

(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  
2019年10月31日(31.10.2019)



(10) 国際公開番号

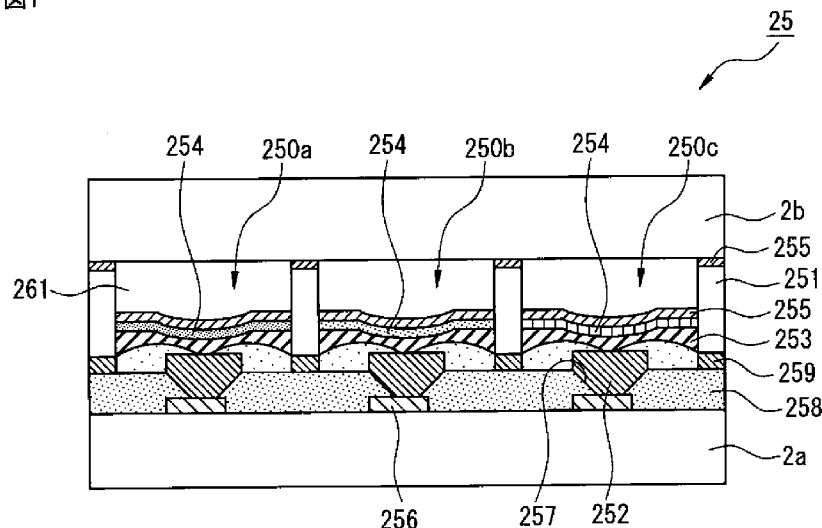
**WO 2019/208587 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*C08L 79/08* (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)  
*B32B 27/34* (2006.01) *C08L 83/04* (2006.01)  
*C08G 73/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/017288
- (22) 国際出願日: 2019年4月23日(23.04.2019)
- (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 2018-082574 2018年4月23日(23.04.2018) JP
- (71) 出願人: 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 柏田 健 (KASHIWADA, Takeshi); 〒1000006 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 Tokyo (JP). 奥田 敏章 (OKUDA, Toshiaki); 〒1000006 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 Tokyo (JP). 篠原 直志 (SHINOHARA, Naoshi); 〒1000006 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 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 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,

(54) Title: POLYIMIDE PRECURSOR RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリイミド前駆体樹脂組成物

図1



(57) Abstract: A resin composition which contains, as mentioned in the description of the present application, a polyimide precursor that contains a structural unit represented by general formula (1) and a structural unit represented by general formula (2), and at least either one of the compounds represented by general formula (3-1) or (3-2) wherein m is an integer of 3 or more, and which optionally contains a compound represented by general formula (4). The total amount of the compound represented by general formula (3-1) or (3-2) wherein m is an integer of 3 or more is more than 0 ppm but 1,100 ppm or less based on the mass of the resin composition; or alternatively, the total amount of the compound represented by

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,  
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,  
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,  
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,  
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,  
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

general formula (3-1) or (3-2) wherein m is an integer of 3 or more and the compound represented by general formula (4) wherein n is an integer of 3 or more is more than 0 ppm but 1,300 ppm or less based on the mass of the resin composition.

(57) 要約: 本願明細書に記載の、一般式(1)で表される構造単位、及び一般式(2)で表される構造単位を含む、ポリイミド前駆体と; 一般式(3-1)又は(3-2)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化合物と; 任意に、一般式(4)で表される化合物とを含む、樹脂組成物。一般式(3-1)又は(3-2)のうちmが3以上の整数である化合物の総量は、樹脂組成物の質量を基準として、0 ppmより多く1,100 ppm以下であるか、あるいは、一般式(3-1)又は(3-2)のうちmが3以上の整数である化合物と、一般式(4)のうちnが3以上の整数である化合物の総量が、樹脂組成物の質量を基準として、0 ppmより多く1,300 ppm以下である。

## 明 細 書

発明の名称：ポリイミド前駆体樹脂組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、ポリイミド前駆体樹脂組成物及びポリイミドフィルムに関する。本発明はさらに、ポリイミドフィルム、ディスプレイ、積層体及びフレキシブルデバイスの製造方法にも関する。

### 背景技術

[0002] ポリイミド樹脂は、不溶、不融の超耐熱性樹脂であり、耐熱酸化性、耐熱特性、耐放射線性、耐低温性、耐薬品性等に優れた特性を有している。このため、ポリイミド樹脂は、電子材料を含む広範囲な分野で用いられている。電子材料分野におけるポリイミド樹脂の適用例としては、例えば絶縁コーティング材、絶縁膜、半導体、薄膜トランジスタ液晶ディスプレイ（TF-T-LCD）の電極保護膜等を挙げることができる。最近は、ポリイミドフィルムの軽さ、柔軟性を利用して、ディスプレイ材料の分野において従来使用されていたガラス基板に代わり、フレキシブル基板としても採用が検討されている。

[0003] 例えば特許文献1は、ビス（ジアミノジフェニル）スルホン（以下、DASともいう）から重合され、シロキサン単位を有する樹脂前駆体（重量平均分子量3万～9万）を記載している。特許文献1は、当該前駆体を硬化して得られるポリイミドは、ガラス等の支持体との間に発生する残留応力が低く、耐薬品性に優れ、キュア工程時の酸素濃度による黄色度（YI値）及び全光線透過率への影響が小さいことを記載している。特許文献2は、2, 2'-ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン（以下、TFMBともいう）から重合され、シロキサン単位を有する樹脂前駆体を記載している。特許文献2は、当該前駆体を硬化して得られるポリイミドフィルムは特定のガラス転移温度を有し、無機膜との間に生じる残留応力が低く、機械的物性及び熱安定性に優れる事を記載している。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0004] 特許文献1：国際公開第2014／148441号  
特許文献2：国際公開第2014／098235号  
特許文献3：特開2016－029126号公報  
特許文献4：特開2006－028533号公報  
特許文献5：特開2002－012666号公報  
特許文献6：特表2007－512568号公報  
特許文献7：特表2012－511173号公報  
特許文献8：特開2010－067957号公報  
特許文献9：特開2013－179306号公報  
特許文献10：国際公開第2005／068535号

### 非特許文献

- [0005] 非特許文献1：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

- [0006] 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が、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揮発性で、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ことが知られている。例えば、非特許文献1を参照されたい。
- [0007] 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に関する先行技術文献としては、特許文献3～5が挙げられる。先行技術3では、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が記載されている。特許文献4及び5では、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が記載されている。

[0008] 本発明者らは、上記特許文献3～5に記載されたものと同様の精製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、未精製のシロキサン化合物を用いた場合と比較して、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樹脂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

[0009] 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（4））であり、フェニル側鎖体（後述する一般式（3-1）又は（3-2））ではないことに着目した。そして、シロキサン化合物を精製し、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シロキサン化合物をポリイミド前駆体として用いることで、上記課題を解決することができることを見いだした。以下[1]～[34]に、本発明の実施形態の例を列記する。

[1]

下記一般式（1）で表される構造単位、及び下記一般式（2）で表される構造単位を含む、ポリイミド前駆体と；

下記一般式（3-1）又は（3-2）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化合物と；

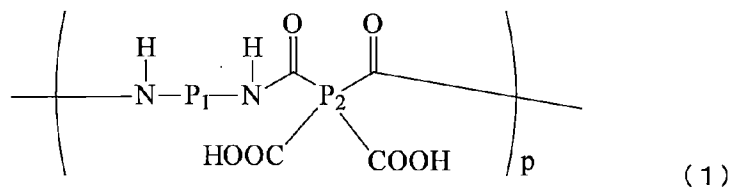
任意に、下記一般式（４）で表される化合物と  
を含む、樹脂組成物であって、

下記一般式（３－１）又は（３－２）のうち  $m$  が 3 以上の整数である化合物の総量が、上記樹脂組成物の質量を基準として、0 ppm より多く 1, 100 ppm 以下であるか、あるいは、

下記一般式（３－１）又は（３－２）のうち  $m$  が 3 以上の整数である化合物と、下記一般式（４）のうち  $n$  が 3 以上の整数である化合物の総量が、上記樹脂組成物の質量を基準として、0 ppm より多く 1, 300 ppm 以下である、

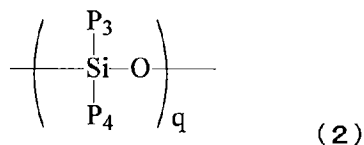
樹脂組成物。

[化1]



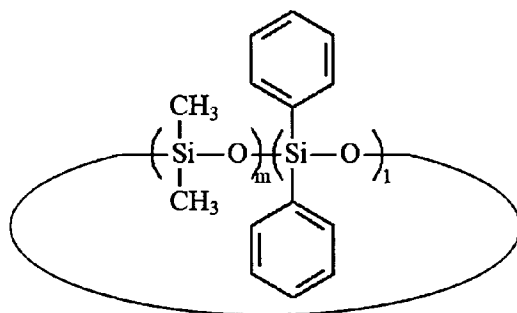
{式中、 $P_1$  は、2 価の有機基を示し、 $P_2$  は、4 価の有機基を示し、 $p$  は正の整数を示す。}

[化2]

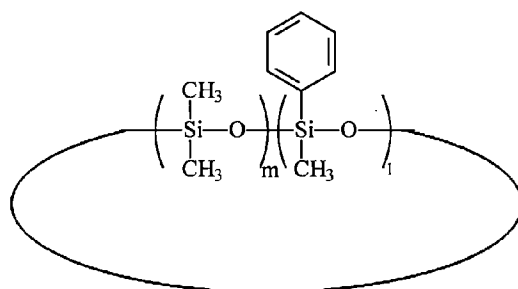


{式中、 $P_3$  及び  $P_4$  は、それぞれ独立に、炭素数 1 ～ 5 の一価の脂肪族炭化水素、又は炭素数 6 ～ 10 の一価の芳香族基であり、 $q$  は、1 ～ 200 の整数である。}

[化3]



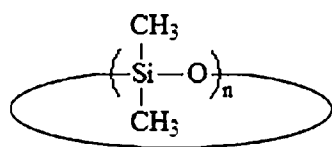
(3-1)



(3-2)

{式中、mは1以上の整数である。}

[化4]



(4)

{式中、nは2以上の整数である。}

[2]

上記一般式(3-1)又は(3-2)のうちmが3以上の整数である化合物の総量が、上記樹脂組成物の質量を基準として、0ppmより多く300ppm以下である、項目1に記載の樹脂組成物。

[3]

下記一般式(1)で表される構造単位、及び下記一般式(2)で表される構造単位を含む、ポリイミド前駆体と；

下記一般式（３－１）又は（３－２）のうち  $m$  が 3 又は 4 である、少なくともいずれか一方の化合物と；

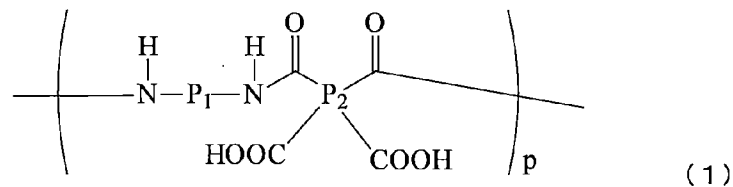
任意に、下記一般式（４）で表される化合物とを含む、樹脂組成物であって、

下記一般式（３－１）又は（３－２）のうち  $m$  が 3 である化合物の総量が、上記樹脂組成物の質量を基準として、0 ppm より多く 650 ppm 以下であるか、あるいは、

下記一般式（３－１）又は（３－２）のうち  $m$  が 4 である化合物の総量が、上記樹脂組成物の質量を基準として、0 ppm より多く 350 ppm 以下である、

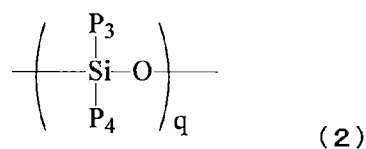
樹脂組成物。

[化5]



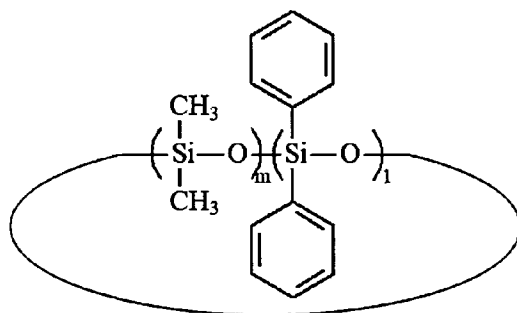
{式中、 $P_1$ は、2価の有機基を示し、 $P_2$ は、4価の有機基を示し、 $p$ は正の整数を示す。}

[化6]

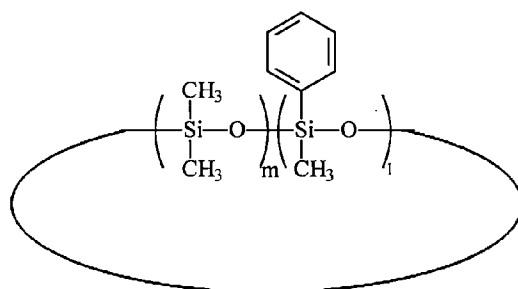


{式中、 $P_3$ 及び $P_4$ は、それぞれ独立に、炭素数1～5の一価の脂肪族炭化水素、又は炭素数6～10の一価の芳香族基であり、 $q$ は、1～200の整数である。}

[化7]



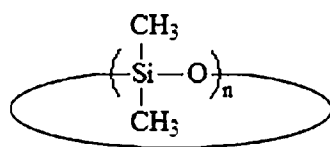
(3-1)



(3-2)

{式中、mは1以上の整数である。}

[化8]



(4)

{式中、nは2以上の整数である。}

[4]

下記一般式(1)で表される構造単位、及び下記一般式(2)で表される構造単位を含む、ポリイミド前駆体と

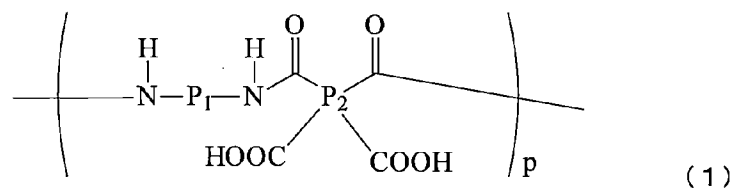
下記一般式(3-1)又は(3-2)のうちmが3以上の整数である少なくともいずれか一方の化合物と；

任意に、下記一般式(4)で表される化合物とを含む、樹脂組成物であって、

下記一般式（３－１）又は（３－２）のうち  $m$  が 3 以上の整数である化合物の総量が、上記樹脂組成物中の固形分の質量を基準として、0 ppm より多く 7,500 ppm 以下であり、あるいは、

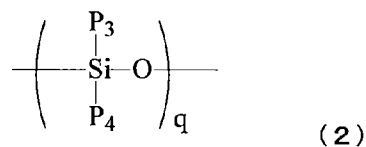
下記一般式（３－１）又は（３－２）のうち  $m$  が 3 以上の整数である化合物と、下記一般式（４）のうち  $n$  が 3 以上の整数である化合物との総量が、上記樹脂組成物中の固形分の質量を基準として、0 ppm より多く 8,600 ppm 以下である、樹脂組成物。

[化9]



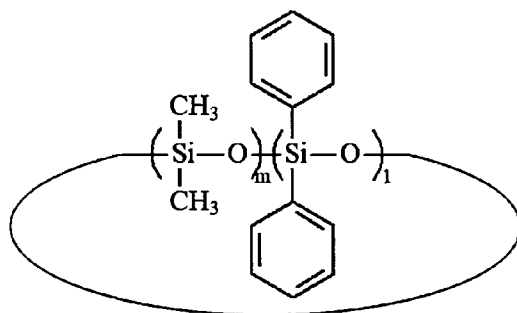
{式中、 $P_1$ は、2価の有機基を示し、 $P_2$ は、4価の有機基を示し、 $p$ は正の整数を示す。}

[化10]

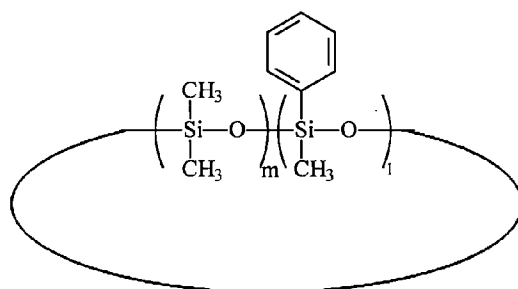


{式中、 $P_3$ 及び $P_4$ は、それぞれ独立に、炭素数1～5の一価の脂肪族炭化水素、又は炭素数6～10の一価の芳香族基であり、 $q$ は、1～200の整数である。}

[化11]



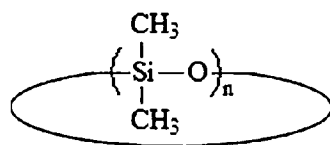
(3-1)



