

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号  
特開2023-14999  
(P2023-14999A)

(43)公開日 令和5年1月31日(2023.1.31)

(51)国際特許分類  
C 0 8 G 73/10 (2006.01)

F I  
C 0 8 G 73/10

テーマコード (参考)  
4 J 0 4 3

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全33頁)

(21)出願番号	特願2022-112164(P2022-112164)	(71)出願人	000003159
(22)出願日	令和4年7月13日(2022.7.13)		東レ株式会社
(31)優先権主張番号	特願2021-118451(P2021-118451)		東京都中央区日本橋室町 2 丁目 1 番 1 号
(32)優先日	令和3年7月19日(2021.7.19)	(72)発明者	芦部 友樹
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72)発明者	宮崎 大地
			滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社滋賀事業場内
		F ターム (参考)	4J043 PA01 QB15 QB26 RA35
			SA06 SA43 SA47 SA54
			SB01 SB02 SB03 TA22
			TA71 TB01 TB02 TB03
			UA121 UA131 UA132 U
			A261
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 樹脂膜、その製造方法、樹脂組成物およびディスプレイの製造方法

(57)【要約】

【課題】高透明性及び高耐熱性を有し、かつ伸度が大きい樹脂膜を提供すること。

【解決手段】所定の化学構造で表される繰返し単位を有する樹脂を含み、I R 測定における波数 1 8 5 0 c m <sup>-1</sup> を含むピークの高さ ( H 1 ) と波数 1 7 7 5 c m <sup>-1</sup> を含むピークの高さ ( H 2 ) の比 ( H 1 / H 2 ) が 0 . 1 4 以下である、樹脂膜。

【選択図】 なし

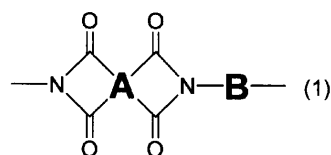
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

化学式 (1) で表される繰り返し単位を有する樹脂を含み、

I R 測定における波数  $1850\text{ cm}^{-1}$  を含むピークの高さ (H1) と波数  $1775\text{ cm}^{-1}$  を含むピークの高さ (H2) の比 (H1 / H2) が 0.14 以下である、樹脂膜。

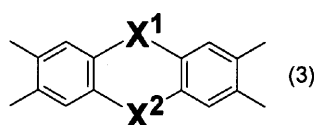
## 【化 1】



10

(化学式 (1) 中、A は炭素数 2 以上の 4 価のテトラカルボン酸残基を示す。B は炭素数 2 以上のジアミン残基を示す。ただし、A の 30 モル % 以上が化学式 (3) で表される構造のテトラカルボン酸残基である。

## 【化 2】



20

化学式 (3) 中、X<sup>1</sup> および X<sup>2</sup> は、それぞれ独立に、直接結合、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、チオカルボニル基、スルホニル基、化学式 (4) で表される構造または化学式 (5) で表される構造である。

## 【化 3】



30

化学式 (4) および化学式 (5) 中、Y は、炭素原子、ケイ素原子、ホウ素原子、窒素原子、リン原子である。n は 1 または 2 であり、m は 2 ~ 8 の整数である。R<sup>3</sup> は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 10 のハロゲン化炭化水素基、炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基、または芳香族複素環基である。Z は、それぞれ独立に、化学式 (6) で表される構造または化学式 (7) で表される構造である。

## 【化 4】



40

化学式 (6) および化学式 (7) 中、R<sup>4</sup> ~ R<sup>9</sup> は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 10 のハロゲン化炭化水素基、炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基、または芳香族複素環基である。) )

## 【請求項 2】

前記樹脂膜の 0.1 % 重量減少温度が 460 以上である、請求項 1 に記載の樹脂膜。

## 【請求項 3】

化学式 (3) 中、X<sup>1</sup> および X<sup>2</sup> は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、化学式 (4) で表される構造または化学式 (5) で表される構造であり、化学式 (4) および化学

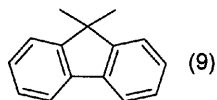
50

式(5)中、 $R^3$ は、それぞれ独立に、炭素数1～10の芳香族炭化水素基、または芳香族複素環基であり、Zは、化学式(6)で表される構造である、請求項1または2に記載の樹脂膜。

【請求項4】

化学式(3)中、 $X^1$ が酸素原子であり、 $X^2$ が化学式(9)で表される構造である、請求項1または2に記載の樹脂膜。

【化5】



10

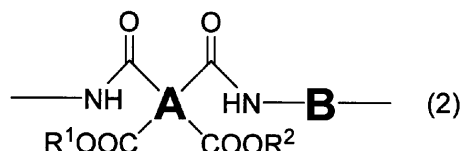
【請求項5】

ディスプレイ基板として用いられる、請求項1または2に記載の樹脂膜。

【請求項6】

化学式(2)で表される繰り返し単位を有する樹脂、および溶剤を含み、当該樹脂組成物を塗布し、430℃で30分間焼成して得られる樹脂膜について、IR測定における波数 $1850\text{ cm}^{-1}$ を含むピークの高さ(H1)と波数 $1775\text{ cm}^{-1}$ を含むピークの高さ(H2)の比(H1/H2)が0.14以下である、樹脂組成物。

【化6】

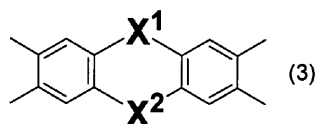


20

(化学式(2)中、Aは炭素数2以上の4価のテトラカルボン酸残基を示す。Bは炭素数2以上のジアミン残基を示す。ただし、Aの30モル%以上が化学式(3)で表される構造のテトラカルボン酸残基である。 $R^1$ および $R^2$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～10の炭化水素基、炭素数1～10のアルキルシリル基、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、イミダゾリウムイオンまたはピリジニウムイオンを示す。

30

【化7】



化学式(3)中、 $X^1$ および $X^2$ は、それぞれ独立に、直接結合、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、チオカルボニル基、スルホニル基、化学式(4)で表される構造または化学式(5)で表される構造である。

40

【化8】

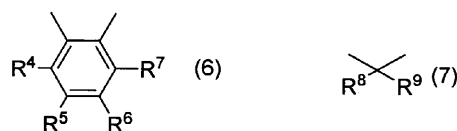


化学式(4)および化学式(5)中、Yは、炭素原子、ケイ素原子、ホウ素原子、窒素原子、リン原子である。nは1または2であり、mは2～8の整数である。 $R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のハロゲン化炭化水素基、炭素数1～10の炭化水素基、または芳香族複素環基である。Zは、それぞれ独立に、化学式(

50

6) で表される構造または化学式 (7) で表される構造である。

【化 9】



化学式 (6) および化学式 (7) 中、 $R^4 \sim R^9$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 10 のハロゲン化炭化水素基、炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基、または芳香族複素環基である。) 10

