含窒素6員芳香環中の炭素原子と結合する。理由は不明であるが、このようなXを有する化合物をシランカップリング剤として含むポリイミド前駆体組成物を用いると、基板等の支持体への密着性に優れるポリイミド膜を形成できる。
- [0196] Xが多環ヘテロアリアル基である場合、ヘテロアリアル基は、複数の単環が縮合した基であってもよく、複数の単環が単結合を介して結合した基であってもよい。Xが多環ヘテロアリアル基である場合、多環ヘテロアリアル基に含まれる環数は1以上3以下が好ましい。Xが多環ヘテロアリアル基である場合、X中の含窒素6員芳香環に縮合又は結合する環は、ヘテロ原子を含んでいても含んでいなくてもよく、芳香環であっても芳香環でなくてもよい。
- [0197] 含窒素ヘテロアリアル基であるXが有していてもよい置換基としては、炭素原子数1以上6以下のアルキル基、炭素原子数1以上6以下のアルコキシ基、炭素原子数2以上6以下のアルケニル基、炭素原子数2以上6以下のアルケニルオキシ基、炭素原子数2以上6以下の脂肪族アシル基、ベンゾイル基、ニトロ基、ニトロソ基、アミノ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、シアノ基、スルホン酸基、カルボキシ基、及びハロゲン原子等が挙げられる。Xが有する置換基の数は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。Xが有する置換基の数は、5以下が好ましく、3以下がより好ましい。Xが複数の置換基を有する場合、複数の置換基は同じであっても、異なってもよい。
- [0198] Xの好ましい例としては、下記式の基が挙げられる。

[化59]



[0199] 上記の基の中でも、下記式の基がXとしてより好ましい。

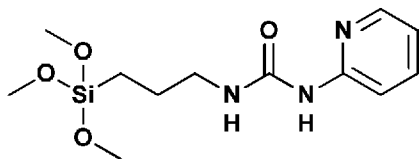
[化60]



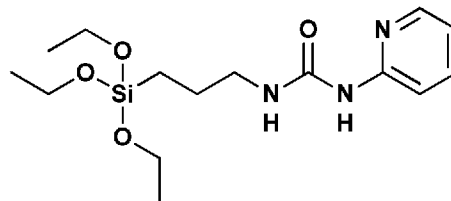
[0200] 以上説明した、式（c 6）で表される化合物の好適な具体例としては、以下の化合物 1 ～ 8 が挙げられる。

[化61]

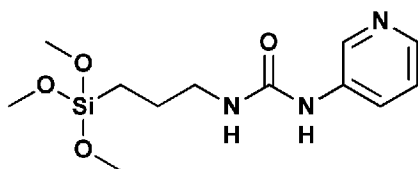
化合物1



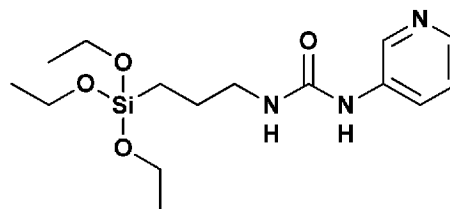
化合物2



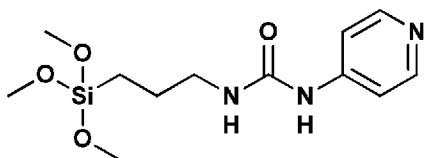
化合物3



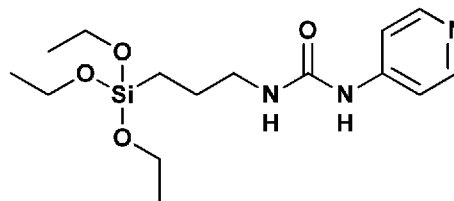
化合物4



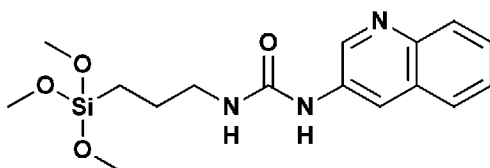
化合物5



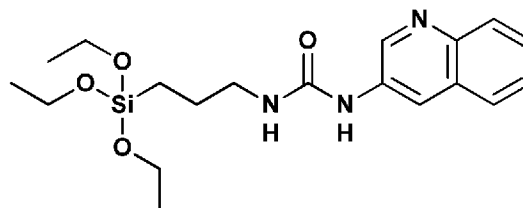
化合物6



化合物7



化合物8



[0201] 以上説明したケイ素含有化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

以上説明したケイ素含有化合物のポリイミド前駆体組成物中の含有量は、組成物の固形分に対して例えば、0.01質量%以上20質量%以下であり、0.1質量%以上20質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以上15質量%以下であることがより好ましく、1質量%以上10質量%以下であることが好ましい。ポリイミド前駆体組成物におけるケイ素含有化合物の含有量を上記範囲内とすることにより、ケイ素含有化合物の添加により期

待される効果が十分に発現しやすい。

[0202] <ポリイミド前駆体組成物の調製>

ポリイミド前駆体組成物を調製する方法としては、特に限定されない。例えば、樹脂前駆体成分（B）として上述の各種モノマー成分、及びポリアミド酸よりなる群から選択される少なくとも1つと、溶剤（S）と、イミダゾール化合物（A）と、必要に応じ上述のその他の成分とを配合することにより、ポリイミド樹脂前駆体組成物を調製することができる。

[0203] 樹脂前駆体成分（B）としては、モノマー成分とポリアミド酸との両方を配合してもよい。通常、モノマー成分のみ又はポリアミド酸のみを配合することで十分である。後述のようにイミダゾール化合物（A）の存在下にポリアミド酸の高分子量化を進めることができる点で、（B）成分として、モノマー成分を配合したうえで、環形成性ポリマーを合成することが好ましい。また、イミダゾール化合物（A）の存在下に環形成性ポリマーの閉環効率を高めることができる点で、（B）成分として、前駆体ポリマーを配合することが好ましい。

[0204] 本発明に係るポリイミド前駆体組成物には、溶剤（S）に、樹脂前駆体成分（B）としてモノマー成分を配合した後に、好ましくはイミダゾール化合物（A）の存在下にポリアミド酸を生成させて得られた組成物も包含される。

[0205] 本発明に係るポリイミド前駆体組成物の調製において、各成分を配合（添加）する順序としては、特に限定されない。例えば、イミダゾール化合物（A）の配合は、樹脂前駆体成分（B）の配合よりも前であっても後であってもよく、樹脂前駆体成分（B）の配合と同時であってもよい。

[0206] <<ポリイミド膜の製造方法>>

本発明の第二の態様であるポリイミド膜の製造方法は、本発明の第一の態様であるポリイミド前駆体組成物からなる塗膜を形成する形成工程と、塗膜を加熱することにより塗膜中の樹脂前駆体成分（B）に由来するポリアミド酸を閉環させる閉環工程とを含む。以下、各工程について説明する。

[0207] <形成工程>

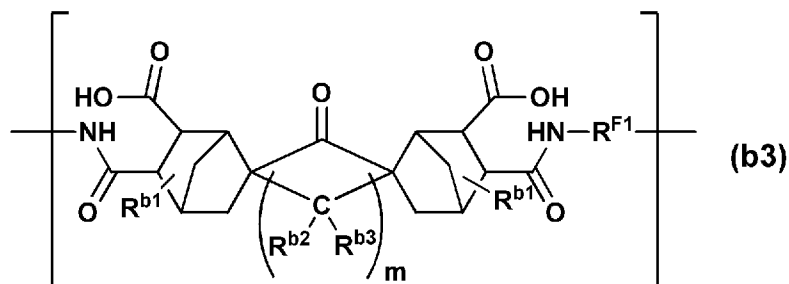
形成工程では、上述のポリイミド前駆体組成物を被塗布体の表面に塗布して、ポリイミド前駆体組成物からなる塗膜を形成する。塗布方法としては、例えば、ディッピング法、スプレー法、バーコート法、ロールコート法、スピンコート法、カーテンコート法、ダイコート等が挙げられる。塗膜の厚さは、特に限定されない。典型的には、塗膜の厚さは、例えば、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $1000\ \mu\text{m}$ 以下であり、 $2\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $3\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。塗膜の厚さは、塗布方法やポリイミド前駆体組成物の固形分濃度や粘度を調節することにより、適宜制御することができる。