(3-2)

{式中、mは1以上の整数である。}

[化12]



(4)

{式中、nは2以上の整数である。}

[5]

下記一般式(1)で表される構造単位、及び下記一般式(2)で表される構造単位を含む、ポリイミド前駆体と；

下記一般式(3-1)又は(3-2)のうちmが3又は4である、少なくともいずれか一方の化合物と；

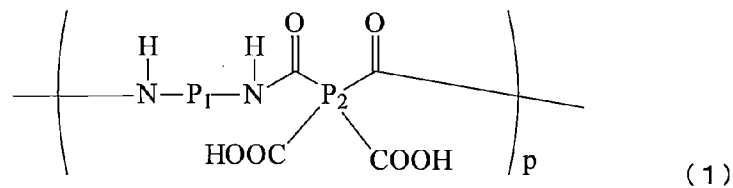
任意に、下記一般式(4)で表される化合物とを含む、樹脂組成物であって、

下記一般式（３－１）又は（３－２）のうち  $m$  が 3 である化合物の総量が、上記樹脂組成物中の固形分の質量を基準として、0 ppm より多く 4, 500 ppm 以下であるか、あるいは、

下記一般式（３－１）又は（３－２）のうち  $m$  が 4 である化合物の総量が、上記樹脂組成物中の固形分の質量を基準として、0 ppm より多く 2, 500 ppm 以下である、

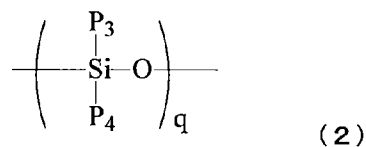
樹脂組成物。

[化13]



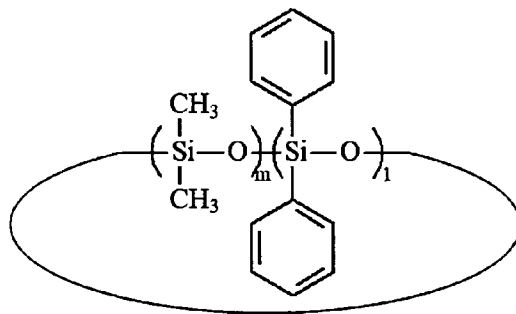
{式中、 $P_1$  は、2 価の有機基を示し、 $P_2$  は、4 価の有機基を示し、 $p$  は正の整数を示す。}

[化14]

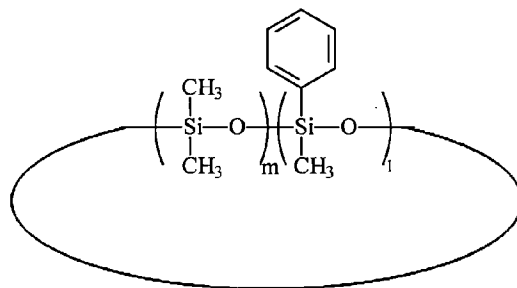


{式中、 $P_3$  及び  $P_4$  は、それぞれ独立に、炭素数 1 ～ 5 の一価の脂肪族炭化水素、又は炭素数 6 ～ 10 の一価の芳香族基であり、 $q$  は、1 ～ 200 の整数である。}

[化15]



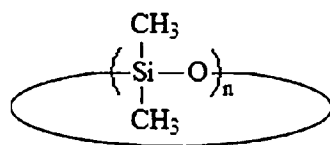
(3-1)



(3-2)

{式中、mは1以上の整数である。}

[化16]



(4)

[6]

上記一般式(3-1)又は(3-2)で表される化合物において、mは3～5の整数である、項目1、2及び4のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[7]

上記一般式(4)で表される化合物において、nは3～8の整数である、項目1、2及び4のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[8]

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 ～ 7 のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[ 9 ]

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 ～ 7 のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[ 1 0 ]

下記一般式 ( 1 ) で表される構造単位、及び下記一般式 ( 2 ) で表される構造単位を含む、ポリイミド前駆体と；

下記一般式 ( 3 - 1 ) 又は ( 3 - 2 ) 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化合物と；

任意に、下記一般式 ( 4 ) で表される化合物とを含む、樹脂組成物であって、

上記樹脂組成物は、以下：

下記一般式 ( 5 ) で表されるケイ素含有化合物と、

下記一般式 ( 3 - 1 ) 又は ( 3 - 2 ) 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化合物と、

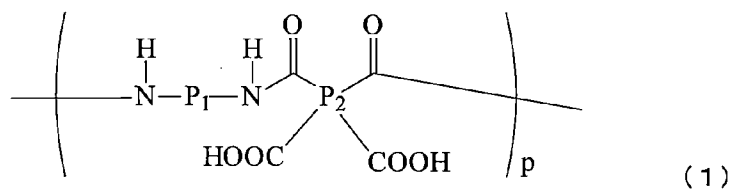
任意に、下記一般式 ( 4 ) で表される化合物とを含有する原料組成物を、テトラカルボン酸二無水物及びジアミンと重縮合反応させてポリイミド前駆体を提供することを含む方法により製造され、

上記原料組成物に含まれる、下記一般式 ( 3 - 1 ) 又は ( 3 - 2 ) のうち  $m$  が 3 以上の整数である化合物の総量は、下記一般式 ( 3 - 1 ) 、 ( 3 - 2 ) 、 ( 4 ) 及び ( 5 ) で表される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 以下であるか、あるいは、

上記原料組成物に含まれる、下記一般式 ( 3 - 1 ) 又は ( 3 - 2 ) のうち  $m$  が 3 以上の整数である化合物と、下記一般式 ( 4 ) のうち  $n$  が 3 以上の整数である化合物との総量は、上記一般式 ( 3 - 1 ) 、 ( 3 - 2 ) 、 ( 4 ) 及び ( 5 ) 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 以下である、

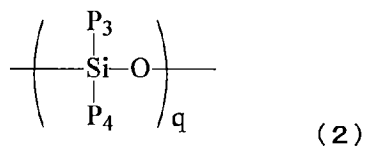
樹脂組成物。

[化17]



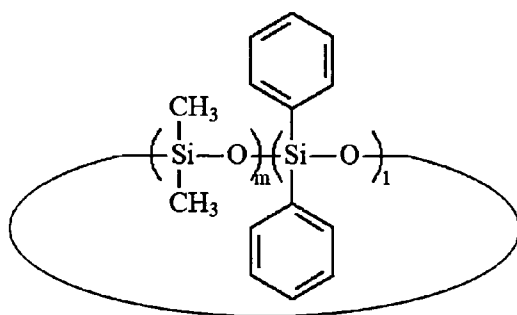
{式中、 $P_1$ は、2価の有機基を示し、 $P_2$ は、4価の有機基を示し、 $p$ は正の整数を示す。}

[化18]

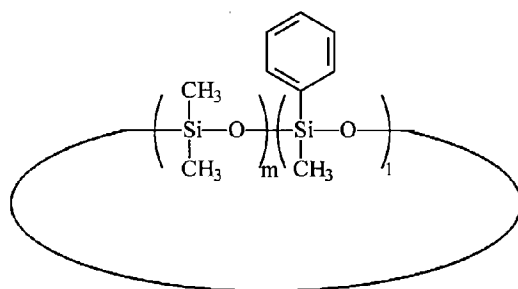


{式中、 $P_3$ 及び $P_4$ は、それぞれ独立に、炭素数1～5の一価の脂肪族炭化水素、又は炭素数6～10の一価の芳香族基であり、 $q$ は、1～200の整数である。}

[化19]



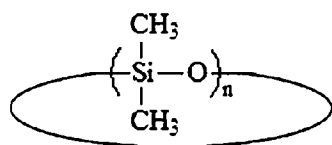
(3-1)



(3-2)

{式中、mは1以上の整数である。}

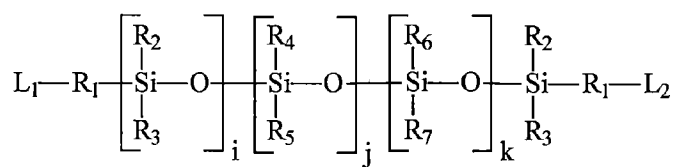
[化20]



(4)

{式中、nは2以上の整数である。}

[化21]



(5)

{式中、 $R_1$ 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、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。}

#### [11]

上記一般式(3-1)又は(3-2)で表される化合物において、 $m$ は3～5の整数である、項目10に記載の樹脂組成物。

#### [12]

上記一般式(4)で表される化合物において、 $n$ は3～8の整数である、項目10に記載の樹脂組成物。

#### [13]

下記一般式(1)で表される構造単位、及び下記一般式(2)で表される構造単位を含む、ポリイミド前駆体と；

下記一般式(3-1)又は(3-2)のうち $m$ が3又は4である、少なくともいずれか一方の化合物と；

任意に、下記一般式(4)で表される化合物とを含む、樹脂組成物であって、

上記樹脂組成物は、以下：

下記一般式(5)で表されるケイ素含有化合物と、

下記一般式(3-1)又は(3-2)のうち $m$ が3又は4である、少なくともいずれか一方の化合物と、

任意に、下記一般式(4)で表される化合物とを含有する原料組成物を、

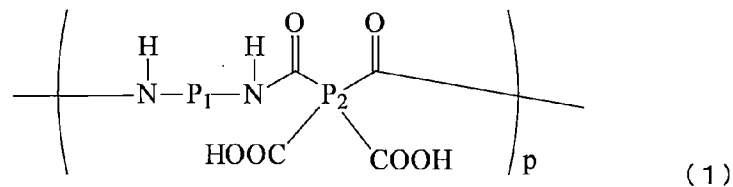
テトラカルボン酸二無水物及びジアミンと重縮合反応させてポリイミド前駆体を提供することを含む方法により製造され、

上記原料組成物に含まれる、下記一般式（３－１）又は（３－２）のうち  $m$  が３である化合物の総量が、下記一般式（３－１）、（３－２）、（４）及び（５）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以下であるか、あるいは、

上記原料組成物に含まれる、下記一般式（３－１）又は（３－２）のうち  $m$  が４である化合物の総量が、下記一般式（３－１）、（３－２）、（４）及び（５）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１５，０００ｐｐｍ以下である、

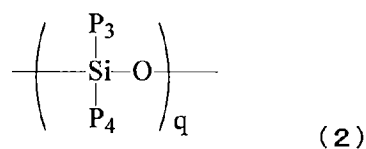
樹脂組成物。

[化22]



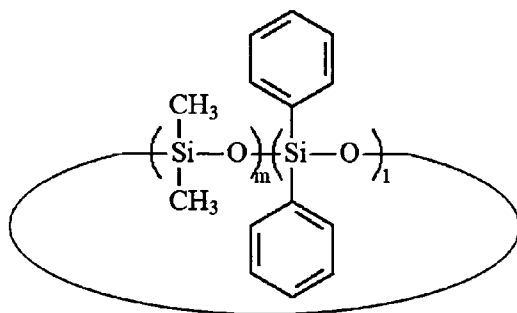
{式中、 $P_1$ は、２価の有機基を示し、 $P_2$ は、４価の有機基を示し、 $p$ は正の整数を示す。}

[化23]

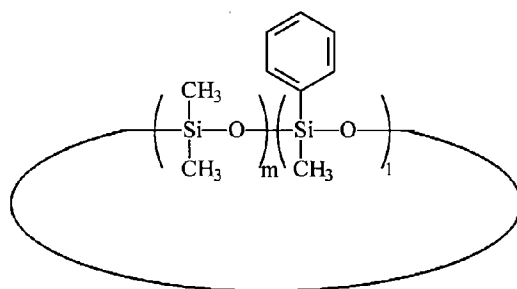


{式中、 $P_3$ 及び $P_4$ は、それぞれ独立に、炭素数１～５の一価の脂肪族炭化水素、又は炭素数６～１０の一価の芳香族基であり、 $q$ は、１～２００の整数である。}

[化24]



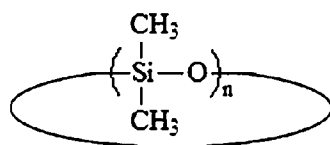
(3-1)



(3-2)

{式中、mは1以上の整数である。}

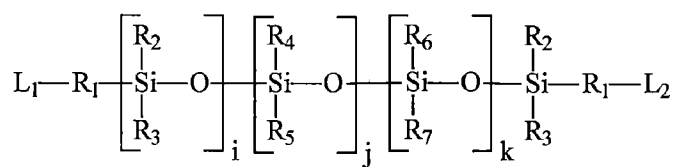
[化25]



(4)

{式中、nは2以上の整数である。}

[化26]



(5)

{式中、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、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。}

[14]

上記一般式(5)で表されるケイ素含有化合物の、 $L_1$ 及び $L_2$ が、それぞれ独立に、アミノ基、酸無水物基及びエポキシ基からなる群から選択される、項目10～13のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[15]

上記一般式(5)で表されるケイ素含有化合物の、 $L_1$ 及び $L_2$ が、アミノ基である、項目10～14のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[16]

上記一般式(3-1)又は(3-2)で表される化合物が、上記一般式(3-1)で表される化合物である、項目10～15のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[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'-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、及びシクロブタント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10～16のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[18]

上記ジアミンが、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10~17のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[19]

下記一般式(5)で表されるケイ素含有化合物と、

下記一般式(3-1)又は(3-2)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化合物と、

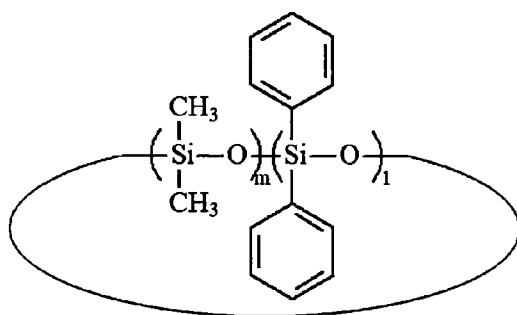
任意に、下記一般式(4)で表される化合物とを含有する原料組成物を、テトラカルボン酸二無水物及びジアミンと重縮合反応させてポリイミド前駆体を提供することを含む、樹脂組成物の製造方法であって、

上記原料組成物に含まれる、下記一般式(3-1)又は(3-2)のうちmが3以上の整数である化合物の総量は、下記一般式(3-1)、(3-2)、(4)及び(5)で表されるケイ素含有化合物の合計質量を基準として、0ppmより多く46,000ppm以下であるか、あるいは、

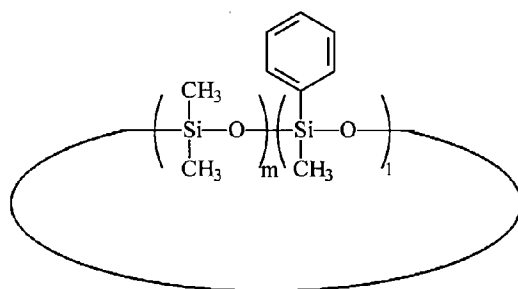
上記原料組成物に含まれる、下記一般式(3-1)又は(3-2)のうちmが3以上の整数である化合物と、下記一般式(4)のうちnが3以上の整数である化合物との総量は、上記一般式(3-1)、(3-2)、(4)及び(5)のケイ素含有化合物の合計質量を基準として、0ppmより多く47,000ppm以下である、

樹脂組成物の製造方法。

[化27]



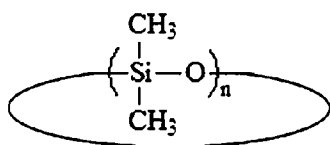
(3-1)



(3-2)

{式中、mは1以上の整数である。}

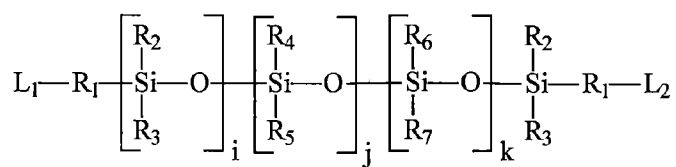
[化28]



(4)

{式中、nは2以上の整数である。}

[化29]



(5)

{式中、 $R_1$ 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、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。}

[20]

上記一般式(3-1)又は(3-2)で表される化合物において、 $m$ は3～5の整数である、項目19に記載の方法。

[21]

上記一般式(4)で表される化合物において、 $n$ は3～8の整数である、項目19に記載の方法。

[22]

