

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7053807号  
(P7053807)

(45)発行日 令和4年4月12日(2022.4.12)

(24)登録日 令和4年4月4日(2022.4.4)

(51)国際特許分類 F I  
C 0 8 G 73/10 (2006.01) C 0 8 G 73/10  
C 0 8 G 77/34 (2006.01) C 0 8 G 77/34

請求項の数 24 (全51頁)

(21)出願番号	特願2020-515496(P2020-515496)	(73)特許権者	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目4番1号
(86)(22)出願日	平成31年4月23日(2019.4.23)	(73)特許権者	000000033 旭化成株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(86)国際出願番号	PCT/JP2019/017294	(74)代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(87)国際公開番号	WO2019/208590	(74)代理人	100123582 弁理士 三橋 真二
(87)国際公開日	令和1年10月31日(2019.10.31)	(74)代理人	100108903 弁理士 中村 和広
審査請求日	令和2年7月21日(2020.7.21)	(74)代理人	100135895 弁理士 三間 俊介
(31)優先権主張番号	特願2018-82581(P2018-82581)	(74)代理人	100191444
(32)優先日	平成30年4月23日(2018.4.23)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

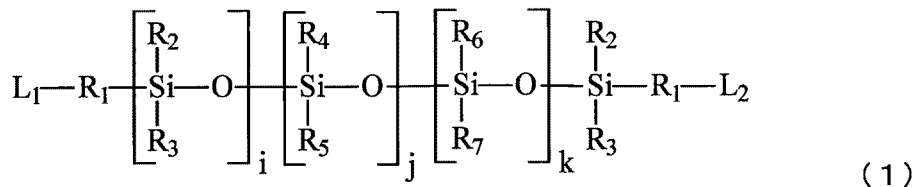
(54)【発明の名称】 ケイ素含有化合物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)：

【化1】



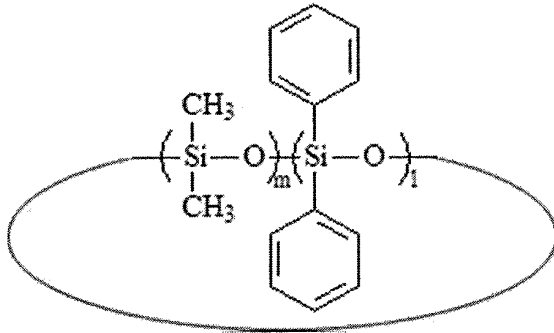
{式中、複数存在するR<sub>1</sub>は、それぞれ独立に、単結合又は炭素数1～10の二価の有機基であり、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は、それぞれ独立に、炭素数1～10の一価の有機基であり、少なくとも一つは炭素数1～5の一価の脂肪族炭化水素基であり、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は、それぞれ独立に、炭素数1～10の一価の有機基であり、少なくとも一つは炭素数6～10の一価の芳香族基であり、R<sub>6</sub>及びR<sub>7</sub>は、メチル基であり、L<sub>1</sub>及びL<sub>2</sub>は、それぞれ独立に、アミノ基、酸無水物基、イソシアネート基、カルボキシ基、酸エステル基、酸ハライド基、ヒドロキシ基、エポキシ基、又はメルカプト基であり、i及びjは、それぞれ独

立に、 $1 \sim 200$ の整数であり、 $k$ は、 $1 \sim 5$ の整数であり、 $0.05 \leq j / (i + j + k) \leq 0.50$ である。}

で表されるケイ素含有化合物と、

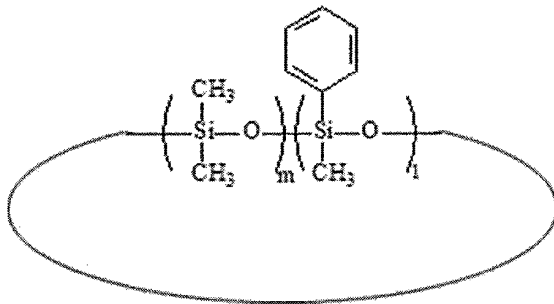
下記一般式(2-1)又は(2-2)：

【化2】



(2-1)

10



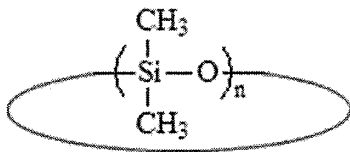
(2-2)

20

{式中、 $m$ は1以上5以下の整数である。}

のうち $m$ が3以上の整数である少なくともいずれか一方のケイ素含有化合物と、任意に、下記一般式(3)：

【化3】



(3)

30

{式中、 $n$ は2以上8以下の整数である。}

で表されるケイ素含有化合物とを含む、組成物であって、

前記一般式(2-1)又は(2-2)のうち $m$ が3以上の整数であるケイ素含有化合物の総量が、前記一般式(1)、(2-1)、(2-2)及び(3)のケイ素含有化合物の合計質量を基準として、 $0 \text{ ppm}$ より多く $46,000 \text{ ppm}$ 以下であり、

40

前記組成物は、前記ケイ素含有化合物、テトラカルボン酸二無水物、及びジアミンを共重合したポリイミド前駆体を製造する為の組成物である、組成物。

【請求項2】

前記一般式(2-1)又は(2-2)のうち $m$ が3以上の整数であるケイ素含有化合物の総量が、前記一般式(1)、(2-1)、(2-2)及び(3)のケイ素含有化合物の合計質量を基準として、 $0 \text{ ppm}$ より多く $10,000 \text{ ppm}$ 以下である、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

前記一般式(2-1)又は(2-2)のうち $m$ が3以上の整数であるケイ素含有化合物の

50

総量が、前記一般式(1)、(2-1)、(2-2)及び(3)のケイ素含有化合物の合計質量を基準として、0 ppmより多く6,000 ppm以下である、請求項2に記載の組成物。

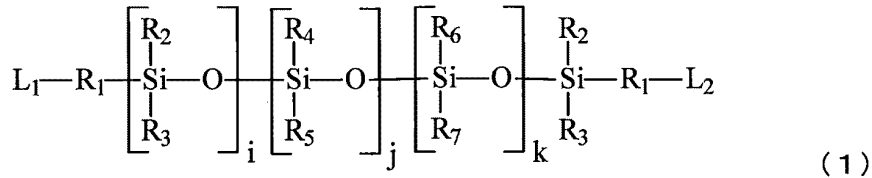
【請求項4】

前記一般式(2-1)又は(2-2)で表されるケイ素含有化合物において、mは3~5の整数である、請求項1~3いずれか一項に記載の組成物。

【請求項5】

下記一般式(1)：

【化4】



10

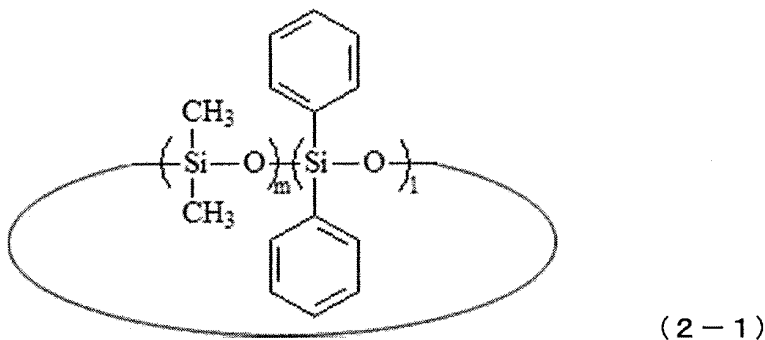
{式中、複数存在するR<sub>1</sub>は、それぞれ独立に、単結合又は炭素数1~10の二価の有機基であり、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は、それぞれ独立に、炭素数1~10の一価の有機基であり、少なくとも一つは炭素数1~5の一価の脂肪族炭化水素基であり、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は、それぞれ独立に、炭素数1~10の一価の有機基であり、少なくとも一つは炭素数6~10の一価の芳香族基であり、R<sub>6</sub>及びR<sub>7</sub>は、メチル基であり、L<sub>1</sub>及びL<sub>2</sub>は、それぞれ独立に、アミノ基、酸無水物基、イソシアネート基、カルボキシ基、酸エステル基、酸ハライド基、ヒドロキシ基、エポキシ基、又はメルカプト基であり、i及びjは、それぞれ独立に、1~200の整数であり、kは、1~5の整数であり、 $0.05 \leq j / (i + j + k) \leq 0.50$ である。}

20

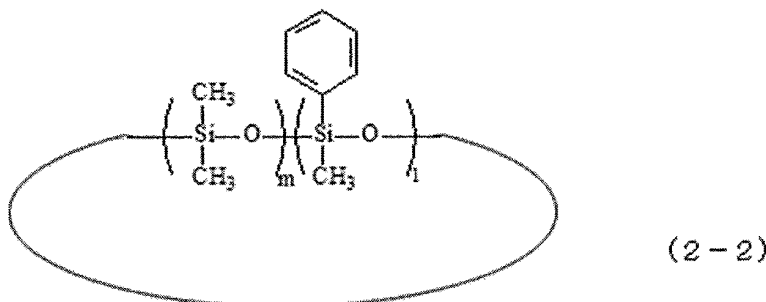
で表されるケイ素含有化合物と、

下記一般式(2-1)又は(2-2)：

【化5】



30



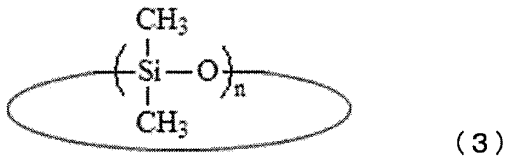
40

{式中、mは1以上5以下の整数である。}

50

のうちmが3である少なくともいずれか一方のケイ素含有化合物と、任意に、下記一般式(3)：

【化6】



10

{式中、nは2以上8以下の整数である。}

で表されるケイ素含有化合物とを含む、組成物であって、

前記一般式(2-1)又は(2-2)のうちmが3であるケイ素含有化合物の総量は、前記一般式(1)、(2-1)、(2-2)及び(3)のケイ素含有化合物の合計質量を基準として、0ppmより多く25,000ppm以下であり、

前記組成物は、前記ケイ素含有化合物、テトラカルボン酸二無水物、及びジアミンを共重合したポリイミド前駆体を製造する為の組成物である、組成物。

【請求項6】

前記一般式(2-1)又は(2-2)のうちmが3であるケイ素含有化合物の総量が、前記一般式(1)、(2-1)、(2-2)及び(3)のケイ素含有化合物の合計質量を基準として、0ppmより多く6,600ppm以下である、請求項5に記載の組成物。

20

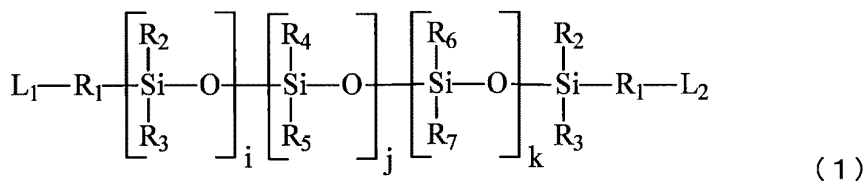
【請求項7】

前記一般式(2-1)又は(2-2)のうちmが3であるケイ素含有化合物の総量が、前記一般式(1)、(2-1)、(2-2)及び(3)のケイ素含有化合物の合計質量を基準として、0ppmより多く3,700ppm以下である、請求項6に記載の組成物。

【請求項8】

下記一般式(1)：

【化7】



30

{式中、複数存在するR<sub>1</sub>は、それぞれ独立に、単結合又は炭素数1~10の二価の有機基であり、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は、それぞれ独立に、炭素数1~10の一価の有機基であり、少なくとも一つは炭素数1~5の一価の脂肪族炭化水素基であり、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は、それぞれ独立に、炭素数1~10の一価の有機基であり、少なくとも一つは炭素数6~10の一価の芳香族基であり、R<sub>6</sub>及びR<sub>7</sub>は、メチル基であり、L<sub>1</sub>及びL<sub>2</sub>は、それぞれ独立に、アミノ基、酸無水物基、イソシアネート基、カルボキシ基、酸エステル基、酸ハライド基、ヒドロキシ基、エポキシ基、又はメルカプト基であり、i及びjは、それぞれ独立に、1~200の整数であり、kは、1~5の整数であり、0.05 ≤ j / (i + j + k) ≤ 0.50である。}

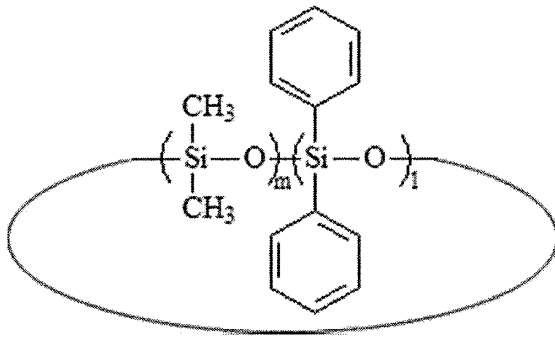
40

で表されるケイ素含有化合物と、

下記一般式(2-1)又は(2-2)：

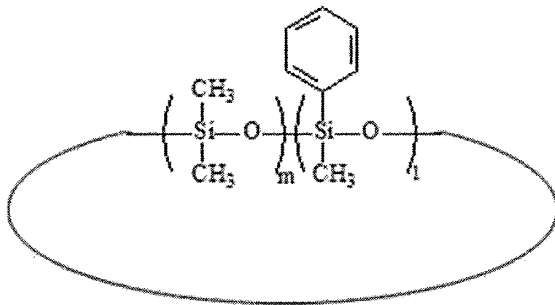
50

## 【化 8】



(2-1)

10



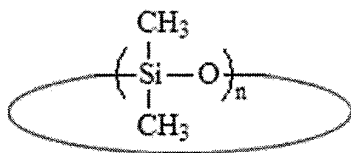
(2-2)

20

{ 式中、m は 1 以上 5 以下の整数である。 }

のうち m が 4 である少なくともいずれか一方のケイ素含有化合物と、任意に、下記一般式 ( 3 ) :

## 【化 9】



(3)

30

{ 式中、n は 2 以上 8 以下の整数である。 }

で表されるケイ素含有化合物とを含む、組成物であって、

前記一般式 ( 2 - 1 ) 又は ( 2 - 2 ) のうち m が 4 であるケイ素含有化合物の総量は、前記一般式 ( 1 )、( 2 - 1 )、( 2 - 2 ) 及び ( 3 ) のケイ素含有化合物の合計質量を基準として、0 ppm より多く 15,000 ppm 以下であり、

前記組成物は、前記ケイ素含有化合物、テトラカルボン酸二無水物、及びジアミンを共重合したポリイミド前駆体を製造する為の組成物である、組成物。

## 【請求項 9】

40

前記一般式 ( 2 - 1 ) 又は ( 2 - 2 ) のうち m が 4 であるケイ素含有化合物の総量が、前記一般式 ( 1 )、( 2 - 1 )、( 2 - 2 ) 及び ( 3 ) のケイ素含有化合物の合計質量を基準として、0 ppm より多く 2,500 ppm 以下である、請求項 8 に記載の組成物。

## 【請求項 10】

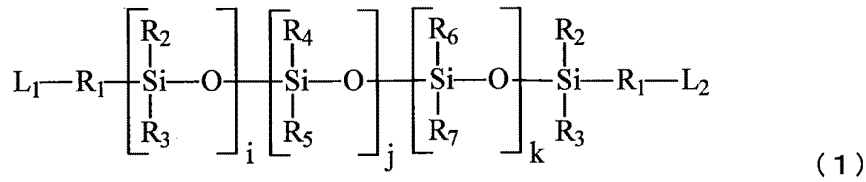
前記一般式 ( 2 - 1 ) 又は ( 2 - 2 ) のうち m が 4 であるケイ素含有化合物の総量が、前記一般式 ( 1 )、( 2 - 1 )、( 2 - 2 ) 及び ( 3 ) のケイ素含有化合物の合計質量を基準として、0 ppm より多く 1,400 ppm 以下である、請求項 9 に記載の組成物。

## 【請求項 11】

下記一般式 ( 1 ) :

50

## 【化 1 0】

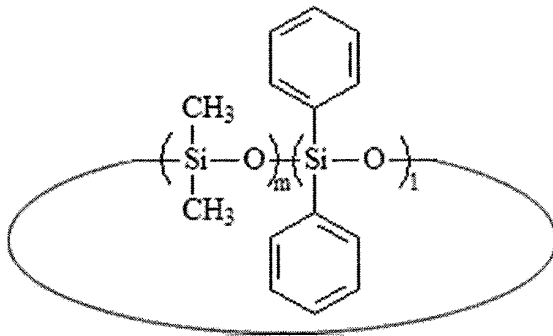


{ 式中、複数存在する  $R_1$  は、それぞれ独立に、単結合又は炭素数 1 ~ 10 の二価の有機基であり、 $R_2$  及び  $R_3$  は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 10 の一価の有機基であり、少なくとも一つは炭素数 1 ~ 5 の一価の脂肪族炭化水素基であり、 $R_4$  及び  $R_5$  は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 10 の一価の有機基であり、少なくとも一つは炭素数 6 ~ 10 の一価の芳香族基であり、 $R_6$  及び  $R_7$  は、メチル基であり、 $L_1$  及び  $L_2$  は、それぞれ独立に、アミノ基、酸無水物基、イソシアネート基、カルボキシル基、酸エステル基、酸ハライド基、ヒドロキシ基、エポキシ基、又はメルカプト基であり、 $i$  及び  $j$  は、それぞれ独立に、1 ~ 200 の整数であり、 $k$  は、1 ~ 5 の整数であり、 $0.05 \leq j / (i + j + k) \leq 0.50$  である。 }

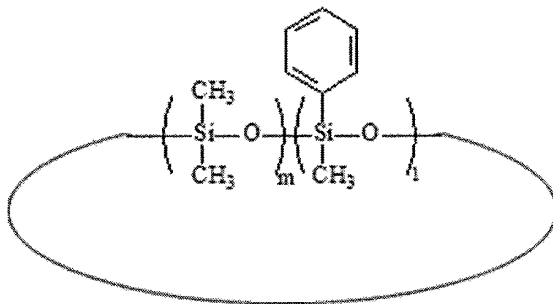
で表されるケイ素含有化合物と、

下記一般式 (2 - 1) 又は (2 - 2) :

## 【化 1 1】



(2 - 1)



(2 - 2)

{ 式中、 $m$  は 1 以上 5 以下の整数である。 }

のうち  $m$  が 3 以上の整数である少なくともいずれか一方のケイ素含有化合物と、

下記一般式 (3) :

10

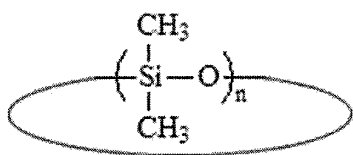
20

30

40

50

## 【化 1 2】



(3)

{ 式中、n は 2 以上 8 以下の整数である。 }

で表されるケイ素含有化合物とを含む、組成物であって、  
前記一般式 ( 2 - 1 ) 又は ( 2 - 2 ) のうち m が 3 以上の整数であるケイ素含有化合物と、  
前記一般式 ( 3 ) のうち n が 3 以上の整数であるケイ素含有化合物との総量が、前記一般式 ( 1 )、( 2 - 1 )、( 2 - 2 ) 及び ( 3 ) のケイ素含有化合物の合計質量を基準として、0 ppm より多く 47,000 ppm 以下であり、  
前記組成物は、前記ケイ素含有化合物、テトラカルボン酸二無水物、及びジアミンを共重合したポリイミド前駆体を製造する為の組成物である、組成物。