[0208] 塗膜の形成後、閉環工程に移行する前に、塗膜中の溶剤（S）を除去する目的で、塗膜を加熱してもよい。加熱温度や加熱時間は、ポリイミド前駆体組成物に含まれる成分に熱劣化や熱分解が生じない限り特に限定されない。塗膜中の溶剤（S）の沸点が高い場合、減圧下に塗膜を加熱してもよい。

[0209] <閉環工程>

閉環工程では、上記形成工程で形成された塗膜を加熱することにより、塗膜中の樹脂前駆体成分（B）に由来するポリアミド酸を閉環させる。具体的には、樹脂前駆体成分（B）としてモノマー成分を配合する場合、加熱により、下記式（b3）で表される繰り返し単位を主成分とするポリアミド酸を形成及び高分子量化が進行する。

[化62]



（式（b3）中、R^{b1}、R^{b2}、及びR^{b3}は、それぞれ独立に、水素原子、炭

素原子数 1 以上 10 以下のアルキル基及びフッ素原子からなる群より選択される 1 種であり、 R^{F1} は、スルホン結合、カルボン酸エステル結合、及びカルボン酸アミド結合から選択される少なくとも 1 種の結合を 1 つ以上有する 2 価の有機基であり、 m は 0 以上 12 以下の整数を示す。）

[0210] かかるモノマー成分から形成されるポリアミド酸は、引き続き閉環工程において閉環してポリイミド樹脂に変化する。樹脂前駆体成分 (B) としてポリアミド酸を配合した場合、同様に閉環してポリイミド樹脂に変化する。

[0211] 上述のように、閉環工程において、樹脂前駆体成分 (B) に由来するポリアミド酸がポリイミド樹脂に変化する。その結果、ポリイミド樹脂を含む膜が形成される。

[0212] 上記塗膜を加熱する場合、加熱温度は、例えば、100℃以上500℃以下、好ましくは120℃以上350℃以下、より好ましくは150℃以上350℃以下に設定される。このような範囲の温度で樹脂前駆体成分 (B) を加熱することにより、樹脂前駆体成分 (B) や生成するポリイミド樹脂の熱劣化や熱分解を抑制しつつ、ポリイミド膜を生成させることができる。

上記塗膜を加熱する場合、加熱された系内の雰囲気は、大気中のような酸素雰囲気下でもよいし、窒素雰囲気下、減圧下、真空下等の不活性雰囲気下でもよい。ポリイミド膜の透明性の点で不活性雰囲気下が好ましい。不活性雰囲気下においては酸素濃度が低いことが好ましく、例えば1000ppm以下であり、好ましくは300ppm以下、より好ましくは100ppm以下、さらに好ましくは10ppm以下である。加熱時の酸素濃度が低い程（酸素濃度：0～300ppm）、冷却時の酸素濃度の影響を受けにくくなり、透明性に優れるポリイミド膜が得られる傾向にある。

[0213] また、樹脂前駆体成分 (B) の加熱を高温で行う場合、多量のエネルギーの消費や、高温での処理設備の経時劣化が促進される場合がある。このため、樹脂前駆体成分 (B) の加熱を低めの温度（「低温バーク」ということがある。）で行うことも好ましい。具体的には、樹脂前駆体成分 (B) を加熱する温度の上限を、例えば220℃以下、好ましくは200℃以下、より好

ましくは180℃以下、さらに好ましくは160℃以下、さらにより好ましくは150℃以下にすることができる。このような比較的低温で加熱する場合であっても、本発明においては、比較的短時間の加熱で十分にポリイミド樹脂を生成させることができる。

[0214] 加熱時間は、塗膜の組成、厚さ等にもよるが、下限値として、例えば0.5時間、好ましくは1時間、より好ましくは1.5時間、上限値として、例えば4時間、好ましくは3時間、より好ましくは2.5時間とすることができる。かかる加熱時間は、例えば130℃以上150℃以下、代表的には140℃で加熱する場合にも適用することができる。

加熱速度は、加熱方法、装置の大きさ、容量、性能にもよるが、100℃/分以下、好ましくは50℃/分以下、より好ましくは20℃/分以下、さらに好ましくは10℃/分以下である。

[0215] 低温ベークにより、ポリアミド酸の高分子量化を進めることができ、好ましくは分子量分布をあまり広げることなく高分子量化を進めることができる。低温ベークによるポリアミド酸の高分子量化は、特に、樹脂前駆体成分（B）としてモノマー成分を配合する場合に、形成されるポリアミド酸の高分子量化を進める点で、好適である。低温ベークを行う際、イミダゾール化合物（A）が通常残存している。このため、イミダゾール化合物（A）の作用によりポリアミド酸の高分子量化が進み、得られるポリイミド膜の引張強度、及び破断伸びが向上する。

[0216] 本発明のポリイミド前駆体組成物にはイミダゾール化合物（A）が含有されるので、このような比較的低温で加熱することによっても、従来のポリイミド膜よりも引張強度、及び破断伸びに優れるポリイミド膜を得ることができる。イミダゾール化合物（A）は、触媒として作用していると考えられる。得られるポリイミド膜は、引張伸度に優れることから機械的特性に優れると思われる。

[0217] 塗膜の加熱としては、また、低温ベークを行った後に、低温ベークにおける加熱温度よりも高温による加熱（「高温ベーク」ということがある。）を

行う段階的加熱（「ステップベーク」ともいう。）を行ってもよい。

高温ベークは、加熱温度の上限として、例えば500℃以下、好ましくは450℃以下、より好ましくは420℃以下、さらに好ましくは400℃以下にすることができ、加熱温度の下限として、例えば220℃以上、好ましくは250℃以上、より好ましくは300℃以上、さらに好ましくは350℃以上、さらにより好ましくは380℃以上にすることができる。

高温ベークにおける加熱時間は、塗膜の組成、厚さ等にもよるが、下限値として、例えば10分以上、好ましくは20分程度以上、必要に応じて1時間以上としてもよく、上限値として、例えば4時間、好ましくは3時間、より好ましくは2.5時間とすることができ、かかる加熱時間は、例えば390℃以上410℃以下、代表的には400℃で加熱する場合にも適用することができる。

高温ベーク後の冷却方法は、自然冷却又は強制冷却いずれでもよく、空気、窒素又は酸素濃度を調整した空気と窒素の混合物で直接冷却してもよいし、冷却水又は大気を用いて間接冷却してもよい。透明性に優れるポリイミド膜を得るには、窒素や酸素濃度の低い空気窒素混合物を利用するのが好ましいが、低酸素濃度（0～300ppm）で高温ベークしたポリイミド膜であれば、空気や酸素濃度の高い空気窒素混合物を用いて冷却してもよい。

冷却速度は大きいほど透明性に優れるポリイミド膜が得られる傾向にあるが、窒素や低酸素濃度の空気窒素混合物を用いた場合の冷却速度は小さくてもよく、100℃/分以下、好ましくは50℃/分以下、より好ましくは10℃/分以下、さらに好ましくは5℃/分以下である。

[0218] ポリイミド膜が、上述の低温ベークを行うが高温ベークを行うことなく形成される場合、膜中にイミダゾール化合物（A）が残存していてもよい。他方、ポリイミド膜が高温ベークを行って形成される場合、イミダゾール化合物（A）が高温ベークにより分解され、さらに昇華する場合もあるので、膜中にイミダゾール化合物（A）が実質的に残存していない。