下記一般式(5)で表されるケイ素含有化合物と、

下記一般式(3-1)又は(3-2)のうち $m$ が3又は4である、少なくともいずれか一方の化合物と、

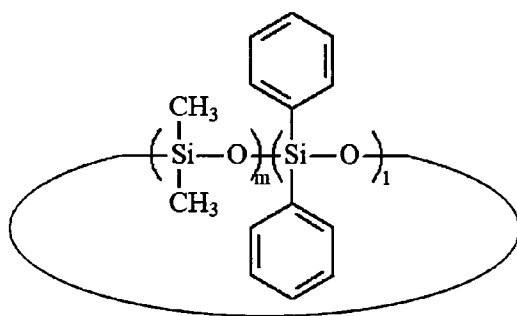
任意に、下記一般式(4)で表される化合物とを含有する原料組成物を、テトラカルボン酸二無水物及びジアミンと重縮合反応させてポリイミド前駆体を提供することを含む、樹脂組成物の製造方法であって、

上記原料組成物に含まれる、下記一般式(3-1)又は(3-2)のうち $m$ が3である化合物の総量が、下記一般式(3-1)、(3-2)、(4)及び(5)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以下であるか、あるいは、

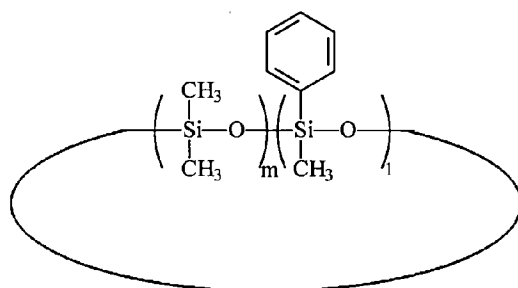
上記原料組成物に含まれる、下記一般式(3-1)又は(3-2)のうち $m$

が4である化合物の総量が、下記一般式(3-1)、(3-2)、(4)及び(5)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15,000ppm以下である、  
樹脂組成物の製造方法。

[化30]



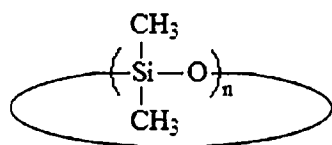
(3-1)



(3-2)

{式中、mは1以上の整数である。}

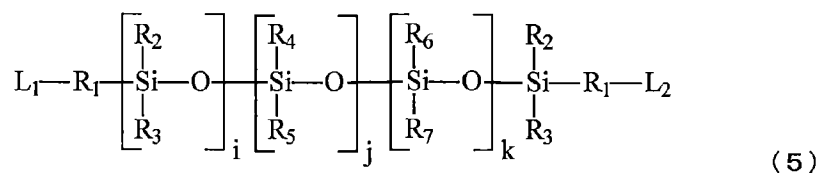
[化31]



(4)

{式中、nは2以上の整数である。}

[化32]



{式中、 $R_1$ 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、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。}

[23]

上記一般式(5)で表されるケイ素含有化合物の、 $L_1$ 及び $L_2$ が、それぞれ独立に、アミノ基、酸無水物基及びエポキシ基からなる群から選択される、項目19～22のいずれか一項に記載の方法。

[24]

上記一般式(5)で表されるケイ素含有化合物の、 $L_1$ 及び $L_2$ が、アミノ基である、項目19～23のいずれか一項に記載の方法。

[25]

上記一般式(3-1)又は(3-2)で表される化合物が、上記一般式(3-1)で表される化合物である、項目19～24のいずれか一項に記載の方法。

[26]

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'-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19～25のいずれか一項に記載の方法。

[27]

上記ジアミンが、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19～26のいずれか一項に記載の方法。

[28]

支持体の表面上に、項目1～18のいずれか一項のいずれか一項に記載の樹脂組成物を塗布する塗布工程と、

上記樹脂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、ポリイミドフィルムの製造方法。

[29]

上記剥離工程に先立って、上記支持体側から上記樹脂組成物にレーザーを照射する照射工程を含む、項目28に記載のポリイミドフィルムの製造方法。

[30]

支持体の表面上に、項目1～18のいずれか一項に記載の樹脂組成物を塗布する塗布工程と、

上記樹脂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、ディスプレイの製造方法。

[ 3 1 ]

支持体の表面上に、項目 1 ～ 1 8 のいずれか一項に記載の樹脂組成物を塗布する塗布工程と、

上記樹脂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、積層体の製造方法。

[ 3 2 ]

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工程をさらに含む、項目 3 1 に記載の積層体の製造方法。

[ 3 3 ]

項目 3 1 又は 3 2 に記載の方法で積層体を製造することを含む、フレキシブルデバイスの製造方法。

[ 3 4 ]

項目 1 ～ 1 8 のいずれか一項に記載の樹脂組成物の硬化物である、ポリイミドフィルム。

## 発明の効果

[0010] 本発明によれば、未精製のシロキサン化合物を用いた場合と比較して、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樹脂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は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

[0011] [図1]図 1 は、本実施形態の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。

## 発明を実施するための形態

[0012] 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。

[0013] 《樹脂組成物》

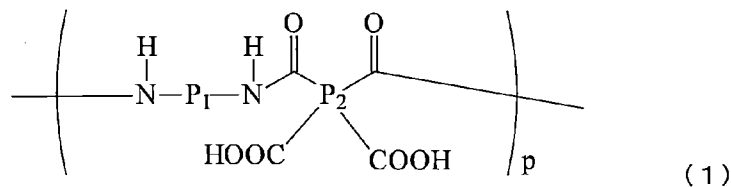
〈ポリイミド前駆体〉

一般式（１）の構造単位

第一実施形態

本実施形態の樹脂組成物は、第一実施形態において、下記一般式（１）で表される構造単位を含む、ポリイミド前駆体を含む。

[0014] [化33]



{式中、 $P_1$ は、２価の有機基を示し、 $P_2$ は、４価の有機基を示し、 $p$ は正の整数を示す。}

[0015] 一般式（１）で表される構造を有するポリイミド前駆体は、 $P_2$ 基を有する酸二無水物と、 $P_1$ 基を有するジアミンとの共重合体であることが好ましい。

[0016] 酸二無水物

$P_2$ 基を含む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－メチルーシクロヘキセン－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-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、1, 3-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、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。

[0017] 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用い

てもよい。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（R<sub>t h</sub>）及び低い黄色度（Y<sub>I</sub>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。

[0018] 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R<sub>t h</sub>及びY<sub>I</sub>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モル%以上、更に好ましくは100モル%である。

[0019] 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。

[0020] 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R<sub>t h</sub>及びY<sub>I</sub>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。

[0021] 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R<sub>t h</sub>及びY<sub>I</sub>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。

[0022] ジアミン

式（1）におけるP<sub>1</sub>基を含むジアミンとしては、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。

[0023] 式(1)におけるP<sub>1</sub>基を含むジアミンとしては、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、及び/又は3, 3'-ジアミノジフェニルスルホンを含むことが好ましい。

[0024] 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、

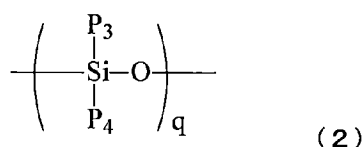
Y I 値の低減の観点から特に好ましい。

[0025] 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用いてもよい。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Y I 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Y I 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。

[0026] 一般式（2）の構造単位

本実施形態の樹脂組成物におけるポリイミド前駆体は、下記一般式（2）で表される構造単位を更に含む。

[0027] [化34]



{式中、P<sub>3</sub>及びP<sub>4</sub>は、それぞれ独立に、炭素数1～5の一価の脂肪族炭化水素、又は炭素数6～10の一価の芳香族基であり、qは、1～200の整数である。}

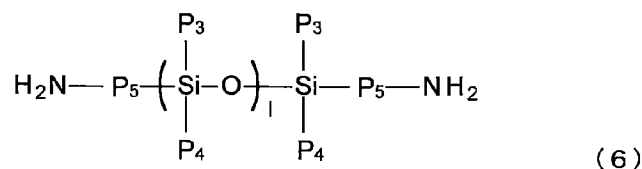
[0028] ポリイミド前駆体の質量を基準として、一般式（2）で表される構造部位の比率の下限は、支持体との間に発生するポリイミドフィルムの残留応力を低減する観点から、好ましくは5質量%以上、より好ましくは6質量%以上、更に好ましくは7質量%以上である。ポリイミド前駆体の質量を基準とし

て、一般式（２）で表される構造部位の比率の上限は、ポリイミドフィルムの透明性、及び耐熱性の観点から、好ましくは４０質量％以下、より好ましくは３０質量％以下、更に好ましくは２５質量％以下である。

上記一般式（２）中  $q$  は１～２００の整数であり、得られるポリイミドの耐熱性の観点から３～２００の整数が好ましい。

[0029] ポリイミド前駆体は、一般式（２）の構造を分子中のいずれの部位に有してもよいが、シロキサンモノマーの種類、コストの観点および、得られるポリイミド前駆体の分子量の観点から、一般式（２）の構造は、ケイ素含有化合物、例えばケイ素含有ジアミンに由来することが好ましい。ケイ素含有ジアミンとしては、例えば、下記式（６）で表されるジアミノ（ポリ）シロキサンが好ましい。

[0030] [化35]



{式中、 $\text{P}_5$ は、それぞれ独立に、二価の炭化水素基を示し、同一でも異なってもよく、 $\text{P}_3$ 及び $\text{P}_4$ は、一般式（２）において定義したものと同様であり、 $I$ は、１～２００の整数を表す。}

[0031] 上記一般式（２）中の $\text{P}_5$ の好ましい構造としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、フェニレン基等が挙げられる。 $\text{P}_3$ 及び $\text{P}_4$ の好ましい構造としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、及びフェニル基等が挙げられる。上記一般式（６）中 $I$ は、１～２００の整数であり、（６）を用いてられるポリイミドの耐熱性の観点から３～２００の整数が好ましい。

[0032] 一般式（６）で表される化合物の数平均分子量は、得られるポリイミドフィルムと支持体との間に発生する残留応力を低減する観点から、好ましくは

500以上、より好ましくは1,000以上、更に好ましくは2,000以上である。得られるポリイミドフィルムの透明性（特に低HAZE）の観点から、数平均分子量は、好ましくは12,000以下、より好ましくは10,000以下、更に好ましくは8,000以下である。

[0033] 一般式(6)で表される化合物としては、具体的には、両末端アミン変性メチルフェニルシリコンオイル（信越化学社製：X22-1660B-3（数平均分子量4400）、X22-9409（数平均分子量1340））、両末端酸無水物変性メチルフェニルシリコンオイル（信越化学社製：X22-168-P5-B（数平均分子量4200））、両末端エポキシ変性メチルフェニルシリコンオイル（信越化学社製：X22-2000（数平均分子量1240））、両末端アミノ変性ジメチルシリコン（信越化学社製：X22-161A（数平均分子量1600）、X22-161B（数平均分子量3000）、KF8021（数平均分子量4400）、東レダウコーニング製：BY16-835U（数平均分子量900）チッソ社製：サイラプレーンFM3311（数平均分子量1000））等が挙げられる。これらの中でも、耐薬品性向上、Tgの向上の観点から、両末端アミン変性メチルフェニルシリコンオイルが好ましい。

[0034] ケイ素含有ジアミンの共重合割合は、ポリイミド前駆体の全質量に対して、好ましくは0.5～30質量%、より好ましくは1.0質量%～25質量%、更に好ましくは1.5質量%～20質量%である。ケイ素含有ジアミンが0.5質量%以上である場合、支持体との間に発生する残留応力を効果的に低下することができる。ケイ素含有ジアミンが30質量%以下である場合、得られるポリイミドフィルムの透明性（特に低HAZE）が良好であり、高い全光線透過率の実現、及び高いガラス転移温度の観点から好ましい。

[0035] 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  $T_g$ 、 $YI$  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。

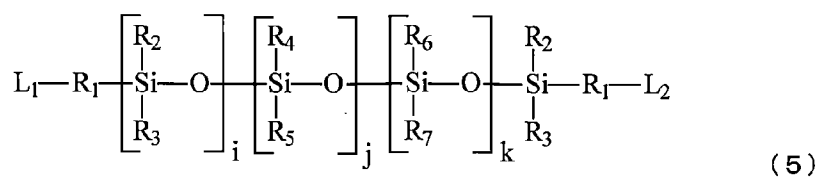
[0036] 芳香環を有するジカルボン酸としては、具体的には、例えばイソフタル酸、テレフタル酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、3, 4'-ビフェニルジカルボン酸、3, 3'-ビフェニルジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、2, 3-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-スルホニルビス安息香酸、3, 4'-スルホニルビス安息香酸、3, 3'-スルホニルビス安息香酸、4, 4'-オキシビス安息香酸、3, 4'-オキシビス安息香酸、3, 3'-オキシビス安息香酸、2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン、2, 2-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

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－シクロヘキサンジカルボン酸、１，２－シクロヘキサンジカルボン酸、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、活性エステル体等の形で使用してもよい。

[0037] 第二実施形態

第二実施形態において、樹脂組成物中のポリイミド前駆体は、下記一般式（５）で表されるケイ素含有化合物と、テトラカルボン酸二無水物と、ジアミンとを単量体単位として含む共重合体として記載することもできる。

[0038] [化36]



{式中、 $R_1$ 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、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。}

[0039] 上記一般式 (5) で表されるケイ素含有化合物の  $L_1$  及び  $L_2$  は、限定されないが、それぞれ独立に、得られるポリイミド前駆体の分子量の観点から、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。

[0040] 一般式 (5) 中、 $R_1$  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。

[0041] 一般式 (5) 中、 $R_2$  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、 $\alpha$ -ナフチル、及び  $\beta$ -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。

[0042] 一般式 (5) 中、 $R_4$  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、 $\alpha$ -ナフチル、及び  $\beta$ -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、 $\alpha$ -ナフチル、及び  $\beta$ -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好ましい。

[0043] 一般式(5)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、 $\alpha$ -ナフチル、及び $\beta$ -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。

[0044] 一般式(5)中、 $R_1 \sim R_7$ 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。

[0045]  $i$ 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0～50の整数である。

[0046] 第二実施形態におけるテトラカルボン酸二無水物は、上記一般式(1)について挙げたテトラカルボン酸二無水物であってもよい。第二実施形態におけるテトラカルボン酸二無水物は、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、4, 4'-オキシジフタル酸無水物、シクロヘキサン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。

[0047] 第二実施形態におけるジアミンは、上記一般式(1)について挙げたジアミンであってもよい。第二実施形態におけるジアミンは、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。

[0048] 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。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、樹脂組成物の固形分含有量、樹脂組成物が含み得る溶媒の種類等によって異なってよい。

[0049] 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。

（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。

（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。

[0050] (7) 酸二無水物成分がビス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。

(8) 酸二無水物成分がビス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ス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 70,000~80,000、固形分含有量が 10~25 質量%である。

[0051] 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、好ましくは上記一般式 (6) 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。

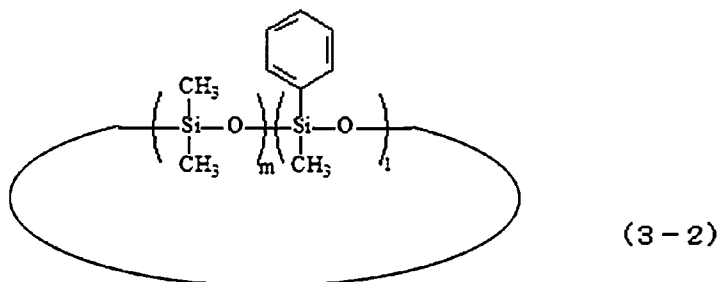
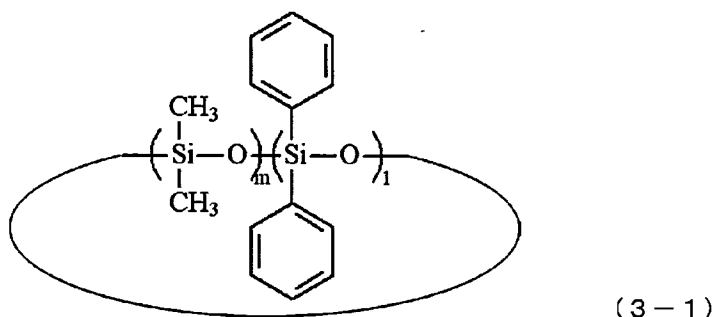
[0052] <低分子環状シロキサン>

一般式 (3) の化合物

本実施形態の樹脂組成物は、下記一般式 (3-1) 又は (3-2) 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「(3)」というときには、「(3-1) 又は (3-2)」を意味する)。本実施形態の組成物は、一般式 (3-1) 又は (3-2) 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。本実施形態の樹脂組成物は、一般式 (3-1) 又は (3-2) 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

(3-1) 又は (3-2) で表される化合物は、好ましくは、一般式 (3-1) 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 (3-1) で表される化合物を含む。

[0053] [化37]