10

## 【請求項 1 2】

前記一般式 ( 2 - 1 ) 又は ( 2 - 2 ) のうち m が 3 以上の整数であるケイ素含有化合物と、  
前記一般式 ( 3 ) のうち n が 3 以上の整数であるケイ素含有化合物との総量が、前記一般式 ( 1 )、( 2 - 1 )、( 2 - 2 ) 及び ( 3 ) のケイ素含有化合物の合計質量を基準として、0 ppm より多く 11,000 ppm 以下である、請求項 1 1 に記載の組成物。

20

## 【請求項 1 3】

前記一般式 ( 2 - 1 ) 又は ( 2 - 2 ) で表されるケイ素含有化合物において、m は 3 ~ 5 の整数である、請求項 1 1 又は 1 2 に記載の組成物。

## 【請求項 1 4】

前記一般式 ( 3 ) で表されるケイ素含有化合物において、n は 3 ~ 8 の整数である、請求項 1 1 ~ 1 3 のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 1 5】

前記一般式 ( 1 ) で表されるケイ素含有化合物の、L<sub>1</sub> 及び L<sub>2</sub> が、それぞれ独立に、アミノ基又は酸無水物基である、請求項 1 ~ 1 4 のいずれか一項に記載の組成物。

30

## 【請求項 1 6】

前記一般式 ( 1 ) で表されるケイ素含有化合物の、L<sub>1</sub> 及び L<sub>2</sub> が、アミノ基である、請求項 1 5 に記載の組成物。

## 【請求項 1 7】

前記テトラカルボン酸二無水物が、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、4,4'-オキシジフタル酸無水物、シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物、及びシクロブタンテトラカルボン酸二無水物からなる群から選択される少なくとも 1 つである、請求項 1 ~ 1 6 のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 1 8】

前記ジアミンが、4,4'-(3,3')-ジアミノジフェニルスルホン、m-トリジン、p-フェニレンジアミン、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン、及び 2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンからなる群から選択される少なくとも 1 つである、請求項 1 ~ 1 7 のいずれか一項に記載の組成物。

40

## 【請求項 1 9】

前記ポリイミド前駆体を硬化して得られるポリイミド樹脂膜が、フレキシブル基板に用いられる、請求項 1 ~ 1 8 のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 2 0】

前記ポリイミド前駆体を硬化して得られるポリイミド樹脂膜が、フレキシブルディスプレイに用いられる、請求項 1 ~ 1 9 のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 2 1】

50

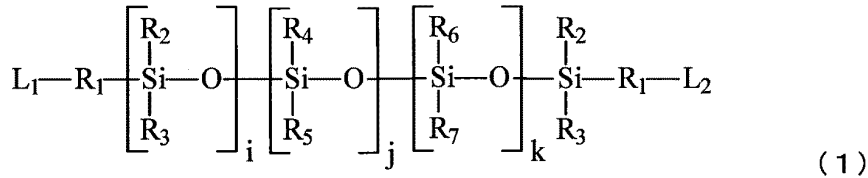
前記一般式(2-1)又は(2-2)で表されるケイ素含有化合物が、前記一般式(2-1)で表されるケイ素含有化合物である、請求項1~20のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項22】

ケイ素含有化合物、テトラカルボン酸二無水物、及びジアミンを共重合したポリイミド前駆体を製造する為のケイ素含有化合物の精製方法であって、前記方法は：

下記一般式(1)

【化13】



10

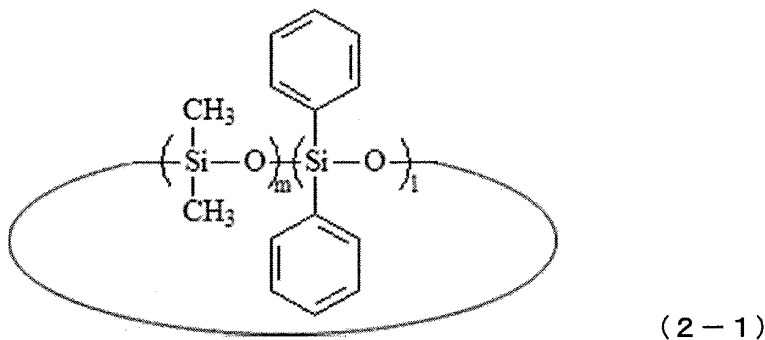
{式中、複数存在するR<sub>1</sub>は、それぞれ独立に、単結合又は炭素数1~10の二価の有機基であり、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は、それぞれ独立に、炭素数1~10の一価の有機基であり、少なくとも一つは炭素数1~5の一価の脂肪族炭化水素基であり、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は、それぞれ独立に、炭素数1~10の一価の有機基であり、少なくとも一つは炭素数6~10の一価の芳香族基であり、R<sub>6</sub>及びR<sub>7</sub>は、メチル基であり、L<sub>1</sub>及びL<sub>2</sub>は、それぞれ独立に、アミノ基、酸無水物基、イソシアネート基、カルボキシル基、酸エステル基、酸ハライド基、ヒドロキシ基、エポキシ基、又はメルカプト基であり、i及びjは、それぞれ独立に、1~200の整数であり、kは、 $1 \sim 5$ の整数であり、 $0.05 \leq j / (i + j + k) \leq 0.50$ である。}

20

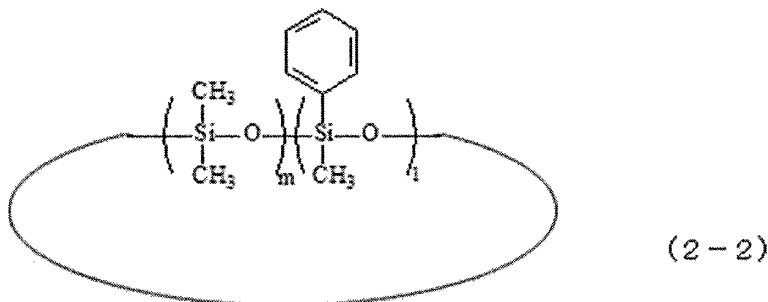
で表されるケイ素含有化合物と、

下記一般式(2-1)又は(2-2)：

【化14】



30



40

{式中、mは1以上5以下の整数である。}

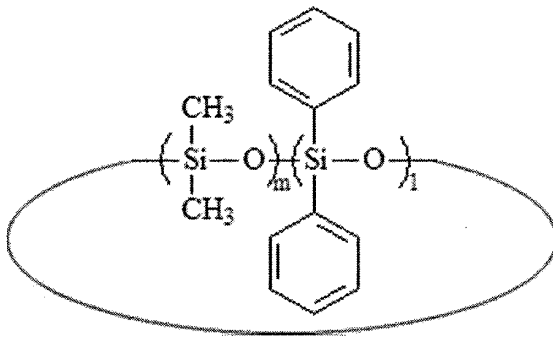
のうちmが3以上の整数である少なくともいずれか一方のケイ素含有化合物と、任意に、下記一般式(3)：

50



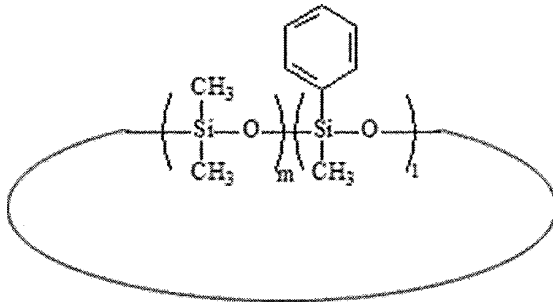


## 【化 1 7】



(2-1)

10



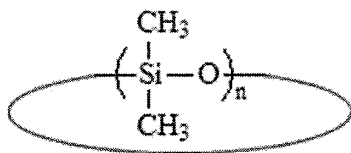
(2-2)

20

{ 式中、m は 1 以上 5 以下の整数である。 }

のうち m が 3 以上の整数である少なくともいずれか一方のケイ素含有化合物と、任意に、下記一般式 ( 3 ) :

## 【化 1 8】



(3)

30

{ 式中、n は 2 以上 8 以下の整数である。 }

で表されるケイ素含有化合物とを含む、組成物を提供する工程と ;

前記一般式 ( 2 - 1 ) 又は ( 2 - 2 ) のうち m が 3 以上の整数であるケイ素含有化合物の総量を、前記一般式 ( 1 )、( 2 - 1 )、( 2 - 2 ) 及び ( 3 ) のケイ素含有化合物の合計質量を基準として、低減する工程とを含む、

前記低減する工程は、前記組成物を、200 ~ 300 Pa 以下で 2 ~ 12 時間処理することを含む、方法。

## 【発明の詳細な説明】

40

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ケイ素含有化合物を含む組成物、及びケイ素含有化合物の精製方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

ケイ素含有化合物 ( シロキサン含有化合物、シロキサン化合物、又はポリオルガノシロキサンともいう ) は、その取り扱いが容易であり、かつ電気特性、耐候性などに優れるため、例えば、電気・電子分野での接着剤として、あるいは建材用のシーリング材として、様々な分野で各種用途に応用されている。ケイ素含有化合物は、特に、電気・電子分野では、部品の固定や絶縁性の確保のために使用されている。しかしながら、これらに使用され

50

るシリコーンが原因となり、接点を有する部品などにおいて導電性を阻害する「シリコーントラブル」が問題となっている。シリコーントラブルは、非硬化性あるいは硬化性のシリコーン組成物中に含まれる低分子環状シロキサンが揮発し、接点に付着して火花により燃焼することによって生成されるシリカなどの絶縁性物質が原因であると推定される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】国際公開第2014/148441号

国際公開第2014/098235号

特開2016-029126号公報

特開2006-028533号公報

特開2002-012666号公報

特表2007-512568号公報

特表2012-511173号公報

特開2010-067957号公報

特開2013-179306号公報

国際公開第2005/068535号

【非特許文献】

【0004】

【文献】信越化学工業株式会社ホームページ、“Q & A”、“シリコーングリース・オイルコンパウンドについて”、[online]、[平成30年3月13日検索]、インターネット URL: <https://www.silicone.jp/contact/qa/qa103.shtml>

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献1及び2は、ポリイミド前駆体のモノマーとして、シロキサン含有化合物を用いている。このようなシロキサン含有化合物は、低分子量の環状シロキサン（以下、低分子環状シロキサンともいう）を含有する。この低分子環状シロキサンは、上述のとおり、プロセスの製造装置の接点不良を発生するおそれがある。例えば、非特許文献1を参照されたい。

【0006】

特許文献3～5は、この低分子環状シロキサンを精製によって低減したポリイミド前駆体を記載している。特許文献3は、シロキサン含有化合物をアセトンに添加後、遠心分離し、デカンテーションすることにより低分子環状シロキサンを除去しており、得られるポリイミドは、透明性、アウトガスの発生が少ないことを記載している。特許文献4及び5は、シロキサン含有化合物を特定条件でストリッピングし、またはシロキサン含有化合物を2-ブタノンに溶解してメタノールで再沈殿することにより、シロキサン含有化合物を精製しており、得られるポリイミドの接着性が改善されることを記載している。

【0007】

本発明者らは、上記特許文献3～5に記載された精製方法と同様の方法で精製したシロキサン含有化合物を用いてポリイミド前駆体を合成し、それを用いてポリイミドを製造した。その結果、ポリイミド製造プロセスで多量のポリイミド前駆体を処理した場合、ポリイミドフィルムに付着する異物のカウント数評価が劣ること、及び、未精製品に比べて精製品を用いた場合の黄色度（YI値）の改善の程度が不十分であることを見出した。従って本発明は、従来のケイ素含有化合物を含む組成物を用いた場合と比較して、得られるポリイミドの黄色度（YI値）がより改善され、ポリイミド製造プロセスで発生する異物を低減しうるポリイミド前駆体組成物を製造することができる、ケイ素含有化合物を含む組成物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】

【0008】

10

20

30

40

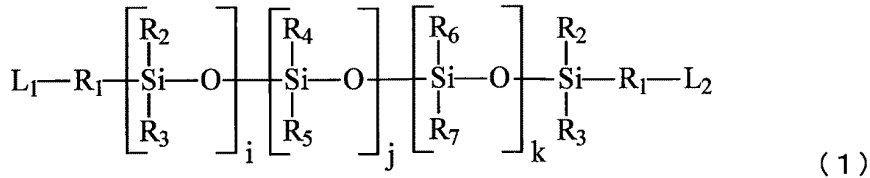
50

本発明者らは、鋭意検討を行った結果、特許文献 3 ~ 5 で低減される低分子環状シロキサンは、メチル側鎖体（後述する一般式（3））であり、フェニル側鎖体（後述する一般式（2-1）又は（2-2））ではないことに着目した。そして、ケイ素含有化合物を精製し、低分子環状シロキサンのフェニル側鎖体を特定の量に低減したケイ素含有化合物をポリイミド前駆体の製造に用いることで、上記課題を解決することができることを見いだした。本発明の実施形態を下記の項目 [ 1 ] ~ [ 2 4 ] に列記する。

[ 1 ]

下記一般式（1）：

【化 1】

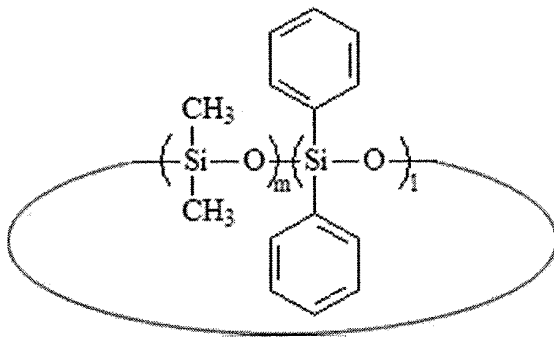


{ 式中、複数存在する R<sub>1</sub> は、それぞれ独立に、単結合又は炭素数 1 ~ 10 の二価の有機基であり、R<sub>2</sub> 及び R<sub>3</sub> は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 10 の一価の有機基であり、少なくとも一つは炭素数 1 ~ 5 の一価の脂肪族炭化水素基であり、R<sub>4</sub> 及び R<sub>5</sub> は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 10 の一価の有機基であり、少なくとも一つは炭素数 6 ~ 10 の一価の芳香族基であり、R<sub>6</sub> 及び R<sub>7</sub> は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 10 の一価の有機基であり、少なくとも一つは不飽和脂肪族炭化水素基を有する有機基であり、L<sub>1</sub> 及び L<sub>2</sub> は、それぞれ独立に、アミノ基、酸無水物基、イソシアネート基、カルボキシル基、酸エステル基、酸ハライド基、ヒドロキシ基、エポキシ基、又はメルカプト基であり、i 及び j は、それぞれ独立に、1 ~ 200 の整数であり、k は、0 ~ 200 の整数であり、0.05 ≤ j / (i + j + k) ≤ 0.50 である。 }

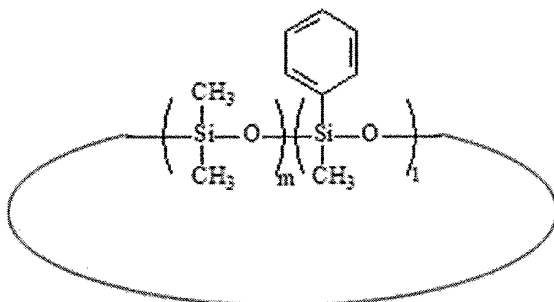
で表されるケイ素含有化合物と、

下記一般式（2-1）又は（2-2）：

【化 2】



(2-1)



(2-2)

10

20

30

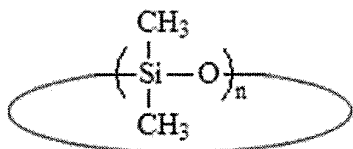
40

50

{ 式中、m は 1 以上の整数である。 }

のうちm が 3 以上の整数である少なくともいずれか一方のケイ素含有化合物と、任意に、下記一般式 ( 3 ) :

【化 3】



( 3 )

10

{ 式中、n は 2 以上の整数である。 }

で表されるケイ素含有化合物とを含む、組成物であって、

上記一般式 ( 2 - 1 ) 又は ( 2 - 2 ) のうちm が 3 以上の整数であるケイ素含有化合物の総量が、上記一般式 ( 1 )、( 2 - 1 )、( 2 - 2 ) 及び ( 3 ) のケイ素含有化合物の合計質量を基準として、0 ppm より多く 46,000 ppm 以下であり、

上記組成物は、上記ケイ素含有化合物、テトラカルボン酸二無水物、及びジアミンを共重合したポリイミド前駆体の製造に用いられる、組成物。

[ 2 ]

上記一般式 ( 2 - 1 ) 又は ( 2 - 2 ) のうちm が 3 以上の整数であるケイ素含有化合物の総量が、上記一般式 ( 1 )、( 2 - 1 )、( 2 - 2 ) 及び ( 3 ) のケイ素含有化合物の合計質量を基準として、0 ppm より多く 10,000 ppm 以下である、項目 1 に記載の組成物。

20

[ 3 ]

上記一般式 ( 2 - 1 ) 又は ( 2 - 2 ) のうちm が 3 以上の整数であるケイ素含有化合物の総量が、上記一般式 ( 1 )、( 2 - 1 )、( 2 - 2 ) 及び ( 3 ) のケイ素含有化合物の合計質量を基準として、0 ppm より多く 6,000 ppm 以下である、項目 2 に記載の組成物。

[ 4 ]

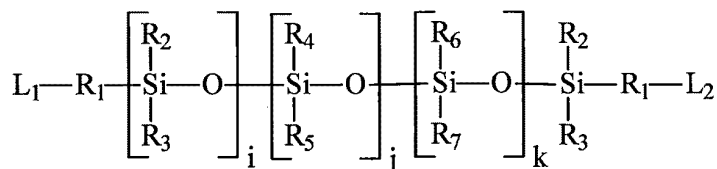
上記一般式 ( 2 - 1 ) 又は ( 2 - 2 ) で表されるケイ素含有化合物において、m は 3 ~ 5 の整数である、項目 1 ~ 3 いずれか一項に記載の組成物。

30

[ 5 ]

下記一般式 ( 1 ) :

【化 4】



( 1 )

40

{ 式中、複数存在する R<sub>1</sub> は、それぞれ独立に、単結合又は炭素数 1 ~ 10 の二価の有機基であり、R<sub>2</sub> 及び R<sub>3</sub> は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 10 の一価の有機基であり、少なくとも一つは炭素数 1 ~ 5 の一価の脂肪族炭化水素基であり、R<sub>4</sub> 及び R<sub>5</sub> は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 10 の一価の有機基であり、少なくとも一つは炭素数 6 ~ 10 の一価の芳香族基であり、R<sub>6</sub> 及び R<sub>7</sub> は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 10 の一価の有機基であり、少なくとも一つは不飽和脂肪族炭化水素基を有する有機基であり、L<sub>1</sub> 及び L<sub>2</sub> は、それぞれ独立に、アミノ基、酸無水物基、イソシアネート基、カルボキシル基、酸エステル基、酸ハライド基、ヒドロキシ基、エポキシ基、又はメルカプト基であり、i 及び

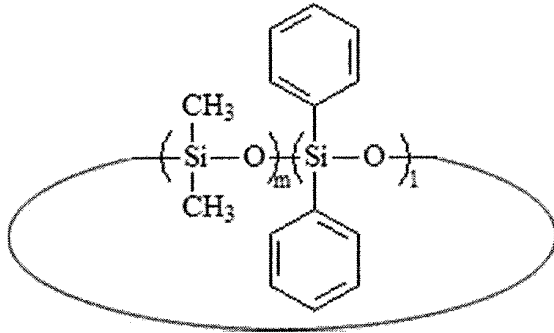
50

j は、それぞれ独立に、1 ~ 200 の整数であり、k は、0 ~ 200 の整数であり、 $0 \leq j / (i + j + k) \leq 0.50$  である。}