高温ベークを行って形成されたポリイミド膜であっても、（A）成分から

の分解物（例えば下記式（１’－２））が、（Ｂ）成分と反応してポリアミド酸が閉環してなるポリイミド樹脂の一部と結合することで、永久膜に含有される場合がある。第二の態様により製造されるポリイミド膜、第三の態様の永久膜、及び第四又は第五の態様のポリイミド膜が（Ａ）成分を含有する場合には、当該イミド環及び／又はオキサゾール環含有ポリマーの一部と結合する場合も含まれるものとする。

[化63]



（式（１’－１）及び（１’－２）中、 $R^1 \sim R^4$ は前記 $R^1 \sim R^4$ と同様であり、 n は０以上３以下の整数である。）

[0219] 段階的加熱を行う場合、低温バークは省略してもよい。特に、樹脂前駆体成分（Ｂ）としてモノマー成分を配合する場合、イミダゾール化合物（Ａ）の存在下に予めポリアミド酸の高分子量化を進めることができるので、低温バークを行わなくても十分に高分子量のポリイミド樹脂を得ることができる。

[0220] ポリイミド樹脂への変換は、低温バークによっても本発明の課題を解決するのに十分な程度に行うことができ、例えば、未閉環構造を実質的になくして閉環反応を実質的に完結することもできるが、低温バーク後に未閉環構造が一部残存してもよい。高温バークを行うことにより、閉環反応を実質的に完結することができる。

[0221] ＜剥離工程＞

被塗布体又は閉環工程時の支持体として、ガラス基板を使用した場合、ＵＶレーザー等を用いて、本発明に係るポリイミド前駆体組成物を用いて得られたポリイミド膜を剥離してもよい。

[0222] 本発明に係るポリイミド前駆体組成物を用いて得られたポリイミド膜は、透明性と、引張強度等の機械的特性とに優れるポリイミド樹脂を含有する膜

である。

そのため、かかるポリイミド膜は、例えば、優れた引張強度が要求される用途に好適である。かかる用途としては、例えば、電子回路基板部材、半導体デバイス、リチウムイオン電池部材、太陽電池部材、燃料電池部材、ガス分離膜部材、モーター巻線、エンジン周辺部材、塗料、光学部品、放熱基材及び電磁波シールド基材、サージ部品等における接着剤や封止材、絶縁材料、基板材料、又は保護材料等が挙げられ、また、ディスプレイ材料等に使用されているガラスの代替として用いることができ、例えば、自動車用リフレクターの他、ディスプレイ用のフレキシブルフィルム、低透湿膜等にも好適である。

[0223] 《永久膜》

本発明の第三の態様の永久膜は、上述のイミダゾール化合物（A）と、前述の式（b3）で表される繰り返し単位を主成分とするポリアミド酸が閉環した、ポリイミド樹脂とを含有する。

永久膜とは、製品を構成する部品上や部品間に形成された膜であって、製品完成後にも残存する膜の総称である。

永久膜は、上述した本発明の第二の態様であるポリイミド膜の製造方法により好適に得ることができる。

[0224] 本発明の永久膜は、イミダゾール化合物（A）を含有し、比較的低温で形成された膜であっても、従来のポリイミド膜よりも引張強度、及び破断伸びに優れる。

[0225] 本発明の永久膜は、従って、例えば、液晶素子用又は有機EL素子用の永久膜として用いることができ、有機EL素子用の永久膜として好適である。永久膜としては、絶縁膜、平坦化膜等が好適である。

[0226] 《ポリイミド膜》

本発明の第四の態様は、第一の態様のポリイミド前駆体組成物を用いて得られたポリイミド膜に関する。第四の態様のポリイミド膜は、永久膜として使用される膜に限定されない。

第四の態様のポリイミド膜を製造する方法は、第一の態様のポリイミド前駆体組成物を用いる方法であれば特に限定されない。第四の態様のポリイミド膜は、好ましくは、第二の態様にかかるポリイミド膜の製造方法により製造される。

[0227] 第四の態様のポリイミド膜は、ディスプレイ機器に使用した際に、コントラストの低下抑制及び視野角改善の効果が得られることから、波長 590 nm で測定される厚み方向のリタデーション (R_{th}) が、厚み $10\text{ }\mu\text{m}$ に換算して、 -1000 nm 以上 1000 nm 以下（より好ましくは -500 nm 以上 500 nm 以下、さらに好ましくは -250 nm 以上 250 nm 以下）のポリイミド膜（ポリイミドフィルム）であることが好ましい。第四の態様のポリイミド膜の「厚み方向のリタデーション (R_{th})」は、測定装置としてAXOMETRICS社製の商品名「AxoScan」を用い、後述のようにして測定した各々のポリイミド膜の屈折率 (589 nm) の値を前記測定装置にインプットした後、温度： 25°C 、湿度： 40% の条件下、波長 590 nm の光を用いて、ポリイミド膜の厚み方向のリタデーションを測定し、求められた厚み方向のリタデーションの測定値（測定装置の自動測定（自動計算）による測定値）に基づいて、膜の厚み $10\text{ }\mu\text{m}$ あたりのリタデーション値に換算することにより求めることができる。なお、測定試料のポリイミド膜のサイズは、測定器のステージの測光部（ ϕ 直径：約 1 cm ）よりも大きければ良いため、特に制限されないが、縦： 76 mm 、横 52 mm 、厚み $13\text{ }\mu\text{m}$ の大きさとすることが好ましい。

[0228] また、厚み方向のリタデーション (R_{th}) の測定に利用する「前記ポリイミド膜の屈折率 (589 nm)」の値は、リタデーションの測定対象となるポリイミド膜を形成するポリイミドと同じ種類のポリイミドからなる未延伸のフィルムを形成した後、かかる未延伸のフィルムを測定試料として用いて（なお、測定対象となるフィルムが未延伸のフィルムである場合には、そのフィルムをそのまま測定試料として用いることができる。）、測定装置として屈折率測定装置（株式会社アタゴ製の商品名「NAR-1T SOLI

D」)を用い、589nmの光源を用いて、23℃の温度条件で、測定試料の面内方向（厚み方向とは垂直な方向）の589nmの光に対する屈折率を測定して求めることができる。なお、測定試料が未延伸のため、フィルムの面内方向の屈折率は、面内のいずれの方向においても一定となり、かかる屈折率の測定により、そのポリイミドの固有の屈折率を測定することができる（なお、測定試料が未延伸のため、面内の遅延軸方向の屈折率を N_x とし、遅延軸方向と垂直な面内方向の屈折率を N_y とした場合、 $N_x = N_y$ となる）。このように、未延伸のフィルムを利用してポリイミドの固有の屈折率（589nm）を測定して、得られた測定値を上述の厚み方向のリタレーション（ R_{th} ）の測定に利用する。ここにおいて、測定試料のポリイミドフィルムのサイズは、前記屈折率測定装置に利用できる大きさであればよく、特に制限されず、1cm角（縦横1cm）で厚み13 μ mの大きさとしてもよい。

[0229] 本発明の第五の態様は、上述のイミダゾール化合物（A）と、前述の式（b2）で表される繰り返し単位からなるポリアミド酸が閉環したポリイミド樹脂とを含有する、ポリイミド膜である。第五の態様のポリイミド膜は、永久膜として使用される膜に限定されない。

第五の態様のポリイミド膜の製造方法は、ポリイミド膜が所定の成分を含有する限り特に限定されない。第五の態様のポリイミド膜は、典型的には、前述の式（b2）で表される繰り返し単位からなるポリアミド酸を含むか、当該ポリアミド酸が生成するように選択された樹脂前駆体成分（B）を含有する、第一の態様のポリイミド前駆体組成物を用いて、第二の態様にかかるポリイミド膜の製造方法により製造される。