【請求項 7】

前記樹脂 100 質量部に対しイミド化促進剤を 0.1 質量部以上 100 質量部未満で含有する、請求項 6 に記載の樹脂組成物。

【請求項 8】

前記イミド化促進剤が窒素原子を含む複素環化合物である、請求項 7 に記載の樹脂組成物。

【請求項 9】

前記イミド化促進剤が更に水酸基を含む複素環化合物である、請求項 8 に記載の樹脂組成物。 20

【請求項 10】

請求項 6 ~ 9 のいずれかに記載の樹脂組成物を支持体に塗布し、400 以上 500 以下で焼成する工程を含む、樹脂膜の製造方法。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の樹脂膜の製造方法によって支持体上に樹脂膜を形成する工程と、前記樹脂膜上にディスプレイ素子を形成する工程と、前記支持体から前記樹脂膜を剥離する工程と、を含む、ディスプレイの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】 30

本発明は、樹脂膜、その製造方法、樹脂組成物およびディスプレイの製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ポリイミドは、その優れた電気絶縁性、耐熱性、機械特性により、半導体、ディスプレイ用途といった、様々な電子デバイスの材料として使用されている。最近では、有機 EL ディスプレイ、電子ペーパー、カラーフィルターなどのディスプレイの基板にポリイミド膜を用いることで、衝撃に強く、フレキシブルなディスプレイを製造することができる。

【0003】

電子デバイスに使用される材料は、デバイス製造における高温プロセスに耐える高い耐熱性が求められる。特に透明性を必要とする用途においては、耐熱性と透明性を両立可能な材料が求められる。 40

【0004】

例えば、特許文献 1 には、高い耐熱性を有し、機械特性に優れるポリイミドを基板として使用して、有機 EL ディスプレイを製造する例が開示されている。また、特許文献 2 には、透明性に優れたポリイミドを基板として使用して、有機 EL ディスプレイを製造する例が開示されている。また、特許文献 3 には、特定構造の酸二無水物を使用して低熱膨張性に優れた感光性ポリイミドを電子デバイス用途に使用する例が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】 50

【 0 0 0 5 】

【特許文献 1】国際公開第 2 0 1 7 / 0 9 9 1 8 3 号

【特許文献 2】国際公開第 2 0 1 5 / 0 4 6 0 1 9 号

【特許文献 3】特開 2 0 0 3 - 2 5 5 5 2 5 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

特許文献 1 に記載されたポリイミド樹脂膜では、樹脂膜の光透過率が不足しているため、透明性を必要とする用途に適用できないという課題があった。特許文献 2 に記載されたポリイミド樹脂膜は、耐熱性が不十分であり、製造時に高温プロセスが必要な電子デバイスへの適用が困難という課題があった。特許文献 3 に記載されたポリイミド樹脂膜は、伸度が不十分であり、特にフレキシブルな電子デバイスには適用できないという課題があった。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

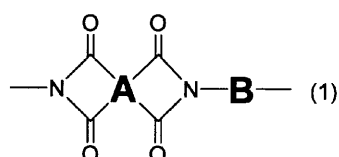
本発明は、以下の構成をとる。

[ 1 ] 化学式 ( 1 ) で表される繰り返し単位を有する樹脂を含み、 I R 測定における波数  $1850\text{ cm}^{-1}$  を含むピークの高さ ( H 1 ) と波数  $1775\text{ cm}^{-1}$  を含むピークの高さ ( H 2 ) の比 ( H 1 / H 2 ) が 0 . 1 4 以下である、樹脂膜。

【 0 0 0 8 】

20

【化 1】



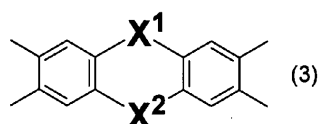
【 0 0 0 9 】

化学式 ( 1 ) 中、A は炭素数 2 以上の 4 価のテトラカルボン酸残基を示す。B は炭素数 2 以上のジアミン残基を示す。ただし、A の 3 0 モル % 以上が化学式 ( 3 ) で表される構造のテトラカルボン酸残基である。

30

【 0 0 1 0 】

【化 2】



【 0 0 1 1 】

化学式 ( 3 ) 中、X<sup>1</sup> および X<sup>2</sup> は、それぞれ独立に、直接結合、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、チオカルボニル基、スルホニル基、化学式 ( 4 ) で表される構造または化学式 ( 5 ) で表される構造である。

40

【 0 0 1 2 】

【化 3】



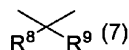
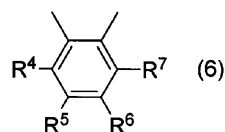
【 0 0 1 3 】

50

化学式(4)および化学式(5)中、Yは、炭素原子、ケイ素原子、ホウ素原子、窒素原子、リン原子である。nは1または2であり、mは2～8の整数である。R<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のハロゲン化炭化水素基、炭素数1～10の炭化水素基、または芳香族複素環基である。Zは、それぞれ独立に、化学式(6)で表される構造または化学式(7)で表される構造である。

【0014】

【化4】



10

【0015】

化学式(6)および化学式(7)中、R<sup>4</sup>～R<sup>9</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のハロゲン化炭化水素基、炭素数1～10の炭化水素基、または芳香族複素環基である。

[2] 前記樹脂膜の0.1%重量減少温度が460以上である、[1]に記載の樹脂膜。

[3] 化学式(3)中、X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、化学式(4)で表される構造または化学式(5)で表される構造であり、化学式(4)および化学式(5)中、R<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、炭素数1～10の芳香族炭化水素基、または芳香族複素環基であり、Zは、化学式(6)で表される構造である、[1]または[2]に記載の樹脂膜。

20

[4] 化学式(3)中、X<sup>1</sup>が酸素原子であり、X<sup>2</sup>が後述の化学式(9)で表される構造である、[1]～[3]のいずれかに記載の樹脂膜。

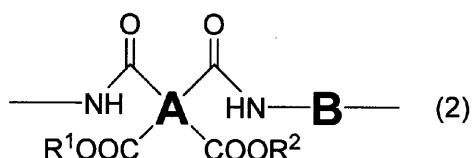
[5] ディスプレイ基板として用いられる、[1]～[4]のいずれかに記載の樹脂膜。

[6] 化学式(2)で表される繰り返し単位を有する樹脂、および溶剤を含み、当該樹脂組成物を塗布し、430で30分間焼成して得られる樹脂膜について、IR測定における波数1850cm<sup>-1</sup>を含むピークの高さ(H1)と波数1775cm<sup>-1</sup>を含むピークの高さ(H2)の比(H1/H2)が0.14以下である、樹脂組成物。