で表されるケイ素含有化合物と、

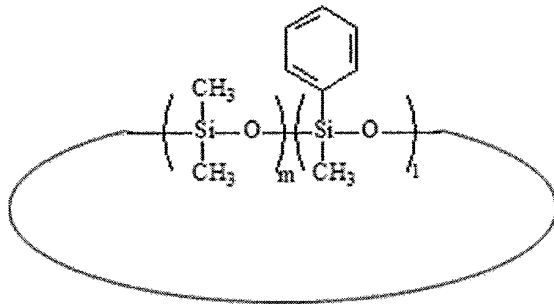
下記一般式 (2-1) 又は (2-2) :

【化5】



(2-1)

10



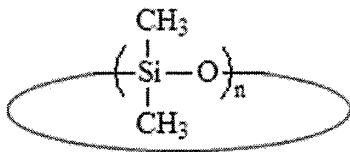
(2-2)

20

{ 式中、m は 1 以上の整数である。 }

のうち m が 3 である少なくともいずれか一方のケイ素含有化合物と、任意に、下記一般式 (3) :

【化6】



(3)

30

{ 式中、n は 2 以上の整数である。 }

で表されるケイ素含有化合物とを含む、組成物であって、

上記一般式 (2-1) 又は (2-2) のうち m が 3 であるケイ素含有化合物の総量は、上記一般式 (1)、(2-1)、(2-2) 及び (3) のケイ素含有化合物の合計質量を基準として、0 ppm より多く 25,000 ppm 以下であり、

40

上記組成物は、上記ケイ素含有化合物、テトラカルボン酸二無水物、及びジアミンを共重合したポリイミド前駆体の製造に用いられる、組成物。

[ 6 ]

上記一般式 (2-1) 又は (2-2) のうち m が 3 であるケイ素含有化合物の総量が、上記一般式 (1)、(2-1)、(2-2) 及び (3) のケイ素含有化合物の合計質量を基準として、0 ppm より多く 6,600 ppm 以下である、項目 5 に記載の組成物。

[ 7 ]

上記一般式 (2-1) 又は (2-2) のうち m が 3 であるケイ素含有化合物の総量が、上記一般式 (1)、(2-1)、(2-2) 及び (3) のケイ素含有化合物の合計質量を基

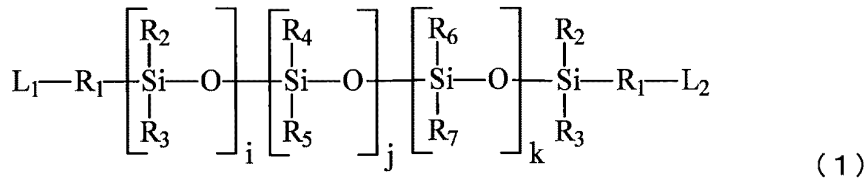
50

準として、0 ppmより多く3,700 ppm以下である、項目6に記載の組成物。

[ 8 ]

下記一般式(1)：

【化7】



10

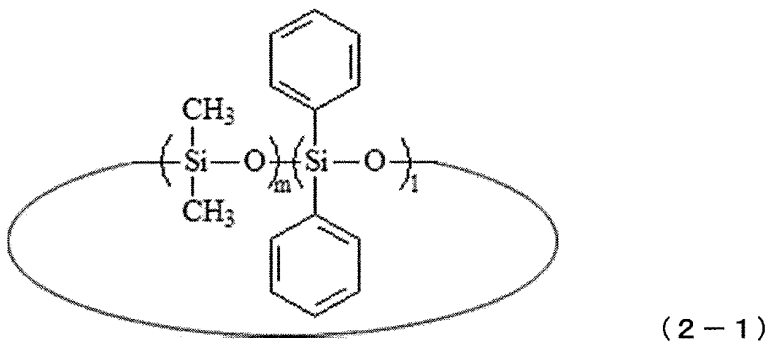
{式中、複数存在するR<sub>1</sub>は、それぞれ独立に、単結合又は炭素数1~10の二価の有機基であり、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は、それぞれ独立に、炭素数1~10の一価の有機基であり、少なくとも一つは炭素数1~5の一価の脂肪族炭化水素基であり、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は、それぞれ独立に、炭素数1~10の一価の有機基であり、少なくとも一つは炭素数6~10の一価の芳香族基であり、R<sub>6</sub>及びR<sub>7</sub>は、それぞれ独立に、炭素数1~10の一価の有機基であり、少なくとも一つは不飽和脂肪族炭化水素基を有する有機基であり、L<sub>1</sub>及びL<sub>2</sub>は、それぞれ独立に、アミノ基、酸無水物基、イソシアネート基、カルボキシル基、酸エステル基、酸ハライド基、ヒドロキシ基、エポキシ基、又はメルカプト基であり、i及びjは、それぞれ独立に、1~200の整数であり、kは、0~200の整数であり、0.05 ≤ j / (i + j + k) ≤ 0.50である。}

20

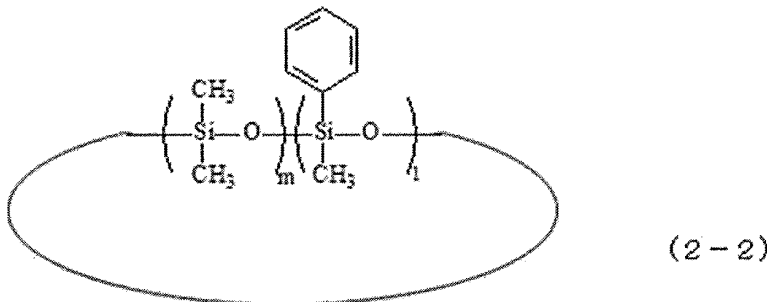
で表されるケイ素含有化合物と、

下記一般式(2-1)又は(2-2)：

【化8】



30



40

{式中、mは1以上の整数である。}

のうちmが4である少なくともいずれか一方のケイ素含有化合物と、

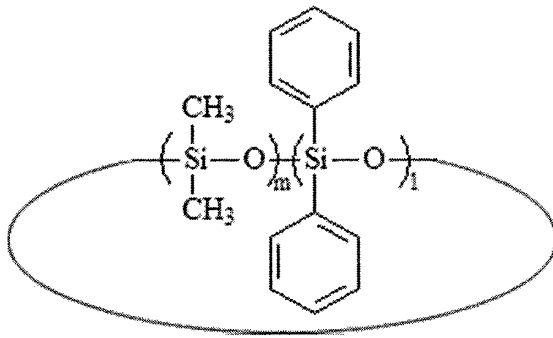
任意に、下記一般式(3)：

50



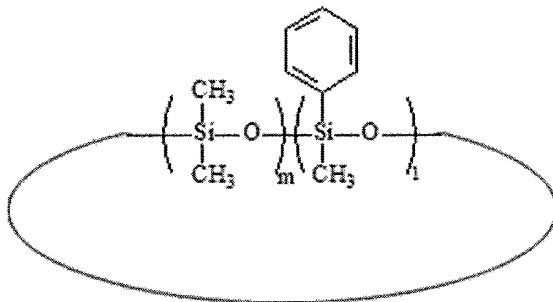


## 【化 1 1】



(2-1)

10



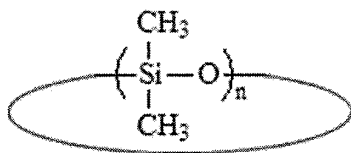
(2-2)

20

{ 式中、m は 1 以上の整数である。 }

のうちm が 3 以上の整数である少なくともいずれか一方のケイ素含有化合物と、  
下記一般式 (3) :

## 【化 1 2】



(3)

30

{ 式中、n は 2 以上の整数である。 }

で表されるケイ素含有化合物とを含む、組成物であって、  
上記一般式 (2-1) 又は (2-2) のうちm が 3 以上の整数であるケイ素含有化合物と、  
上記一般式 (3) のうちn が 3 以上の整数であるケイ素含有化合物との総量が、上記一  
般式 (1)、(2-1)、(2-2) 及び (3) のケイ素含有化合物の合計質量を基準と  
して、0 ppm より多く 47,000 ppm 以下であり、  
上記組成物は、上記ケイ素含有化合物、テトラカルボン酸二無水物、及びジアミンを共重  
合したポリイミド前駆体の製造に用いられる、組成物。

40

## [ 1 2 ]

上記一般式 (2-1) 又は (2-2) のうちm が 3 以上の整数であるケイ素含有化合物と、  
上記一般式 (3) のうちn が 3 以上の整数であるケイ素含有化合物との総量が、上記一  
般式 (1)、(2-1)、(2-2) 及び (3) のケイ素含有化合物の合計質量を基準と  
して、0 ppm より多く 11,000 ppm 以下である、項目 1 1 に記載の組成物。

## [ 1 3 ]

上記一般式 (2-1) 又は (2-2) で表されるケイ素含有化合物において、m は 3 ~ 5  
の整数である、項目 1 1 又は 1 2 に記載の組成物。

## [ 1 4 ]

上記一般式 (3) で表されるケイ素含有化合物において、n は 3 ~ 8 の整数である、項目

50

11 ~ 13 のいずれか一項に記載の組成物。

[ 15 ]

上記一般式(1)で表されるケイ素含有化合物の、L<sub>1</sub>及びL<sub>2</sub>が、それぞれ独立に、アミノ基又は酸無水物基である、項目1 ~ 14 のいずれか一項に記載の組成物。

[ 16 ]

上記一般式(1)で表されるケイ素含有化合物の、L<sub>1</sub>及びL<sub>2</sub>が、アミノ基である、項目15に記載の組成物。

[ 17 ]

上記テトラカルボン酸二無水物が、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸無水物、シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物、及びシクロブタンテトラカルボン酸二無水物からなる群から選択される少なくとも1つである、項目1 ~ 16 のいずれか一項に記載の組成物。

[ 18 ]

上記ジアミンが、4,4'(3,3')-ジアミノジフェニルスルホン、m-トリジン、p-フェニレンジアミン、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン、及び2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンからなる群から選択される少なくとも1つである、項目1 ~ 17 のいずれか一項に記載の組成物。

[ 19 ]

上記ポリイミド前駆体を硬化して得られるポリイミド樹脂膜が、フレキシブル基板に用いられる、項目1 ~ 18 のいずれか一項に記載の組成物。

[ 20 ]

上記ポリイミド前駆体を硬化して得られるポリイミド樹脂膜が、フレキシブルディスプレイに用いられる、項目1 ~ 19 のいずれか一項に記載の組成物。

[ 21 ]

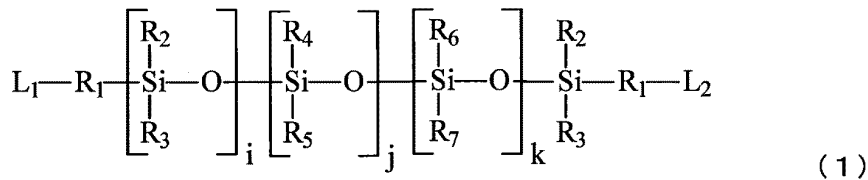
上記一般式(2-1)又は(2-2)で表されるケイ素含有化合物が、上記一般式(2-1)で表されるケイ素含有化合物である、項目1 ~ 20 のいずれか一項に記載の組成物。

[ 22 ]

ケイ素含有化合物、テトラカルボン酸二無水物、及びジアミンを共重合したポリイミド前駆体の製造に用いられる、ケイ素含有化合物の精製方法であって、上記方法は：

下記一般式(1)

【化13】



{ 式中、複数存在するR<sub>1</sub>は、それぞれ独立に、単結合又は炭素数1 ~ 10の二価の有機基であり、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は、それぞれ独立に、炭素数1 ~ 10の一価の有機基であり、少なくとも一つは炭素数1 ~ 5の一価の脂肪族炭化水素基であり、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は、それぞれ独立に、炭素数1 ~ 10の一価の有機基であり、少なくとも一つは炭素数6 ~ 10の一価の芳香族基であり、R<sub>6</sub>及びR<sub>7</sub>は、それぞれ独立に、炭素数1 ~ 10の一価の有機基であり、少なくとも一つは不飽和脂肪族炭化水素基を有する有機基であり、L<sub>1</sub>及びL<sub>2</sub>は、それぞれ独立に、アミノ基、酸無水物基、イソシアネート基、カルボキシル基、酸エステル基、酸ハライド基、ヒドロキシ基、エポキシ基、又はメルカプト基であり、i及びjは、それぞれ独立に、1 ~ 200の整数であり、kは、0 ~ 200の整数であり、0.05 ≤ j / (i + j + k) ≤ 0.50である。 }

で表されるケイ素含有化合物と、

10

20

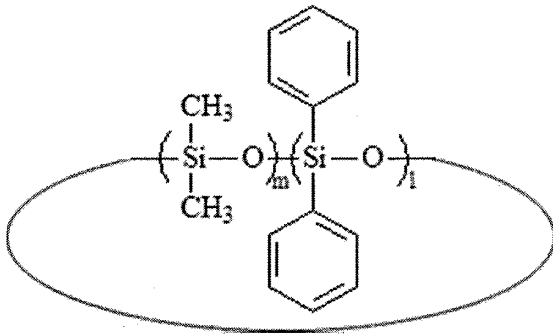
30

40

50

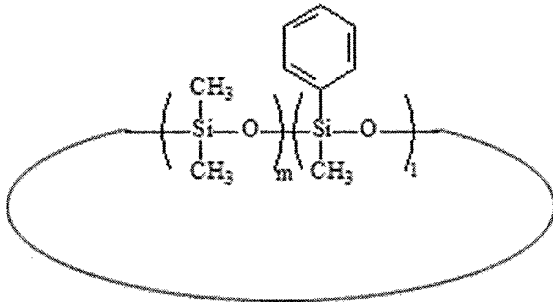
下記一般式 ( 2 - 1 ) 又は ( 2 - 2 ) :

【化 1 4】



( 2 - 1 )

10



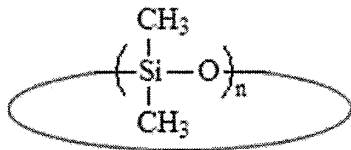
( 2 - 2 )

20

{ 式中、m は 1 以上の整数である。 }

のうちm が 3 以上の整数である少なくともいずれか一方のケイ素含有化合物と、任意に、下記一般式 ( 3 ) :

【化 1 5】



( 3 )

30

{ 式中、n は 2 以上の整数である。 }

で表されるケイ素含有化合物とを含む、組成物を提供する工程と ;

上記一般式 ( 2 - 1 ) 又は ( 2 - 2 ) のうちm が 3 以上の整数であるケイ素含有化合物の総量を、上記一般式 ( 1 )、( 2 - 1 )、( 2 - 2 ) 及び ( 3 ) のケイ素含有化合物の合計質量を基準として、0 ppm より多く 46,000 ppm 以下に低減する工程とを含む、方法。

[ 2 3 ]

40

上記一般式 ( 2 - 1 ) 又は ( 2 - 2 ) で表されるケイ素含有化合物が、上記一般式 ( 2 - 1 ) で表されるケイ素含有化合物である、項目 2 2 に記載のケイ素含有化合物の精製方法。

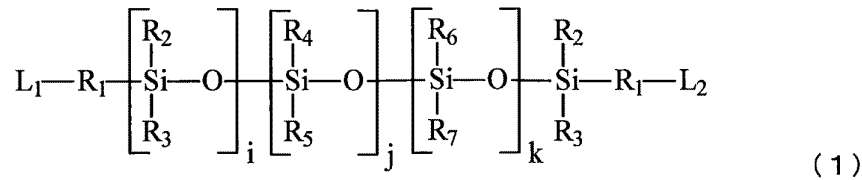
[ 2 4 ]

ケイ素含有化合物、テトラカルボン酸二無水物、及びジアミンを共重合したポリイミド前駆体の製造に用いられる、ケイ素含有化合物の精製方法であって、上記方法は :

下記一般式 ( 1 )

50

## 【化 1 6】

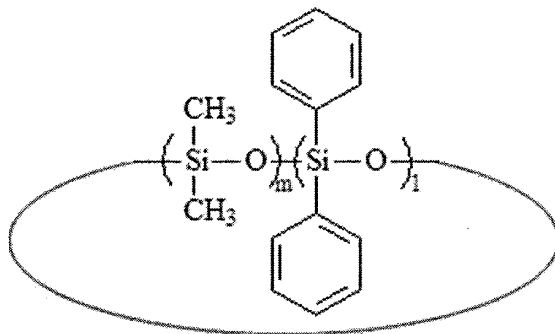


{ 式中、複数存在する  $R_1$  は、それぞれ独立に、単結合又は炭素数 1 ~ 10 の二価の有機基であり、 $R_2$  及び  $R_3$  は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 10 の一価の有機基であり、少なくとも一つは炭素数 1 ~ 5 の一価の脂肪族炭化水素基であり、 $R_4$  及び  $R_5$  は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 10 の一価の有機基であり、少なくとも一つは炭素数 6 ~ 10 の一価の芳香族基であり、 $R_6$  及び  $R_7$  は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 10 の一価の有機基であり、少なくとも一つは不飽和脂肪族炭化水素基を有する有機基であり、 $L_1$  及び  $L_2$  は、それぞれ独立に、アミノ基、酸無水物基、イソシアネート基、カルボキシル基、酸エステル基、酸ハライド基、ヒドロキシ基、エポキシ基、又はメルカプト基であり、 $i$  及び  $j$  は、それぞれ独立に、1 ~ 200 の整数であり、 $k$  は、0 ~ 200 の整数であり、 $0.05 \leq j / (i + j + k) \leq 0.50$  である。 }

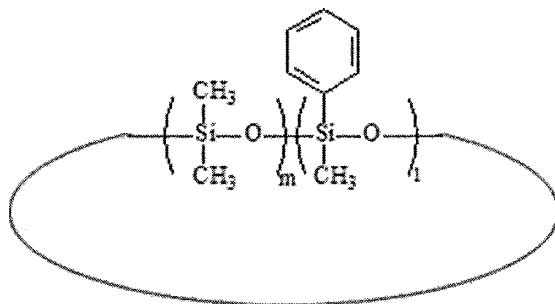
で表されるケイ素含有化合物と、

下記一般式 (2-1) 又は (2-2) :

## 【化 1 7】



(2-1)



(2-2)

{ 式中、 $m$  は 1 以上の整数である。 }

のうち  $m$  が 3 以上の整数である少なくともいずれか一方のケイ素含有化合物と、任意に、下記一般式 (3) :

10

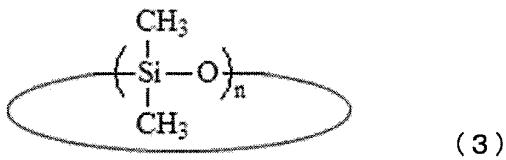
20

30

40

50

【化 1 8】



{ 式中、n は 2 以上の整数である。 }

で表されるケイ素含有化合物とを含む、組成物を提供する工程と；

上記一般式 ( 2 - 1 ) 又は ( 2 - 2 ) のうち m が 3 以上の整数であるケイ素含有化合物の総量を、上記一般式 ( 1 )、( 2 - 1 )、( 2 - 2 ) 及び ( 3 ) のケイ素含有化合物の合計質量を基準として、低減する工程とを含み、

上記低減する工程は、上記組成物を、200 ~ 300 、300 Pa 以下で 2 ~ 12 時間処理することを含む、方法。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、従来のケイ素含有化合物を含む組成物を用いた場合と比較して、得られるポリイミドの黄色度 ( Y I 値 ) がより改善され、ポリイミド製造プロセスで発生する異物を低減しうるポリイミド前駆体組成物を製造することができる、ケイ素含有化合物を含む組成物を提供することができる。なお、上述の記載は、本発明の全ての実施形態及び本発明に関する全ての利点を開示したものとみなしてはならない。本発明の更なる実施形態及びその利点は、以下の記載を参照することにより明らかとなる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図 1】図 1 は、トップエミッション型フレキシブル有機 EL ディスプレイの、ポリイミド基板より上部の構造を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明の例示の実施の形態 ( 以下、「本実施形態」と略記する。 ) について、詳細に説明する。本発明は、本実施形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。本願明細書において、各数値範囲の上限値及び下限値は任意に組み合わせることができる。