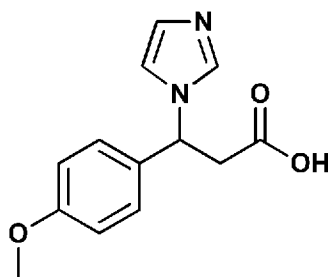
実施例

[0230] 以下、実施例を示して本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の範囲は、これらの実施例に限定されない。

[0231] [合成例1]

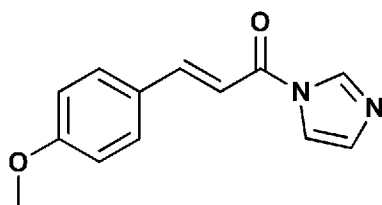
合成例1において、下記構造のイミダゾール化合物（A1）を合成した。

[化64]



[0232] まず、下記式の構造の桂皮酸誘導体 30 g をメタノール 200 g に溶解させた後、メタノール中に水酸化カリウム 7 g を添加した。次いで、メタノール溶液を 40℃ で撹拌した。メタノールを留去し、残渣を水 200 g に懸濁させた。得られた懸濁液にテトラヒドロフラン 200 g を混合、撹拌し、水相を分液した。氷冷下、塩酸 4 g を添加、撹拌した後に酢酸エチル 100 g を混合、撹拌した。混合液を静置した後、油相を分取した。油相から目的物を晶析させ、析出物を回収して、上記構造のイミダゾール化合物 (A1) を得た。

[化65]



[0233] 上記構造のイミダゾール化合物 (A1) の $^1\text{H-NMR}$ の測定結果は以下の通りである。

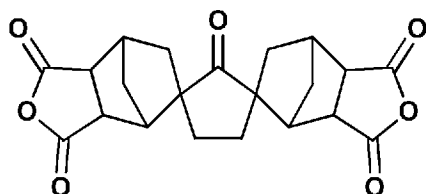
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO) : 11.724 (s, 1H), 7.838 (s, 1H), 7.340 (d, 2H, $J=4.3\text{ Hz}$), 7.321 (d, 1H, $J=7.2\text{ Hz}$), 6.893 (d, 2H, $J=4.3\text{ Hz}$), 6.876 (d, 1H, $J=6.1\text{ Hz}$), 5.695 (dd, 1H, $J=4.3\text{ Hz}$, 3.2 Hz), 3.720 (s, 3H), 3.250 (m, 2H)

[0234] 〔実施例 1〕

＜テトラカルボン酸二無水物の調製＞

国際公開第 2011/099518 号の合成例 1、実施例 1 及び実施例 2 に記載された方法に従って、下記式で表されるテトラカルボン酸二無水物（CpODA：ノルボルナン-2-スピロ- α -シクロペンタノン- α' -スピロ-2'-ノルボルナン-5, 5', 6, 6'-テトラカルボン酸二無水物）を調製した。

[化66]



[0235] ＜ポリアミド酸の調製＞

まず、30 ml の三口フラスコをヒートガンで加熱して十分に乾燥させた。次に、三口フラスコ内の雰囲気ガスを窒素で置換し、三口フラスコ内を窒素雰囲気とした。三口フラスコ内に、4, 4'-ジアミノベンズアニリド 0.2045 g (0.90 mmol：日本純良薬品株式会社製：DABAN) を添加した後、N, N, N', N'-テトラメチルウレア (TMU) を 3.12 g 添加した。三口フラスコの内容物を攪拌して、TMU 中に芳香族ジアミン (DABAN) が分散したスラリー液を得た。

次に、三口フラスコ内に上記式のテトラカルボン酸二無水物 (CpODA) 0.3459 g (0.90 mmol) を添加した後、窒素雰囲気下に、室温 (25℃) で 12 時間フラスコの内容物を攪拌して反応液を得た。このようにして反応液中にポリアミド酸が 15 質量% (TMU 溶剤：85 質量部) となる反応液を形成した。

[0236] ＜イミダゾール化合物 (A) の添加工程＞

上述のようにして得られた反応液に、窒素雰囲気下で合成例 1 で得たイミ

ダゾール化合物 A 1 (0.206 g、反応液を 100 質量部とした場合に対して 5.6 質量部)を加えた。次いで、反応液を、25℃で 12 時間攪拌して、イミダゾール化合物 (A) とポリアミド酸とを含む液状のポリイミド前駆体組成物を得た。

[0237] <ポリイミド膜の調製>

ガラス基板 (大型スライドガラス、松浪硝子工業株式会社製の商品名「S9213」、縦: 76 mm、横 52 mm、厚み 1.3 mm) 上に、上述のようにして得られたポリイミド前駆体組成物を、加熱硬化後の塗膜の厚みが 13 μm となるようにスピコートして、塗膜を形成した。次いで、塗膜の形成されたガラス基板を 60℃のホットプレート上に載せて 2 時間静置して、前記塗膜から溶媒を蒸発させて除去した。

溶媒の除去後、塗膜の形成されたガラス基板を 3 L/分の流量で窒素が流れているイナートオープンに投入した。イナートオープン内で、窒素雰囲気下、25℃の温度条件で 0.5 時間静置した後、135℃の温度条件で 0.5 時間加熱し、さらに 300℃の温度条件 (最終加熱温度) で 1 時間加熱して、塗膜を硬化させて、前記ガラス基板上にポリイミドからなる薄膜 (ポリイミドフィルム) がコートされたポリイミドコートガラスを得た。

[0238] 得られたポリイミドコートガラスを、90℃の湯の中に浸漬して、ガラス基板からポリイミドフィルムを剥離させて、ポリイミドフィルム (縦 76 mm、横 52 mm、厚み 13 μm の大きさのフィルム) を得た。

[0239] 得られたポリイミドフィルムの材質である樹脂の分子構造を同定するため、IR 測定機 (日本分光株式会社製、商品名: FT/IR-4100) を用いて、ポリイミドフィルムの試料の IR スペクトルを測定した。

測定の結果、ポリイミドフィルムの材質である樹脂の IR スペクトルでは、イミドカルボニルの C=O 伸縮振動が 1696.2 cm^{-1} に観察されることが分かった。このような結果等に基づいて同定された分子構造から、得られたポリイミドフィルムは、確かにポリイミド樹脂からなることが確認された。

[0240] 得られたポリイミドフィルムについて、以下の方法に従って、熱膨張率（CTE）の測定と、引張強度及び破断伸びの測定と、ポリイミド樹脂のガラス転移温度と、全光線透過率と、ヘイズ（濁度）と、黄色度（YI）を測定した。これらの評価結果を表2に記す。

[0241] <熱膨張率の測定>

ポリイミドフィルムの熱膨張係数は 20 ppm/K 以下であることが望ましい。このような熱膨張係数が前記上限を超えると、熱膨張係数の範囲が 5 ppm/K 以上 20 ppm/K 以下である金属や無機物と組み合わせて複合化した場合に熱履歴で剥がれが生じやすくなる。また、このようなポリイミドフィルムは、熱履歴で剥がれが生じることをより十分に抑制するといった観点や、さらには寸法安定性をより向上させることができるといった観点からは、熱膨張係数が -20 ppm/K 以上 20 ppm/K 以下であることがより好ましく、 0 ppm/K 以上 15 ppm/K 以下であることがさらに好ましい。なお、このような熱膨張係数が前記下限未満となると、剥がれやカールが発生しやすくなる傾向にある。また、このようなポリイミドフィルムの熱膨張係数の値としては以下の値を採用する。