{式中、mは1以上の整数である。}

[0054] 一般式 (3) のうちmが3以上の整数である化合物の総量は、樹脂組成物の質量を基準として、好ましくは0 ppmより多く1, 100 ppm以下、より好ましくは0 ppmより多く800 ppm以下、更に好ましくは0 ppmより多く600 ppm以下、特に好ましくは0 ppmより多く300 ppm以下、特に好ましくは0 ppmより多く180 ppm以下である。ここで、一般式 (3) で表される化合物の総量とは、樹脂組成物が一般式 (3-1) 又は (3-2) 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。

[0055] より具体的には、一般式 (3) のうちmが3～5である化合物の総量は、樹脂組成物の質量を基準として、好ましくは0 ppmより多く1, 100 ppm以下、より好ましくは0 ppmより多く800 ppm以下、更に好まし

くは0 ppmより多く600 ppm以下、特に好ましくは0 ppmより多く300 ppm以下、特に好ましくは0 ppmより多く180 ppm以下である。

[0056] 一般式(3)のうちmが3である化合物の総量は、樹脂組成物の質量を基準として、好ましくは0 ppmより多く650 ppm以下、より好ましくは0 ppmより多く150 ppm以下、更に好ましくは0 ppmより多く80 ppm以下である。一般式(3)においてm=4の化合物の総量は、樹脂組成物の質量を基準として、好ましくは0 ppmより多く350 ppm以下、より好ましくは0 ppmより多く100 ppm以下、更に好ましくは0 ppmより多く60 ppm以下である。一般式(3)で表される化合物の総量が上記の範囲内であると、樹脂組成物から得られるポリイミド樹脂膜のYI値がより低下するため好ましい。

[0057] 樹脂組成物中の固形分の質量を基準とする場合、上記一般式(3)のうちmが3以上の整数である化合物の総量は、好ましくは0 ppmより多く7,500 ppm以下、より好ましくは0 ppmより多く2,000 ppm以下、更に好ましくは0 ppmより多く1,100 ppm以下である。樹脂組成物中の固形分の質量を基準とする場合、一般式(3)のうちmが3である化合物の総量は、好ましくは0 ppmより多く4,500 ppm以下、より好ましくは0 ppmより多く1,000 ppm以下、更に好ましくは0 ppmより多く500 ppm以下である。樹脂組成物中の固形分の質量を基準とする場合、一般式(3)のうちmが4である化合物の総量は、好ましくは0 ppmより多く2,500 ppm以下、より好ましくは0 ppmより多く700 ppm以下、更に好ましくは0 ppmより多く400 ppm以下である。一般式(3)で表される化合物の総量が上記の範囲内であると、樹脂組成物から得られるポリイミド樹脂膜のYI値がより低下するため好ましい。

[0058] 本願明細書中「固形分」とは、樹脂組成物中の溶媒以外の全成分であり、液状のモノマー成分も固形分の質量に含まれる。樹脂組成物が溶媒とポリイミド前駆体のみを含有する場合、ポリイミド前駆体が固形分に該当する。樹

脂組成物が溶媒とポリイミド前駆体のみを含有する場合、固形分の質量は、ポリイミド前駆体に含まれる全てのモノマーの質量の総量が該当する。固形分の質量は、樹脂組成物をガスクロマトグラフィー（以下GCともいう）分析することにより溶媒の質量を求め、樹脂組成物の質量から溶媒の質量を差し引くことから求めることもできる。固形分の質量は、樹脂組成物を加熱し、溶媒を揮発除去し、溶媒の質量を求め、樹脂組成物の質量から溶媒の質量を差し引くことから求めることもできる。

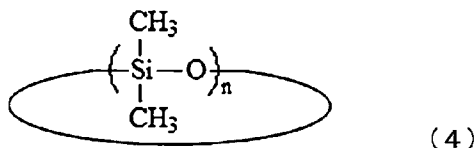
[0059] 本実施形態のポリイミド前駆体は、一般式（５）で表されるケイ素含有化合物と、一般式（３－１）又は（３－２）で表される化合物と、一般式（４）で表される化合物とを含有する原料組成物を、テトラカルボン酸二無水物及びジアミンと重縮合反応させることにより得ることができる。その場合、当該原料組成物に含まれる、上記一般式（３）のうち $m$ が３以上の整数である化合物の総量は、一般式（３）、（４）及び（５）で表されるケイ素含有化合物の質量を基準として、好ましくは０ppmより多く２８０ppm以下、より好ましくは０ppmより多く３０ppm以下、更に好ましくは０ppmより多く６ppm以下である。一般式（３）、（４）及び（５）で表されるケイ素含有化合物の合計質量を基準として、一般式（３）のうち $m$ が３である化合物の総量は、好ましくは０ppmより多く２００ppm以下、より好ましくは０ppmより多く２５ppm以下、更に好ましくは０ppmより多く３ppm以下である。一般式（３）、（４）及び（５）のケイ素含有化合物の合計質量を基準とする場合、一般式（３）のうち $m$ が４である化合物の総量は、好ましくは０ppmより多く８０ppm以下、より好ましくは０ppmより多く５ppm以下、更に好ましくは０ppmより多く３ppm以下である。一般式（３）で表される化合物の総量が上記の範囲内であると、樹脂組成物から得られるポリイミド樹脂膜の $YI$ 値がより低下するため好ましい。

[0060] 一般式（４）の化合物

本実施形態の樹脂組成物は、上記一般式（３）で表される化合物に加えて

、下記一般式（４）で表される化合物を更に含んでもよい。

[0061] [化38]



{式中、nは2以上の整数である。}

[0062] 一般式（４）のうちnが3以上の整数である化合物の総量は、樹脂組成物の質量を基準として、好ましくは0ppmより多く200ppm以下、より好ましくは0ppmより多く100ppm以下、更に好ましくは0ppmより多く50ppm以下である。

[0063] 一般式（４）のうちnが3～8である化合物の総量は、樹脂組成物の質量を基準として、好ましくは0ppmより多く200ppm以下、より好ましくは0ppmより多く100ppm以下、更に好ましくは0ppmより多く50ppm以下である。

[0064] 一般式（３）のうちmが3以上の整数である化合物と、一般式（４）のうちnが3以上の整数である化合物との総量は、樹脂組成物の質量を基準として、好ましくは0ppmより多く1,300ppm以下、より好ましくは0ppmより多く400ppm以下、更に好ましくは0ppmより多く230ppm以下であってよい。一般式（３）のうちmが3以上の整数である化合物と一般式（４）のうちnが3以上の整数である化合物との総量が上記範囲内であり、かつ、一般式（３）のうちmが3以上の整数である化合物の総量が、樹脂組成物の質量を基準として、好ましくは0ppmより多く1,100ppm以下、より好ましくは0ppmより多く800ppm以下、更に好ましくは0ppmより多く600ppm以下、特に好ましくは0ppmより多く300ppm以下、特に好ましくは0ppmより多く180ppm以下であることが好ましい。

[0065] 一般式（３）のうちmが3以上の整数である化合物と、一般式（４）のう

ち  $n$  が 3 以上の整数である化合物との総量が上記範囲内であり、かつ、一般式 (3) のうち  $m$  が 3 ~ 5 である化合物の総量が、樹脂組成物の質量を基準として、好ましくは 0 ppm より多く 1, 100 ppm 以下、より好ましくは 0 ppm より多く 800 ppm 以下、更に好ましくは 0 ppm より多く 600 ppm 以下、特に好ましくは 0 ppm より多く 300 ppm 以下、特に好ましくは 0 ppm より多く 180 ppm 以下であることが好ましい。一般式 (3) で表される化合物と一般式 (4) 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。

[0066] 樹脂組成物中の固形分の質量を基準とする場合、一般式 (4) のうち  $n$  が 3 以上の整数である化合物の総量は、好ましくは 0 ppm より多く 1, 100 ppm 以下、より好ましくは 0 ppm より多く 700 ppm 以下、更に好ましくは 0 ppm より多く 400 ppm 以下である。樹脂組成物中の固形分の質量を基準とする場合、一般式 (3) のうち  $m$  が 3 以上の整数である化合物と、一般式 (4) のうち  $n$  が 3 以上の整数である化合物との総量は、好ましくは 0 ppm より多く 8, 600 ppm 以下、より好ましくは 0 ppm より多く 2, 700 ppm 以下、更に好ましくは 0 ppm より多く 1, 500 ppm 以下である。一般式 (3) で表される化合物と一般式 (4) 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。

[0067] 一般式 (3)、(4) 及び (5) のケイ素含有化合物の質量を基準とする場合、一般式 (4) のうち  $n$  が 3 以上の整数である化合物の総量は、好ましくは 0 ppm より多く 200 ppm 以下、より好ましくは 0 ppm より多く 100 ppm 以下、更に好ましくは 0 ppm より多く 50 ppm 以下である。一般式 (3)、(4) 及び (5) のケイ素含有化合物の合計質量を基準とする場合、一般式 (3) のうち  $m$  が 3 以上の整数である化合物と、一般式 (4) のうち  $n$  が 3 以上の整数である化合物との総量は、好ましくは 0 ppm より多く 4, 700 ppm 以下、より好ましくは 0 ppm より多く 1, 10

0 p p m以下、更に好ましくは0 p p mより多く6, 300 p p m以下である。一般式(3)で表される化合物と一般式(4)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。

[0068] 異物カウント数

樹脂組成物、固形分、ケイ素含有化合物それぞれの質量を基準として、一般式(3)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(4)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、典型的には、ポリイミド前駆体組成物を含む樹脂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100℃で30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350℃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(4)の環状シロキサンの方が、一般式(3)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(4)の環状シロキサンが揮発し、イミド化の際には一般式(3)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(3)及び(4)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(3)の環状シロキサンと一般式(4)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。

[0069] 〈溶媒〉

樹脂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、かつ樹脂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）、γ-ブチロラクトン（GBL）、上記一般式（4）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γ-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。

[0070] 〈追加の成分〉

本実施形態の樹脂組成物は、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。

[0071] 界面活性剤

本実施形態の樹脂組成物に界面活性剤を添加することによって、樹脂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、ビック

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F 1 7 1、F 1 7 3、R-0 8（大日本インキ化学工業株式会社製、商品名）；フロラードFC 4 4 3 0、FC 4 4 3 2（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。

[0072] これらの界面活性剤の中でも、樹脂組成物の塗工性（スジ抑制）の観点から、シリコン系界面活性剤、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、シリコン系界面活性剤が好ましい。界面活性剤を用いる場合、その配合量は、樹脂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。

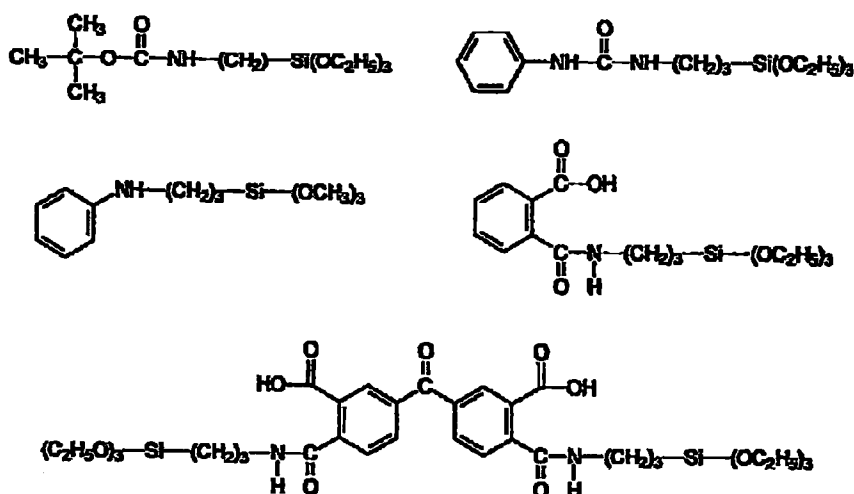
[0073] アルコキシシラン化合物

本実施形態の樹脂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、樹脂組成物は、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、樹脂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。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、樹脂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。

[0074] 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-ヒドロキシエチル)-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、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリプロポキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリブトキシシラン、 $\gamma$ -アミノエチルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノエチルトリプロポキシシラン、 $\gamma$ -アミノエチルトリブトキシシラン、 $\gamma$ -アミノブチルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノブチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノブチルトリプロポキシシラン、 $\gamma$ -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使用してもよい。

[0075] [化39]



[0076] 《樹脂組成物の製造方法》

本実施形態における樹脂組成物の製造方法は、特に限定されるものではない。

く、例えば、以下の方法によることができる。

[0077] 〈ケイ素含有化合物の精製〉

本実施形態の樹脂組成物は、酸二無水物、ジアミン、及びケイ素含有化合物を含む重縮合成分を重縮合反応させることにより製造することができる。本実施形態の樹脂組成物中に含まれる、一般式（３）の化合物の総量を低減する方法としては、例えば、重縮合反応の前に、ケイ素含有化合物を精製して、一般式（３）の化合物の総量を低減することが挙げられる。あるいは、重縮合反応の後に、樹脂組成物を精製して、一般式（３）の化合物の総量を低減してもよい。

[0078] 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、低いほど好ましく、1000Pa以下、より好ましくは300Pa以下、更に好ましくは200Pa以下、より更に好ましくは133.32Pa（1mmHg）Pa以下である。ストリッピングの時間としては、好ましくは4時間以上12時間以下、より好ましくは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（３）の化合物を効率的に除去することができ、また、一般式（３）及び（４）の総量を好ましい範囲に制御することができる。

[0079] 〈ポリイミド前駆体の合成〉

本実施形態のポリイミド前駆体は、酸二無水物、ジアミン、及びケイ素含有化合物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。ケイ素含有化合物は、上記の精製したものをを用いることが好ましい。好ましい態様において、重縮合成分は、酸二無水物と、ジアミンと、ケイ素含有化合物とからなる。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。

[0080] 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、樹脂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。

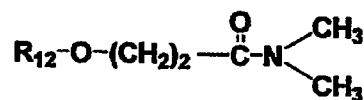
[0081] ポリイミド前駆体の分子量は、酸二無水物、ジアミン及びケイ素含有化合物の種類、酸二無水物とジアミンとのモル比の調整、末端封止剤の添加、反応条件の調整等によってコントロールすることが可能である。酸二無水物成分とジアミン成分とのモル比が１：１に近いほど、及び末端封止剤の使用量が少ないほど、ポリイミド前駆体を高分子量化することができる。

[0082] 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。

[0083] 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、高分子量の重合体を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（6）のアミド系溶媒：

[化40]



(6)

{式中、 $\text{R}_{12}$ =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、 $\text{R}_{12}$ =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）}； $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -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。

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。

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-ジオキサン等が挙げられる。

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。

[0084] 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）、γ-ブチロラクトン（GBL）、及び一般式（6）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。

[0085] 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。本実施形態における樹脂組成物中、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。樹脂組成物中に分子量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）の水分量に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なく低分子の状態で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。

[0086] 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。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。

- [0087] 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 $0^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、 $40^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、又は $60\sim 100^{\circ}\text{C}$ であってよく、重合時間としては、好ましくは $1\sim 100$ 時間、又は $2\sim 10$ 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。
- [0088] 本実施形態の樹脂組成物は、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、樹脂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。
- [0089] 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、樹脂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、樹脂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 $120\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $150\sim 180^{\circ}\text{C}$ の温度において、好ましくは $15$ 分 $\sim 20$ 時間、より好ましくは $30$ 分 $\sim 10$ 時間行うことができる。
- [0090] 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。

[0091] 〈樹脂組成物の調整〉

ポリイミド前駆体を合成した際に用いた溶媒と、樹脂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樹脂組成物として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、樹脂組成物を調整してもよい。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。必要に応じて樹脂組成物を40℃～100℃に加熱してもよい。

[0092] 他方、ポリイミド前駆体を合成した際に用いた溶媒と、樹脂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、樹脂組成物を調製してもよい。

[0093] 上述のように樹脂組成物を調製した後、樹脂組成物を、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、樹脂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。

[0094] 樹脂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  $500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以上、より好ましくは  $1,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以上、更に好ましくは  $3,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  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  $100,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以下、より好ましくは  $50,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以下、更に好ましくは  $20,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以下である。

[0095] ポリイミド前駆体合成時における樹脂組成物の溶液粘度については、 $200,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  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樹脂組成物を得ることが可能である。本実施形態における樹脂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、 $23^\circ\text{C}$  で測定される値である。

[0096] 本実施形態の樹脂組成物の水分量は、樹脂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。

[0097] 《ポリイミドフィルム及びその製造方法》

本実施形態の樹脂組成物を用いて、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。本実施形態のポリイミドフィルムの製造方法は、支持体の表面上に、本実施形態の樹脂組成物を塗布する塗布工程と；上記樹脂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。

[0098] 〈塗布工程〉

塗布工程では、支持体の表面上に本実施形態の樹脂組成物を塗布する。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。