【0012】

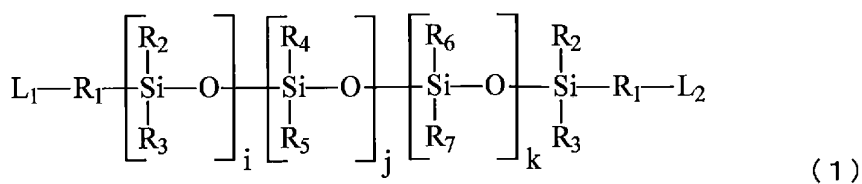
《ケイ素含有化合物を含む組成物》

ケイ素含有化合物

本実施形態の組成物は、下記一般式 ( 1 ) で表されるケイ素含有化合物を含む。

【0013】

【化 1 9】



{ 式中、複数存在する R<sub>1</sub> は、それぞれ独立に、単結合又は炭素数 1 ~ 10 の二価の有機基であり、R<sub>2</sub> 及び R<sub>3</sub> は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 10 の一価の有機基であり、少なくとも一つは炭素数 1 ~ 5 の一価の脂肪族炭化水素基であり、R<sub>4</sub> 及び R<sub>5</sub> は、炭素数

10

20

30

40

50

1 ~ 10の一価の有機基であり、少なくとも一つはそれぞれ独立に、炭素数6 ~ 10の一価の芳香族基であり、R<sub>6</sub>及びR<sub>7</sub>は、それぞれ独立に、炭素数1 ~ 10の一価の有機基であり、少なくとも一つは不飽和脂肪族炭化水素基を有する有機基であり、L<sub>1</sub>及びL<sub>2</sub>は、それぞれ独立に、アミノ基、酸無水物基、イソシアネート基、カルボキシ基、酸エステル基、酸ハライド基、ヒドロキシ基、エポキシ基、又はメルカプト基であり、i及びjは、それぞれ独立に、1 ~ 200の整数であり、kは、0 ~ 200の整数である。}

【0014】

一般式(1)で表されるケイ素含有化合物のL<sub>1</sub>及びL<sub>2</sub>は、限定されないが、それぞれ独立に、ポリイミド前駆体を合成する際の反応性の観点でアミノ基、又は酸無水物基であることが好ましく、アミノ基であることがより好ましい。

10

【0015】

一般式(1)中、R<sub>1</sub>は、それぞれ独立に、単結合又は炭素数1 ~ 10の二価の有機基である。炭素数1 ~ 10の二価の有機基としては、直鎖状、環状、分枝状のいずれでもよく、飽和していても不飽和であってもよい。炭素数1 ~ 10の二価の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチレン、エチレン、n-プロピレン、i-プロピレン、n-ブチレン、s-ブチレン、t-ブチレン、n-ペンチレン、ネオペンチレン、n-ヘキシレン、n-ヘプチレン、n-オクチレン、n-ノニレン、及びn-デシレン基等の直鎖又は分岐鎖アルキレン基；並びにシクロプロピレン、シクロブチレン、シクロペンチレン、シクロヘキシレン、シクロヘプチレン、及びシクロオクチレン基等のシクロアルキレン基が挙げられる。炭素数1 ~ 10の二価の脂肪族炭化水素基としては、エチレン、n-プロピレン、及びi-プロピレンからなる群から選択される少なくとも一つであることが好ましい。

20

【0016】

一般式(1)中、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は、それぞれ独立に、炭素数1 ~ 10の一価の有機基であり、少なくとも一つは炭素数1 ~ 5の一価の脂肪族炭化水素基である。炭素数1 ~ 10の一価の有機基としては、直鎖状、環状、分枝状のいずれでもよく、飽和していても不飽和であってもよい。例えば、炭素数1 ~ 10の一価の有機基としては、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、s-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、ネオペンチル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、及びn-デシル基等の直鎖又は分岐鎖アルキル基；並びにシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、及びシクロオクチル基等のシクロアルキル基、フェニル、トリル、キシリル、-ナフチル、及び-ナフチル基等の芳香族基が挙げられる。炭素数1 ~ 5の一価の脂肪族炭化水素基としては、直鎖状、環状、分枝状のいずれでもよく、飽和していても不飽和であってもよい。例えば、炭素数1 ~ 5の一価の脂肪族炭化水素基としては、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、s-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、及びネオペンチル基等の直鎖または分岐鎖アルキル基；シクロプロピル、シクロブチル、及びシクロペンチル基等のシクロアルキル基が挙げられる。炭素数1 ~ 5の一価の脂肪族炭化水素基としては、メチル、エチル、及びn-プロピルからなる群から選択される少なくとも一つであることが好ましい。

30

【0017】

一般式(1)中、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は、それぞれ独立に、炭素数1 ~ 10の一価の有機基であり、少なくとも一つは炭素数6 ~ 10の一価の芳香族基である。炭素数1 ~ 10の一価の有機基としては、直鎖状、環状、分枝状のいずれでもよく、飽和していても不飽和であってもよい。例えば、炭素数1 ~ 10の一価の有機基としては、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、s-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、ネオペンチル、n-ヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、及びn-デシル基等の直鎖又は分岐鎖アルキル基；並びにシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、及びシクロオクチル基等のシクロアルキル基、フェニル、トリル、キシリル、-ナフチル、及び-ナフチル基等の芳香族基が挙げられる。炭素数6 ~ 10の一価の芳香族基としては、例えば、フェニル、トリル、キシリル、-ナフチル、及び-ナフチル基等が挙げられ、フェニル、トリル、又はキシリルであることが

40

50

好ましい。

【 0 0 1 8 】

一般式(1)中、 $R_6$ 及び $R_7$ は、それぞれ独立に、炭素数1~10の一価の有機基であり、少なくとも一つは不飽和脂肪族炭化水素基を有する有機基である。炭素数1~10の一価の有機基としては、直鎖状、環状、分枝状のいずれでもよく、例えば、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、 $i$ -プロピル、 $n$ -ブチル、 $s$ -ブチル、 $t$ -ブチル、 $n$ -ペンチル、ネオペンチル、 $n$ -ヘキシル、 $n$ -ヘプチル、 $n$ -オクチル、 $n$ -ノニル、及び $n$ -デシル基等の直鎖又は分岐鎖アルキル基；並びにシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、及びシクロオクチル基等のシクロアルキル基、フェニル、トリル、キシリル、 $-$ ナフチル、及び $-$ ナフチル基等の芳香族基が挙げられる。炭素数1~10の一価の有機基としては、メチル、エチル、及びフェニルからなる群から選択される少なくとも一つであることが好ましい。不飽和脂肪族炭化水素基を有する有機基としては、炭素数3~10の不飽和脂肪族炭化水素基であってよく、直鎖状、環状、分枝状のいずれでもよい。炭素数3~10の不飽和脂肪族炭化水素基としては、例えば、ビニル、アリル、プロペニル、3-ブテニル、2-ブテニル、ペンテニル、シクロペンテニル、ヘキセニル、シクロヘキセニル、ヘプテニル、オクテニル、ノネニル、デセニル、エチニル、プロピニル、ブチニル、ペンチニル、及びヘキシニル基等が挙げられる。炭素数3~10の不飽和脂肪族炭化水素基としては、ビニル、アリル、及び3-ブテニルからなる群から選択される少なくとも一つであることが好ましい。

10

【 0 0 1 9 】

一般式(1)中、 $R_1$ ~ $R_7$ の水素原子の一部又は全部は、F、Cl、Br等のハロゲン原子等の置換基で置換されていてもよく、非置換であってもよい。

20

【 0 0 2 0 】

$i$ 及び $j$ は、それぞれ独立に、1~200の整数であり、好ましくは2~100の整数、より好ましくは4~80の整数、更に好ましくは8~40の整数である。 $k$ は、0~200の整数であり、好ましくは0~50の整数、より好ましくは0~20の整数、更に好ましくは0~5の整数である。ケイ素含有化合物の分子量制御の観点から $i$ 、 $j$ 、 $k$ は、 $0.05 \leq j / (i + j + k) \leq 0.50$ である。

【 0 0 2 1 】

低分子環状シロキサン

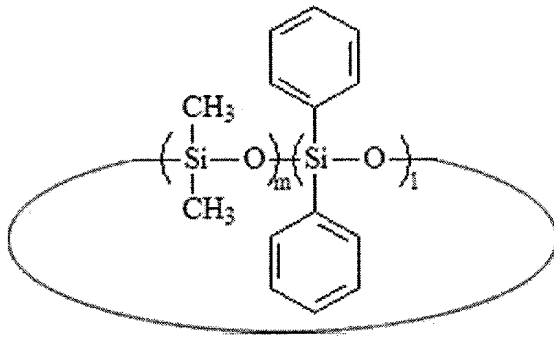
本実施形態の組成物は、下記一般式(2-1)又は(2-2)で表される低分子環状シロキサンのうち、 $m$ が3以上の整数である少なくともいずれか一方の低分子環状シロキサンを含む(単に「(2)」というときには、「(2-1)又は(2-2)」を意味する)。本実施形態の組成物は、一般式(2-1)又は(2-2)のうち $m$ が1又は2の化合物を含んでもよく、含まなくてもよい。本実施形態の組成物は、一般式(2-1)又は(2-2)のうち一方のみ含んでもよく、これらの両方を含んでもよい。一般式(2-1)又は(2-2)で表される化合物は、好ましくは、一般式(2-1)で表される化合物である。すなわち、本実施形態の樹脂組成物は、好ましくは、少なくとも一般式(2-1)で表される化合物を含む。

30

【 0 0 2 2 】

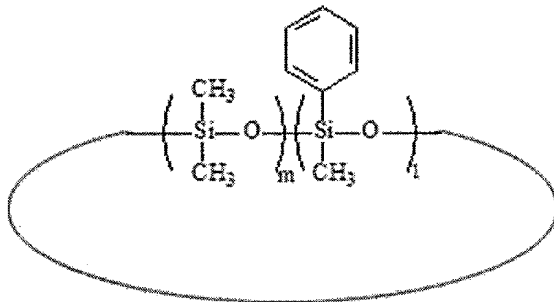
40

【化 2 0】



(2-1)

10



(2-2)

20

{ 式中、 $m$ は1以上の整数、好ましくは2以上の整数である。なお、式(2-1)における $(Si(Ph)_2-O)$ 、及び式(2-2)における $(Si(Ph)(CH_3)-O)$ の下付き文字は数字の1である。 }

【0023】

一般式(2)のうち $m$ が3以上である化合物の総量は、一般式(1)、(2)及び(3)のケイ素含有化合物の合計質量を基準として、0 ppmより多く46,000 ppm以下であり、好ましくは0 ppmより多く10,000 ppm以下、より好ましくは0 ppmより多く6,000 ppm以下である。ここで、一般式(2)で表される化合物の総量とは、樹脂組成物が一般式(2-1)又は(2-2)のうち一方のみ含む場合はその総量、これらの両方を含む場合はその総量を意味する。

30

【0024】

一般式(2)のうち $m$ が3~5である化合物の総量は、一般式(1)、(2)及び(3)のケイ素含有化合物の合計質量を基準として、好ましくは0 ppmより多く46,000 ppm以下であり、より好ましくは0 ppmより多く10,000 ppm以下、更に好ましくは0 ppmより多く6,000 ppm以下であってもよい。

【0025】

一般式(2)のうち $m$ が3である化合物の総量は、一般式(1)、(2)及び(3)のケイ素含有化合物の合計質量を基準として、好ましくは0 ppmより多く25,000 ppm以下、より好ましくは0 ppmより多く6,600 ppm以下、更に好ましくは0 ppmより多く3,700 ppm以下であってもよい。一般式(2)のうち $m$ が4である化合物の総量は、一般式(1)、(2)及び(3)のケイ素含有化合物の合計質量を基準として、好ましくは0 ppmより多く15,000 ppm以下、より好ましくは0 ppmより多く2,500 ppm以下、更に好ましくは0 ppmより多く1,400 ppm以下であってもよい。一般式(2)で表される化合物の総量が上記の範囲内であると、得られるポリアミド樹脂膜の $YI$ 値がより低下するため好ましい。

40

【0026】

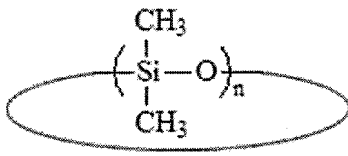
本実施形態の組成物は、上記一般式(2)で表される化合物に加えて、下記一般式(3)で表される化合物を更に含んでもよい。

【0027】

50



## 【化 2 1】



(3)

{ 式中、n は 2 以上の整数、好ましくは 3 以上の整数である。 }

## 【 0 0 2 8 】

一般式 ( 3 ) のうち n が 3 以上の整数である化合物の量は、一般式 ( 1 )、( 2 ) 及び ( 3 ) のケイ素含有化合物の合計質量を基準として、好ましくは 0 ppm より多く 5, 0 0 0 ppm 以下、より好ましくは 0 ppm より多く 1, 0 0 0 ppm 以下、更に好ましくは 0 ppm より多く 5 0 0 ppm 以下である。一般式 ( 3 ) のうち n が 3 ~ 8 である化合物の総量は、一般式 ( 1 )、( 2 ) 及び ( 3 ) のケイ素含有化合物の合計質量を基準として、好ましくは 0 ppm より多く 5, 0 0 0 ppm 以下、より好ましくは 0 ppm より多く 1, 0 0 0 ppm 以下、更に好ましくは 0 ppm より多く 5 0 0 ppm 以下であってもよい。

## 【 0 0 2 9 】

一般式 ( 2 ) のうち m が 3 以上の整数である化合物と、一般式 ( 3 ) のうち n が 3 以上の整数である化合物との総量は、一般式 ( 1 )、( 2 ) 及び ( 3 ) のケイ素含有化合物の質量を基準として、好ましくは 0 ppm より多く 4 7, 0 0 0 ppm 以下、より好ましくは 0 ppm より多く 1 1, 0 0 0 ppm 以下、更に好ましくは 0 ppm より多く 6, 3 0 0 ppm 以下である。この場合、一般式 ( 2 ) のうち m が 3 以上の整数である化合物の総量、好ましくは、m が 3 ~ 5 である化合物の総量は、一般式 ( 1 )、( 2 ) 及び ( 3 ) のケイ素含有化合物の合計質量を基準として、好ましくは 0 ppm より多く 4 6, 0 0 0 ppm 以下であり、より好ましくは 0 ppm より多く 1 0, 0 0 0 ppm 以下、更に好ましくは 0 ppm より多く 6, 0 0 0 ppm 以下であってもよい。一般式 ( 2 ) で表される化合物と一般式 ( 3 ) で表される化合物との総量が上記範囲内であると、ポリイミド樹脂膜の製造プロセスにおいて付着する異物の総数が低減される点で好ましい。

## 【 0 0 3 0 】

## 異物カウント数

一般式 ( 1 )、( 2 ) 及び ( 3 ) のケイ素含有化合物の質量を基準として、一般式 ( 2 ) のうち m が 3 以上 (好ましくは m が 3 ~ 5 ) の整数である環状シロキサンと、一般式 ( 3 ) のうち n が 3 以上 (好ましくは n が 3 ~ 8 ) の整数である環状シロキサンの総量が少ないほど、ポリイミド樹脂膜の製造プロセスにおいて付着する異物が少量であるため好ましい。このメカニズムは不明であるが、発明者らは以下のように推定している。すなわち、ポリイミド樹脂膜の製造において、一態様として、ポリイミド前駆体組成物をガラス基板等の支持体に塗布し、一つのオープン内で、例えば 1 0 0 で 3 0 分間加熱することにより溶媒を除去し、同一のオープン内で連続して、より高い温度、例えば 3 5 0 で 1 時間加熱することによりイミド化してポリイミド樹脂膜を形成することが行われる。ここで、一般式 ( 3 ) の環状シロキサンの方が、一般式 ( 2 ) の環状シロキサンよりも揮発し易い。したがって、溶媒を除去する際には、一般式 ( 3 ) の環状シロキサンが揮発し、イミド化の際には一般式 ( 2 ) の環状シロキサンが揮発して、オープン内に付着すると考えられる。特にオープンに投入するサンプル数が多い場合は、オープン内に一般式 ( 2 ) 及び ( 3 ) の環状シロキサンがより多く堆積し、それが落下することにより、ポリイミド樹脂膜に付着した異物になると考えられる。したがって、一般式 ( 2 ) のうち m が 3 以上の環状シロキサンと一般式 ( 3 ) のうち n が 3 以上の環状シロキサンの総量が少ないほど、ポリイミド樹脂膜の製造プロセスにおいて付着する異物が少量であると考えられる。

## 【 0 0 3 1 】

10

20

30

40

50

## 《ポリイミド前駆体》

本実施形態の組成物は、一般式(1)のケイ素含有化合物と、テトラカルボン酸二無水物と、ジアミンとを共重合したポリイミド前駆体の製造に用いられる。

## 【0032】

## テトラカルボン酸二無水物

テトラカルボン酸二無水物としては、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル)-3-メチル-シクロヘキセン-1,2ジカルボン酸無水物、1,2,3,4-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-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、メチレン-4,4'-ジフタル酸二無水物、1,1-エチリデン-4,4'-ジフタル酸二無水物、2,2-プロピリデン-4,4'-ジフタル酸二無水物、1,2-エチレン-4,4'-ジフタル酸二無水物、1,3-トリメチレン-4,4'-ジフタル酸二無水物、1,4-テトラメチレン-4,4'-ジフタル酸二無水物、1,5-ペンタメチレン-4,4'-ジフタル酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸二無水物、p-フェニレンビス(トリメリテート酸無水物)、チオ-4,4'-ジフタル酸二無水物、スルホニル-4,4'-ジフタル酸二無水物、1,3-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ベンゼン二無水物、1,3-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、1,4-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-2-プロピル]ベンゼン二無水物、1,4-ビス[2-(3,4-ジカルボキシフェニル)-2-プロピル]ベンゼン二無水物、ビス[3-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]メタン二無水物、ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]メタン二無水物、2,2-ビス[3-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物、2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジメチルシラン二無水物、1,3-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、及び1,2,7,8-フェナントレンテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。テトラカルボン酸二無水物は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

## 【0033】

テトラカルボン酸二無水物としては、ピロメリット酸二無水物(PMDA)、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)、4,4'-オキシジフタル酸無水物、シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物、及びシクロブタンテトラカルボン酸二無水物からなる群から選択される少なくとも1つであることが好ましい。

## 【0034】

これらの中でも、ピロメリット酸二無水物(PMDA)及びビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)は、ポリイミドフィルムの機械特性、低い厚み方向レタレーション(Rth)及び低い黄色度(YI値)などの光学特性、並びに高いガラス転移温度の観点から好ましい。一般式(1)で表される構造を有するポリイミド前駆体は、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの共重合体であり、かつ該テトラカルボン酸二無水物はピロメリット酸二無水物(PMDA)を含むことがより好ましい。

## 【0035】

全酸二無水物中の、ピロメリット酸二無水物(PMDA)及びビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)の合計含有量は、ポリイミドフィルムの低いRth及びYI値、並びに高いガラス転移温度の観点から、好ましくは60モル%以上、より好ましくは80