すなわち、まず、測定対象としてのポリイミドフィルムに関して、そのポリイミドフィルムを形成する材料（ポリイミド）と同様の材料からなる、縦：76 mm、横：52 mm、厚み：13 μm の大きさのフィルムを形成する。その後、該フィルムを真空乾燥（120℃で1時間）し、窒素雰囲気下で200℃で1時間熱処理し、乾燥フィルムを得る。そして、このようにして得られた乾燥フィルムを試料として用い、測定装置として熱機械的分析装置（リガク製の商品名「TMA8310」）を利用して、窒素雰囲気下、引張りモード（49 mN）、昇温速度5℃/分の条件を採用して、50℃以上450℃以下における前記試料の縦方向の長さの変化を測定して、100℃以上300℃以下の温度範囲における1℃（1 K）あたりの長さの変化の平均値を求める。そして、このようにして求められた前記平均値を、本発明のポリイミドフィルムの熱膨張係数の値として採用する（厚みが13 μm である

場合のポリイミドフィルムの熱膨張係数の値を、本発明のポリイミドフィルムの熱膨張係数の値として採用する。) 。

[0242] <引張強度の測定>

ポリイミドフィルム（厚み：13 μ m）の引張強度（単位：MPa）及び破断伸び（単位：%）を、以下の方法に従って測定した。

まず、SD型レバー式試料裁断器（株式会社ダンベル製の裁断器（型式SDL-200））に、株式会社ダンベル製の商品名「スーパーダンベルカッター（型：SDMK-1000-D、JIS K7139（2009年発行）のA22規格に準拠）」を取り付けて、ポリイミドフィルムの大きさが、全長：75mm、タブ部間距離：57mm、平行部の長さ：30mm、肩部の半径：30mm、端部の幅：10mm、中央の平行部の幅：5mm、厚み：13 μ mとなるように裁断して、ダンベル形状の試験片（厚みを13 μ mにした以外はJIS K7139 タイプA22（縮尺試験片）の規格に沿った試験片）を、測定試料として調製した。

次いで、テンシロン型万能試験機（株式会社エー・アンド・デイ製の型番「UCT-10T」）を用いて、測定試料を掴み具間の幅が57mm、掴み部分の幅が10mm（端部の全幅）となるようにして配置した後、荷重フルスケール：0.05kN、試験速度：1mm/分以上300mm/分以下の範囲の条件で測定試料を引っ張る引張試験を行って、引張強度の値を求めた。

上記の試験は、JIS K7162（1994年発行）に準拠した試験である。

引張強度の値が100MPa以上である場合を○と判定し、100MPa未満である場合を×と判定した。

[0243] <ガラス転移温度（T_g）の測定>

ポリイミドフィルムの材質であるポリイミド樹脂のガラス転移温度（T_g）の値（単位：℃）を、熱機械的分析装置（リガク製の商品名「TMA8311」）を使用して、窒素雰囲気下、昇温速度5℃/分、30℃以上550

℃以下の温度範囲（走査温度）の条件でフィルムに透明石英製ピン（先端の直径：0.5 mm）を500 mN圧で針入れすることにより測定した（いわゆるペネトレーション（針入れ）法による測定）。

[0244] ＜全光線透過率、ヘイズ（濁度）及び黄色度（YI）の測定＞

全光線透過率の値（単位：%）、ヘイズ（濁度：HAZE）の値は、測定装置として日本電色工業株式会社製の商品名「ヘイズメーターNDH-5000」を用いて、JIS K7361-1（1997年発行）に準拠した測定を行うことにより求めた。

黄色度（YI）の値は、測定装置としては日本電色工業株式会社製の商品名「分光色彩計SD6000」を用いて、ASTM E313-05（2005年発行）に準拠した測定を行うことにより求めた。

[0245] ＜厚さ方向のリタデーション（Rth）の測定＞

測定装置としてAXOMETRICS社製の商品名「AxoScan」を用い、後述のようにして測定した各々のポリイミドフィルムの屈折率（589 nm）の値を前記測定装置にインプットした後、温度：25℃、湿度：40%の条件下、波長590 nmの光を用いて、ポリイミドフィルムの厚み方向のリタデーションを測定し、求められた厚み方向のリタデーションの測定値（測定装置の自動測定（自動計算）による測定値）に基づいて、フィルムの厚み10 μmあたりのリタデーション値に換算することにより求めた。

なお、ポリイミドフィルムの屈折率（589 nmの光に対する屈折率）は、各実施例及び各比較例で採用した方法と同様にして製造したポリイミドフィルム（未延伸のフィルム）から1 cm角（縦横1 cm）で厚み13 μmのフィルムを切り出して測定試料として用い、測定装置として屈折率測定装置（株式会社アタゴ製の商品名「NAR-1T SOLID」）を用い、589 nmの光源を用い、23℃の温度条件で、589 nmの光に対する面内方向（厚み方向と垂直な方向）の屈折率（ポリイミドの固有の屈折率）を測定することにより求めた。

[0246] [実施例2～11、及び比較例1]

実施例 2～9 では、実施例 1 で用いた D A B A N と等モルであって、表 1 に記載の種類及びモル比（モル％）のジアミン化合物を含むジアミン成分（B－1）を用いることの他は、実施例 1 と同様にしてポリイミド前駆体組成物を得た。すなわち、上記「ポリアミド酸の調製」に記載の方法と同様の方法により得られるポリアミド酸と表 2 に記載の溶剤による溶液の合計 1 0 0 質量部に対して、イミダゾール化合物 A 1 を表 2 に記載の質量部添加した。

[0247] 実施例 1 0、及び実施例 1 1 では、実施例 1 で用いた C p O D A と等モルであって、表 1 に記載の種類及びモル比（モル％）のテトラカルボン酸二無水物を含むテトラカルボン酸二無水物成分を用いることと、実施例 1 で用いた D A B A N と等モルであって、表 1 に記載の種類及びモル比（モル％）のジアミン化合物を含むジアミン成分（B－1）を用いることの他は、実施例 1 と同様にしてポリイミド前駆体組成物を得た。すなわち、上記「ポリアミド酸の調製」に記載の方法と同様の方法により得られるポリアミド酸と表 2 に記載の溶剤による溶液の合計 1 0 0 質量部に対して、イミダゾール化合物 A 1 を表 2 に記載の質量部添加した。

[0248] 比較例 1 では、（A）成分であるイミダゾール化合物を用いないことの他は、実施例 1 と同様にしてポリイミド前駆体組成物を得た。

[0249] 各実施例及び比較例のポリイミド前駆体組成物を用いて、実施例 1 と同様にしてポリイミドフィルムを形成した。

得られたポリイミドフィルムについて、実施例 1 と同様に、熱膨張率、引張強度と、ポリイミド樹脂のガラス転移温度と、全光線透過率と、ヘイズ（濁度）と、黄色度（Y I）と、厚さ方向のリタデーション（R t h）とを測定した。これらの評価結果を表 2 に記す。

[0250]

[表1]

	テトラカルボン酸二無水物		ジアミン化合物	
	種類	比率 (モル%)	種類	比率 (モル%)
実施例 1	CpODA	100	DABAN	100
実施例 2	CpODA	100	3ATFMB	100
実施例 3	CpODA	100	FDA/DABAN	80/20
実施例 4	CpODA	100	FDA/DABAN	60/40
実施例 5	CpODA	100	4,4'-DDS	100
実施例 6	CpODA	100	4,4'-DDS/DABAN	80/20
実施例 7	CpODA	100	4,4'-DDS/DABAN	60/40
実施例 8	CpODA	100	3,3'-DDS/DABAN	80/20
実施例 9	CpODA	100	3,3'-DDS/DABAN	60/40
実施例 10	CpODA/6FDA/PMDA/BPDA	10/30/15/45	TFMB/4,4'-DDS	75/25
実施例 11	CpODA/DSDA/PMDA/BPDA	10/30/15/45	TFMB/4,4'-DDS	75/25
比較例 1	CpODA	100	DABAN	100