30

【0016】

【化5】



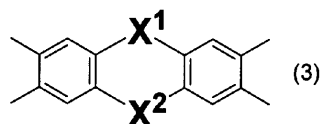
【0017】

化学式(2)中、Aは炭素数2以上の4価のテトラカルボン酸残基を示す。Bは炭素数2以上のジアミン残基を示す。ただし、Aの30モル%以上が化学式(3)で表される構造のテトラカルボン酸残基である。R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～10の炭化水素基、炭素数1～10のアルキルシリル基、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、イミダゾリウムイオンまたはピリジニウムイオンを示す。

40

【0018】

## 【化 6】



## 【0019】

化学式(3)中、 $X^1$  および  $X^2$  は、それぞれ独立に、直接結合、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、チオカルボニル基、スルホニル基、化学式(4)で表される構造または化学式(5)で表される構造である。

10

## 【0020】

## 【化 7】



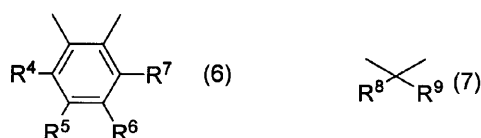
## 【0021】

化学式(4)および化学式(5)中、Yは、炭素原子、ケイ素原子、ホウ素原子、窒素原子、リン原子である。nは1または2であり、mは2～8の整数である。 $R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のハロゲン化炭化水素基、炭素数1～10の炭化水素基、または芳香族複素環基である。Zは、それぞれ独立に、化学式(6)で表される構造または化学式(7)で表される構造である。

20

## 【0022】

## 【化 8】



30

## 【0023】

化学式(6)および化学式(7)中、 $R^4 \sim R^9$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のハロゲン化炭化水素基、炭素数1～10の炭化水素基、または芳香族複素環基である。

[7] 前記樹脂100質量部に対しイミド化促進剤を0.1質量部以上100質量部未満で含有する、[6]に記載の樹脂組成物。

[8] 前記イミド化促進剤が窒素原子を含む複素環化合物である、[7]に記載の樹脂組成物。

40

[9] 前記イミド化促進剤が更に水酸基を含む複素環化合物である、[8]に記載の樹脂組成物。

[10] [6]～[9]のいずれかに記載の樹脂組成物を支持体に塗布し、400以上500以下で焼成する工程を含む、樹脂膜の製造方法。

[11] [10]に記載の樹脂膜の製造方法によって支持体上に樹脂膜を形成する工程と、前記樹脂膜上にディスプレイ素子を形成する工程と、前記支持体から前記樹脂膜を剥離する工程と、を含む、ディスプレイの製造方法。

## 【発明の効果】

## 【0024】

本発明に係る樹脂膜は、波長400nmの光透過率が高く、黄色度(以下、YIと適宜

50

いう)が低く透明性に優れる。また、樹脂膜のガラス転移温度(以下、 $T_g$ と適宜いう)が高く耐熱性に優れ、かつ伸度が大きく機械特性に優れる。このため、耐熱性と透明性を必要とするフレキシブル電子デバイス用途に好適に使用できる。

【発明を実施するための形態】

【0025】

以下、本発明を実施するための形態を詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、目的や用途に応じて種々に変更して実施することができる。

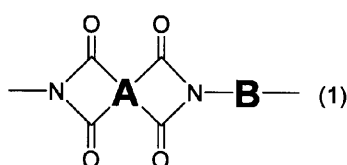
【0026】

<樹脂膜>

本発明の実施の形態にかかる樹脂膜は、化学式(1)で表される繰り返し単位を有する樹脂を含む。

【0027】

【化9】



10

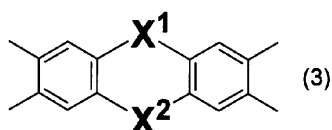
20

【0028】

化学式(1)中、Aは炭素数2以上の4価のテトラカルボン酸残基を示す。Bは炭素数2以上のジアミン残基を示す。ただし、Aの30モル%以上が化学式(3)で表される構造のテトラカルボン酸残基である。

【0029】

【化10】



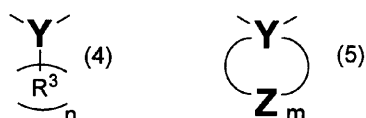
30

【0030】

化学式(3)中、 $X^1$ および $X^2$ は、それぞれ独立に、直接結合、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、チオカルボニル基、スルホニル基、化学式(4)で表される構造または化学式(5)で表される構造である。

【0031】

【化11】



40

【0032】

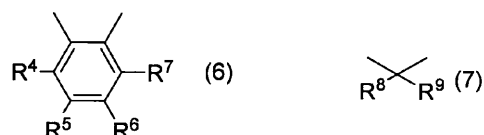
化学式(4)および化学式(5)中、Yは、炭素原子、ケイ素原子、ホウ素原子、窒素原子、リン原子である。nは1または2であり、mは2~8の整数である。 $R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10のハロゲン化炭化水素基、炭素数1~10の炭化水素基、または芳香族複素環基である。Zは、それぞれ独立に、化学式(6)で表される構造または化学式(7)で表される構造である。

【0033】

50



## 【化 1 2】



## 【0034】

化学式(6)および化学式(7)中、 $R^4 \sim R^9$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のハロゲン化炭化水素基、炭素数1～10の炭化水素基、または芳香族複素環基である。

10

## 【0035】

化学式(1)で表される繰り返し単位を有する樹脂としては、ポリイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂等が挙げられる。

## 【0036】

本発明の実施の形態に係る樹脂膜は、IR測定における波数 $1850\text{ cm}^{-1}$ を含むピークの高さ(H1)と波数 $1775\text{ cm}^{-1}$ を含むピークの高さ(H2)の比(H1/H2)が0.14以下である。

## 【0037】

IR測定における波数 $1775\text{ cm}^{-1}$ はイミド基に対応する波数であり、波数 $1850\text{ cm}^{-1}$ は酸無水物に対応する波数である。H1/H2は樹脂膜中のイミド基に対する酸無水物の存在量を示す指標といえる。H1/H2の値が0.14以下であれば、樹脂膜の着色の原因となりやすい末端構造が少なくなり、樹脂膜の透明性が高くなる。また、樹脂の分子量が小さいほど末端構造が増加し、H1/H2の値は大きくなる。そのため、H1/H2が0.14以下であれば、樹脂膜の分子量が十分に高くなり、伸度が大きい樹脂膜となる。H1/H2の値は、0.11以下であると、より伸度が大きい樹脂膜となるため好ましい。また、H1/H2の下限值は特に制限はないが、0.01以上が好ましい。

20

## 【0038】

本発明におけるIR測定は、フーリエ変換赤外分光光度計を用いて行う。試料の形態や測定箇所に応じて、測定モードは透過法やATR法(全反射法)などを選ぶことができるが、特に限定されない。なお、H1およびH2は、各ピークの裾を結んだラインをベースラインとしたときのピーク高さとする。