[0099] 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。

[0100] 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、スプレイコート、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。本実施形態の樹脂組成物には、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樹脂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、樹脂組成物を例えば40～80℃に加温してもよい。

[0101] 〈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、樹脂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。

[0102] 〈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、イナートガスオーブン、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行っても、両工程を逐次的に行ってもよい。

[0103] 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（ $R_{th}$ ）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、及び樹脂組成物中の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。

[0104] 本実施形態では、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ppm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。

[0105] 〈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。

[0106] （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）。

（２）支持体に樹脂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、シリコーン系、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。

[0107] （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「DFF」）、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。

（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。

[0108] 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。

[0109] 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 $1 \sim 200 \mu m$ 、より好ましくは $5 \sim 100 \mu m$ である。

[0110] 〈黄色度（ $YI$ 値）〉

本実施形態の樹脂組成物から得られるポリイミドフィルムの、膜厚 $10 \mu m$ 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。 $YI$ 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。

[0111]  $YI$ 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 $YI$ 値は大きく、アミン価が小さいと $YI$ 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た、すなわち一般式（３）で表される化合物の総量が上記の範囲内である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 $YI$ 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、 $YI$ 値を増大させる（悪化させる）原因になりう

る。一般式（３）で表される環状シロキサンを少なくすることにより、精製時に一般式（３）で表される環状シロキサンだけが除去されるわけではなく、アミン価を増大させるジアミン成分のうち、比較的揮発しやすい低分子量のジアミンも除去されると考えられる。したがって、本実施形態に従い一般式（３）で表される化合物の総量が低減されたポリイミド前駆体は、ポリイミド樹脂膜のＹＩ値がより改善されると推定される。従来の精製方法では、環状ではない低分子量のジアミンを低減することが難しいため、たとえ精製を行ったとしても、ポリイミド樹脂膜のＹＩ値の改善の程度が本実施形態に比べて小さいと考えられる。

[0112] 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ＹＩ値の差は、以下の式から求められる。

（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）

ＹＩ値の差が大きいほどＹＩ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、ＹＩ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。ＹＩ値の測定方法は、実施例の欄を参照されたい。

[0113] 《ポリイミドフィルムの用途》

本実施形態の樹脂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（ＴＦＴ－ＬＣＤ）絶縁膜、電極保護膜として、また、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。特に、本実施形態の樹脂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（ＴＦＴ）基板、カラーフィルタ基板、タッチパネル基

板、透明導電膜（ITO、Indium Thin Oxide）の基板として好適に使用することができる。本実施形態におけ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TFT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フィルター、スマートフォン向け表面カバーレンズ等を挙げることができる。

[0114] ポリイミドフィルムを使ったフレキシブル基板上にTFTを形成する工程は、典型的には、150～650℃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TFTデバイスを作製する場合には、一般的に250℃～350℃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、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。

[0115] 金属酸化物半導体（IGZO等）を使用したTFTデバイスを作製する場合には、一般的に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。

[0116] 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、熱分解開始温度を適宜選択有する必要がある。

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、レタデーション特性及び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、本実施形態のポリイミド前駆体から得られるポリイミドは、熱履歴を経ても良好な光学特性を有する。

[0117] 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。

[0118] 〈ディスプレイの製造方法〉

本実施形態のディスプレイの製造方法は、支持体の表面上に、本実施形態の樹脂組成物を塗布する塗布工程と；上記樹脂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。

[0119] フレキシブル有機ＥＬディスプレイの製造例

図１は、本実施形態の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（マルチバリアーレイヤー）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。

[0120] 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。

[0121] 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、フォトリソ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デバイス（図１中のＴＦＴ２５６）を作製する。フレキシブルディスプレイ用ＴＦＴ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、ＴＦＴと対をなすように下部電極２５９を形成する。

[0122] 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Ｅ

LED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LEDディスプレイを作製してもよい。

[0123] フレキシブル液晶ディスプレイの製造例

本実施形態の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TFT基板を作製する。別途、本実施形態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。TFT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状パターンに塗布し、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。

[0124] 次に、TFT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、TFT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TFT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。

[0125] 〈積層体の製造方法〉

本実施形態の積層体の製造方法は、支持体の表面上に、本実施形態の樹脂組成物を塗布する塗布工程と；上記樹脂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。

[0126] 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

[0127] 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。

[0128] 《測定及び評価方法》

〈固形分〉

ポリイミド前駆体に用いたモノマーの総質量を樹脂組成物に含まれる固形分の質量として用いることができる。あるいは、固形分の質量は、樹脂組成物をガスクロマトグラフィー（以下GCともいう）分析をすることにより溶媒の質量を求め、樹脂組成物の質量から溶媒の質量を差し引くことから求めることができる。

GCの条件としては、下記の条件が挙げられる。

装置：ガスクロマトグラフ（アジレント社製、ガスクロマトグラフ6890N型）

注入口温度：280℃

注入量：1  $\mu$ L

オープン温度：50℃で1分ホールド後、昇温速度20℃／分で350℃まで昇温し、350℃で5分ホールドする。

キャリアガス：He、1.0 ml/min

カラム：SGE社製、BPX5（0.25 mm  $\phi$  × 30 m、膜厚0.25  $\mu$  m）

スプリット比：50：1

検出器：水素炎イオン化型検出器

検出器温度：355℃

[0129] 〈重量平均分子量〉

重量平均分子量 ( $M_w$ ) 及び数平均分子量 ( $M_n$ ) 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の臭化リチウム一水和物 (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 (東ソー社製) 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-2080Plus (JASCO社製)

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

[0130] 〈低分子環状シロキサン濃度の分析〉

ポリイミド前駆体とケイ素含有化合物 (一般式 (3) 及び (4)) とを含む樹脂組成物中に含まれる、一般式 (3) 及び一般式 (4) 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 (下記、低分子環状シロキサン濃度の分析 (ケイ素含有化合物基準) 参照)。

[0131] 〈低分子環状シロキサン濃度の分析 (組成物基準・固形分基準)〉

(1) 概要

環状シロキサンの量を定量するための検量線を作成した。検量線は、一般式 (4) の  $n=4$  の環状シロキサン (以下、D4体ともいう) の標品 (東京化成工業製) を用いて、後述する方法に従って作成した。

樹脂組成物に含まれる低分子環状シロキサン量は、パイロライザー内で樹脂組成物を150℃および200℃で30分間加熱し、生じた揮発成分をGC/MSで分析することにより測定した。予め作成した検量線を用いて、得られた各化合物のピーク面積をD4体濃度に換算した。

GC/MS測定は、以下の装置を用いて行った。

パイロライザー：Py-3030iD (フロンティアラボ)

GC system：7890B (アジレントテクノロジー)

MSD：5977A (アジレントテクノロジー)

カラム：UA-1 (内径0.25mm、長さ15m、液相厚0.25μm)  
(フロンティアラボ)

GC/MS測定は全て以下の測定条件で行った。

カラム温度：40℃で5分保持、20℃/分で昇温、320℃で11分保持、合計30分

注入口温度：320℃

注入法：スプリット法 (スプリット比1/20)

インターフェース温度：320℃

イオン源温度：230℃

イオン化法：電子イオン化法 (EI)

測定法：SCAN法 ( $m/z$  10-800)

#### [0132] (2) 検量線の作成

一般式(4)の $n=4$ の化合物(以下、D4体ともいう)の標品(東京化成工業製)を10mLメスフラスコに測りとり、クロロホルムを溶媒として用いて、D4体の濃度が0.1mg/mLのサンプルと、0.01mg/mLのサンプルを作製した。

400℃に設定したパイロライザーに液体試料用サンプラーを取り付け、濃度を調整した上記サンプルをマイクロシリンジで1μL測りとり、パイロライザーにインジェクションした。パイロライザーを400℃に加熱している間はカラムを液体窒素につけて、揮発成分をカラム内にトラップさせた。

加熱終了 1 分後にカラムを液体窒素から取り出し、GC/MS 測定を行った。  
D 4 体の濃度と、得られたピーク面積から、D 4 体検量線の傾きを求めた。  
。

使用した装置及び測定条件を用いた GC/MS 測定における環状シロキサンの保持時間は下表 1 のとおりである。以降の GC/MS 測定において同様である。

[0133] [表1]

| 化合物名                         | 保持時間(分) |
|------------------------------|---------|
| D 3                          | 3:08    |
| D 4                          | 7:35    |
| D 5                          | 9:12    |
| D 6                          | 10:30   |
| D 7                          | 11:37   |
| D 8                          | 12:30   |
| ジメチル 3 ジフェニル 1 (D 3 $\phi$ ) | 13:33   |
| ジメチル 4 ジフェニル 1 (D 4 $\phi$ ) | 14:14   |
| ジメチル 5 ジフェニル 1 (D 5 $\phi$ ) | 15:00   |

[0134] 上記表 1 における D n ( $n = 3 \sim 8$ ) は、上記一般式 (4) の  $n = 3 \sim 8$  に対応する環状シロキサンである。上記表 1 におけるジメチル m ジフェニル 1、D m  $\phi$  ( $m = 3 \sim 5$ ) は、上記一般式 (3) の  $m = 3 \sim 5$  に対応する環状シロキサンである。

[0135] (3) 樹脂組成物中の一般式 (3) 及び (4) の低分子環状シロキサン濃度の分析

樹脂組成物中に含まれる一般式 (3) のフェニル側鎖体の濃度は、樹脂組成物を 200℃ に加熱し、生じた揮発成分の GC/MS 測定を行うことにより測定した。一般式 (4) のメチル側鎖体の濃度は、樹脂組成物を 150℃ に加熱し、生じた揮発成分の GC/MS 測定を行うことにより測定した。樹脂組成物の揮発成分測定結果のピーク面積から各化合物の濃度を算出した。各化合物のピークが他の化合物と重なっていなければ、トータルイオンクロマトグラム (TIC) から求めたピーク面積を用いた。他の化合物と重なっている場合は、 $m/z = 281$  のマスクロマトグラム (MS) から求めたピ

ーク面積を用いた。

[0136] A. 樹脂組成物中の一般式 (3) (フェニル側鎖体) の低分子環状シロキサン濃度の分析

200℃に設定したパイロライザーの加熱炉 (He 雰囲気) に、約 1 mg で秤量した樹脂組成物が入った試料カップを入れ、200℃で30分加熱した。生じた揮発成分をGC/MSで分析することにより測定した。予め作成した検量線を用いて、得られた各化合物のピーク面積をD4体濃度に換算した。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。

$$Dm\phi (\mu g/g) = \{Dm\phi (GC-Area)\} / \{D4体検量線の傾き\} / \{秤量した樹脂組成物の質量 (mg)\} \times 1000$$

式中のmは、一般式 (3) の炭素数mに対応し、mは3以上の整数である。

[0137] B. 樹脂組成物中の一般式 (4) (メチル側鎖体) の低分子環状シロキサン濃度の分析

150℃に設定したパイロライザーの加熱炉 (He 雰囲気) に、約 1 mg の樹脂組成物を入れた試料カップを入れ、150℃で30分加熱した。生じた揮発成分をGC/MSで分析することにより測定した。予め作成した検量線を用いて、得られた各化合物のピーク面積をD4体濃度に換算した。

$$Dn (\mu g/g) = \{Dn (GC-Area)\} / \{D4体検量線の傾き\} / \{秤量した樹脂組成物の質量 (mg)\} \times 1000$$

式中のnは、一般式 (4) の炭素数nに対応し、nは3以上の整数である。

[0138] (5) 樹脂組成物に含まれる固形分中の一般式 (3) 及び (4) の低分子環状シロキサン濃度の分析

固形分中に含まれる一般式 (3) 及び (4) の低分子環状シロキサン濃度の分析は、前述する樹脂組成物中の一般式 (3) 及び (4) の低分子環状シロキサン濃度から算出した。すなわち、各実施例及び比較例のポリイミド前駆体に用いたモノマーの総質量を樹脂組成物に含まれる固形分の質量として

、樹脂組成物中の一般式（３）及び（４）の環状シロキサン濃度とその総質量から、固形分中の式（３）及び（４）の環状シロキサン濃度を算出した。樹脂組成物に含まれる固形分の質量は、前述のとおり、樹脂組成物をGC分析することにより溶媒の質量を求め、樹脂組成物の質量から溶媒の質量を差し引くこと、又は樹脂組成物を加熱し、溶媒を揮発除去し、溶媒の質量を求め、樹脂組成物の質量から溶媒の質量を差し引くことから求めることもできる。

[0139] 〈原料組成物に含まれる低分子環状シロキサン濃度の分析（ケイ素含有化合物基準）〉

（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（３）、（４）及び（５）のケイ素含有化合物を含有する。）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0.53mm、長さ30m、液相厚1.0μm）

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℃）

[0140] （低分子環状シロキサン量の計算）

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。

$$D_m \phi (\mu g/g) = \{ \text{一般式 (3) の化合物の総量} (\mu g) \} / \{ \text{一般式 (3-1)、(3-2)、(4) 及び (5) の化合物の合計質量 (g)} \} \\ = \{ D_m \phi (GC-Area) \} / \{ n\text{-テトラデカン} (GC-Area) \times GC-Area \text{ Factor} \} \times 20 \times 100$$

式中のmは、一般式(3)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。

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

[0141] 一般式(4)の低分子環状シロキサン量は、下記式に従って計算した。

$$D_n (\mu g/g) = \{ \text{一般式 (4) の化合物の総量} (\mu g) \} / \{ \text{一般式 (3-1)、(3-2)、(4) 及び (5) の化合物の合計質量 (g)} \} = \\ \{ D_n (GC-Area) \} / \{ n\text{-テトラデカン} (GC-Area) \times GC-Area \text{ Factor} \} \times 20 \times 100$$

式中のnは、一般式(4)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。

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

[0142] 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2のとおりである。以降のGC測定において同様である。

[0143]

[表2]

| 化合物名       | 保持時間(分) |
|------------|---------|
| D 3        | 3.8     |
| D 4        | 6.1     |
| D 5        | 8.4     |
| D 6        | 10.7    |
| D 7        | 12.8    |
| D 8        | 14.6    |
| D 3 $\phi$ | 16.4    |
| D 4 $\phi$ | 17.4    |
| D 5 $\phi$ | 18.6    |
| テトラデカン     | 12.2    |

[0144] 上記表2におけるD n (n=3~8)は、上記一般式(4)のnに対応する環状シロキサンである。また、上記表2におけるD m  $\phi$  (m=3~5)は、上記一般式(3)のmに対応する環状シロキサンである。

[0145] (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(3)及び(4)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20 $\mu$ g/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1 $\mu$ L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。

[0146] <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樹脂組成物を、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10 $\mu$ m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種の樹脂組成物ごとに、50枚のガラス基板上に形成された樹脂組成物を作製した。樹脂組成物の塗膜を有するガラス基板のうち1枚について、オーブン(KLO-30NH、光洋サーモシステム製)内で、窒素雰囲気下(酸素濃度300ppm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300ppm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200mm角のポリイミド樹脂膜のうち中心50mm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

そして、長径50 $\mu$ m以上1000 $\mu$ m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、異なる種類の樹脂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。

#### [0147] 〈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樹脂組成物を、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10 $\mu$ m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。得られた樹脂組成物の塗膜を有するガラス基板のうち1枚を、オープン（KLO-30NH、光洋サーモシステム）内で、窒素雰囲気下（酸素濃度300ppm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300ppm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、同じオープンのバッチで加熱処理することにより、装置誤差を排除した。

#### [0148] 《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10kg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270Pa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1kg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200Paで、8時間ストリッピングを行った。

〈精製B-2〉

ケイ素含有化合物10kg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200Pa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100g中に、アセトン1000gを添加し、室温で30分間攪拌した。遠心分離機で2500rpm、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500g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1330Pa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100gを2-ブタノン300g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。

[0149] 《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の方法で精製した。攪拌棒付き3L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(332g)、ジアミンとして4,4'-DAS(14.2g)、TFMB(37.8g)、及び精製したケイ素含有化合物(1)(10.56g)を攪拌しながら加え、続いて酸二無水物としてPMDA(21.8g)

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。

[0150] 《実施例2～32、及び比較例17～19》

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及び3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3中のケイ素含有化合物の種類は、下記のとおりである。

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

[0151] 《比較例1》

表3に記載するように、攪拌棒付き3L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（319g）、ジアミンとして4,4'-DAS（14.3g）、TFMB（12.3g）、未精製のケイ素含有化合物（一般式（1）において、 $L_1$ 及び $L_2$ がアミノ基、 $R_1$ が $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 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、 $j$ が15、 $i + j + k$ が10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。