[0251] なお、表 1 中のテトラカルボン酸二無水物の略称は以下の通りである。

CpODA：ノルボルナン-2-スピロ- α -シクロペンタノン- α' -スピロ-2',2'-ノルボルナン-5,5',6,6'-テトラカルボン酸二無水物

6FDA：4,4'-(2,2-ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物

DSDA：3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物

PMDA：ピロメリット酸無水物

BPDA：3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

また、表 1 中のジアミン化合物の略称は以下の通りである。

3ATFMB：N,N'-ジ(3-アミノフェニルカルボニル)-2,2'-ジトリフルオロメチル-4,4'-ジアミノビフェニル

FDA：9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン

4,4'-DDS：4,4'-ジアミノジフェニルスルホン

3,3'-DDS：3,3'-ジアミノジフェニルスルホン

TFMB：2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビ

フェニル

[0252] [表2]

	(A) 成分	溶剤 (S)		Tg (℃)	CTE (ppm/K)	黄色度	Rth (nm)	全光線 透過率 (%)	へイズ (%)	引張 強度 (MPa)
	質量部	種類	質量部							
実施例 1	5.6	TMU	85	445	11.0	3.5	701	88.1	0.5	○
実施例 2	5.6	TMU	85	350	48.1	1.5	127	89.9	0.35	○
実施例 3	5.6	TMU	85	455	22.3	1.9	79	89.5	0.35	○
実施例 4	5.6	TMU	85	452	24.1	1.7	145	89.2	0.18	○
実施例 5	5.6	TMU	85	440	20.6	1.3	70	89.6	1.28	○
実施例 6	5.6	TMU	85	439	42.3	1.3	149	89.6	0.89	○
実施例 7	5.6	TMU	85	431	17.3	2.0	262	89.1	0.58	○
実施例 8	5.6	TMU	85	326	41.3	1.6	367	89.5	0.68	○
実施例 9	5.6	TMU	85	347	14.7	2.1	403	89.3	0.69	○
実施例 10	5.6	TMU	85	411	15.7	3.8	450	88.5	0.4	○
実施例 11	5.6	TMU	85	419	16.9	5.3	472	88.3	0.66	○
比較例 1	なし	TMU	85	N.D.	10.8	3.2	793	87.4	0.7	×

[0253] 表2によれば、式(1)で表される所定の構造のイミダゾール化合物を(A)成分として含み、スルホン結合、カルボン酸エステル結合、及びカルボン酸アミド結合から選択される少なくとも1種の結合を同一分子内に1つ以上有するジアミン化合物(B-Ia)を含むジアミン成分(B-I)と、所定の構造の脂環式テトラカルボン酸二無水物類(B-II)とを含有するモノマー成分から生成したポリアミド酸を樹脂前駆体成分(B)として含む実施例のポリイミド前駆体組成物を用いると、全光線透過率(透明性)が高く、良好な引張強度を示すポリイミド膜を形成できることが分かる。

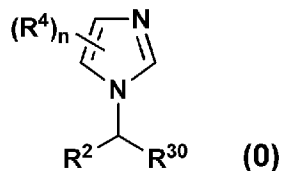
他方、比較例によれば、ポリイミド前駆体組成物が式(1)で表される所定の構造のイミダゾール化合物を(A)成分として含まない場合、透明性と引張強度とに優れるポリイミド膜を形成しにくいことが分かる。

請求の範囲

[請求項1] イミダゾール化合物（A）と、樹脂前駆体成分（B）と、溶剤（S）とを含有し、

前記イミダゾール化合物（A）が、下記式（O）：

[化1]

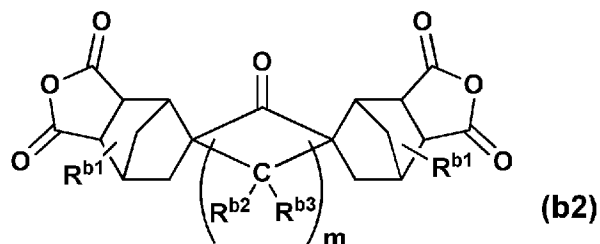


（式（O）中、 R^2 は置換基を有してもよい芳香族基であり、 R^{30} は水素原子又は炭素原子数1以上40以下の1価の置換基であり、 R^4 は、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスホナト基、又は有機基であり、 n は0以上3以下の整数である。）

で表される化合物であり、

前記樹脂前駆体成分（B）が、スルホン結合、カルボン酸エステル結合、及びカルボン酸アミド結合から選択される少なくとも1種の結合を同一分子内に1つ以上有するジアミン化合物（B-1a）を含むジアミン成分（B-1）と、下記式（b2）：

[化2]



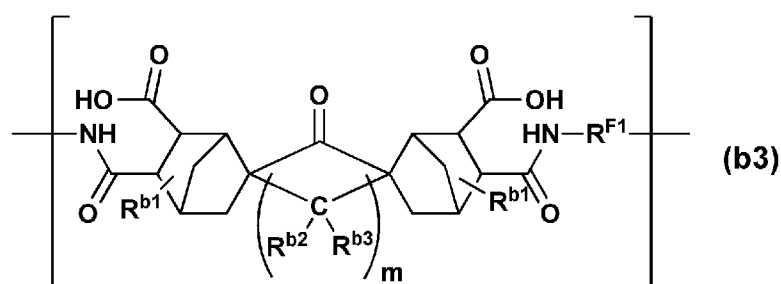
（式（b2）中、 R^{b1} 、 R^{b2} 、及び R^{b3} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1以上10以下のアルキル基及びフッ素原子からな

る群より選択される 1 種を示し、 m は 0 以上 12 以下の整数を示す。

)

で表されるノルボルナン-2-スピロ- α -シクロアルカノン- 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類 (B-11) とを含有するモノマー成分、及び下記式 (b3) :

[化3]



(式 (b3) 中、 R^{b1} 、 R^{b2} 、及び R^{b3} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数 1 以上 10 以下のアルキル基及びフッ素原子からなる群より選択される 1 種であり、 R^{F1} は、スルホン結合、カルボン酸エステル結合、及びカルボン酸アミド結合から選択される少なくとも 1 種の結合を 1 つ以上有する 2 価の有機基であり、 m は 0 以上 12 以下の整数を示す。)

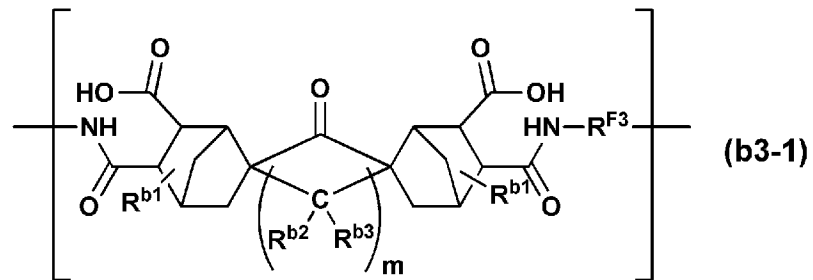
で表される繰り返し単位を有するポリアミド酸 (B-111) からなる群より選択される少なくとも 1 つである、ポリイミド前駆体組成物。

[請求項2]

前記ジアミン成分 (B-1) が、スルホン結合、カルボン酸エステル結合、及びカルボン酸アミド結合から選択される少なくとも 1 種の結合を同一分子内に 2 つ以上有するジアミン化合物 (B-1b) のみからなるか、前記ジアミン化合物 (B-1a) と、前記ジアミン化合物 (B-1a) 以外のジアミン化合物 (B-1c) との混合物であり、

前記ポリアミド酸（B-111）が、下記式（b3-1）：

[化4]