10

20

30

40

50

モル%以上、更に好ましくは100モル%である。

【0036】

全酸二無水物中の、ピロメリット酸二無水物(PMDA)の含有量は、ポリイミドフィルムの高いガラス転移温度の観点から、0モル%以上が好ましく、10モル%以上が好ましく、20モル%以上が好ましく、100モル%以下が好ましく、90モル%以下が好ましい。

【0037】

全酸二無水物中の、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)の含有量は、ポリイミドフィルムの低いRt<sub>h</sub>及びYI値の観点から、0モル%以上が好ましく、10モル%以上が好ましく、20モル%以上が好ましく、100モル%以下が好ましく、90モル%以下が好ましい。

10

【0038】

酸二無水物中の、ピロメリット酸二無水物(PMDA)：ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)の含有比率は、ポリイミドフィルムの低いRt<sub>h</sub>及びYI値、高いガラス転移温度、並びに伸度等を両立させる観点から、20：80～80：20が好ましく、30：70～70：30がより好ましい。

【0039】

ジアミン

ジアミンとしては、ジアミノジフェニルスルホン(例えば4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン)、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,3'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノビフェニル、3,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,4'-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、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、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、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、4,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4,4-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、1,4-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、9,10-ビス(4-アミノフェニル)アントラセン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)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、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、及び1,4-ビス(3-アミノプロピルジメチルシリル)ベンゼン等が挙げられる。ジアミンは、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

20

30

【0040】

ジアミンとしては、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、m-トリジン、p-フェニレンジアミン、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン、及び2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンからなる群から選択される少なくとも1つであることが好ましい。

40

【0041】

全ジアミン中のジアミノジフェニルスルホンの含有量は、50モル%以上、又は70モル%以上、又は90モル%以上、又は95モル%以上であってよい。ジアミノジフェニルスルホンの量が多いほど、ポリイミドフィルムのYI値が低減され、高いガラス転移温度が得られるため好ましい。ジアミノジフェニルスルホンとしては、4,4'-ジアミノジフェニルスルホンが、YI値の低減の観点から特に好ましい。

【0042】

ジアミノジフェニルスルホンと他のジアミンとを共重合させることが好ましい。ジアミノ

50

ジフェニルスルホンと共重合させる他のジアミンとしては、ポリイミドフィルムの高い耐熱性、及び低いYI値の観点から、好ましくはジアミドビフェニル類、より好ましくはジアミノビス(トリフルオロメチル)ビフェニル(TFMB)が挙げられる。全ジアミン中のジアミノビス(トリフルオロメチル)ビフェニル(TFMB)の含有量は、ポリイミドフィルムの低いYI値の観点から、好ましくは20モル%以上、より好ましくは30モル%以上である。ジアミンがジアミノジフェニルスルホン等の他の有利なジアミンを含むことができるようにする設計上の観点から、TFMBの含有量は、好ましくは80モル%以下、より好ましくは70モル%以下である。

#### 【0043】

##### ジカルボン酸

本実施態様におけるポリイミド前駆体を形成するための酸成分としては、その性能を損なわない範囲で、酸二無水物(例えば、上記で例示したテトラカルボン酸二無水物)に加えて、ジカルボン酸を使用してもよい。すなわち、本開示のポリイミド前駆体はポリアミドイミド前駆体であってもよい。このようなポリイミド前駆体から得られるフィルムは、機械伸度、ガラス転移温度Tg、YI値等の諸性能が良好であることがある。用いるジカルボン酸としては、芳香環を有するジカルボン酸及び脂環式ジカルボン酸が挙げられる。特に炭素数が8~36の芳香族ジカルボン酸、及び炭素数が6~34の脂環式ジカルボン酸からなる群から選択される少なくとも1つの化合物であることが好ましい。ここでいう炭素数には、カルボキシル基に含まれる炭素の数も含む。これらのうち、芳香環を有するジカルボン酸が好ましい。

#### 【0044】

芳香環を有するジカルボン酸としては、具体的には、例えばイソフタル酸、テレフタル酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、3,4'-ビフェニルジカルボン酸、3,3'-ビフェニルジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-スルホニルビス安息香酸、3,4'-スルホニルビス安息香酸、3,3'-スルホニルビス安息香酸、4,4'-オキシビス安息香酸、3,4'-オキシビス安息香酸、3,3'-オキシビス安息香酸、2,2'-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(3-カルボキシフェニル)プロパン、2,2'-ジメチル-4,4'-ビフェニルジカルボン酸、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニルジカルボン酸、2,2'-ジメチル-3,3'-ビフェニルジカルボン酸、9,9'-ビス(4-(4-カルボキシフェノキシ)フェニル)フルオレン、9,9'-ビス(4-(3-カルボキシフェノキシ)フェニル)フルオレン、4,4'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)ビフェニル、4,4'-ビス(3-カルボキシフェノキシ)ビフェニル、3,4'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)ビフェニル、3,4'-ビス(3-カルボキシフェノキシ)ビフェニル、3,3'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)ビフェニル、3,3'-ビス(3-カルボキシフェノキシ)ビフェニル、4,4'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)-p-ターフェニル、4,4'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)-m-ターフェニル、3,4'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)-p-ターフェニル、3,3'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)-p-ターフェニル、3,4'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)-m-ターフェニル、3,3'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)-m-ターフェニル、4,4'-ビス(3-カルボキシフェノキシ)-p-ターフェニル、4,4'-ビス(3-カルボキシフェノキシ)-m-ターフェニル、3,4'-ビス(3-カルボキシフェノキシ)-p-ターフェニル、3,3'-ビス(3-カルボキシフェノキシ)-p-ターフェニル、3,4'-ビス(3-カルボキシフェノキシ)-m-ターフェニル、3,3'-ビス(3-カルボキシフェノキシ)-m-ターフェニル、1,1-シクロブタンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサレンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサレンジカルボン酸、4,4'-ベンゾフェノンジカルボン酸、1,3-フェニレン二酢酸、1,4-フェニレン二酢酸等;及び国際公開第2005/068535号に記載の5-アミノイソフタル酸誘導体等が挙げられる。これらジカルボン酸をポリマーに実際に共重合させる場合には、塩化チオニル等から誘導される酸クロリド体、活性エステル体

10

20

30

40

50

等の形で使用してもよい。

【 0 0 4 5 】

重量平均分子量

本実施形態において、ポリイミド前駆体の重量平均分子量は、ポリイミドフィルムのYI値を低減させる観点から、好ましくは50,000以上、より好ましくは60,000以上である。また、ポリイミドフィルムのヘイズを低減させる観点から、ポリイミド前駆体の重量平均分子量は、好ましくは150,000以下、より好ましくは120,000以下である。ポリイミド前駆体の望ましい重量平均分子量は、所望される用途、ポリイミド前駆体の種類、ポリイミド前駆体組成物の固形分含有量、ポリイミド前駆体組成物が含まれる溶媒の種類等によって異なってよい。

10

【 0 0 4 6 】

ポリイミド前駆体の好ましい実施形態

本実施形態において特に好ましいポリイミド前駆体としては、下記(1)~(9)が挙げられる。

(1) 酸二無水物成分がピロメリット酸二無水物(PMDA)及びビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)であり、ジアミン成分がジアミノジフェニルスルホン(DAS)及びケイ素含有ジアミンである重縮合物。より好ましくは、重量平均分子量が80,000~100,000、固形分含有量が10~25質量%である。

(2) 酸二無水物成分がピロメリット酸二無水物(PMDA)及びビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)であり、ジアミン成分がジアミノビス(トリフルオロメチル)ビフェニル(TFMB)及びケイ素含有ジアミンである重縮合物。より好ましくは、重量平均分子量が65,000~90,000、固形分含有量が10~25質量%である。

20

(3) 酸二無水物成分がピロメリット酸二無水物(PMDA)及びビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)であり、ジアミン成分がジアミノジフェニルスルホン(DAS)、ジアミノビス(トリフルオロメチル)ビフェニル(TFMB)及びケイ素含有ジアミンである重縮合物。より好ましくは、重量平均分子量が95,000~120,000、固形分含有量が10~25質量%である。

(4) 酸二無水物成分がピロメリット酸二無水物(PMDA)であり、ジアミン成分がジアミノジフェニルスルホン(DAS)及びケイ素含有ジアミンである重縮合物。より好ましくは、重量平均分子量が100,000~110,000、固形分含有量が10~25質量%である。

30

(5) 酸二無水物成分がピロメリット酸二無水物(PMDA)であり、ジアミン成分がジアミノビス(トリフルオロメチル)ビフェニル(TFMB)及びケイ素含有ジアミンである重縮合物。より好ましくは、重量平均分子量が100,000~110,000、固形分含有量が10~25質量%である。

(6) 酸二無水物成分がピロメリット酸二無水物(PMDA)であり、ジアミン成分がジアミノジフェニルスルホン(DAS)、ジアミノビス(トリフルオロメチル)ビフェニル(TFMB)及びケイ素含有ジアミンである重縮合物。より好ましくは、重量平均分子量が110,000~120,000、固形分含有量が10~25質量%である。

【 0 0 4 7 】

(7) 酸二無水物成分がビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)であり、ジアミン成分がジアミノジフェニルスルホン(DAS)及びケイ素含有ジアミンである重縮合物。より好ましくは、重量平均分子量が70,000~80,000、固形分含有量が10~25質量%である。

40

(8) 酸二無水物成分がビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)であり、ジアミン成分がジアミノジフェニルスルホン(DAS)、ジアミノビス(トリフルオロメチル)ビフェニル(TFMB)及びケイ素含有ジアミンである重縮合物。より好ましくは、重量平均分子量が90,000~100,000、固形分含有量が10~25質量%である。

(9) 酸二無水物成分がビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)であり、ジアミン成分がジアミノビス(トリフルオロメチル)ビフェニル(TFMB)及びケイ素含有

50

ジアミンである重縮合物。より好ましくは、重量平均分子量が70,000~80,000、固形分含有量が10~25質量%である。

【0048】

上記(1)~(9)の重縮合物の材料成分において、ケイ素含有ジアミンは、好ましくは一般式(1)で表されるジアミノ(ポリ)シロキサンである。この場合、ジアミノ(ポリ)シロキサンの数平均分子量は、好ましくは500~12,000であり、より好ましくは、ジアミノ(ポリ)シロキサンは、両末端アミン変性メチルフェニルシリコンオイルである。

【0049】

溶媒

ポリイミド前駆体は、典型的にはポリイミド前駆体を含む組成物(ポリイミド前駆体組成物ともいう)として用いられ、ポリイミド前駆体組成物は、典型的に溶媒を含む。溶媒としては、ポリイミド前駆体の溶解性が良好で、かつ組成物の溶液粘度を適切に制御できるものが好ましく、ポリイミド前駆体の反応溶媒を、組成物の溶媒として用いることができる。その中でも、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、 $\gamma$ -ブチロラクトン(GBL)、一般式(5)で表される化合物等が好ましい。溶媒組成の具体例としては、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)単独、又はN-メチル-2-ピロリドン(NMP)と $\gamma$ -ブチロラクトン(GBL)との混合溶媒等が挙げられる。NMPとGBLとの質量比は、例えば、NMP:GBL(質量比)=10:90~90:10であってよい。

【0050】

追加の成分

ポリイミド前駆体組成物は、ポリイミド前駆体、低分子環状シロキサン、及び溶媒に加えて、追加の成分を更に含んでもよい。追加の成分としては、例えば、界面活性剤、及びアルコキシシラン化合物等が挙げられる。

【0051】

界面活性剤

ポリイミド前駆体組成物に界面活性剤を添加することによって、組成物の塗布性を向上することができる。具体的には、塗工膜におけるスジの発生を防ぐことができる。このような界面活性剤は、例えば、シリコーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、これら以外の非イオン界面活性剤等を挙げることができる。シリコーン系界面活性剤としては、例えば、オルガノシロキサンポリマーKF-640、642、643、KP341、X-70-092、X-70-093(商品名、信越化学工業社製);SH-28PA、SH-190、SH-193、SZ-6032、SF-8428、DC-57、DC-190(商品名、東レ・ダウコーニング・シリコーン社製);SILWET L-77、L-7001、FZ-2105、FZ-2120、FZ-2154、FZ-2164、FZ-2166、L-7604(商品名、日本ユニカー社製);DBE-814、DBE-224、DBE-621、CMS-626、CMS-222、KF-352A、KF-354L、KF-355A、KF-6020、DBE-821、DBE-712(Gelest)、BYK-307、BYK-310、BYK-378、BYK-333(商品名、ビュッケミー・ジャパン製);グラノール(商品名、共栄社化学社製)等が挙げられる。フッ素系界面活性剤としては、例えば、メガファックF171、F173、R-08(大日本インキ化学工業株式会社製、商品名);フロラードFC4430、FC4432(住友スリーエム株式会社、商品名)等が挙げられる。これら以外の非イオン界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンウラリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル等が挙げられる。

【0052】

これらの界面活性剤の中でも、ポリイミド前駆体組成物の塗工性(スジ抑制)の観点から、シリコーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤が好ましく、キュア工程時の酸素濃度によるYI値及び全光線透過率への影響を低減する観点から、シリコーン系界面活性剤が好

10

20

30

40

50

ましい。界面活性剤を用いる場合、その配合量は、ポリイミド前駆体組成物中のポリイミド前駆体 100 質量部に対して、好ましくは 0.001 ~ 5 質量部、より好ましくは 0.01 ~ 3 質量部である。

【0053】

アルコキシシラン化合物

ポリイミド前駆体組成物から得られるポリイミドフィルムをフレキシブル基板等に用いる場合、製造プロセスにおける支持体とポリイミドフィルムとの良好な密着性を得る観点から、ポリイミド前駆体組成物は、ポリイミド前駆体 100 質量部に対して、アルコキシシラン化合物を 0.01 ~ 20 質量部含有することができる。ポリイミド前駆体 100 質量部に対するアルコキシシラン化合物の含有量が 0.01 質量部以上であることにより、支持体とポリイミドフィルムとの間に良好な密着性を得ることができる。またアルコキシシラン化合物の含有量が 20 質量部以下であることが、ポリイミド前駆体組成物の保存安定性の観点から好ましい。アルコキシシラン化合物の含有量は、ポリイミド前駆体 100 質量部に対して、好ましくは 0.02 ~ 15 質量部、より好ましくは 0.05 ~ 10 質量部、更に好ましくは 0.1 ~ 8 質量部である。また、アルコキシシラン化合物を用いることにより、上記の密着性の向上に加えて、ポリイミド前駆体組成物の塗工性が向上し（スジムラ抑制）、及びキュア時の酸素濃度によるポリイミドフィルムの YI 値への影響を低減することもできる。

10

【0054】

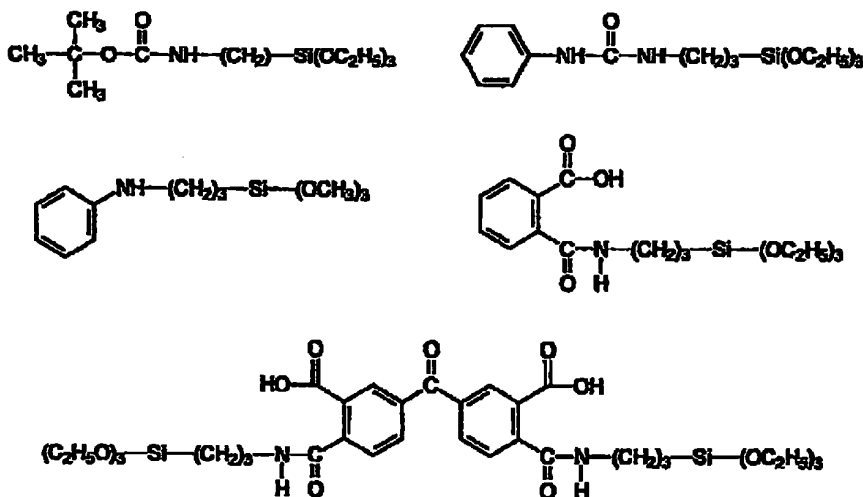
アルコキシシラン化合物としては、例えば、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、ビス(2-ヒドロキエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリプロポキシシラン、3-アミノプロピルトリブトキシシラン、3-アミノエチルトリエトキシシラン、3-アミノエチルトリプロポキシシラン、3-アミノエチルトリブトキシシラン、3-アミノブチルトリエトキシシラン、3-アミノブチルトリメトキシシラン、3-アミノブチルトリプロポキシシラン、3-アミノブチルトリブトキシシラン、フェニルシラントリオール、トリメトキシフェニルシラン、トリメトキシ(p-トリル)シラン、ジフェニルシランジオール、ジメトキシジフェニルシラン、ジエトキシジフェニルシラン、ジメトキシジ-p-トリルシラン、トリフェニルシラノール、及び下記構造のそれぞれで表されるアルコキシシラン化合物等を挙げることができる。アルコキシシラン化合物は、一種を単独で用いても二種以上を組み合わせて使用してもよい。

20

30

【0055】

【化22】



40

50

## 【 0 0 5 6 】

## 《ケイ素含有化合物の精製方法》

本実施形態のケイ素含有化合物を含有する組成物は、一般式(1)で表されるケイ素含有化合物を含有する組成物を精製して、一般式(1)、(2)及び(3)で表されるケイ素含有化合物の質量を基準として、一般式(2)のうちmが3以上である化合物の総量を0 ppmより多く46,000 ppm以下に低減することにより製造される。

## 【 0 0 5 7 】

ケイ素含有化合物を精製する方法としては、例えば、任意の容器内でケイ素含有化合物に不活性ガス、例えば窒素ガスを吹き込みながらストリッピングを行うことが挙げられる。ストリッピングの温度としては、好ましくは200以上300以下、より好ましくは220以上300以下、更に好ましくは240以上300以下である。ストリッピングの蒸気圧としては、300 Pa以下の蒸気圧でストリッピングすることが好ましい。蒸気圧は、低いほど好ましく1000 Pa以下、より好ましくは300 Pa以下、更に好ましくは200 Pa以下、より更に好ましくは133.32 Pa (1 mmHg)以下である。ストリッピングの時間としては、好ましくは2時間以上24時間以下、より好ましくは4時間以上12時間以下、更に好ましくは6時間以上10時間以下である。上記の条件に調整することにより、一般式(2)のうちmが3以下である化合物を効率的に除去することができ、また、一般式(2)のうちmが3以下である化合物、及び一般式(3)のうちnが3以下である化合物の総量を好ましい範囲に制御することができる。

## 【 0 0 5 8 】

## 《ポリイミド前駆体組成物の製造方法》

## ポリイミド前駆体の合成

ポリイミド前駆体は、本実施形態のケイ素含有化合物を含む組成物と、酸二無水物と、ジアミンとを含む重縮合成分を重縮合反応させることにより合成することができる。好ましい態様において、重縮合成分は、本実施形態のケイ素含有化合物を含む組成物と、酸二無水物と、ジアミンとからなる。重縮合反応は、適当な溶媒中で行うことが好ましい。具体的には、例えば、溶媒に所定量のジアミン成分及びケイ素含有化合物を溶解させた後、得られたジアミン溶液に、酸二無水物を所定量添加し、攪拌する方法が挙げられる。

## 【 0 0 5 9 】

ポリイミド前駆体を合成する際の酸二無水物とジアミンとのモル比は、ポリイミド前駆体樹脂の高分子量化、ポリイミド前駆体組成物のスリットコーティング特性の観点から、酸二無水物：ジアミン = 100 : 90 ~ 100 : 110 (酸二無水物1モル部に対してジアミン0.90 ~ 1.10モル部)の範囲が好ましく、100 : 95 ~ 100 : 105 (酸二無水物1モル部に対してジアミン0.95 ~ 1.05モル部)の範囲が更に好ましい。