30

## 【0039】

(テトラカルボン酸残基)

化学式(1)中、Aは、炭素数2以上の4価のテトラカルボン酸残基を示すが、かかるテトラカルボン酸残基は、炭素数2～80の4価の炭化水素基であることが好ましい。また、Aは、水素原子および炭素原子を必須成分とし、ホウ素、酸素、硫黄、窒素、リン、ケイ素およびハロゲンから選ばれる1以上の原子を含む、炭素数2～80の4価の有機基であってもよい。この有機基に含まれるホウ素、酸素、硫黄、窒素、リン、ケイ素およびハロゲンの各原子の数は、それぞれ独立に、20以下の範囲であることが好ましく、10以下の範囲であることがより好ましい。

40

## 【0040】

化学式(1)中、Aの30モル%以上が化学式(3)で表される構造のテトラカルボン酸残基である。これにより、樹脂が剛直な構造となるため、樹脂膜のTgが高くなる。化学式(1)中、好ましくは、Aの50モル%以上、より好ましくはAの70モル%以上が化学式(3)で表される構造のテトラカルボン酸残基である。Aの50モル%以上が化学式(3)で表される構造のテトラカルボン酸残基であれば、400nmの透過率に優れ、線熱膨張係数(以下、CTEと適宜いう)が低く、Tgがより高い樹脂膜となりやすい。

## 【0041】

化学式(3)中、 $X^1$ および $X^2$ は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、化学式(

50

4) で表される構造または化学式 (5) で表される構造が好ましい。X<sup>1</sup> および X<sup>2</sup> がこれらの構造であれば、化学式 (3) 中のベンゼン環同士が非共役となるため、樹脂膜の透過率がより高くなる。X<sup>1</sup> および X<sup>2</sup> は、それぞれ独立に、酸素原子または化学式 (5) で表される構造が特に好ましい。

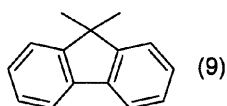
【0042】

化学式 (4) 中、R<sup>3</sup> は、炭素数 1 ~ 10 の芳香族炭化水素基、または芳香族複素環基であると、耐熱性に優れるため好ましい。化学式 (5) 中、Z は化学式 (6) で表される構造であると、耐熱性に優れるため好ましい。特に、透明性と耐熱性の両立の観点から、化学式 (5) で表される構造は化学式 (9) で表される構造であると特に好ましい。化学式 (9) で表される構造は、化学式 (5) 中の、Y が炭素原子であり、m が 2 であり、Z が化学式 (6) で表される構造であり、化学式 (6) 中、R<sup>4</sup> ~ R<sup>7</sup> が水素原子である構造である。

10

【0043】

【化13】



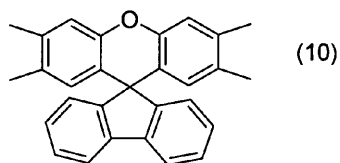
【0044】

20

最も好ましくは、化学式 (3) 中、X<sup>1</sup> が酸素原子であり、X<sup>2</sup> が化学式 (9) で表される構造である。すなわち、最も好ましくは、化学式 (3) が化学式 (10) で表される構造のテトラカルボン酸残基であることである。化学式 (3) が化学式 (10) で表される構造のテトラカルボン酸残基であれば、樹脂膜は耐熱性および透明性に極めて優れたものとなる。

【0045】

【化14】



30

【0046】

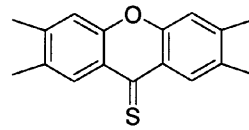
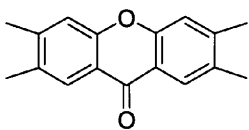
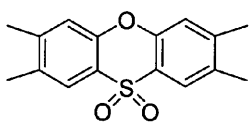
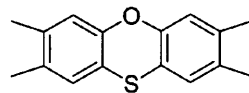
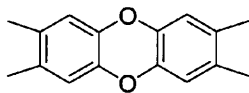
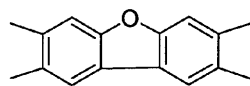
その他の化学式 (3) で表される構造のテトラカルボン酸残基の例として、例えば以下に記載のテトラカルボン酸残基などが挙げられる。

【0047】

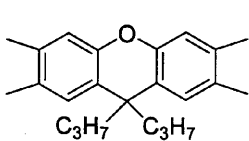
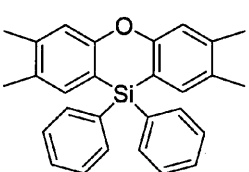
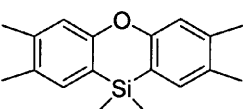
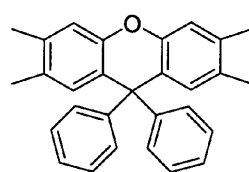
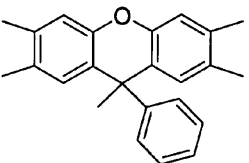
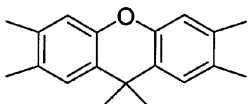
40

50

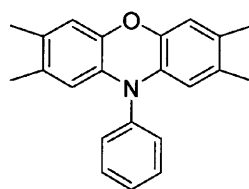
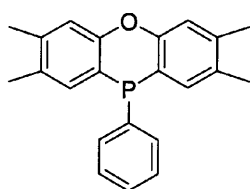
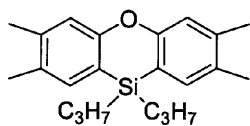
【化 1 5】



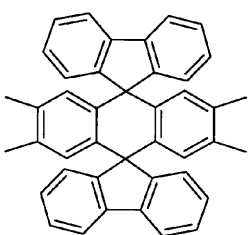
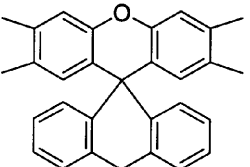
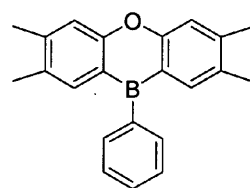
10