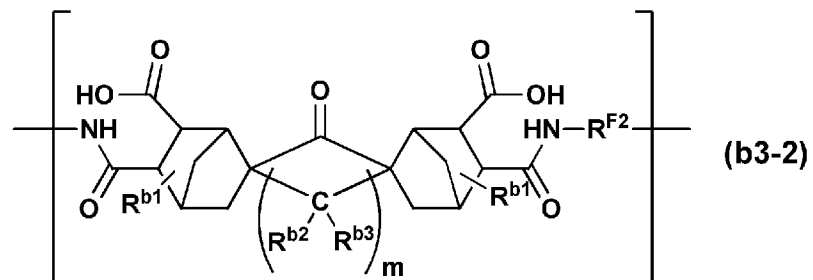
（式（b3-1）中、 R^{b1} 、 R^{b2} 、 R^{b3} 、及び m は、前述の式（b3）と同様であり、 R^{F3} は、スルホン結合、カルボン酸エステル結合、及びカルボン酸アミド結合から選択される少なくとも1種の結合を2つ以上有する2価の有機基である。）

で表される繰り返し単位を有するポリアミド酸（B-111a）であるか、

前述の式（b3）で表される繰り返し単位と、下記式（b3-2）

:

[化5]



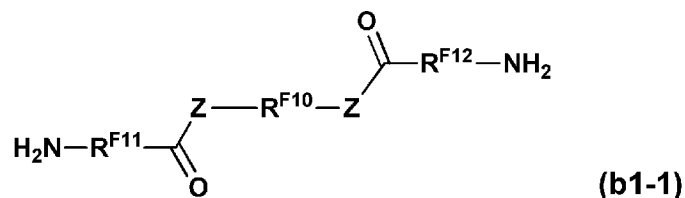
（式（b3-2）中、 R^{b1} 、 R^{b2} 、 R^{b3} 、及び m は、前記式（b3）と同様であり、 R^{F2} は、前記 R^{F1} 以外の2価の有機基である。）

で表される繰り返し単位とを有するポリアミド酸（B-111b）である、

請求項1に記載のポリイミド前駆体組成物。

[請求項3] ジアミン成分（B-1）が、前記ジアミン化合物（B-1a）又は前記ジアミン化合物（B-1b）として、下記式（b1-1）：

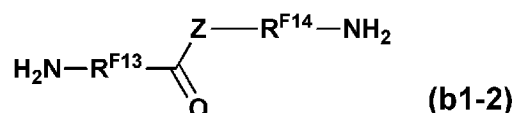
[化6]



（式（b1-1）中、 $\text{R}^{\text{F10}} \sim \text{R}^{\text{F12}}$ は置換基を有していてもよい2価の炭化水素基であり、Zは独立に酸素原子又はNHである。）

で表される化合物を含むか、前記ジアミン化合物（B-1a）として、下記式（b1-2）：

[化7]

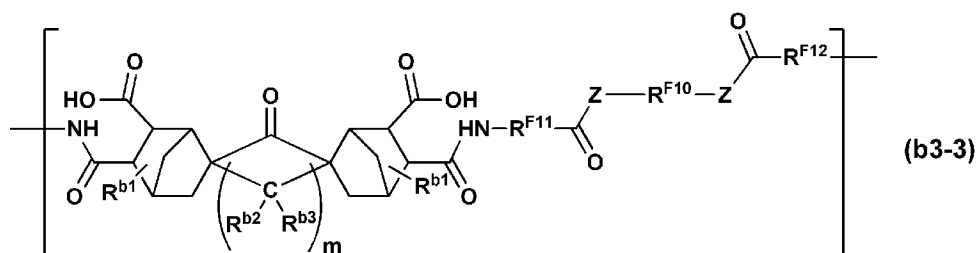


（式（b1-2）中、 R^{F13} 、及び R^{F14} は置換基を有していてもよい2価の炭化水素基であり、Zは酸素原子又はNHである。）

で表される化合物を含む、請求項1又は2に記載のポリイミド前駆体組成物。

[請求項4] 前記ポリアミド酸（B-111）が、前記式（b3）で表される繰り返し単位、又は前記式（b3-1）で表される繰り返し単位として下記式（b3-3）：

[化8]

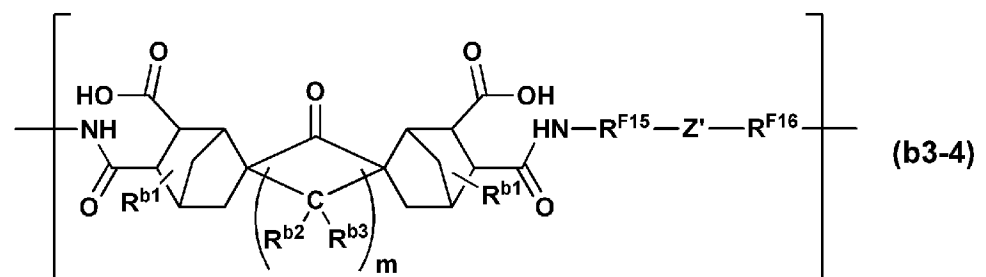


(式 (b 3 - 3) 中、 R^{b1} 、 R^{b2} 、 R^{b3} 、及び m は、前記式 (b 3) と同様であり、 $R^{F10} \sim R^{F12}$ 、及び Z は前記式 (b 1 - 1) と同様である。)

で表される繰り返し単位を含むか、

前記式 (b 3) で表される繰り返し単位として、下記式 (b 3 - 4) :

[化9]



(式 (b 3 - 4) 中、 R^{b1} 、 R^{b2} 、 R^{b3} 、及び m は、前記式 (b 3) と同様であり、 R^{F15} 、及び R^{F16} は置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基であり、 Z' は、スルホン結合、カルボン酸エステル結合、及びカルボン酸アミド結合である。)

で表される繰り返し単位を含む、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のポリイミド前駆体組成物。

[請求項5] さらに、ケイ素含有樹脂、ケイ素含有樹脂前駆体、及びシランカップリング剤からなる群より選択される 1 種以上のケイ素含有化合物を含む、請求項 1 に記載のポリイミド前駆体組成物。

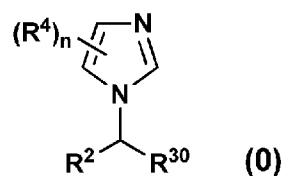
[請求項6] 請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のポリイミド前駆体組成物からなる塗膜を形成する形成工程と、

前記塗膜を加熱することにより前記塗膜中の樹脂前駆体成分 (B) に由来するポリアミド酸を閉環させる閉環工程と、を含む、ポリイミド膜の製造方法。

[請求項7] イミダゾール化合物 (A) と、ポリイミド樹脂と、を含み、

前記イミダゾール化合物（A）が、下記式（O）：

[化10]

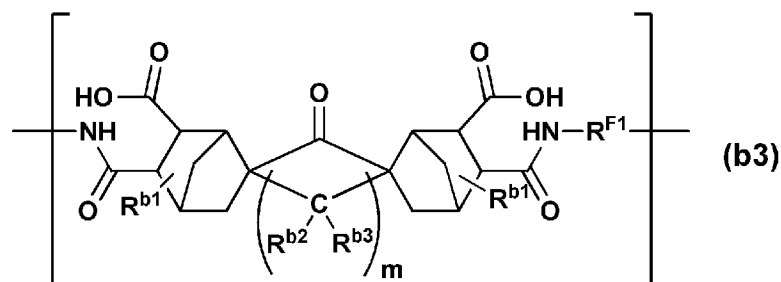


（式（O）中、 R^2 は置換基を有してもよい芳香族基であり、 R^{30} は水素原子又は炭素原子数1以上40以下の1価の置換基であり、 R^4 は、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスホナト基、又は有機基であり、 n は0以上3以下の整数である。）

で表される化合物であり、

前記ポリイミド樹脂が、下記式（b3）：

[化11]



（式（b3）中、 R^{b1} 、 R^{b2} 、及び R^{b3} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1以上10以下のアルキル基及びフッ素原子からなる群より選択される1種であり、 R^{F1} は、スルホン結合、カルボン酸エステル結合、及びカルボン酸アミド結合から選択される少なくとも1種の結合を1つ以上有する2価の有機基であり、 m は0以上12以下の整数を示す。）