[0152] 《比較例2～比較例16》

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。

[0153] 実施例及び比較例の樹脂組成物について、樹脂組成物基準、固形分基準、及びケイ素含有化合物基準の低分子環状シロキサン濃度；ポリイミド前駆体の分子量；異物カウント評価；及びYI値の差を評価した。結果を表5及び6に示す。表5及び6において、「式(3)化合物」は、一般式(3)の化合物に対応し、mは3～5であり、「式(4)化合物」は、一般式(4)の化合物に対応し、nは3～8である。

[0154]

[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) |
| 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 | CBDA   | 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   |

[0155]

[表4]

|       | 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    |

[0156]

[表5]

|       | 低分子環状シロキサン濃度 [ppm]<br>(樹脂組成物基準) |            |             |                  | 低分子環状シロキサン濃度 [ppm]<br>(固形分基準) |            |             |                  | 低分子環状シロキサン濃度 [ppm]<br>(ケイ素含有化合物基準) |            |             |                  | PI<br>前駆体<br>分子量 | 異物<br>カウント<br>評価 | YI値<br>の差 |
|-------|---------------------------------|------------|-------------|------------------|-------------------------------|------------|-------------|------------------|------------------------------------|------------|-------------|------------------|------------------|------------------|-----------|
|       | m=3<br>化合物                      | m=4<br>化合物 | 式(3)<br>化合物 | 式(3)+式(4)<br>化合物 | m=3<br>化合物                    | m=4<br>化合物 | 式(3)<br>化合物 | 式(3)+式(4)<br>化合物 | m=3<br>化合物                         | m=4<br>化合物 | 式(3)<br>化合物 | 式(3)+式(4)<br>化合物 |                  |                  |           |
| 実施例1  | 69                              | 33         | 121         | 142              | 461                           | 221        | 810         | 946              | 2781                               | 1021       | 4493        | 5246             | 115,000          | ○                | 2.6       |
| 実施例2  | 61                              | 29         | 105         | 126              | 408                           | 195        | 702         | 837              | 2781                               | 1021       | 4493        | 5246             | 93,000           | ○                | 2.8       |
| 実施例3  | 439                             | 308        | 802         | 1027             | 2930                          | 2055       | 5345        | 6849             | 18356                              | 9869       | 33128       | 34327            | 104,000          | △                | 1.6       |
| 実施例4  | 145                             | 97         | 296         | 389              | 966                           | 691        | 1989        | 2644             | 6551                               | 2387       | 9806        | 10826            | 103,000          | ○                | 2.2       |
| 実施例5  | 52                              | 25         | 90          | 107              | 347                           | 166        | 603         | 712              | 2781                               | 1021       | 4493        | 5246             | 96,000           | ○                | 2.7       |
| 実施例6  | 73                              | 46         | 157         | 197              | 488                           | 307        | 1048        | 1316             | 2781                               | 1021       | 4493        | 5246             | 113,000          | ○                | 2.5       |
| 実施例7  | 36                              | 17         | 89          | 102              | 242                           | 113        | 594         | 678              | 1558                               | 561        | 2516        | 2682             | 92000            | ○                | 2.8       |
| 実施例8  | 32                              | 15         | 74          | 91               | 215                           | 101        | 491         | 605              | 1558                               | 561        | 2516        | 2682             | 72000            | ○                | 2.9       |
| 実施例9  | 546                             | 346        | 1017        | 1116             | 3637                          | 2309       | 6718        | 7438             | 24886                              | 14829      | 45876       | 46819            | 81,000           | △                | 1.9       |
| 実施例10 | 144                             | 68         | 257         | 310              | 986                           | 455        | 1714        | 2064             | 6551                               | 2387       | 9806        | 10826            | 83000            | ○                | 2         |
| 実施例11 | 28                              | 13         | 64          | 78               | 186                           | 87         | 424         | 522              | 1558                               | 561        | 2516        | 2682             | 68000            | ○                | 3         |
| 実施例12 | 53                              | 25         | 111         | 148              | 352                           | 165        | 742         | 989              | 1558                               | 561        | 2516        | 2682             | 88000            | ○                | 2.6       |
| 実施例13 | 60                              | 29         | 115         | 142              | 402                           | 196        | 764         | 947              | 2314                               | 864        | 3674        | 4175             | 103,000          | ○                | 2.8       |
| 実施例14 | 53                              | 26         | 101         | 135              | 354                           | 172        | 672         | 903              | 2314                               | 864        | 3674        | 4175             | 74,000           | ○                | 2.9       |
| 実施例15 | 448                             | 314        | 818         | 1048             | 2989                          | 2096       | 5453        | 6987             | 18356                              | 9869       | 33128       | 34327            | 85,000           | △                | 1.6       |
| 実施例16 | 110                             | 58         | 209         | 235              | 732                           | 388        | 1396        | 1566             | 4497                               | 1826       | 7173        | 9316             | 83,000           | ○                | 2.1       |
| 実施例17 | 44                              | 22         | 92          | 130              | 295                           | 144        | 611         | 867              | 2314                               | 864        | 3674        | 4175             | 79,000           | ○                | 2.9       |
| 実施例18 | 71                              | 40         | 135         | 160              | 473                           | 265        | 901         | 1066             | 2314                               | 864        | 3674        | 4175             | 96,000           | ○                | 2.5       |
| 実施例19 | 646                             | 349        | 1094        | 1272             | 4438                          | 2492       | 7442        | 8568             | 24886                              | 14829      | 45876       | 46819            | 94,000           | △                | 1.6       |
| 実施例20 | 125                             | 66         | 214         | 281              | 833                           | 441        | 1430        | 1875             | 4497                               | 1826       | 7173        | 9316             | 93000            | ○                | 2.2       |
| 実施例21 | 66                              | 40         | 132         | 150              | 439                           | 266        | 880         | 1002             | 3662                               | 1386       | 5926        | 6273             | 102000           | ○                | 2.7       |
| 実施例22 | 72                              | 44         | 144         | 164              | 479                           | 290        | 962         | 1094             | 3662                               | 1386       | 5926        | 6273             | 109000           | ○                | 2.6       |
| 実施例23 | 75                              | 50         | 165         | 187              | 488                           | 331        | 1042        | 1248             | 3662                               | 1386       | 5926        | 6273             | 63000            | ○                | 2.8       |
| 実施例24 | 78                              | 58         | 174         | 221              | 497                           | 395        | 1091        | 1476             | 3662                               | 1386       | 5926        | 6273             | 84000            | ○                | 2.5       |
| 実施例25 | 78                              | 56         | 172         | 196              | 492                           | 375        | 1089        | 1304             | 3662                               | 1386       | 5926        | 6273             | 104000           | ○                | 2.9       |
| 実施例26 | 74                              | 37         | 131         | 166              | 470                           | 244        | 871         | 1106             | 3662                               | 1386       | 5926        | 6273             | 68000            | ○                | 3         |
| 実施例27 | 67                              | 32         | 117         | 137              | 444                           | 213        | 780         | 910              | 2781                               | 1021       | 4493        | 5246             | 105,000          | ○                | 2.5       |
| 実施例28 | 67                              | 32         | 125         | 137              | 444                           | 213        | 834         | 937              | 2781                               | 1021       | 4493        | 5246             | 105,000          | ○                | 2.7       |
| 実施例29 | 60                              | 41         | 136         | 177              | 403                           | 296        | 911         | 1183             | 2781                               | 1021       | 4493        | 5246             | 104,000          | ○                | 2.6       |
| 実施例30 | 62                              | 48         | 147         | 163              | 413                           | 341        | 986         | 1086             | 2886                               | 1242       | 5122        | 5280             | 102,000          | ○                | 2.6       |
| 実施例31 | 39                              | 30         | 93          | 120              | 262                           | 216        | 624         | 798              | 1804                               | 777        | 3202        | 3300             | 91,000           | ○                | 2.5       |
| 実施例32 | 46                              | 36         | 110         | 142              | 310                           | 256        | 739         | 945              | 2164                               | 932        | 3842        | 3960             | 9,000            | ○                | 2.5       |

[0157]

[表6]

|       | 低分子環状シロキサン濃度 [ppm]<br>(樹脂組成物基準) |            |             |                  | 低分子環状シロキサン濃度 [ppm]<br>(固形分基準) |            |             |                  | 低分子環状シロキサン濃度 [ppm]<br>(ケイ素含有化合物基準) |            |             |                  | PI<br>前駆体<br>分子量 | 異物<br>カウント<br>評価 | YI値<br>の差 |
|-------|---------------------------------|------------|-------------|------------------|-------------------------------|------------|-------------|------------------|------------------------------------|------------|-------------|------------------|------------------|------------------|-----------|
|       | m=3<br>化合物                      | m=4<br>化合物 | 式(3)<br>化合物 | 式(3)+式(4)<br>化合物 | m=3<br>化合物                    | m=4<br>化合物 | 式(3)<br>化合物 | 式(3)+式(4)<br>化合物 | m=3<br>化合物                         | m=4<br>化合物 | 式(3)<br>化合物 | 式(3)+式(4)<br>化合物 |                  |                  |           |
| 比較例1  | 754                             | 458        | 1349        | 1404             | 5024                          | 3051       | 8994        | 9613             | 31524                              | 22272      | 55726       | 68326            | 104,000          | ×                | -         |
| 比較例2  | 779                             | 539        | 1450        | 1778             | 5196                          | 3594       | 9668        | 11854            | 31524                              | 22272      | 55726       | 68326            | 105,000          | ×                | -         |
| 比較例3  | 1080                            | 780        | 2034        | 2572             | 7198                          | 5197       | 13563       | 17144            | 31524                              | 22272      | 55726       | 68326            | 103,000          | ×                | -         |
| 比較例4  | 755                             | 451        | 1356        | 1410             | 5031                          | 3005       | 9038        | 9679             | 31524                              | 22272      | 55726       | 68326            | 64000            | ×                | -         |
| 比較例5  | 826                             | 494        | 1461        | 1628             | 5509                          | 3291       | 9738        | 10855            | 31524                              | 22272      | 55726       | 68326            | 80000            | ×                | -         |
| 比較例6  | 1057                            | 764        | 2013        | 2519             | 7050                          | 5090       | 13421       | 16791            | 31524                              | 22272      | 55726       | 68326            | 87000            | ×                | -         |
| 比較例7  | 753                             | 463        | 1320        | 1420             | 5022                          | 3085       | 8800        | 9749             | 31524                              | 22272      | 55726       | 68326            | 82,000           | ×                | -         |
| 比較例8  | 812                             | 550        | 1524        | 1814             | 5412                          | 3666       | 10159       | 12093            | 31524                              | 22272      | 55726       | 68326            | 84,000           | ×                | -         |
| 比較例9  | 1099                            | 793        | 2049        | 2617             | 7325                          | 5289       | 13660       | 17447            | 31524                              | 22272      | 55726       | 68326            | 83,000           | ×                | -         |
| 比較例10 | 866                             | 625        | 1632        | 2063             | 5775                          | 4170       | 10882       | 13755            | 31524                              | 22272      | 55726       | 68326            | 94000            | ×                | -         |
| 比較例11 | 831                             | 496        | 1469        | 1637             | 5539                          | 3308       | 9791        | 10914            | 31524                              | 22272      | 55726       | 68326            | 100000           | ×                | -         |
| 比較例12 | 784                             | 542        | 1444        | 1788             | 5225                          | 3614       | 9626        | 11921            | 31524                              | 22272      | 55726       | 68326            | 106000           | ×                | -         |
| 比較例13 | 856                             | 618        | 1630        | 2040             | 5709                          | 4122       | 10869       | 13598            | 31524                              | 22272      | 55726       | 68326            | 62000            | ×                | -         |
| 比較例14 | 904                             | 653        | 1704        | 2154             | 6028                          | 4352       | 11358       | 14357            | 31524                              | 22272      | 55726       | 68326            | 83000            | ×                | -         |
| 比較例15 | 895                             | 646        | 1703        | 2131             | 5965                          | 4307       | 11356       | 14208            | 31524                              | 22272      | 55726       | 68326            | 101000           | ×                | -         |
| 比較例16 | 764                             | 466        | 1400        | 1506             | 5095                          | 3109       | 9334        | 10039            | 31524                              | 22272      | 55726       | 68326            | 64000            | ×                | -         |
| 比較例17 | 768                             | 458        | 1274        | 1411             | 5120                          | 3054       | 8495        | 9692             | 26829                              | 17623      | 48913       | 50219            | 104,000          | ×                | 1         |
| 比較例18 | 792                             | 468        | 1319        | 2085             | 5279                          | 3122       | 8794        | 13901            | 28981                              | 18551      | 49211       | 53417            | 104,000          | ×                | 1.2       |
| 比較例19 | 838                             | 468        | 1353        | 1492             | 5587                          | 3118       | 9019        | 9948             | 29276                              | 19326      | 50962       | 57336            | 104,000          | ×                | 1.1       |

## 符号の説明

[0158] 2 a 下部基板

- 2 b 封止基板
- 2 5 有機 E L 構造部
- 2 5 0 a 赤色光を発光する有機 E L 素子
- 2 5 0 b 緑色光を発光する有機 E L 素子
- 2 5 0 c 青色光を発光する有機 E L 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 T F T
- 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

## 請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表される構造単位、及び下記一般式（２）で表される構造単位を含む、ポリイミド前駆体と；

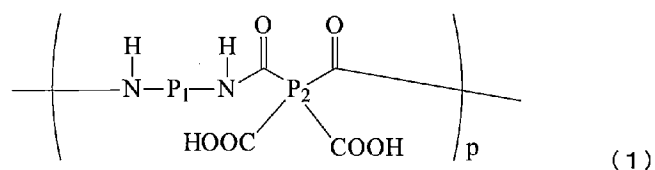
下記一般式（３－１）又は（３－２）のうち  $m$  が３以上の整数である少なくともいずれか一方の化合物と；

任意に、下記一般式（４）で表される化合物とを含む、樹脂組成物であって、

下記一般式（３－１）又は（３－２）のうち  $m$  が３以上の整数である化合物の総量が、前記樹脂組成物の質量を基準として、 $0 \text{ ppm}$  より多く  $1, 100 \text{ ppm}$  以下であるか、あるいは、

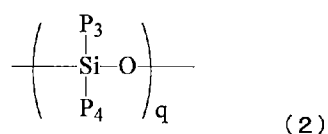
下記一般式（３－１）又は（３－２）のうち  $m$  が３以上の整数である化合物と、下記一般式（４）のうち  $n$  が３以上の整数である化合物の総量が、前記樹脂組成物の質量を基準として、 $0 \text{ ppm}$  より多く  $1, 300 \text{ ppm}$  以下である、樹脂組成物。

[化1]



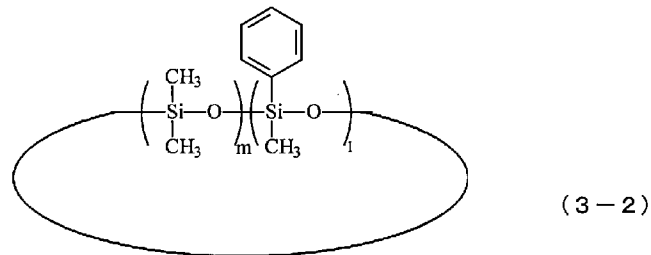
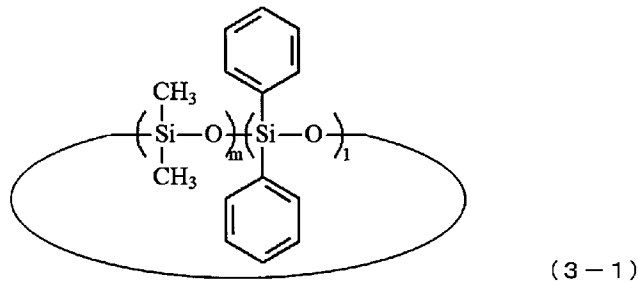
{式中、 $\text{P}_1$ は、２価の有機基を示し、 $\text{P}_2$ は、４価の有機基を示し、 $p$ は正の整数を示す。}

[化2]



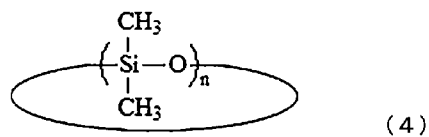
{式中、 $P_3$ 及び $P_4$ は、それぞれ独立に、炭素数1～5の一価の脂肪族炭化水素、又は炭素数6～10の一価の芳香族基であり、 $q$ は、1～200の整数である。}

[化3]



{式中、 $m$ は1以上の整数である。}

[化4]



{式中、 $n$ は2以上の整数である。}

[請求項2]

前記一般式(3-1)又は(3-2)のうち $m$ が3以上の整数である化合物の総量が、前記樹脂組成物の質量を基準として、0ppmより多く300ppm以下である、請求項1に記載の樹脂組成物。

[請求項3]