20



30

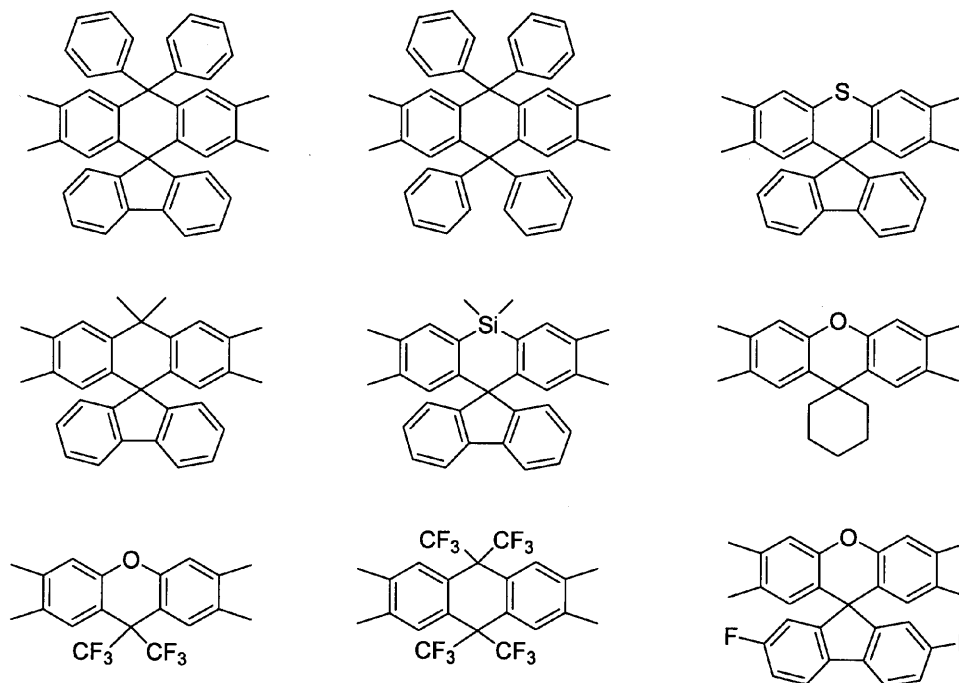


【 0 0 4 8 】

40

50

## 【化 1 6】



10

20

## 【0049】

その他の A を与えるテトラカルボン酸としては、特に制限はなく、公知のものを用いることができる。例えば、単環芳香族テトラカルボン酸化合物、ビフェニルテトラカルボン酸の各種異性体、ビス（ジカルボキシフェニル）化合物、ビス（ジカルボキシフェノキシフェニル）化合物、ナフタレンまたは縮合多環芳香族テトラカルボン酸の各種異性体、ビス（トリメリット酸モノエステル）化合物などの芳香族テトラカルボン酸や、脂環式テトラカルボン酸、鎖状脂肪族テトラカルボン酸などの脂肪族テトラカルボン酸が挙げられる。

## 【0050】

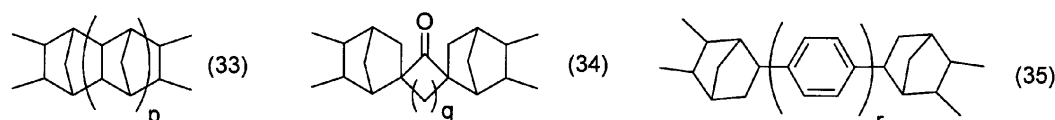
芳香族テトラカルボン酸の例として、例えば、ピロメリット酸、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2,2'-ビス（3,4-ジカルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、ビス（3,4-ジカルボキシフェニル）スルホン、ビス（3,4-ジカルボキシフェニル）エーテル、9,9'-ビス（3,4-ジカルボキシフェニル）フルオレンなどが挙げられる。また、化学式（3）で表される構造のテトラカルボン酸残基を与えるテトラカルボン酸も、本発明においては芳香族テトラカルボン酸であるとみなす。

## 【0051】

脂環式テトラカルボン酸の例として、例えば、シクロブタンテトラカルボン酸、1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸、ジシクロヘキシル-3,3',4,4'-テトラカルボン酸、化学式（33）、（34）または（35）で表されるテトラカルボン酸残基を与えるテトラカルボン酸などが挙げられる。

## 【0052】

## 【化 1 7】



50

## 【 0 0 5 3 】

化学式 ( 3 3 ) 中、 $p$  は 0 ~ 3 の整数を表す。化学式 ( 3 4 ) 中、 $q$  は 1 ~ 4 の整数を表す。化学式 ( 3 5 ) 中、 $r$  は 0 ~ 2 の整数を表す。

## 【 0 0 5 4 】

鎖状脂肪族テトラカルボン酸の例として、例えばブタンテトラカルボン酸などが挙げられる。

## 【 0 0 5 5 】

また、 $A$  を与えるテトラカルボン酸の例として、国際公開第 2 0 1 7 / 0 9 9 1 8 3 号に記載のテトラカルボン酸などが挙げられる。

## 【 0 0 5 6 】

これらのテトラカルボン酸は、そのままの状態、あるいは酸無水物、活性エステルまたは活性アミドの状態でも  $A$  を与える原料として使用でき、また、これらを 2 種以上用いてもよい。

## 【 0 0 5 7 】

より耐熱性の高い樹脂膜が得られる観点から、樹脂に含まれる化学式 ( 1 ) で表される繰り返し単位中の、好ましくは 5 0 モル % 以上、より好ましくは 8 0 モル % 以上において、 $A$  が芳香族テトラカルボン酸残基であることが好ましい。

## 【 0 0 5 8 】

また、 $A$  を与えるテトラカルボン酸としては、樹脂膜を製造する際の支持体に対する塗布性や、樹脂膜上に素子を形成する際の洗浄などに用いられる酸素プラズマ、UV オゾン処理に対する耐性を高めるため、ジメチルシランジフタル酸、1, 3 - ビス ( フタル酸 ) テトラメチルジシロキサンなどのケイ素含有テトラカルボン酸を用いてもよい。これらケイ素含有テトラカルボン酸を用いる場合、テトラカルボン酸全体の 1 ~ 3 0 モル % 用いることが好ましい。

## 【 0 0 5 9 】

前記のように例示したテトラカルボン酸において、テトラカルボン酸の残基に含まれる水素の一部は、メチル基、エチル基などの炭素数 1 ~ 1 0 の炭化水素基、トリフルオロメチル基などの炭素数 1 ~ 1 0 のフルオロアルキル基、F、Cl、Br、I、OH、COOH、SO<sub>3</sub>H、CONH<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>などの基で置換されていてもよい。

## 【 0 0 6 0 】

( ジアミン残基 )

化学式 ( 1 ) 中、 $B$  は、炭素数 2 以上の 2 価のジアミン残基を示すが、かかるジアミン残基は、炭素数 2 ~ 8 0 の 2 価の炭化水素基であることが好ましい。また、 $B$  は、水素原子および炭素原子を必須成分とし、ホウ素、酸素、硫黄、窒素、リン、ケイ素およびハロゲンから選ばれる 1 以上の原子を含む、炭素数 2 ~ 8 0 の 2 価の有機基であってもよい。この有機基に含まれるホウ素、酸素、硫黄、窒素、リン、ケイ素およびハロゲンの各原子の数は、それぞれ独立に、2 0 以下の範囲であることが好ましく、1 0 以下の範囲であることがより好ましい。