## 【 0 0 6 0 】

ポリイミド前駆体の分子量は、酸二無水物、ジアミン及びケイ素含有化合物の種類、酸二無水物とジアミンとのモル比の調整、末端封止剤の添加、反応条件の調整等によってコントロールすることが可能である。酸二無水物成分とジアミン成分とのモル比が1 : 1に近いほど、及び末端封止剤の使用量が少ないほど、ポリイミド前駆体を高分子量化することができる。

## 【 0 0 6 1 】

酸二無水物成分及びジアミン成分として、高純度品を使用することが推奨される。その純度としては、それぞれ、好ましくは98質量%以上、より好ましくは99質量%以上、更に好ましくは99.5質量%以上である。酸二無水物成分及びジアミン成分における水分含量を低減することによって高純度化することもできる。複数種類の酸二無水物成分、及び/又は複数種類のジアミン成分を使用する場合には、酸二無水物成分全体として、及びジアミン成分全体として上記の純度を有することが好ましく、使用する全種類の酸二無水物成分及びジアミン成分が、それぞれ上記の純度を有していることがより好ましい。

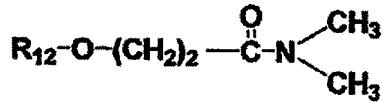
## 【 0 0 6 2 】

反応の溶媒としては、酸二無水物成分及びジアミン成分、並びに生じるポリイミド前駆体



を溶解することができ、高分子量の重合体得られる溶媒であれば特に限定されない。このような溶媒としては、例えば、非プロトン性溶媒、フェノール系溶媒、エーテル及びグリコール系溶媒等が挙げられる。非プロトン性溶媒としては、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAC)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、N-メチルカプロラクタム、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、テトラメチル尿素、及び下記一般式(5)のアミド系溶媒：

【化23】



(5)

10

{式中、R<sub>12</sub> = メチル基で表されるエクアミドM100(商品名：出光興産社製)、及び、R<sub>12</sub> = n-ブチル基で表されるエクアミドB100(商品名：出光興産社製)}；  
-ブチロラクトン、-バレロラクトン等のラクトン系溶媒；ヘキサメチルホスホリックアミド、ヘキサメチルホスフィントリアミド等の含リン系アミド系溶媒；ジメチルスルホン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の含硫黄系溶媒；シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン等のケトン系溶媒；ピコリン、ピリジン等の3級アミン系溶媒；酢酸(2-メトキシ-1-メチルエチル)等のエステル系溶媒等が挙げられる。

20

【0063】

フェノール系溶媒としては、例えば、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、2,6-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール等が挙げられる。

【0064】

エーテル及びグリコール系溶媒としては、例えば、1,2-ジメトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン、ビス[2-(2-メトキシエトキシ)エチル]エーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサソラン等が挙げられる。

30

【0065】

これらの溶媒は、単独で又は2種類以上混合して用いてもよい。

【0066】

ポリイミド前駆体の合成に用いられる溶媒の常圧における沸点は、好ましくは60~300、より好ましくは140~280、更に好ましくは170~270である。溶媒の沸点が300より低いことにより、乾燥工程が短時間になる。溶媒の沸点が60以上であると、乾燥工程中に、樹脂膜の表面における荒れの発生、樹脂膜中への気泡の混入等が起こりにくく、より均一なフィルムを得ることができる。特に、沸点が170~270であり、及び/又は20における蒸気圧が250Pa以下である溶媒を使用することが、溶解性及び塗工時のエッジ異常の低減の観点から好ましい。より具体的には、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、-ブチロラクトン(GBL)、及び一般式(5)で表される化合物から成る群より選択される1種以上が好ましい。

40

【0067】

溶媒中の水分含量は、重縮合反応を良好に進行させるために、例えば3,000質量ppm以下であることが好ましい。また、ポリイミド前駆体組成物中、分子量1,000未満の分子の含有量が5質量%未満であることが好ましい。ポリイミド前駆体組成物中に分子量1,000未満の分子が存在するのは、合成時に使用する溶媒や原料(酸二無水物、ジアミン)の水分量が関与しているためと考えられる。すなわち、一部の酸二無水物モノマーの酸無水物基が水分によって加水分解してカルボキシル基になり、高分子量化すること

50

なく低分子の状態に残存することによると考えられる。従って、上記の重縮合反応に使用する溶媒の水分量は少ないほど好ましい。溶媒の水分量は、3,000質量ppm以下とすることが好ましく、1,000質量ppm以下とすることがより好ましい。同様に、原料に含まれる水分量についても、3,000質量ppm以下とすることが好ましく、1,000質量ppm以下とすることがより好ましい。

#### 【0068】

溶媒の水分量は、使用する溶媒のグレード（脱水グレード、汎用グレード等）、溶媒容器（ビン、18L缶、キャニスター缶等）、溶媒の保管状態（希ガス封入の有無等）、開封から使用までの時間（開封後すぐ使用するか、開封後経時した後に使用するか等）等が関与すると考えられる。また、合成前の反応器の希ガス置換、合成中の希ガス流通の有無等も関与すると考えられる。従って、ポリイミド前駆体の合成時には、原料として高純度品を用い、水分量の少ない溶媒を用いるとともに、反応前および反応中に系内に環境からの水分が混入しないような措置を講ずることが推奨される。

10

#### 【0069】

溶媒中に各重縮合成分を溶解させるときには、必要に応じて加熱してもよい。重合度の高いポリイミド前駆体を得る観点から、ポリイミド前駆体合成時の反応温度としては、好ましくは0~120、40~100、又は60~100であってよく、重合時間としては、好ましくは1~100時間、又は2~10時間であってよい。重合時間を1時間以上とすることによって均一な重合度のポリイミド前駆体となり、100時間以下とすることによって重合度の高いポリイミド前駆体を得ることができる。

20

#### 【0070】

ポリイミド前駆体組成物は、本実施形態におけるポリイミド前駆体以外に、他の追加のポリイミド前駆体を含んでもよい。しかしながら、追加のポリイミド前駆体の質量割合は、ポリイミドフィルムのYI値及び全光線透過率の酸素依存性を低減する観点から、ポリイミド前駆体組成物中のポリイミド前駆体の総量に対して、好ましくは30質量%以下、更に好ましくは10質量%以下である。

#### 【0071】

本実施形態におけるポリイミド前駆体は、その一部がイミド化されていてもよい（部分イミド化）。ポリイミド前駆体を部分イミド化することにより、ポリイミド前駆体組成物を保存する際の粘度安定性を向上できる。この場合のイミド化率は、ポリイミド前駆体組成物中のポリイミド前駆体の溶解性と溶液の保存安定性とのバランスをとる観点から、好ましくは5%以上、より好ましくは8%以上であり、好ましくは80%以下、より好ましくは70%以下、更に好ましくは50%以下である。この部分イミド化は、ポリイミド前駆体を加熱して脱水閉環することにより得られる。この加熱は、好ましくは120~200、より好ましくは150~180の温度において、好ましくは15分~20時間、より好ましくは30分~10時間行うことができる。

30

#### 【0072】

上述の反応によって得られたポリアミド酸に、N,N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール又はN,N-ジメチルホルムアミドジエチルアセタールを加えて加熱することでカルボン酸の一部又は全部をエステル化したものを、本実施形態のポリイミド前駆体として用いてもよい。エステル化によって、保存時の粘度安定性を向上することができる。これらエステル変性ポリアミド酸は、上述の酸二無水物成分を、酸無水物基に対して1当量の1価のアルコール、及び塩化チオニル、ジシクロヘキシルカルボジイミド等の脱水縮合剤と順次に反応させた後、ジアミン成分と縮合反応させる方法によっても得ることができる。

40

#### 【0073】

##### ポリイミド前駆体組成物の調製

ポリイミド前駆体を合成した際に用いた溶媒と、ポリイミド前駆体組成物に含有させる溶媒とが同一の場合には、合成したポリイミド前駆体溶液をそのまま使用することができる。必要に応じて、室温(25)~80の温度範囲で、ポリイミド前駆体に更なる溶媒

50

及び追加の成分の1種以上を添加して、攪拌混合することにより、ポリイミド前駆体組成物を調製してもよい。この攪拌混合は、攪拌翼を備えたスリーワンモータ（新東化学株式会社製）、自転公転ミキサー等の適宜の装置を用いて行うことができる。必要に応じて40～100に加熱してもよい。

【0074】

ポリイミド前駆体を合成した際に用いた溶媒と、ポリイミド前駆体組成物に含有させる溶媒とが異なる場合には、合成したポリイミド前駆体溶液中の溶媒を、例えば再沈殿、溶媒留去等の適宜の方法により除去してポリイミド前駆体を単離してもよい。次いで、室温（25）～80の温度範囲で、単離したポリイミド前駆体に、所望の溶媒及び必要に応じて追加の成分を添加して、攪拌混合することにより、ポリイミド前駆体組成物を調製してもよい。

10

【0075】

上述のようにポリイミド前駆体組成物を調製した後、組成物を、例えば130～200で、例えば5分～2時間加熱することにより、ポリマーが析出を起こさない程度にポリイミド前駆体の一部を脱水イミド化してもよい（部分イミド化）。加熱温度及び加熱時間をコントロールすることにより、イミド化率を制御することができる。ポリイミド前駆体を部分イミド化することにより、ポリイミド前駆体組成物を保存する際の粘度安定性を向上することができる。

【0076】

ポリイミド前駆体組成物の溶液粘度は、スリットコート性能の観点においては、好ましくは500～100,000 mPa・s、より好ましくは1,000～50,000 mPa・s、更に好ましくは3,000～20,000 mPa・sである。具体的には、スリットノズルから液漏れしにくい点で、好ましくは500 mPa・s以上、より好ましくは1,000 mPa・s以上、更に好ましくは3,000 mPa・s以上である。スリットノズルが目詰まりしにくい点で、好ましくは100,000 mPa・s以下、より好ましくは50,000 mPa・s以下、更に好ましくは20,000 mPa・s以下である。

20

【0077】

ポリイミド前駆体合成時の溶液粘度については、200,000 mPa・sより高いと、合成時の攪拌が困難になるという問題が生じるおそれがある。ただし、合成する際に溶液が高粘度になったとしても、反応終了後に溶媒を添加して攪拌することにより、取扱い性のよい粘度の組成物を得ることが可能である。ポリイミド前駆体組成物の溶液粘度は、E型粘度計（例えばVISCONICEHD、東機産業製）を用い、23で測定される値である。

30

【0078】

ポリイミド前駆体組成物の水分量は、組成物を保存する際の粘度安定性の観点から、好ましくは3,000質量ppm以下、より好ましくは2,500質量ppm以下、更に好ましくは2,000質量ppm以下、より更に好ましくは1,500質量ppm以下、特に好ましくは1,000質量ppm以下、特に好ましくは500質量ppm以下、特に好ましくは300質量ppm以下、特に好ましくは100質量ppm以下である。

【0079】

《ポリイミドフィルム及びその製造方法》

ポリイミド前駆体組成物を用いて、ポリイミドフィルム（以下、ポリイミド樹脂膜ともいう）を提供することができる。ポリイミドフィルムの製造方法は、支持体の表面上に、ポリイミド前駆体組成物を塗布する塗布工程と；上記ポリイミド前駆体組成物を加熱してポリイミド樹脂膜を形成する膜形成工程と；上記ポリイミド樹脂膜を上記支持体から剥離する剥離工程とを含む。

40

【0080】

塗布工程

塗布工程では、支持体の表面上にポリイミド前駆体組成物を塗布する。支持体は、その後の膜形成工程（加熱工程）における加熱温度に対する耐熱性を有し、かつ剥離工程におけ

50

る剥離性が良好であれば特に限定されない。支持体としては、例えば、ガラス基板、例えば無アルカリガラス基板；シリコンウェハー；PET（ポリエチレンテレフタレート）、OPP（延伸ポリプロピレン）、ポリエチレングリコールテレフタレート、ポリエチレングリコールナフタレート、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルホン、ポリフェニレンスルフィド等の樹脂基板；ステンレス、アルミナ、銅、ニッケル等の金属基板等が挙げられる。

#### 【0081】

薄膜状のポリイミド成形体を形成する場合には、例えば、ガラス基板、シリコンウェハー等が好ましく、厚膜状のフィルム状又はシート状のポリイミド成形体を形成する場合には、例えばPET（ポリエチレンテレフタレート）、OPP（延伸ポリプロピレン）等からなる支持体が好ましい。

10

#### 【0082】

塗布方法としては、一般には、ドクターブレードナイフコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、ロータリーコーター、フローコーター、ダイコーター、バーコーター等の塗布方法、スピコート、スプレコート、ディップコート等の塗布方法；スクリーン印刷及びグラビア印刷等に代表される印刷技術等が挙げられる。ポリイミド前駆体組成物には、スリットコートによる塗布が好ましい。塗布厚は、所望の樹脂フィルムの厚さと組成物中のポリイミド前駆体の含有量に応じて適宜調整するべきであるが、好ましくは1～1,000 $\mu$ m程度である。塗布工程における温度は室温でもよく、粘度を下げて作業性をよくするために、ポリイミド前駆体組成物を例えば40～80に加温してもよい。

20

#### 【0083】

##### 任意の乾燥工程

塗布工程に続いて乾燥工程を行ってもよく、又は乾燥工程を省略して直接次の膜形成工程（加熱工程）に進んでもよい。乾燥工程は、ポリイミド前駆体組成物中の有機溶剤除去の目的で行われる。乾燥工程を行う場合、例えば、ホットプレート、箱型乾燥機、コンベヤー型乾燥機等の適宜の装置を使用することができる。乾燥工程の温度は、好ましくは80～200、より好ましくは100～150である。乾燥工程の実施時間は、好ましくは1分～10時間、より好ましくは3分～1時間である。上記のようにして、支持体上にポリイミド前駆体を含有する塗膜が形成される。

30

#### 【0084】

##### 膜形成工程

続いて、膜形成工程（加熱工程）を行う。加熱工程は、上記の塗膜中に含まれる有機溶剤の除去を行うとともに、塗膜中のポリイミド前駆体のイミド化反応を進行させ、ポリイミド樹脂膜を得る工程である。この加熱工程は、例えば、イナータガスオープン、ホットプレート、箱型乾燥機、コンベヤー型乾燥機等の装置を用いて行うことができる。この工程は乾燥工程と同時に進めても、両工程を逐次的に行ってもよい。

#### 【0085】

加熱工程は、空気雰囲気下で行ってもよいが、安全性と、得られるポリイミドフィルムの良好な透明性、低い厚み方向レタデーション（R<sub>t</sub>h）及び低いYI値を得る観点から、不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。不活性ガスとしては、例えば、窒素、アルゴン等が挙げられる。加熱温度は、ポリイミド前駆体の種類、及び溶媒の種類に応じて適宜に設定されてよいが、好ましくは250～550、より好ましくは300～450である。250以上であればイミド化が良好に進行し、550以下であれば得られるポリイミドフィルムの透明性の低下、耐熱性の悪化等の不都合を回避できる。加熱時間は、好ましくは0.1～10時間程度である。

40

#### 【0086】

上記の加熱工程における周囲雰囲気の酸素濃度は、得られるポリイミドフィルムの透明性及びYI値の観点から、好ましくは2,000質量ppm以下、より好ましくは100質量ppm以下、更に好ましくは10質量ppm以下である。酸素濃度が2,000質量p

50

pm以下の雰囲気中で加熱を行うことにより、得られるポリイミドフィルムのYI値を30以下にすることができる。

【0087】

剥離工程

剥離工程では、支持体上のポリイミド樹脂膜を、例えば室温(25)~50程度まで冷却した後に剥離する。この剥離工程としては、例えば下記の(1)~(4)の態様が挙げられる。

【0088】

(1)上記の方法によりポリイミド樹脂膜/支持体を含む構成体を作製した後、構造体の支持体側からレーザーを照射して、支持体とポリイミド樹脂膜との界面をアブレーション加工することにより、ポリイミド樹脂を剥離する方法。レーザーの種類としては、固体(YAG)レーザー、ガス(UVエキシマー)レーザー等が挙げられる。波長308nm等のスペクトルを用いることが好ましい(特表2007-512568号公報、特表2012-511173号公報等を参照)。

10

【0089】

(2)支持体にポリイミド前駆体組成物を塗工する前に、支持体に剥離層を形成し、その後ポリイミド樹脂膜/剥離層/支持体を含む構成体を得て、ポリイミド樹脂膜を剥離する方法。剥離層としては、パリレン(登録商標、日本パリレン合同会社製)、酸化タングステンが挙げられ;植物油系、シリコン系、フッ素系、アルキッド系等の離型剤を用いてもよい(特開2010-067957号公報、特開2013-179306号公報等を参照)。この方法(2)と方法(1)のレーザー照射とを併用してもよい。

20

【0090】

(3)支持体としてエッチング可能な金属基板を用いて、ポリイミド樹脂膜/支持体を含む構成体を得た後、エッチャントで金属をエッチングすることにより、ポリイミド樹脂フィルムを得る方法。金属としては、例えば、銅(具体例としては、三井金属鉱業株式会社製の電解銅箔「DFE」)、アルミニウム等を使用することができる。エッチャントとしては、銅に対しては塩化第二鉄等を、アルミニウムに対しては希塩酸等を使用することができる。

【0091】

(4)上記方法によりポリイミド樹脂膜/支持体を含む構成体を得た後、ポリイミド樹脂膜表面に粘着フィルムを貼り付けて、支持体から粘着フィルム/ポリイミド樹脂膜を分離し、その後粘着フィルムからポリイミド樹脂膜を分離する方法。

30

【0092】

これらの剥離方法の中でも、得られるポリイミド樹脂フィルムの表裏の屈折率差、YI値及び伸度の観点から、方法(1)又は(2)が好ましい。得られるポリイミド樹脂フィルムの表裏の屈折率差の観点から方法(1)、すなわち、剥離工程に先立って、支持体側からレーザーを照射する照射工程を行うことがより好ましい。なお、方法(3)において、支持体として銅を用いた場合は、得られるポリイミド樹脂フィルムのYI値が大きくなり、伸度が小さくなる傾向が見られる。これは、銅イオンの影響であると考えられる。

【0093】

得られるポリイミドフィルムの厚さは、限定されないが、好ましくは1~200μm、より好ましくは5~100μmである。

40

【0094】

黄色度(YI値)

ポリイミド前駆体組成物から得られるポリイミドフィルムの、膜厚10μmにおけるYI値は、良好な光学特性を得る観点で、好ましくは20以下、より好ましくは18以下、更に好ましくは16以下、特に好ましくは14以下、特に好ましくは13以下、特に好ましくは10以下、特に好ましくは7以下である。また、YI値は、ポリイミド前駆体のモノマー骨格によって異なるが、同一のモノマー骨格であれば、ポリイミド前駆体の重量平均分子量が大きいほどYI値が小さい傾向がある。

50

## 【 0 0 9 5 】

Y I 値は、例えば使用するケイ素含有化合物のアミン価に影響され、アミン価が高いと Y I 値は大きく、アミン価が小さいと Y I 値も小さくなる傾向にある。しかしながら、精製したケイ素含有化合物を用いて合成したポリイミド前駆体は、同じアミン価を有する精製していないケイ素含有化合物を用いて合成したポリイミド前駆体に比べて、得られるポリイミド樹脂膜の Y I 値が低い傾向にある。このメカニズムについては未だ明らかではないが、発明者らは以下のように推定している。すなわち、従来の精製方法では、ポリイミド前駆体の製造に用いた、環状ではない低分子量のジアミンが残存し、ポリイミド硬化時に分解してラジカルを発生し、Y I 値を増大させる（悪化させる）原因になりうる。一般式（ 2 ）で表される環状シロキサンの総量を少なくすることにより、精製時に一般式（ 2 ）