下記一般式(1)で表される構造単位、及び下記一般式(2)で表される構造単位を含む、ポリイミド前駆体と；

下記一般式(3-1)又は(3-2)のうち $m$ が3又は4である、

少なくともいずれか一方の化合物と；

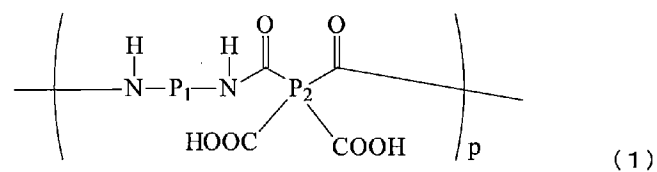
任意に、下記一般式（４）で表される化合物と  
を含む、樹脂組成物であって、

下記一般式（３－１）又は（３－２）のうち  $m$  が 3 である化合物の  
総量が、前記樹脂組成物の質量を基準として、0 ppm より多く 65  
0 ppm 以下であるか、あるいは、

下記一般式（３－１）又は（３－２）のうち  $m$  が 4 である化合物の総  
量が、前記樹脂組成物の質量を基準として、0 ppm より多く 350  
ppm 以下である、

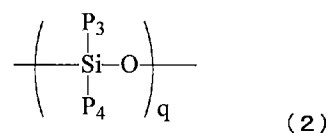
樹脂組成物。

[化5]



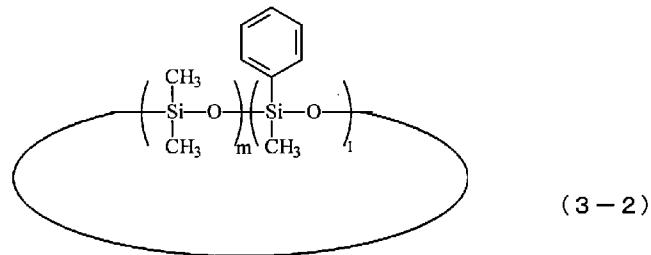
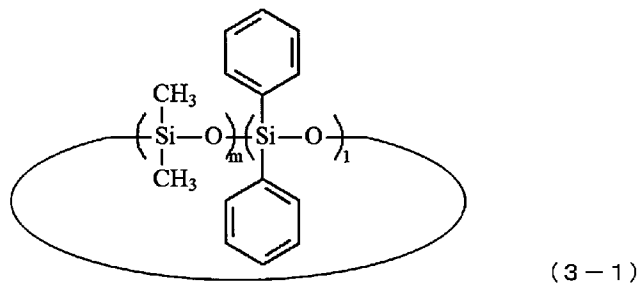
{式中、 $\text{P}_1$ は、2価の有機基を示し、 $\text{P}_2$ は、4価の有機基を示し  
、 $p$ は正の整数を示す。}

[化6]



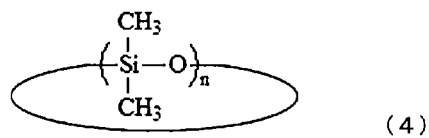
{式中、 $\text{P}_3$ 及び $\text{P}_4$ は、それぞれ独立に、炭素数1～5の一価の脂  
肪族炭化水素、又は炭素数6～10の一価の芳香族基であり、 $q$ は、  
1～200の整数である。}

[化7]



{式中、mは1以上の整数である。}

[化8]



{式中、nは2以上の整数である。}

[請求項4]

下記一般式(1)で表される構造単位、及び下記一般式(2)で表される構造単位を含む、ポリイミド前駆体と

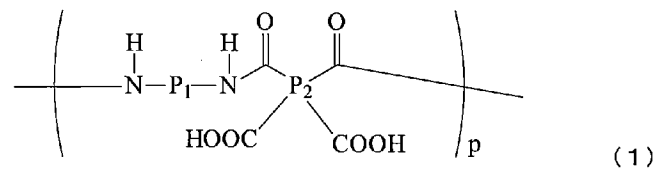
下記一般式(3-1)又は(3-2)のうちmが3以上の整数である少なくともいずれか一方の化合物と；

任意に、下記一般式(4)で表される化合物とを含む、樹脂組成物であって、

下記一般式(3-1)又は(3-2)のうちmが3以上の整数である化合物の総量が、前記樹脂組成物中の固形分の質量を基準として、0ppmより多く7,500ppm以下であり、あるいは、

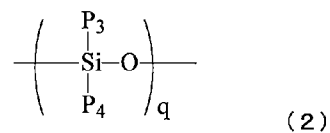
下記一般式（３－１）又は（３－２）のうち  $m$  が３以上の整数である化合物と、下記一般式（４）のうち  $n$  が３以上の整数である化合物との総量が、前記樹脂組成物中の固形分の質量を基準として、 $0 \text{ ppm}$  より多く  $8,600 \text{ ppm}$  以下である、樹脂組成物。

[化9]



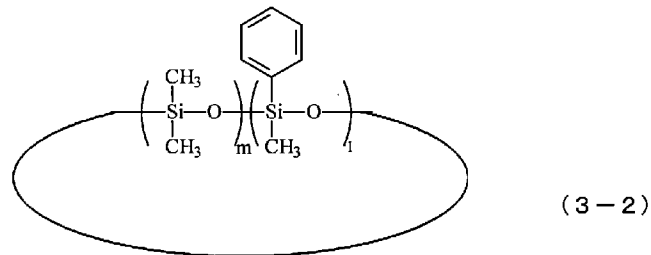
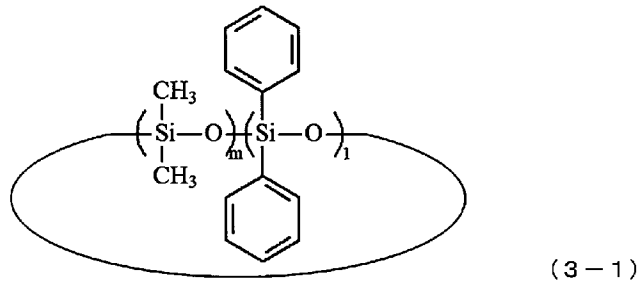
{式中、 $P_1$ は、２価の有機基を示し、 $P_2$ は、４価の有機基を示し、 $p$ は正の整数を示す。}

[化10]



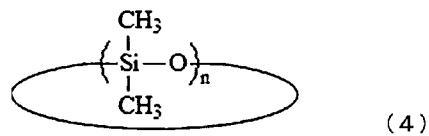
{式中、 $P_3$ 及び $P_4$ は、それぞれ独立に、炭素数１～５の一価の脂肪族炭化水素、又は炭素数６～１０の一価の芳香族基であり、 $q$ は、１～２００の整数である。}

[化11]



{式中、mは1以上の整数である。}

[化12]



{式中、nは2以上の整数である。}

[請求項5]

下記一般式(1)で表される構造単位、及び下記一般式(2)で表される構造単位を含む、ポリイミド前駆体と；

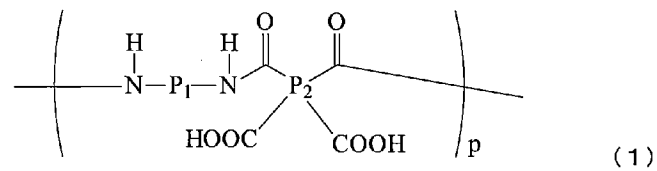
下記一般式(3-1)又は(3-2)のうちmが3又は4である、少なくともいずれか一方の化合物と；

任意に、下記一般式(4)で表される化合物とを含む、樹脂組成物であって、

下記一般式(3-1)又は(3-2)のうちmが3である化合物の総量が、前記樹脂組成物中の固形分の質量を基準として、0ppmより多く4,500ppm以下であるか、あるいは、

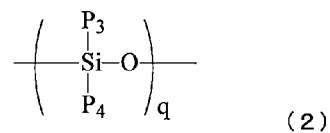
下記一般式（３－１）又は（３－２）のうち  $m$  が 4 である化合物の総量が、前記樹脂組成物中の固形分の質量を基準として、0 ppm より多く 2,500 ppm 以下である、樹脂組成物。

[化13]



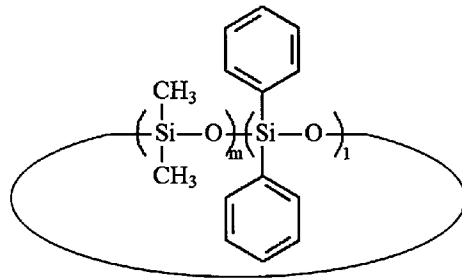
{式中、 $P_1$  は、2 価の有機基を示し、 $P_2$  は、4 価の有機基を示し、 $p$  は正の整数を示す。}

[化14]

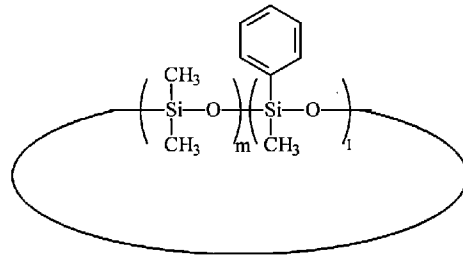


{式中、 $P_3$  及び  $P_4$  は、それぞれ独立に、炭素数 1 ～ 5 の一価の脂肪族炭化水素、又は炭素数 6 ～ 10 の一価の芳香族基であり、 $q$  は、1 ～ 200 の整数である。}

[化15]



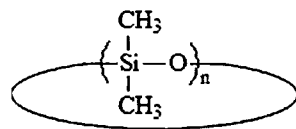
(3-1)



(3-2)

{式中、mは1以上の整数である。}

[化16]



(4)

[請求項6] 前記一般式(3-1)又は(3-2)で表される化合物において、mは3～5の整数である、請求項1、2及び4のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[請求項7] 前記一般式(4)で表される化合物において、nは3～8の整数である、請求項1、2及び4のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[請求項8] 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1～7のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[請求項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、フレキシブルディスプレイに用いられる、請求項1～7のいずれか一項

に記載の樹脂組成物。

[請求項10]

下記一般式（１）で表される構造単位、及び下記一般式（２）で表される構造単位を含む、ポリイミド前駆体と；

下記一般式（３－１）又は（３－２）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化合物と；

任意に、下記一般式（４）で表される化合物とを含む、樹脂組成物であって、

前記樹脂組成物は、以下：

下記一般式（５）で表されるケイ素含有化合物と、

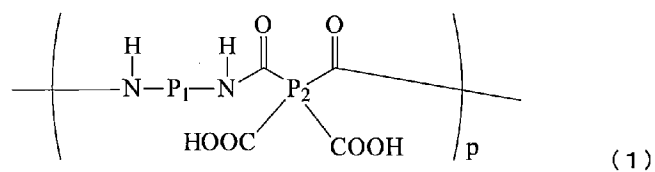
下記一般式（３－１）又は（３－２）のうち $m$ が３以上の整数である少なくともいずれか一方の化合物と、

任意に、下記一般式（４）で表される化合物とを含有する原料組成物を、テトラカルボン酸二無水物及びジアミンと重縮合反応させてポリイミド前駆体を提供することを含む方法により製造され、

前記原料組成物に含まれる、下記一般式（３－１）又は（３－２）のうち $m$ が３以上の整数である化合物の総量は、下記一般式（３－１）、（３－２）、（４）及び（５）で表される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 $46,000\text{ ppm}$ 以下であるか、あるいは、

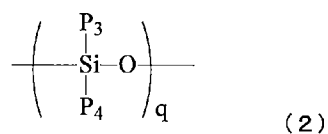
前記原料組成物に含まれる、下記一般式（３－１）又は（３－２）のうち $m$ が３以上の整数である化合物と、下記一般式（４）のうち $n$ が３以上の整数である化合物との総量は、前記一般式（３－１）、（３－２）、（４）及び（５）のケイ素含有化合物の合計質量を基準として、 $0\text{ ppm}$ より多く $47,000\text{ ppm}$ 以下である、樹脂組成物。

[化17]



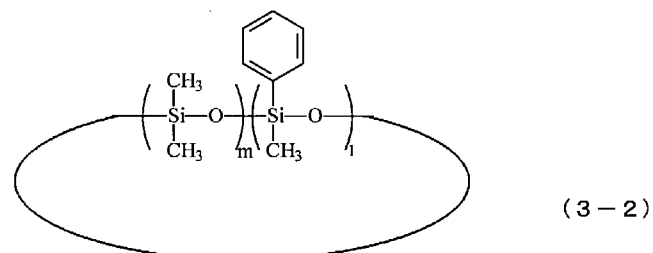
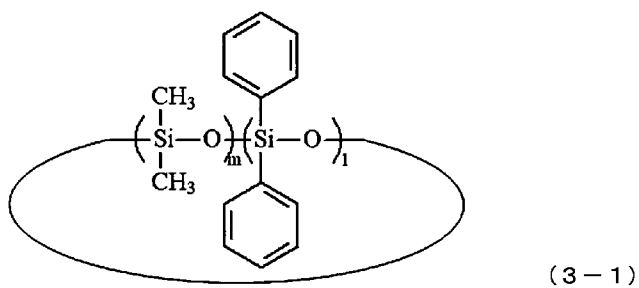
{式中、 $P_1$ は、2価の有機基を示し、 $P_2$ は、4価の有機基を示し、 $p$ は正の整数を示す。}

[化18]



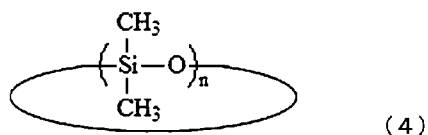
{式中、 $P_3$ 及び $P_4$ は、それぞれ独立に、炭素数1～5の一価の脂肪族炭化水素、又は炭素数6～10の一価の芳香族基であり、 $q$ は、1～200の整数である。}

[化19]



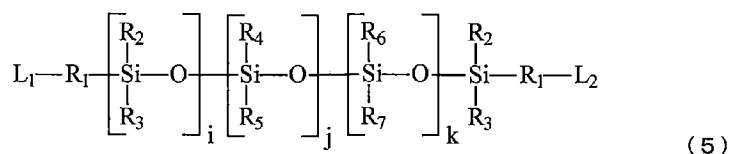
{式中、mは1以上の整数である。}

[化20]



{式中、nは2以上の整数である。}

[化21]



{式中、 $R_1$ 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、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。}

[請求項11] 前記一般式(3-1)又は(3-2)で表される化合物において、 $m$ は3～5の整数である、請求項10に記載の樹脂組成物。

[請求項12] 前記一般式(4)で表される化合物において、 $n$ は3～8の整数で

ある、請求項 10 に記載の樹脂組成物。

[請求項13]

下記一般式（1）で表される構造単位、及び下記一般式（2）で表される構造単位を含む、ポリイミド前駆体と；

下記一般式（3-1）又は（3-2）のうち  $m$  が 3 又は 4 である、少なくともいずれか一方の化合物と；

任意に、下記一般式（4）で表される化合物とを含む、樹脂組成物であって、

前記樹脂組成物は、以下：

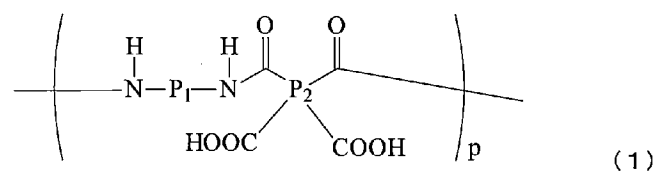
下記一般式（5）で表されるケイ素含有化合物と、

下記一般式（3-1）又は（3-2）のうち  $m$  が 3 又は 4 である、少なくともいずれか一方の化合物と、

任意に、下記一般式（4）で表される化合物とを含有する原料組成物を、テトラカルボン酸二無水物及びジアミンと重縮合反応させてポリイミド前駆体を提供することを含む方法により製造され、

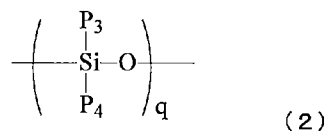
前記原料組成物に含まれる、下記一般式（3-1）又は（3-2）のうち  $m$  が 3 である化合物の総量が、下記一般式（3-1）、（3-2）、（4）及び（5）のケイ素含有化合物の合計質量を基準として、0 ppm より多く 25,000 ppm 以下であるか、あるいは、前記原料組成物に含まれる、下記一般式（3-1）又は（3-2）のうち  $m$  が 4 である化合物の総量が、下記一般式（3-1）、（3-2）、（4）及び（5）のケイ素含有化合物の合計質量を基準として、0 ppm より多く 15,000 ppm 以下である、樹脂組成物。

[化22]