## 【 0 0 6 1 】

$B$  を与えるジアミンとしては、特に制限はなく、公知のものを用いることができる。例えば、単環芳香族ジアミン化合物、ナフタレンまたは縮合多環芳香族ジアミン化合物、ビス ( ジアミノフェニル ) 化合物またはそれらの各種誘導体、4, 4' - ジアミノビフェニルまたはその各種誘導体、ビス ( アミノフェノキシ ) 化合物、ビス ( 3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル ) 化合物、ビス ( アミノベンゾイル ) 化合物、複素環含有ジアミン化合物、あるいはこれらのジアミン化合物に含まれる芳香環に結合する水素の一部を炭化水素やハロゲンで置換した化合物、などの芳香族ジアミンや、鎖状脂肪族ジアミン化合物、脂環式ジアミン化合物、などの脂肪族ジアミンが挙げられる。

## 【 0 0 6 2 】

芳香族ジアミンの例として、例えば、化学式 ( 8 ) または化学式 ( 1 1 ) で表されるジアミン残基を与えるジアミンなどが挙げられる。

10

20

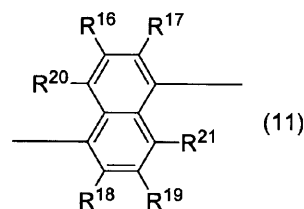
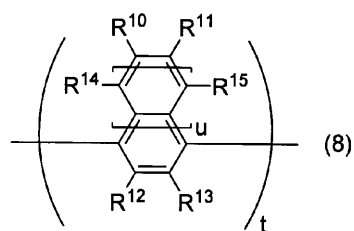
30

40

50

【 0 0 6 3 】

【 化 1 8 】



10

【 0 0 6 4 】

化学式 ( 8 ) 中、 $R^{10} \sim R^{15}$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基または炭素数 1 ~ 10 のハロゲン化炭化水素基である。t は 1 ~ 3 の整数、u は 0 または 1 である。化学式 ( 1 1 ) 中、 $R^{16} \sim R^{21}$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基または炭素数 1 ~ 10 のハロゲン化炭化水素基である。

【 0 0 6 5 】

化学式 ( 8 ) で表されるジアミン残基を与えるジアミンの例として、例えば、p - フェニレンジアミン、2, 5 - ジメチル - 1, 4 - フェニレンジアミン、2, 3, 5, 6 - テトラメチル - 1, 4 - フェニレンジアミン、2, 2' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノビフェニル、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジメチルビフェニル、4, 4' - ジアミノ - 3, 3', 5, 5' - テトラメチルビフェニル、2, 5 - ジフルオロ - 1, 4 - フェニレンジアミン、2, 3, 5, 6 - テトラフルオロ - 1, 4 - フェニレンジアミン、4, 4' - ジアミノ - 2, 2' - ビス(トリフルオロメチル)ビフェニルなどが挙げられる。

20

【 0 0 6 6 】

化学式 ( 1 1 ) で表されるジアミン残基を与えるジアミンの例として、例えば、1, 5 - ナフタレンジアミン、2 - メチルナフタレン - 1, 5 - ジアミン、4 - メチルナフタレン - 1, 5 - ジアミン、2, 6 - ジメチルナフタレン - 1, 5 - ジアミン、2 - トリフルオロメチルナフタレン - 1, 5 - ジアミン、4 - トリフルオロメチルナフタレン - 1, 5 - ジアミン、2, 6 - ビストリフルオロメチルナフタレン - 1, 5 - ジアミン、などが挙げられる。

30

【 0 0 6 7 】

その他の芳香族ジアミンの例として、例えば、m - フェニレンジアミン、3, 5 - ジアミノ安息香酸、ビス(4 - アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(3 - アミノフェノキシフェニル)スルホン、1, 4 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス(3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、9, 9 - ビス(4 - アミノフェニル)フルオレン、4, 4' - ジアミノベンズアニリド、3, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、3, 3' - ジアミノジフェニルスルホン、3, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、4 - アミノ安息香酸 4 - アミノフェニル、1, 1' - ビナフタレン - 4, 4' - ジアミン、などが挙げられる。

40

【 0 0 6 8 】

鎖状脂肪族ジアミンの例として、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブタンジアミン、1, 3 - ビス(3 - アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、1, 4 - ビス(アミノメチル)シクロヘキサンなどが挙げられる。

【 0 0 6 9 】

脂環式ジアミンの例として、例えば、シクロヘキサレンジアミン、4, 4' - メチレンビス(シクロヘキシルアミン)などが挙げられる。

50

## 【 0 0 7 0 】

また、Bを与えるジアミンとして、国際公開第 2 0 1 7 / 0 9 9 1 8 3 号に記載のジアミンなどが挙げられる。

## 【 0 0 7 1 】

これらのジアミンは、そのままの状態、あるいは対応するトリメチルシリル化ジアミンとしてもBを与えるジアミンとして使用でき、また、これらを2種以上用いてもよい。

## 【 0 0 7 2 】

より耐熱性の高い樹脂膜が得られる観点から、樹脂に含まれる化学式(1)で表される繰り返し単位中の、好ましくは50モル%以上、より好ましくは80モル%以上において、Bが芳香族ジアミン残基であることが好ましい。

10

## 【 0 0 7 3 】

また、化学式(1)中、好ましくはBの60モル%以上、より好ましくはBの80モル%以上が、化学式(8)または化学式(11)で表される構造のジアミン残基である。Bの60モル%以上が、化学式(8)または化学式(11)で表される構造のジアミン残基であれば、CTEが低く、Tgがより高い樹脂膜となりやすい。

## 【 0 0 7 4 】

特に好ましいのは、化学式(1)中、Aの50モル%以上が芳香族テトラカルボン酸残基であり、Bの50モル%以上が芳香族ジアミン残基であることである。さらに好ましいのは、化学式(1)中、Aの50モル%以上が化学式(10)で表される構造のテトラカルボン酸残基であり、Bの60モル%以上が化学式(8)または化学式(11)で表される構造のジアミン残基であることである。AおよびBがこれらの構造であれば、耐熱性と透明性により優れ、かつCTEがより低い樹脂膜が得られやすい。

20

## 【 0 0 7 5 】

また、Bを与えるジアミンとしては、樹脂膜を製造する際の支持体に対する塗布性や、樹脂膜上に素子を形成する際の洗浄などに用いられる酸素プラズマ、UVオゾン処理に対する耐性を高めるために、1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、1,3-ビス(4-アニリノ)テトラメチルジシロキサンなどのケイ素含有ジアミンを用いてもよい。これらケイ素含有ジアミン化合物を用いる場合、ジアミン化合物全体の1~30モル%用いることが好ましい。