10

## 【 0 0 9 6 】

本実施形態において、精製したケイ素含有化合物を用いたポリイミド前駆体と、精製していないケイ素含有化合物を用いたポリイミド前駆体との Y I 値の差は、以下の式から求められる。

20

（ Y I 値の差 ） = （ 精製を行っていないケイ素化合物を用いて得られたポリイミド前駆体を硬化したポリイミド樹脂膜の Y I 値 ） - （ 精製を行ったケイ素化合物を用いて得られたポリイミド前駆体を硬化したポリイミド樹脂膜の Y I 値 ）

## 【 0 0 9 7 】

Y I 値の差が大きいほど Y I がより改善されたことを示すため好ましい。本実施形態において、Y I 値の差は、好ましくは 1 . 5 以上、より好ましくは 2 以上、更に好ましくは 2 . 5 以上である。Y I 値の測定方法は、実施例の欄を参照されたい。

## 【 0 0 9 8 】

## 《 ポリイミドフィルムの用途 》

30

ポリイミド前駆体組成物から得られるポリイミドフィルムは、例えば、半導体絶縁膜、薄膜トランジスタ液晶ディスプレイ（ T F T - L C D ）絶縁膜、電極保護膜として、あるいは、液晶ディスプレイ、有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ、フィールドエミッションディスプレイ、電子ペーパー等の表示装置の透明基板等として適用できる。ポリイミド前駆体組成物から得られるポリイミドフィルムは、フレキシブルデバイスの製造において、薄膜トランジスタ（ T F T ）基板、カラーフィルタ基板、タッチパネル基板、透明導電膜（ I T O、Indium Thin Oxide ）の基板として好適に使用することができる。ポリイミドフィルムを適用可能なフレキシブルデバイスとしては、例えば、フレキシブルディスプレイ用 T F T デバイス、フレキシブル太陽電池、フレキシブルタッチパネル、フレキシブル照明、フレキシブルバッテリー、フレキシブルプリント基板、フレキシブルカラー

40

## 【 0 0 9 9 】

ポリイミドフィルムを使ったフレキシブル基板上に T F T を形成する工程は、典型的には、 1 5 0 ~ 6 5 0 の広い範囲の温度で実施される。具体的にはアモルファスシリコンを使用した T F T デバイスを作製する場合には、一般的に 2 5 0 ~ 3 5 0 のプロセス温度が必要となり、本実施形態の組成物から得られるポリイミドフィルムはその温度に耐えうる必要があるため、具体的にはプロセス温度以上のガラス転移温度、熱分解開始温度を有するポリマー構造を適宜選択する必要がある。

## 【 0 1 0 0 】

金属酸化物半導体（ I G Z O 等 ）を使用した T F T デバイスを作製する場合には、一般的

50

に320 ~ 400 のプロセス温度が必要となり、本実施形態のポリイミドフィルムはその温度に耐えうる必要があるため、TFT作製プロセス最高温度以上のガラス転移温度、熱分解開始温度を有するポリマー構造を適宜選択する必要がある。

#### 【0101】

低温ポリシリコン(LTPS)を使用したTFTデバイスを作製する場合には、一般的に380 ~ 520 のプロセス温度が必要となり、本実施形態の組成物から得られるポリイミドフィルムはその温度に耐えうる必要があるため、TFT作製プロセス最高温度以上のガラス転移温度、熱分解開始温度を有するポリマー構造を適宜選択する必要がある。一方で、これら熱履歴により、ポリイミドフィルムの光学特性(特に、光線透過率、レタレーション特性及びYI値)は高温プロセスにさらされるほどに低下する傾向にある。しかし、本実施形態の組成物から得られるポリイミドフィルムは、熱履歴を経ても良好な光学特性を有する。

10

#### 【0102】

以下に、本実施形態のポリイミドフィルムの用途例として、ディスプレイ及び積層体の製造方法について説明する。

#### 【0103】

##### ディスプレイの製造方法

ディスプレイの製造方法は、支持体の表面上に、ポリイミド前駆体組成物を塗布する塗布工程と；上記ポリイミド前駆体組成物を加熱してポリイミド樹脂膜を形成する膜形成工程と；上記ポリイミド樹脂膜上に素子を形成する素子形成工程と；上記素子が形成された上記ポリイミド樹脂膜を上記支持体から剥離する剥離工程とを含む。

20

#### 【0104】

##### フレキシブル有機ELディスプレイの製造例

図1は、ディスプレイの例として、トップエミッション型フレキシブル有機ELディスプレイのポリイミド基板より上部の構造を示す模式図である。図1の有機EL構造部25について説明する。例えば、赤色光を発光する有機EL素子250aと、緑色光を発光する有機EL素子250bと、青色光を発光する有機EL素子250cと1単位として、マトリクス状に配列されており、隔壁(バンク)251により、各有機EL素子の発光領域が画定されている。各有機EL素子は、下部電極(陽極)252、正孔輸送層253、発光層254、上部電極(陰極)255から構成されている。窒化ケイ素(SiN)や酸化ケイ素(SiO)からなるCVD複層膜(マルチバリアレイヤー)を示す下部層2a上には、有機EL素子を駆動するためのTFT256(低温ポリシリコン(LTPS)や金属酸化物半導体(IGZO等)から選択される)、コンタクトホール257を備えた層間絶縁膜258、及び下部電極259が複数設けられている。有機EL素子は封止基板2bで封入されており、各有機EL素子と封止基板2bとの間に中空部261が形成されている。

30

#### 【0105】

フレキシブル有機ELディスプレイの製造工程は、ガラス基板支持体上にポリイミドフィルムを作製し、その上部に上記図1に示される有機EL基板を製造する工程と、封止基板を製造する工程と、両基板を貼り合わせる組み立て工程と、ガラス基板支持体からポリイミドフィルム上に作製された有機ELディスプレイを剥離する剥離工程とを含む。有機EL基板製造工程、封止基板製造工程、及び組み立て工程は、周知の製造工程を適用することができる。以下ではその一例を挙げるが、これに限定されるものではない。剥離工程は、上述したポリイミドフィルムの剥離工程と同一である。

40

#### 【0106】

例えば、図1を参照すれば、まず、上記の方法によりガラス基板支持体上にポリイミドフィルムを作製し、その上部にCVD法やスパッタ法により窒化ケイ素(SiN)と酸化ケイ素(SiO)の複層構造からなるマルチバリアレイヤー(図1中の下部基板2a)を作製し、その上部にTFTを駆動するためのメタル配線層を、フォトレジスト等を使用して作製する。その上部にCVD法を用いてSiO等のアクティブバッファ層を作製し、その上部に金属酸化物半導体(IGZO)や低温ポリシリコン(LTPS)などのTFTデ

50

バイス（図1中のTF T 256）を作製する。フレキシブルディスプレイ用TF T基板を作製後、感光性アクリル樹脂等でコンタクトホール257を備えた層間絶縁膜258を形成する。スパッタ法等にてITO膜を成膜し、TF Tと対をなすように下部電極259を形成する。

#### 【0107】

次に、感光性ポリイミド等で隔壁（バンク）251を形成した後、隔壁で区画された各空間内に、正孔輸送層253、発光層254を形成する。発光層254及び隔壁（バンク）251を覆うように上部電極（陰極）255を形成する。その後、ファインメタルマスク等をマスクにして、赤色光を発光する有機EL材料（図1中の、赤色光を発光する有機EL素子250aに対応）、緑色光を発光する有機EL材料（図1中の、緑色光を発光する有機EL素子250bに対応）及び青色光を発光する有機EL材料（図1中の、青色光を発光する有機EL素子250cに対応）を公知の方法にて蒸着することで、有機EL基板を作製する。有機EL基板を封止フィルム等（図1中の封止基板2b）で封止し、ガラス基板支持体からポリイミド基板より上部のデバイスをレーザー剥離等の公知の剥離方法で剥離することで、トップエミッション形フレキシブル有機ELディスプレイを作製することができる。本実施形態のポリイミドを使用する場合は、シースルー型のフレキシブル有機ELディスプレイを作製することができる。公知の方法でボトムエミッション形のフレキシブル有機ELディスプレイを作製してもよい。

10

#### 【0108】

フレキシブル液晶ディスプレイの製造例

20

ポリイミドフィルムを使用してフレキシブル液晶ディスプレイを作製することができる。具体的な作製方法としては、上記の方法でガラス基板支持体上にポリイミドフィルムを作製し、上記の方法を用いて、例えばアモルファスシリコン、金属酸化物半導体（IGZO等）、及び低温ポリシリコンからなるTF T基板を作製する。別途、上記の塗布工程及び膜形成工程に従って、ガラス基板支持体上にポリイミドフィルムを作製し、公知の方法に従ってカラーレジスト等を使用して、ポリイミドフィルムを備えたカラーフィルターガラス基板（CF基板）を作製する。TF T基板およびCF基板の一方に、スクリーン印刷により、熱硬化性エポキシ樹脂などからなるシール材料を液晶注入口の部分に欠いた枠パターンに塗布し、他方の基板に液晶層の厚さに相当する直径を持ち、プラスチックまたはシリカからなる球状のスペーサーを散布する。

30

#### 【0109】

次いで、TF T基板とCF基板とを貼り合わせ、シール材料を硬化させる。そして、TF T基板及びCF基板並びにシール材料で囲まれる空間に、減圧法により液晶材料を注入し、液晶注入口に熱硬化樹脂を塗布し、加熱によって液晶材料を封止することで液晶層を形成する。最後に、CF側のガラス基板とTF T側のガラス基板とをレーザー剥離法などでポリイミドフィルムとガラス基板の界面で剥離することで、フレキシブル液晶ディスプレイを作製することができる。

#### 【0110】

積層体の製造方法

積層体の製造方法は、支持体の表面上に、ポリイミド前駆体組成物を塗布する塗布工程と；上記ポリイミド前駆体組成物を加熱してポリイミド樹脂膜を形成する膜形成工程と；上記ポリイミド樹脂膜上に素子を形成する素子形成工程とを含む。

40

#### 【0111】

積層体における素子としては、上記のフレキシブルデバイスの製造に例示したものが挙げられる。支持体としては、例えばガラス基板を用いることができる。塗布工程及び膜形成工程の好ましい具体的手順は、上記のポリイミドフィルムの製造方法に関して記載したものと同様である。素子形成工程においては、支持体上に形成された、フレキシブル基板としてのポリイミド樹脂膜の上に、上記の素子を形成する。その後、任意に剥離工程においてポリイミド樹脂膜及び素子を支持体から剥離してもよい。

#### 【実施例】

50



## 【0112】

以下、実施例及び比較例により本発明の実施形態を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例及び比較例に限定されるものではない。

## 【0113】

## 《測定及び評価方法》

## 重量平均分子量

重量平均分子量 (Mw) 及び数平均分子量 (Mn) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) にて、下記の条件により測定した。溶媒として、NMP (和光純薬工業社製、高速液体クロマトグラフ用、測定直前に 24.8 mmol/L の臭化リチウム水和物 (和光純薬工業社製、純度 99.5%) 及び 63.2 mmol/L のリン酸 (和光純薬工業社製、高速液体クロマトグラフ用) を加えて溶解したものを) を使用した。重量平均分子量を算出するための検量線は、スタンダードポリスチレン (東ソ社製) を用いて作製した。

カラム: Shodex KD-806M (昭和電工社製)

流速: 1.0 mL/分

カラム温度: 40

ポンプ: PU-2080 Plus (JASCO社製)

検出器: RI-2031 Plus (RI: 示差屈折計、JASCO社製) 及び UV-2075 Plus (UV-VIS: 紫外可視吸光計、JASCO社製)

## 【0114】

## 低分子環状シロキサン濃度の分析

ケイ素含有化合物 (一般式 (1)、(2) 及び (3)) を含む組成物中に含まれる一般式 (2) 及び (3) の低分子環状シロキサン濃度の分析は、以下に示すように、GC (ガスクロマトグラフィー) 分析により定量を行った。

## 【0115】

## (概要)

低分子環状シロキサン濃度の分析は、アセトン (内部標準物質として n-テトラデカンを含む) に溶解させたケイ素含有化合物 (一般式 (1)、(2) 及び (3) を含有) の溶液を GC で分析することにより測定した。得られた各化合物のピーク面積から、後述する方法に従って n-テトラデカンのピーク面積を基準として各化合物濃度を求めた。

GC 測定は、以下の装置を用いて行った。

GC system: 7890A (アジレントテクノロジー)

カラム: J&W Scientific Durabond DB-5MS (MEGABORE 内径 0.53 mm、長さ 30 m、液相厚 1.0 μm)

GC 測定は全て以下の測定条件で行った。

カラム温度: 50、10 / 分で昇温、280 で 17 分保持、合計 40 分

注入口温度: 270

キャリアガス: He

注入法: スプリット法 (スプリット比 1/10)

検出器: FID (300)

## 【0116】

## (低分子環状シロキサン量の計算)

一般式 (2) の低分子環状シロキサン量は、下記式に従って計算した。

$$D_m \text{ (}\mu\text{m/g)} = \{ \text{一般式 (2) の化合物の総量 (}\mu\text{g)} \} / \{ \text{一般式 (1)、(2-1)、(2-2) 及び (3) の化合物の合計質量 (g)} \} = \{ D_m \text{ (GC-Area)} \} / \{ n\text{-テトラデカン (GC-Area)} \times \text{GC-Area Factor} \} \times 20 \times 100$$

式中の m は、一般式 (2) の炭素数 m に対応し、m は 3 以上の整数である。

式中の GC-Area Factor は下記式に従って計算した。

$$\text{GC-Area Factor} = \text{分子量} / \text{炭素数}$$

10

20

30

40

50

## 【0117】

一般式(3)の低分子環状シロキサン量は、下記式に従って計算した。

$$Dn(\mu\text{g}/\text{g}) = \{ \text{一般式(3)の化合物の総量}(\mu\text{g}) \} / \{ \text{一般式(1)、(2-1)、(2-2)及び(3)の化合物の合計質量}(\text{g}) \} = \{ Dn(\text{GC-Area}) \} / \{ n\text{-テトラデカン}(\text{GC-Area}) \times \text{GC-Area Factor} \} \times 20 \times 100$$

式中のnは、一般式(3)の炭素数nに対応し、nは3以上の整数である。

式中のGC-Area Factorは下記式に従って計算した。

$$\text{GC-Area Factor} = \text{分子量} / \text{炭素数}$$

## 【0118】

使用した装置及び上記測定条件を用いたGC測定における環状シロキサンの保持時間(分)は、下記表1のとおりである。以降のGC測定において同様である。

## 【0119】

## 【表1】

化合物名	保持時間(分)
D3	3.8
D4	6.1
D5	8.4
D6	10.7
D7	12.8
D8	14.6
D3φ	16.4
D4φ	17.4
D5φ	18.6
テトラデカン	12.2

## 【0120】

上記表1におけるDn(n=3~8)は、上記一般式(3)のnに対応する環状シロキサンである。また、上記表1におけるDm(m=3~5)は、上記一般式(2)のmに対応する環状シロキサンである。

## 【0121】

(低分子環状シロキサン濃度の分析)

ケイ素含有化合物に含まれる一般式(2)及び(3)の低分子環状シロキサン濃度の分析は、下記手順で行った。ケイ素含有化合物0.1gをアセトン10mL(内部標準物質としてn-テトラデカン20μg/mL含有)に溶解させ、16時間放置した。放置した溶液をマイクロシリンジで1μL測り取り、GCへ導入し測定を実施した。得られたクロマトグラムにおいて、各低分子環状シロキサンとn-テトラデカンのピーク面積をGC付属のソフトウェアで計算し、上記に示した計算式で、低分子環状シロキサン濃度を求めた。

## 【0122】

ポリイミド樹脂膜の異物カウント評価

この評価では、オープンを用いて、多量のポリイミド前駆体を乾燥及び硬化した後、同一のオープン内でポリイミド樹脂膜を製造した場合において、ポリイミド樹脂膜の表面に付着する異物の多寡を評価した。実施例及び比較例のポリイミド前駆体組成物を、200mm角の無アルカリガラス基板(以下、ガラス基板ともいう)に、硬化後膜厚が10μmになるように塗布して塗膜を形成した。塗布はスリットコーター(TN25000、東京応化工業製)を用いた。このとき、1種の組成物ごとに、50枚のガラス基板上に形成された組成物を作製した。ポリイミド前駆体組成物の塗膜を有するガラス基板のうち1枚について、オープン(KLO-30NH、光洋サーモシステム製)内で、窒素雰囲気下(酸素

10

20

30

40

50

濃度 300 ppm 以下)、100 で 30 分間乾燥して溶媒を除去した。続いて、窒素雰囲気下(酸素濃度 300 ppm 以下)、350 で 1 時間加熱して、ガラス基板上にポリイミド樹脂膜を形成した。得られた 200 mm 角のポリイミド樹脂膜のうち中心 50 mm 角の範囲について、マイクロスコープ(VHX-6000、キーエンス製)を用いて、異物のサイズと数をカウントした。観察条件は下記のとおりである。

レンズ：100倍

しきい値：オート

長径 50 μm 以上 1000 μm 未満の異物の個数を下記基準で評価した。

異物の個数が 10 個以上 50 個未満：A(良好)

異物の個数が 50 個以上 100 個未満：B(可)

異物の個数が 100 個以上：C(不可)

観察された異物を走査電子顕微鏡(JSM-IT500HR、日本電子(株)製)を用いてEDS分析(元素分析)したところ、C、Si、O元素等が観察され、N元素は観察されなかった。この結果より、当該異物は真空乾燥時に揮発した低分子環状シロキサンが乾燥機内壁に付着し、落下、付着等したものと推定される。なお、異なる種類のポリイミド前駆体組成物の評価を行う際は、オーブンを600 で5時間以上空焼きしてから評価するようにした。

#### 【0123】

##### YI値の差の評価

この評価では、精製したケイ素化合物を用いて得られたポリイミド前駆体と、精製を行っていないケイ素化合物を用いて得られたポリイミド前駆体を、それぞれ硬化して得られるポリイミド樹脂膜のYI値の差を評価した。

実施例及び比較例のポリイミド前駆体組成物を、200 mm 角の無アルカリガラス基板(以下、ガラス基板ともいう)に、硬化後膜厚が10 μm になるように塗布して塗膜を形成した。塗布はスリットコーター(TN25000、東京応化工業)を用いて行った。得られたポリイミド前駆体組成物の塗膜を有するガラス基板のうち1枚を、オーブン(KLO-30NH、光洋サーモシステム)内で、窒素雰囲気下(酸素濃度300 ppm 以下)、100 で30分間乾燥して溶媒を除去した。その後、窒素雰囲気下(酸素濃度300 ppm 以下)、400 で1時間加熱し、ガラス基板上にポリイミド樹脂膜を形成した。

得られたポリイミド樹脂膜を用いて、日本電色工業(株)製(Spectrophotometer:SE600)を用いてYI値を測定した。光源にはD65光源を用いた。YI値の差は、下記式から求めた。

(YI値の差) = (精製を行っていないケイ素化合物を用いて得られたポリイミド前駆体を硬化したポリイミド樹脂膜のYI値) - (精製を行ったケイ素化合物を用いて得られたポリイミド前駆体を硬化したポリイミド樹脂膜のYI値)

なお、YI値の差を求めるにあたり、精製を行っていないケイ素化合物を用いて得られたポリイミド前駆体の硬化と、精製を行ったケイ素化合物を用いて得られたポリイミド前駆体の硬化は、同じオーブンのパッチで加熱処理することにより、装置誤差を排除した。