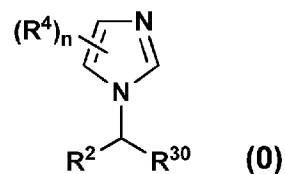
で表される繰り返し単位を主成分とするポリアミド酸（B-111）

が閉環した樹脂である、永久膜。

[請求項8] 請求項1～5のいずれか1項に記載のポリイミド前駆体組成物を用いて得られたポリイミド膜。

[請求項9] イミダゾール化合物（A）と、ポリイミド樹脂と、を含み、
前記イミダゾール化合物（A）が、下記式（O）：

[化12]

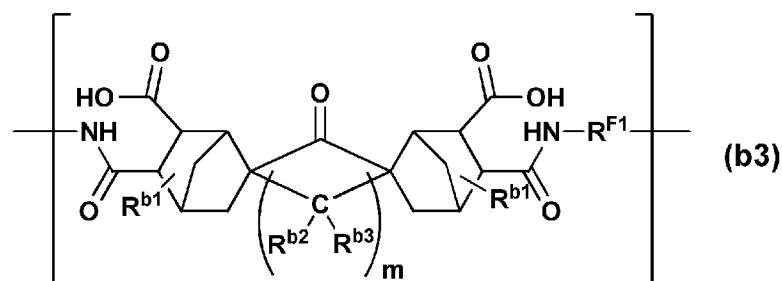


（式（O）中、 R^2 は置換基を有してもよい芳香族基であり、 R^{30} は水素原子又は炭素原子数1以上40以下の1価の置換基であり、 R^4 は、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスホナト基、又は有機基であり、 n は0以上3以下の整数である。）

で表される化合物であり、

前記ポリイミド樹脂が下記式（b3）：

[化13]



（式（b3）中、 R^{b1} 、 R^{b2} 、及び R^{b3} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1以上10以下のアルキル基及びフッ素原子からなる群より選択される1種であり、 R^{F1} は、スルホン結合、カルボン

酸エステル結合、及びカルボン酸アミド結合から選択される少なくとも1種の結合を1つ以上有する2価の有機基であり、 m は0以上12以下の整数を示す。)

で表される繰り返し単位を主成分とするポリアミド酸 (B-III) が閉環した樹脂である、ポリイミド膜。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/003319

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08L79/08 (2006.01) i, C08G73/10 (2006.01) i, C08K5/3445 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C08L1/00-101/14, C08G73/00-73/26, C08K3/00-13/08

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

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

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

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.
Y	WO 2014/046064 A1 (UBE INDUSTRIES, LTD.) 27 March 2014, claims 1-22, paragraphs [0145], [0158], [0168], examples 1, 3-36 & US 2015/0307662 A1, claims 1-34, paragraphs [0188], [0201], [0211], examples 1, 2-36	1-9
Y	WO 2013/179727 A1 (UBE INDUSTRIES, LTD.) 05 December 2013, claims 1-21, paragraphs [0093], [0101], [0111], examples 1, 5-12, 15-21, 24-28 & US 2015/0158980 A1, claims 1-24, paragraphs [0108], [0116], [0126], examples 1, 5-12, 15-21, 24-28	1-9
Y	WO 2013/021942 A1 (JX NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION) 14 February 2013, claims 1-8, paragraphs [0121]-[0122], examples 2, 3, 6 & US 2014/0224318 A1, claims 1-9, paragraphs [0139]-[0140], examples 2, 3, 6 & EP 2743936 A1	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

"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

05 April 2018 (05.04.2018)

Date of mailing of the international search report

17 April 2018 (17.04.2018)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/003319

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2014/034760 A1 (JX NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION) 06 March 2014, claims 1-5, paragraphs [0157], [0179]-[0180], examples 1-4 & US 2015/0218317 A1, claims 1-15, paragraphs [0172], [0194]-[0195], examples 1-4 & EP 2891675 A1	1-9
Y	JP 7-228838 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 29 August 1995, claims 1-5, paragraph [0019] (Family: none)	1-9
Y	KR 10-2016-0047792 A (UNIV. INDUSTRY FOUNDATION YONSEI UNIV WONJU CAMPUS) 03 May 2016, claims 1-36, examples B1-B12 (Family: none)	1-9
Y	KR 10-2016-0063715 A (UNIV. INDUSTRY FOUNDATION YONSEI UNIV WONJU CAMPUS) 07 June 2016, claims 1-15, examples 1-4 (Family: none)	1-9
Y	WO 2016/158679 A1 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) 06 October 2016, claims 1-11, paragraphs [0198], [0407]-[0413], [0446]-[0455] & KR 10-2017-0120646 A & CN 107429059 A & TW 201708346 A	1-9
P, X	WO 2017/026448 A1 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) 16 February 2017, claims 1-6, examples 1-8 & TW 201716509 A	1-9
P, X	WO 2017 /126409 A1 (JX ENERGY CORPORATION) 27 July 2017, claims 1-7, examples 1-12 (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L79/08(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i, C08K5/3445(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. C08L1/00-101/14, C08G73/00-73/26, C08K3/00-13/08

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2014/046064 A1 (宇部興産株式会社) 2014.03.27, 請求項 1-22, [0145], [0158], [0168], 実施例 1, 3-36 & US 2015/0307662 A1, Claims 1-34, [0188], [0201], [0211], Example 1, 2-36	1-9
Y	WO 2013/179727 A1 (宇部興産株式会社) 2013.12.05, 請求項 1-21, [0093], [0101], [0111], 実施例 1, 5-12, 15-21, 24-28 & US 2015/0158980 A1, Claims 1-24, [0108], [0116], [0126], Example 1, 5-12, 15-21, 24-28	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.04.2018

国際調査報告の発送日

17.04.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中西 聡

4 J

3638

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2013/021942 A1 (J X 日鉱日石エネルギー株式会社) 2013. 02. 14, 請求項 1-8, [0121]-[0122], 実施例 2, 3, 6 & US 2014/0224318 A1, Claims 1-9, [0139]-[0140], Example 2, 3, 6 & EP 2743936 A1	1-9
Y	WO 2014/034760 A1 (J X 日鉱日石エネルギー株式会社) 2014. 03. 06, 請求項 1-5, [0157], [0179]-[0180], 実施例 1-4 & US 2015/0218317 A1, Claims 1-15, [0172], [0194]-[0195], Example 1-4 & EP 2891675 A1	1-9
Y	JP 7-228838 A (日立化成工業株式会社) 1995. 08. 29, 請求項 1-5, [0019] (ファミリーなし)	1-9
Y	KR 10-2016-0047792 A (UNIV INDUSTRY FOUNDATION YONSEI UNIV WONJU CAMPUS) 2016. 05. 03, 請求項 1-36, 実施例 B1-B12 (ファミリーなし)	1-9
Y	KR 10-2016-0063715 A (UNIV INDUSTRY FOUNDATION YONSEI UNIV WONJU CAMPUS) 2016. 06. 07, 請求項 1-15, 実施例 1-4 (ファミリーなし)	1-9
Y	WO 2016/158679 A1 (東京応化工業株式会社) 2016. 10. 06, 請求項 1-11, [0198], [0407]-[0413], [0446]-[0455] & KR 10-2017-0120646 A & CN 107429059 A & TW 201708346 A	1-9
P, X	WO 2017/026448 A1 (東京応化工業株式会社) 2017. 02. 16, 請求項 1-6, 実施例 1-8 & TW 201716509 A	1-9
P, X	WO 2017/126409 A1 (J X エネルギー株式会社) 2017. 07. 27, 請求項 1-7, 実施例 1-12 (ファミリーなし)	1-9