## 【 0 0 7 6 】

前記のように例示したジアミン化合物において、ジアミン化合物に含まれる水素の一部は、メチル基、エチル基などの炭素数1~10の炭化水素基、トリフルオロメチル基などの炭素数1~10のフルオロアルキル基、F、Cl、Br、I、OH、COOH、SO<sub>3</sub>H、CONH<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>などの基で置換されていてもよい。

30

## 【 0 0 7 7 】

上記樹脂に含まれるテトラカルボン酸残基のモル数を、当該樹脂に含まれるジアミン残基のモル数で除した値(以下、これを「除算値Ka」と称する)は、特に制限はないが、0.900以上1.100以下が好ましい。上記除算値Kaが上記範囲内であれば、ポリイミドの分子量が高くなるため、伸度が大きい膜となりやすい。また、透明性の観点から、上記除算値Kaは1.000以上1.050以下であることがより好ましい。

40

## 【 0 0 7 8 】

なお、除算値Kaは、1に近いほどジアミン残基とテトラカルボン酸残基のモル数が等モルに近づくため、化学式(1)で表される繰り返し単位の繰り返し数が大きくなりやすい。また、除算値Kaは1より小さいと化学式(1)で表される繰り返し単位を有するポリマー構造の末端がジアミンとなりやすく、1より大きいと化学式(1)で表される繰り返し単位を有するポリマー構造の末端がテトラカルボン酸となりやすい。

## 【 0 0 7 9 】

本発明の実施の形態にかかる樹脂膜は、樹脂の末端が末端封止剤により封止されたものであってもよい。樹脂の末端が末端封止剤により封止されることで、透明性の高い樹脂膜となりやすい。

50

## 【0080】

樹脂の末端のモノマーがジアミン化合物である場合は、そのアミノ基を封止するために、ジカルボン酸無水物、モノカルボン酸、モノカルボン酸クロリド化合物、モノカルボン酸活性エステル化合物、二炭酸ジアルキルエステルなどを末端封止剤として用いることができる。

## 【0081】

樹脂の末端のモノマーが酸二無水物である場合は、その酸無水物基を封止するために、モノアミン、モノアルコールなどを末端封止剤として用いることができる。

## 【0082】

本発明の実施の形態に係る樹脂膜は、特に限定されるものではないが、波長400nmの光透過率は10%以上であることが好ましく、30%以上であることがより好ましく、50%以上であることが更に好ましい。また、樹脂膜のYIは18以下であることが好ましく、14以下であることがより好ましく、10以下であることが更に好ましい。上記光透過率および/またはYIがこれらの範囲を満たすと、樹脂膜は透明性により優れ、透明性を必要とする用途に好適に用いることができる。本発明において、樹脂膜の黄色度は、JIS K 7373:2006に準拠して求める。

## 【0083】

本発明の実施の形態に係る樹脂膜の膜厚は、樹脂膜の伸度の観点から、4μm以上であることが好ましく、5μm以上であることがより好ましく、6μm以上であることが更に好ましい。また、当該樹脂膜の膜厚は、40μm以下であることが好ましく、30μm以下であることがより好ましく、25μm以下であることが更に好ましい。当該樹脂膜の膜厚が4μm以上40μm以下であれば、樹脂膜の伸度が良好となる。また、より高い透明性が求められる用途においては、膜厚は0.5μm以上4μm以下であることも好ましく、1μm以上3μm以下であることもより好ましい。

## 【0084】

本発明の実施の形態に係る樹脂膜は、CTEが30ppm以下であることが好ましい。CTEが30ppm以下であれば、樹脂膜を製膜した支持体の反りを抑制することができる。反りが大きいとデバイス製造時の支持体の搬送が困難となるため、樹脂膜のCTEはより小さい方が好ましい。例えば、樹脂膜のCTEは25ppm以下がより好ましく、20ppm以下が更に好ましく、15ppm以下が特に好ましい。

## 【0085】

本発明の実施の形態に係る樹脂膜は、Tgは400以上であることが好ましい。Tgが400以上であれば、電子デバイスの製造における高温プロセスにおいて、樹脂膜に形成した膜に皺が生じるのを抑制することができる。樹脂膜のTgは高温であるほど、電子デバイス製造のプロセス温度を高温化できるため好ましい。例えば、Tgは425以上であることがより好ましく、450以上であることが更に好ましい。

## 【0086】

本発明におけるCTEおよびTgは、熱機械分析装置を用いて測定する。この際、第1段階において、5/minという昇温レートで試料を150まで昇温し、第2段階において、5/minという降温レートで試料を室温まで空冷し、第3段階において、5/minという昇温レートで試料を昇温して求められる値とする。

## 【0087】

本発明の実施の形態に係る樹脂膜は、0.1%重量減少温度(以下、Td<sub>0.1</sub>と適宜いう)は460以上であることが好ましい。また、樹脂膜のTd<sub>0.1</sub>は高温であるほど、電子デバイス製造のプロセス温度を高温化できるため好ましい。電子デバイス製造のプロセス温度を高温化できると、高温プロセスの処理時間を短縮できたり、より信頼性に優れた電子デバイスが得られたりするため、好ましい。例えば、Td<sub>0.1</sub>は470以上であることがより好ましく、475以上であることが更に好ましい。

## 【0088】

本発明におけるTd<sub>0.1</sub>は、熱重量測定装置を用いて測定する。この際、第1段階に



において、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ という昇温レートで試料を $350^\circ\text{C}$ まで昇温し、第2段階において、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ という降温レートで試料を室温まで空冷し、第3段階において、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ という昇温レートで試料を昇温して求められる値とする。

【0089】

本発明の実施の形態に係る樹脂膜は、引張伸度が5%以上であることが好ましく、10%以上であることがより好ましく、15%以上であることが更に好ましい。樹脂膜の引張伸度は、JISK7127:1999に準拠して求める。

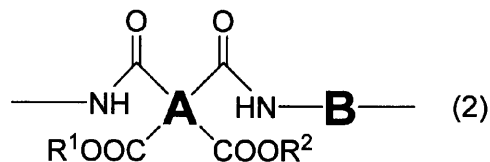
【0090】

<樹脂組成物>

本発明の実施の形態にかかる樹脂組成物は、化学式(2)で表される繰り返し単位を有する樹脂、および溶剤を含む樹脂組成物であって、当該樹脂組成物を塗布し、 $430^\circ\text{C}$ で30分間焼成して得られる樹脂膜について、IR測定における波数 $1850\text{ cm}^{-1}$ を含むピークの高さ(H1)と波数 $1775\text{ cm}^{-1}$ を含むピークの高さ(H2)の比(H1/H2)が0.14以下である、樹脂組成物である。電子デバイスの製造において、高温プロセスに耐える耐熱性を有する樹脂膜を製造する条件として、通常、 $430^\circ\text{C}$ 以上の熱処理という条件が用いられる。したがって、 $430^\circ\text{C}$ で30分間焼成して得られる樹脂膜のH1/H2が0.14以下となるような樹脂組成物が、高耐熱性および透明性を有し、かつ伸度が大きい樹脂膜を提供する上で好ましい。