#### 【0124】

##### 《ケイ素含有化合物の精製方法》

後述する実施例及び比較例に記載のケイ素含有化合物は、下記の精製方法で処理し、含まれる低分子環状シロキサンを低減した。精製後の低分子環状シロキサンの濃度は上記の方法で分析した。

##### 精製A

ケイ素含有化合物 10 kg をフラスコ内に入れ、窒素ガスを吹き込みながら、温度 160、圧力 270 Pa で、8 時間ストリッピングを行った。

##### 精製B-1

ケイ素含有化合物 1 kg をフラスコ内に入れ、窒素ガスを吹き込みながら、温度 200、圧力 200 Pa で、8 時間ストリッピングを行った。

##### 精製B-2

10

20

30

40

50

ケイ素含有化合物 10 kg をフラスコ内に入れ、窒素ガスを吹き込みながら、温度 200、圧力 200 Pa で、8 時間ストリッピングを行った。

精製 C 特開 2016 - 029126 号公報に記載の両末端アミノ変性シリコンオイル（精製品）の合成例に準拠

ケイ素含有化合物 100 g 中に、アセトン 1000 g を添加し、室温で 30 分間攪拌した。遠心分離機で 2500 rpm、15 分間の遠心分離を行い、アセトンとシリコンオイルを分離した後、アセトンをデカンテーションにより除去した。この操作を 3 回繰り返した後に、アセトンをエバポレータで留去して、精製されたケイ素含有化合物を得た。

精製 D 特開 2006 - 028533 号公報に記載の精製例 1 に準拠

ケイ素含有化合物 500 g をフラスコ内に入れ、窒素ガスを吹き込みながら、温度 250、圧力 1330 Pa で 8 時間ストリッピングを行った。

精製 E 特開 2006 - 028533 号公報に記載の精製例 2 に準拠

ケイ素含有化合物 100 g を 2 - ブタノン 300 g 中に入れて均一に溶解した。この溶液をメタノール中に攪拌しながらゆっくり投入して、再沈殿を行った。上記の再沈殿を合計 3 回繰り返した後、乾燥して精製されたケイ素含有化合物を得た。

【0125】

《実施例 1》

表 2 に記載するように、ケイ素含有化合物 (1) (一般式 (1) において、 $L_1$  及び  $L_2$  がアミノ基、 $R_1$  が  $-CH_2CH_2CH_2-$  であり、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_6$ 、 $R_7$  がメチル基、 $R_4$ 、 $R_5$  がフェニル基、 $j / (i + j + k) = 0.15$  であり、数平均分子量 4400 の化合物) を、精製 B - 1 の方法で精製した。攪拌棒付き 3 L セパラブルフラスコに、窒素ガスを導入しながら、溶媒として NMP (332 g)、ジアミンとして 4, 4' - DAS (14.2 g)、TFMB (37.8 g)、及び精製したケイ素含有化合物 (10.56 g) を攪拌しながら加え、続いて酸二無水物として PMDA (21.8 g) を加えた。酸二無水物、ジアミンのモル比は、100 : 97 であった。混合物を室温で 48 時間攪拌し、透明なポリアミド酸の NMP 溶液 (以下、ワニスともいう) を得た。得られたワニスを冷凍庫 (設定 - 20、以下同様) で保管し、評価をする際は解凍して使用した。

【0126】

《実施例 2 ~ 3 2》

実施例 1 において、溶媒、酸二無水物、ジアミン、ケイ素含有化合物の種類及び量を表 2 に記載したものに変更したことを除いて、実施例 1 と同様に行った。

表 2 中のケイ素含有化合物は、下記の通りである。

ケイ素含有化合物 (2) : 一般式 (1) において、 $L_1$  及び  $L_2$  がアミノ基、 $R_1$  が  $-CH_2CH_2CH_2-$  であり、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_6$ 、 $R_7$  がメチル基、 $R_4$ 、 $R_5$  がフェニル基、 $j / (i + j + k) = 0.15$  であり、数平均分子量が 1340 の化合物

ケイ素含有化合物 (3) : 一般式 (1) において、 $L_1$  及び  $L_2$  が酸無水物基、 $R_1$  が  $-CH_2CH_2CH_2-$  であり、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_6$ 、 $R_7$  がメチル基、 $R_4$ 、 $R_5$  がフェニル基、 $j / (i + j + k) = 0.15$  であり、数平均分子量 4200 の化合物

ケイ素含有化合物 (4) : 一般式 (1) において、 $L_1$  及び  $L_2$  がエポキシ基、 $R_1$  が  $-CH_2CH_2CH_2-$  であり、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_6$ 、 $R_7$  がメチル基、 $R_4$ 、 $R_5$  がフェニル基、 $j / (i + j + k) = 0.15$  であり、数平均分子量 1240 の化合物

【0127】

《比較例 1》

表 3 に記載するように、攪拌棒付き 3 L セパラブルフラスコに、窒素ガスを導入しながら、溶媒として NMP (319 g)、ジアミンとして 4, 4' - DAS (14.3 g)、TFMB (12.3 g)、未精製のケイ素含有化合物 (1) (一般式 (1) において、 $L_1$  及び  $L_2$  がアミノ基、 $R_1$  が  $-CH_2CH_2CH_2-$  であり、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_6$ 、 $R_7$  がメチル基、 $R_4$ 、 $R_5$  がフェニル基、 $j / (i + j + k) = 0.15$  であり、数平均分子量 4400 の化合物) (5.72 g) を攪拌しながら加え、続いて酸二無水物として PMDA (15.3 g) を加えた。酸二無水物とジアミンとのモル比は、100 : 97 であった

。次に、室温で48時間攪拌し、透明なポリアミド酸のNMP溶液（以下、ワニスともいう）を得た。得られたワニスを冷凍庫（設定-20℃、以下同様）で保管し、評価をする際は解凍して使用した。

【0128】

《比較例2～比較例19》

比較例1において、溶媒、酸二無水物、ジアミン、ケイ素含有化合物の種類及び量を表3に記載したものに変更したことを除いて、比較例1と同様に行った。

【0129】

実施例及び比較例のケイ素含有化合物を含む組成物について、低分子環状シロキサン濃度を測定し、当該組成物から得たポリイミド前駆体の分子量、当該ポリイミド前駆体から得たポリイミドフィルムの異物カウント評価及びYI値の差を評価した。結果を表4及び5に示す。表4及び5において、「式(2)化合物」は、一般式(2)の化合物に対応し、mは3～5であり、「式(3)化合物」は、一般式(3)の化合物に対応し、nは3～8である。

【0130】

10

20

30

40

50

【 表 2 】

	酸二無水物1		酸二無水物2		ジアミン1		ジアミン2		ケイ素含有化合物		溶媒		
	種類	質量(g)	種類	質量(g)	種類	質量(g)	種類	質量(g)	種類	精製処理	質量(g)	種類	質量(g)
実施例1	PMDA	21.8			4,4'-DAS	14.1	TFMB	12.1	(1)	精製B-1	10.56	NMP	332
実施例2			BPDA	29.4	4,4'-DAS	14.1	TFMB	12.1	(1)	精製B-1	10.56	NMP	375
実施例3	PMDA	15.3	BPDA	8.8	4,4'-DAS	14.1	TFMB	12.1	(1)	精製A	10.56	NMP	345
実施例4	PMDA	15.3	BPDA	8.8	4,4'-DAS	14.1	TFMB	12.1	(1)	精製B-2	10.56	NMP	345
実施例5	PMDA	15.3	BPDA	8.8	4,4'-DAS	14.2	TFMB	12.2	(1)	精製B-1	7.92	NMP	331
実施例6	PMDA	15.3	BPDA	8.8	4,4'-DAS	13.9	TFMB	11.9	(1)	精製B-1	16.72	NMP	378
実施例7	PMDA	21.8					TFMB	30.3	(1)	精製B-1	10.56	NMP	355
実施例8			BPDA	29.4			TFMB	30.3	(1)	精製B-1	10.56	NMP	398
実施例9	PMDA	10.9	BPDA	14.7			TFMB	30.3	(1)	精製A	10.56	NMP	377
実施例10	PMDA	10.9	BPDA	14.7			TFMB	30.3	(1)	精製B-2	10.56	NMP	377
実施例11	PMDA	10.9	BPDA	14.7			TFMB	30.5	(1)	精製B-1	8.36	NMP	365
実施例12	PMDA	10.9	BPDA	14.7			TFMB	29.7	(1)	精製B-1	18.04	NMP	416
実施例13	PMDA	21.8			4,4'-DAS	23.5			(1)	精製B-1	10.56	NMP	317
実施例14			BPDA	29.4	4,4'-DAS	23.5			(1)	精製B-1	10.56	NMP	360
実施例15	PMDA	10.9	BPDA	14.7	4,4'-DAS	23.5			(1)	精製A	10.56	NMP	338
実施例16	PMDA	10.9	BPDA	14.7	4,4'-DAS	23.5			(1)	精製B-2	10.56	NMP	338
実施例17	PMDA	10.9	BPDA	14.7	4,4'-DAS	23.6			(1)	精製B-1	7.92	NMP	324
実施例18	PMDA	10.9	BPDA	14.7	4,4'-DAS	23.1			(1)	精製B-1	16.72	NMP	371
実施例19	PMDA	21.8			mTB	20.1			(1)	精製A	10.56	NMP	297
実施例20	PMDA	21.8			mTB	20.1			(1)	精製B-2	10.56	NMP	297
実施例21	PMDA	31.0			PDA	5.1	BAPP	19.4	(1)	精製B-1	10.56	NMP	375
実施例22	PMDA	31.0			ODA	18.9			(1)	精製B-1	10.56	NMP	343
実施例23	PMDAH	22.4			mTB	20.1			(1)	精製B-1	10.56	NMP	301
実施例24	GBDA	19.6			TFMB	20.1			(1)	精製B-1	10.56	NMP	285
実施例25	BPDA	29.4			CHDA	10.8			(1)	精製B-1	10.56	NMP	288
実施例26	ODPA	31.0					TFMB	30.3	(1)	精製B-1	10.56	NMP	407
実施例27	PMDA	15.3	BPDA	8.8	3,3'-DAS	14.1	TFMB	12.1	(1)	精製B-1	10.56	NMP	345
実施例28	PMDA	15.3	BPDA	8.8	4,4'-DAS	14.1	TFMB	12.1	(1)	精製B-1	10.56	NMP/GBL (172/172)	
実施例29	PMDA	15.3	BPDA	8.8	4,4'-DAS	14.1	TFMB	12.1	(1)	精製B-1	10.56	NMP	345
実施例30	PMDA	15.3	BPDA	8.8	4,4'-DAS	13.4	TFMB	11.5	(2)	精製B-1	9.65	NMP	332
実施例31	PMDA	14.9	BPDA	8.6	4,4'-DAS	14.5	TFMB	12.4	(3)	精製B-1	10.08	NMP	343
実施例32	PMDA	15.3	BPDA	8.8	4,4'-DAS	14.5	TFMB	12.4	(4)	精製B-1	10.04	NMP	346

【 0 1 3 1 】

10

20

30

40

50

【 表 3 】

	酸二無水物1		酸二無水物2		ジアミン1		ジアミン2		ケイ素含有化合物			溶媒	
	種類	質量(g)	種類	質量(g)	種類	質量(g)	種類	質量(g)	種類	精製処理	質量(g)	種類	質量(g)
比較例1	PMDA	15.3	BPDA	8.8	4,4'-DAS	14.3	TFMB	12.3	(1)	未精製	5.72	NMP	319
比較例2	PMDA	15.3	BPDA	8.8	4,4'-DAS	14.1	TFMB	12.1	(1)	未精製	10.56	NMP	345
比較例3	PMDA	15.3	BPDA	8.8	4,4'-DAS	13.9	TFMB	12.0	(1)	未精製	16.28	NMP	375
比較例4	PMDA	10.9	BPDA	14.7			TFMB	30.6	(1)	未精製	6.60	NMP	356
比較例5	PMDA	10.9	BPDA	14.7			TFMB	30.3	(1)	未精製	10.56	NMP	377
比較例6	PMDA	10.9	BPDA	14.7			TFMB	29.7	(1)	未精製	18.04	NMP	416
比較例7	PMDA	10.9	BPDA	14.7	4,4'-DAS	23.8			(1)	未精製	5.72	NMP	312
比較例8	PMDA	10.9	BPDA	14.7	4,4'-DAS	23.5			(1)	未精製	10.56	NMP	338
比較例9	PMDA	10.9	BPDA	14.7	4,4'-DAS	23.2			(1)	未精製	15.84	NMP	366
比較例10	PMDA	21.8			mTB	20.1			(1)	未精製	10.56	NMP	297
比較例11	PMDA	31.0			PDA	5.1	BAPP	19.4	(1)	未精製	10.56	NMP	375
比較例12	PMDA	31.0			ODA	18.9			(1)	未精製	10.56	NMP	343
比較例13	PMDAH	22.4			mTB	20.1			(1)	未精製	10.56	NMP	301
比較例14	CBDA	19.6			TFMB	20.1			(1)	未精製	10.56	NMP	285
比較例15	BPDA	29.4			CHDA	10.8			(1)	未精製	10.56	NMP	288
比較例16	ODPA	31.0					TFMB	30.3	(1)	未精製	10.56	NMP	407
比較例17	PMDA	15.3	BPDA	8.8	4,4'-DAS	14.1	TFMB	12.1	(1)	処理C	10.56	NMP	345
比較例18	PMDA	15.3	BPDA	8.8	4,4'-DAS	14.1	TFMB	12.1	(1)	処理D	10.56	NMP	345
比較例19	PMDA	15.3	BPDA	8.8	4,4'-DAS	14.1	TFMB	12.1	(1)	処理E	10.56	NMP	345

【 0 1 3 2 】

10

20

30

40

50

【表 4】

	低分子環状シロキサン濃度 [ppm] (ケイ素含有化合物基準)				PI前駆体 分子量	異物 カウント 評価	YI値の差
	m=3化合物	m=4化合物	式(2)化合物	式(2)+式(3) 化合物			
実施例1	2781	1021	4493	5246	115,000	○	2.6
実施例2	2781	1021	4493	5246	93,000	○	2.8
実施例3	18356	9869	33128	34327	104,000	△	1.6
実施例4	6551	2387	9806	10826	103,000	△	2.2
実施例5	2781	1021	4493	5246	96,000	○	2.7
実施例6	2781	1021	4493	5246	113,000	○	2.5
実施例7	1558	561	2516	2682	92,000	○	2.8
実施例8	1558	561	2516	2682	72,000	○	2.9
実施例9	24886	14829	45876	46819	81,000	△	1.9
実施例10	6551	2387	9806	10826	83,000	△	2
実施例11	1558	561	2516	2682	68,000	○	3
実施例12	1558	561	2516	2682	88,000	○	2.6
実施例13	2314	864	3674	4175	103,000	○	2.8
実施例14	2314	864	3674	4175	74,000	○	2.9
実施例15	18356	9869	33128	34327	85,000	△	1.6
実施例16	4497	1826	7173	9316	83,000	△	2.1
実施例17	2314	864	3674	4175	79,000	○	2.9
実施例18	2314	864	3674	4175	96,000	○	2.5
実施例19	24886	14829	45876	46819	94,000	△	1.6
実施例20	4497	1826	7173	9316	93,000	△	2.2
実施例21	3662	1386	5926	6273	102,000	○	2.7
実施例22	3662	1386	5926	6273	109,000	○	2.6
実施例23	3662	1386	5926	6273	63,000	○	2.8
実施例24	3662	1386	5926	6273	84,000	○	2.5
実施例25	3662	1386	5926	6273	104,000	○	2.9
実施例26	3662	1386	5926	6273	68,000	○	3
実施例27	2781	1021	4493	5246	105,000	○	2.5
実施例28	2781	1021	4493	5246	105,000	○	2.7
実施例29	2781	1021	4493	5246	104,000	○	2.6
実施例30	2886	1242	5122	5280	102,000	○	2.6
実施例31	1804	777	3202	3300	91,000	○	2.5
実施例32	2164	932	3842	3960	9,000	○	2.5

【 0 1 3 3 】

10

20

30

40

50



【表 5】

	低分子環状シロキサン濃度 [ppm] (ケイ素含有化合物基準)				PI前駆体 分子量	異物 カウント 評価	YI値の差
	m=3化合物	m=4化合物	式(2)化合物	式(2)+式(3) 化合物			
比較例1	31524	22272	55726	68326	104,000	×	-
比較例2	31524	22272	55726	68326	105,000	×	-
比較例3	31524	22272	55726	68326	103,000	×	-
比較例4	31524	22272	55726	68326	64,000	×	-
比較例5	31524	22272	55726	68326	80,000	×	-
比較例6	31524	22272	55726	68326	87,000	×	-
比較例7	31524	22272	55726	68326	82,000	×	-
比較例8	31524	22272	55726	68326	84,000	×	-
比較例9	31524	22272	55726	68326	83,000	×	-
比較例10	31524	22272	55726	68326	94,000	×	-
比較例11	31524	22272	55726	68326	100,000	×	-
比較例12	31524	22272	55726	68326	106,000	×	-
比較例13	31524	22272	55726	68326	62,000	×	-
比較例14	31524	22272	55726	68326	83,000	×	-
比較例15	31524	22272	55726	68326	101,000	×	-
比較例16	31524	22272	55726	68326	64,000	×	-
比較例17	26829	17623	48913	50219	104,000	×	1
比較例18	28981	18551	49211	53417	104,000	×	1.2
比較例19	29276	19326	50962	57336	104,000	×	1.1

## 【符号の説明】

## 【0134】

- 2 a 下部基板
- 2 b 封止基板
- 2 5 有機EL構造部
- 2 5 0 a 赤色光を発光する有機EL素子
- 2 5 0 b 緑色光を発光する有機EL素子
- 2 5 0 c 青色光を発光する有機EL素子
- 2 5 1 隔壁(バンク)
- 2 5 2 下部電極(陽極)
- 2 5 3 正孔輸送層
- 2 5 4 発光層
- 2 5 5 上部電極(陰極)
- 2 5 6 TFT
- 2 5 7 コンタクトホール
- 2 5 8 層間絶縁膜
- 2 5 9 下部電極
- 2 6 1 中空部

10

20

30

40

50

【面】


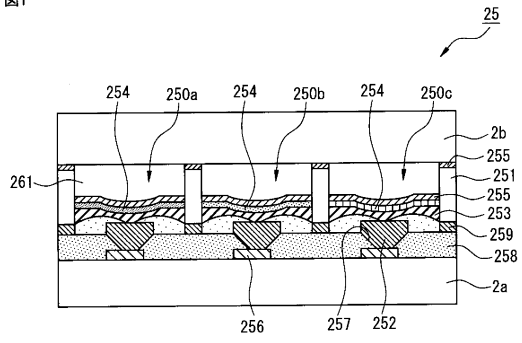
【 1】

图1



10

20

30

40

50

## フロントページの続き

- 弁理士 明石 尚久
- (72)発明者 安藤 裕司  
群馬県安中市松井田町人見1 - 10 信越化学工業株式会社内
- (72)発明者 橋本 龍太  
群馬県安中市松井田町人見1 - 10 信越化学工業株式会社内
- (72)発明者 柏田 健  
東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内
- (72)発明者 奥田 敏章  
東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内
- (72)発明者 篠原 直志  
東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内
- 審査官 中村 英司
- (56)参考文献 特開2010 - 031225 (JP, A)  
特開2010 - 083951 (JP, A)  
特開2006 - 028533 (JP, A)  
国際公開第2013 / 047451 (WO, A1)  
特開2002 - 146024 (JP, A)  
特開平08 - 183859 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
C08G 73 / 10  
C08G 77 / 34