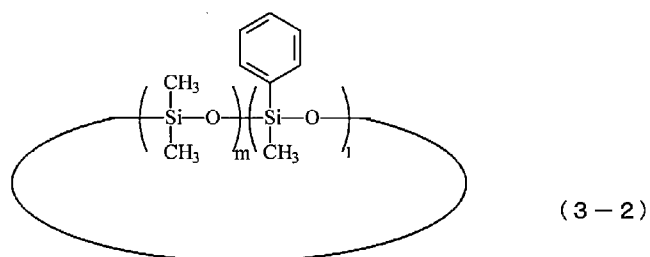
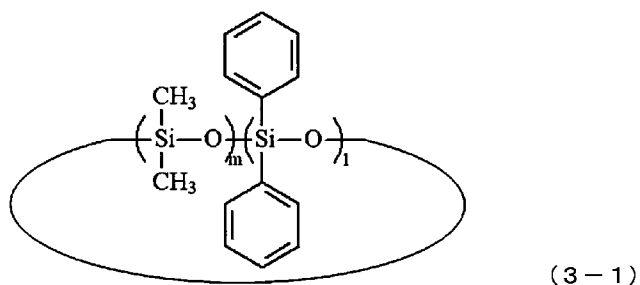
{式中、 $P_1$ は、2価の有機基を示し、 $P_2$ は、4価の有機基を示し、 $p$ は正の整数を示す。}

[化23]



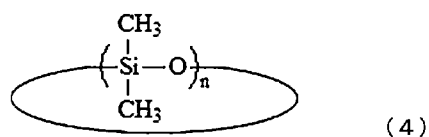
{式中、 $P_3$ 及び $P_4$ は、それぞれ独立に、炭素数1～5の一価の脂肪族炭化水素、又は炭素数6～10の一価の芳香族基であり、 $q$ は、1～200の整数である。}

[化24]



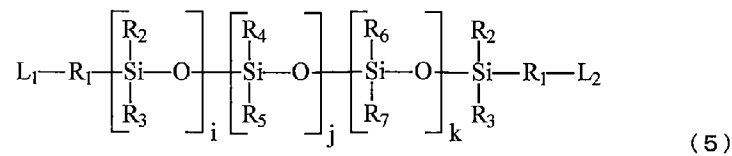
{式中、 $m$ は1以上の整数である。}

[化25]



{式中、n は2以上の整数である。}

[化26]



{式中、 $R_1$ 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、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。}

[請求項14] 前記一般式(5)で表されるケイ素含有化合物の、 $L_1$ 及び $L_2$ が、それぞれ独立に、アミノ基、酸無水物基及びエポキシ基からなる群から選択される、請求項10～13のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[請求項15] 前記一般式(5)で表されるケイ素含有化合物の、 $L_1$ 及び $L_2$ が、アミノ基である、請求項10～14のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[請求項16] 前記一般式(3-1)又は(3-2)で表される化合物が、前記一般式(3-1)で表される化合物である、請求項10～15のいずれ

か一項に記載の樹脂組成物。

[請求項17] 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10～16のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[請求項18] 前記ジアミンが、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、請求項10～17のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[請求項19] 下記一般式(5)で表されるケイ素含有化合物と、  
下記一般式(3-1)又は(3-2)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化合物と、

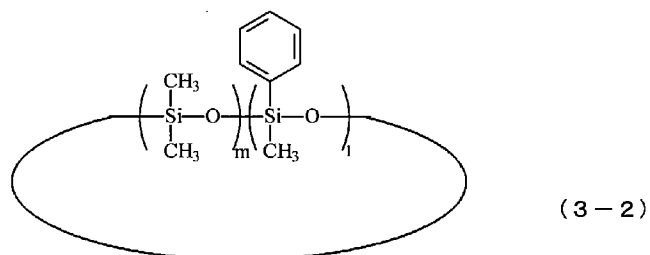
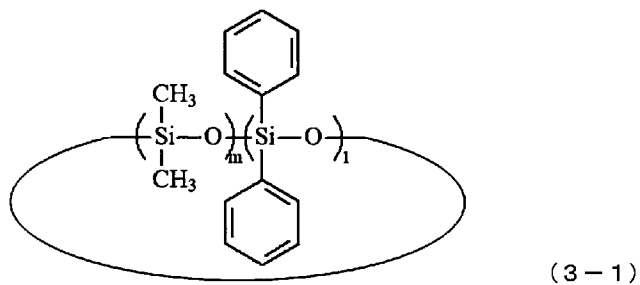
任意に、下記一般式(4)で表される化合物とを含有する原料組成物を、テトラカルボン酸二無水物及びジアミンと重縮合反応させてポリイミド前駆体を提供することを含む、樹脂組成物の製造方法であって、

前記原料組成物に含まれる、下記一般式(3-1)又は(3-2)のうちmが3以上の整数である化合物の総量は、下記一般式(3-1)、(3-2)、(4)及び(5)で表される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以下であるか、あるいは、

前記原料組成物に含まれる、下記一般式(3-1)又は(3-2)のうちmが3以上の整数である化合物と、下記一般式(4)のうちnが3以上の整数である化合物との総量は、前記一般式(3-1)、(3-2)、(4)及び(5)のケイ素含有化合物の合計質量を基準とし

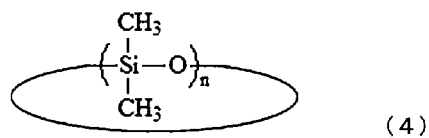
て、0 ppmより多く47,000 ppm以下である、  
樹脂組成物の製造方法。

[化27]



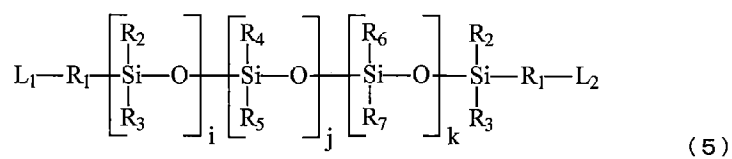
{式中、mは1以上の整数である。}

[化28]



{式中、nは2以上の整数である。}

[化29]



{式中、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、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。  
。}

[請求項20] 前記一般式(3-1)又は(3-2)で表される化合物において、 $m$ は3～5の整数である、請求項19に記載の方法。

[請求項21] 前記一般式(4)で表される化合物において、 $n$ は3～8の整数である、請求項19に記載の方法。

[請求項22] 下記一般式(5)で表されるケイ素含有化合物と、

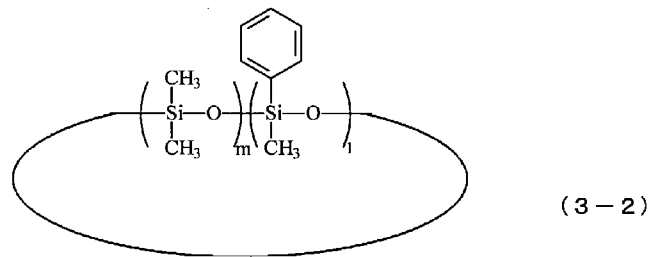
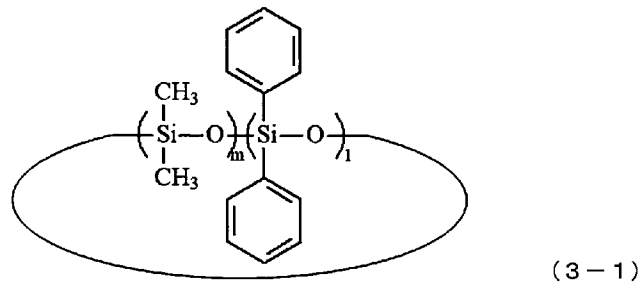
下記一般式(3-1)又は(3-2)のうち $m$ が3又は4である、少なくともいずれか一方の化合物と、

任意に、下記一般式(4)で表される化合物とを含有する原料組成物を、テトラカルボン酸二無水物及びジアミンと重縮合反応させてポリイミド前駆体を提供することを含む、樹脂組成物の製造方法であって、

前記原料組成物に含まれる、下記一般式(3-1)又は(3-2)のうち $m$ が3である化合物の総量が、下記一般式(3-1)、(3-2)、(4)及び(5)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以下であるか、あるいは、前記原料組成物に含まれる、下記一般式(3-1)又は(3-2)の

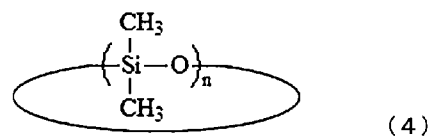
うち  $m$  が 4 である化合物の総量が、下記一般式 (3-1)、(3-2)、(4) 及び (5) のケイ素含有化合物の合計質量を基準として、0 ppm より多く 15,000 ppm 以下である、樹脂組成物の製造方法。

[化30]



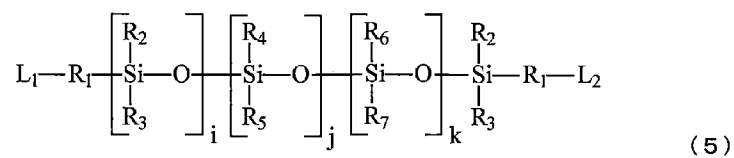
{式中、 $m$  は 1 以上の整数である。}

[化31]



{式中、 $n$  は 2 以上の整数である。}

[化32]



{式中、 $R_1$ 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、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。}

[請求項23] 前記一般式(5)で表されるケイ素含有化合物の、 $L_1$ 及び $L_2$ が、それぞれ独立に、アミノ基、酸無水物基及びエポキシ基からなる群から選択される、請求項19～22のいずれか一項に記載の方法。

[請求項24] 前記一般式(5)で表されるケイ素含有化合物の、 $L_1$ 及び $L_2$ が、アミノ基である、請求項19～23のいずれか一項に記載の方法。

[請求項25] 前記一般式(3-1)又は(3-2)で表される化合物が、前記一般式(3-1)で表される化合物である、請求項19～24のいずれか一項に記載の方法。

[請求項26] 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19～25のいずれか一項に記載の方法。

[請求項27] 前記ジアミンが、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、請求項19～26のいずれか一項に記載の方法。

[請求項28] 支持体の表面上に、請求項1～18のいずれか一項のいずれか一項に記載の樹脂組成物を塗布する塗布工程と、

前記樹脂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、

前記ポリイミド樹脂膜を前記支持体から剥離する剥離工程と、  
を含む、ポリイミドフィルムの製造方法。

[請求項29] 前記剥離工程に先立って、前記支持体側から前記樹脂組成物にレーザーを照射する照射工程を含む、請求項28に記載のポリイミドフィルムの製造方法。

[請求項30] 支持体の表面上に、請求項1～18のいずれか一項に記載の樹脂組成物を塗布する塗布工程と、

前記樹脂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、

前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、

前記素子が形成された前記ポリイミド樹脂膜を前記支持体から剥離する剥離工程と、

を含む、ディスプレイの製造方法。

[請求項31] 支持体の表面上に、請求項1～18のいずれか一項に記載の樹脂組成物を塗布する塗布工程と、

前記樹脂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、

前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、積層体の製造方法。

[請求項32] 前記素子が形成された前記ポリイミド樹脂膜を前記支持体から剥離

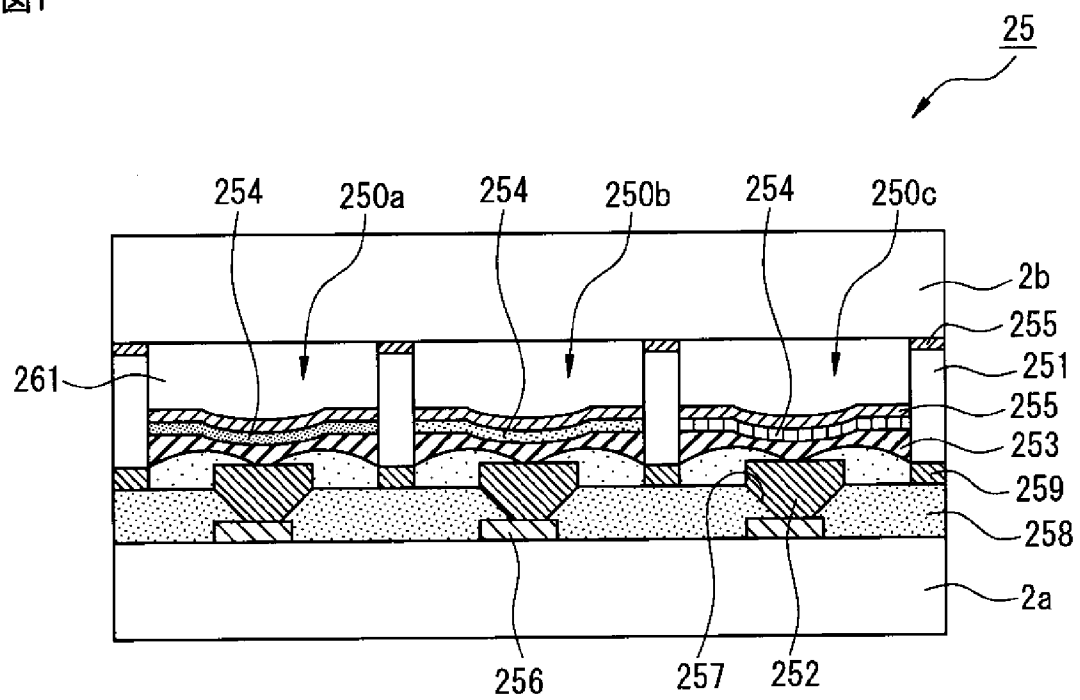
する工程をさらに含む、請求項 3 1 に記載の積層体の製造方法。

[請求項33]       請求項 3 1 又は 3 2 に記載の方法で積層体を製造することを含む、フレキシブルデバイスの製造方法。

[請求項34]       請求項 1 ～ 1 8 のいずれか一項に記載の樹脂組成物の硬化物である、ポリイミドフィルム。

[図1]

图1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/017288

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08L79/08 (2006.01) i, B32B27/34 (2006.01) i, C08G73/10 (2006.01) i, C08J5/18 (2006.01) i, C08L83/04 (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. C08L79/08, B32B27/34, C08G73/10, C08J5/18, C08L83/04

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 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2007-277345 A (SHINETSU POLYMER CO., LTD.) 25 October 2007<br>(Family: none)    | 1-34                  |
| A         | JP 6-293831 A (SHINETSU CHEMICAL CO., LTD.) 21 October 1994<br>& US 5374702 A      | 1-34                  |

|                                                                                                |                                                   |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. | <input type="checkbox"/> See patent family annex. |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|

|                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| * Special categories of cited documents:                                                                                                                                | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention                                              |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance                                                                | "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                                                                     |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date                                                                               | "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 |
| "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) | "&" document member of the same patent family                                                                                                                                                                                                    |
| "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                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                  |

|                                                                                                                          |                                                                  |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| Date of the actual completion of the international search<br>28.05.2019                                                  | Date of mailing of the international search report<br>11.06.2019 |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japan Patent Office<br>3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,<br>Tokyo 100-8915, Japan | Authorized officer<br><br>Telephone No.                          |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/017288

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages        | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 50-98600 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 05 August 1975<br>& US 3853932 A                 | 1-34                  |
| A         | JP 8-176446 A (SHIN ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 09 July<br>1996<br>(Family: none)            | 1-34                  |
| A         | JP 2006-28533 A (SHIN ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 02<br>February 2006<br>(Family: none)      | 1-34                  |
| A         | JP 2002-12666 A (SHIN ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 15 January<br>2002<br>& US 2002/0016438 A1 | 1-34                  |
| A         | JP 2016-29126 A (JSR CORPORATION) 03 March 2016<br>(Family: none)                         | 1-34                  |

## 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, B32B27/34(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i,  
C08L83/04(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. C08L79/08, B32B27/34, C08G73/10, C08J5/18, C08L83/04

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 | 1971-2019年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2019年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2019年 |

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

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|---------------------------------------------------------------|----------------|
| A               | JP 2007-277345 A (信越ポリマー株式会社)<br>2007. 10. 25,<br>(ファミリーなし)   | 1-34           |
| A               | JP 6-293831 A (信越化学工業株式会社)<br>1994. 10. 21,<br>& US 5374702 A | 1-34           |

☑ 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

28. 05. 2019

国際調査報告の発送日

11. 06. 2019

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)

岡谷 祐哉

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

4672

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                       |                |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 50-98600 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー)<br>1975. 08. 05,<br>& US 3853932 A | 1-34           |
| A                     | JP 8-176446 A (信越化学工業株式会社)<br>1996. 07. 09,<br>(ファミリーなし)              | 1-34           |
| A                     | JP 2006-28533 A (信越化学工業株式会社)<br>2006. 02. 02,<br>(ファミリーなし)            | 1-34           |
| A                     | JP 2002-12666 A (信越化学工業株式会社)<br>2002. 01. 15,<br>& US 2002/0016438 A1 | 1-34           |
| A                     | JP 2016-29126 A (J S R株式会社)<br>2016. 03. 03,<br>(ファミリーなし)             | 1-34           |