【0091】

【化19】

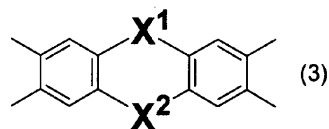


【0092】

化学式(2)中、Aは炭素数2以上の4価のテトラカルボン酸残基を示す。Bは炭素数2以上のジアミン残基を示す。ただし、Aの30mol%以上が化学式(3)で表される構造のテトラカルボン酸残基である。 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1~10の炭化水素基、炭素数1~10のアルキルシリル基、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、イミダゾリウムイオンまたはピリジニウムイオンを示す。

【0093】

【化20】



【0094】

化学式(3)中、 $\text{X}^1$ および $\text{X}^2$ は、それぞれ独立に、直接結合、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、チオカルボニル基、スルホニル基、化学式(4)で表される構造または化学式(5)で表される構造である。

【0095】

10

20

30

40

50

## 【化 2 1】



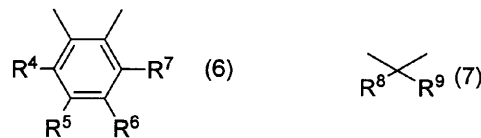
## 【0096】

化学式(4)および化学式(5)中、Yは、炭素原子、ケイ素原子、ホウ素原子、窒素原子、リン原子である。nは1または2であり、mは2～8の整数である。R<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のハロゲン化炭化水素基、炭素数1～10の炭化水素基、または芳香族複素環基である。Zは、それぞれ独立に、化学式(6)で表される構造または化学式(7)で表される構造である。

10

## 【0097】

## 【化 2 2】



20

## 【0098】

化学式(6)および化学式(7)中、R<sup>4</sup>～R<sup>9</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のハロゲン化炭化水素基、炭素数1～10の炭化水素基、または芳香族複素環基である。

## 【0099】

本発明の実施の形態に係る樹脂組成物を用いることで、前述の通りTgが高い樹脂膜が得られる。また、本発明の実施の形態に係る樹脂組成物は、430℃で30分間焼成して得られる樹脂膜のH1/H2が0.14以下であるので、前述の通り透明性に優れ、かつ伸度が大きい樹脂膜が得られる。

## 【0100】

30

化学式(2)で表される繰り返し単位を有する樹脂は、加熱処理や化学的处理等により、化学式(1)で表される繰り返し単位を有する樹脂へと変換可能な樹脂である。以下、この様に化学式(2)で表される繰り返し単位を有する樹脂を「前駆体樹脂」と称する。また、前駆体樹脂を含む樹脂組成物を「前駆体樹脂組成物」と称する。前駆体樹脂としては、ポリイミド前駆体樹脂、ポリエーテルイミド前駆体樹脂、ポリアミドイミド前駆体樹脂等が挙げられる。

## 【0101】

化学式(2)中のAの具体例および好ましい例としては、前述した化学式(1)中のAの具体例および好ましい例として記載した構造が挙げられる。化学式(2)中のBの具体例および好ましい例としては、前述した化学式(1)中のBの具体例として記載した構造が挙げられる。

40

## 【0102】

また、前駆体樹脂に含まれるテトラカルボン酸残基のモル数を、当該樹脂に含まれるジアミン残基のモル数で除した値(以下、これを「除算値Kc」と称する)は、特に制限はないが、0.900以上1.100以下が好ましい。上記除算値Kcが上記範囲内であれば、ポリイミドの分子量が高くなるため、伸度が大きい膜となりやすい。また、得られる樹脂膜の透明性の観点から、上記除算値Kcは1.000以上1.050以下であることがより好ましい。

## 【0103】

また、前駆体樹脂の末端は末端封止剤により封止されたものであってもよい。樹脂の末

50

端のモノマーがジアミン化合物である場合は、そのアミノ基を封止するために、ジカルボン酸無水物、モノカルボン酸、モノカルボン酸クロリド化合物、モノカルボン酸活性エステル化合物、二炭酸ジアルキルエステルなどを末端封止剤として用いることができる。樹脂の末端のモノマーが酸二無水物である場合は、その酸無水物基を封止するために、モノアミン、モノアルコールなどを末端封止剤として用いることができる。

#### 【0104】

前駆体樹脂組成物に含まれる溶媒は、前駆体樹脂を溶解するものであれば、特に制限なく使用可能である。このような溶媒として、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、  
-ブチロラクトン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、3-  
メトキシ-N,N-ジメチルプロピオンアミド、3-ブトキシ-N,N-ジメチルプロピ  
オンアミド、N,N-ジメチルイソブチルアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジ  
ノン、N,N'-ジメチルプロピレン尿素、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン性極  
性溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、  
プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、  
ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、  
ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類、アセトン、メチルエチルケ  
トン、ジイソブチルケトン、ジアセトンアルコール、シクロヘキサノンなどのケトン類、  
酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、3-メ  
チル-3-メトキシブチルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、  
3-メトキシブチルアセテートなどのエステル類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化  
水素類や、国際公開第2017/099183号に記載の溶媒などが挙げられる。前記溶  
媒としては、これらのうち何れかを単独で使用することもできれば、これらのうち2種以  
上を組み合わせ使用することもできる。

#### 【0105】

前駆体樹脂組成物は、イミド化促進剤(i)を含んでも良い。この場合、前駆体樹脂1  
00質量部に対しイミド化促進剤(i)を0.1質量部以上100質量部未満で含有する  
ことが好ましい。前駆体樹脂組成物の塗膜を焼成し樹脂膜を製造する場合、焼成中にイミ  
ド化反応と同時に解重合が起こることがある。解重合が進行するほど樹脂の分子量は小さ  
くなり末端構造が増加するため、樹脂膜の伸度および透明性は低下する。イミド化促進剤  
(i)を上記範囲で含むと、焼成中のイミド化反応を促進し解重合が抑制され、分子量が  
高く末端量が少ない樹脂膜が得られやすくなる。このため、樹脂膜の着色の原因となり得  
る末端構造が少なくなり、透明性に優れ、かつ伸度が大きい樹脂膜が得られやすくなると  
推定する。

#### 【0106】

イミド化促進剤(i)としては、例えば窒素原子を含む複素環化合物(以下「含窒素複  
素環化合物」と適宜いう)、アミン系化合物、カルボン酸化合物、多価フェノール化合物  
などを用いることができる。これらの化合物は、1種を単独で用いても、2種以上を組合  
せて用いてもよい。なかでも、含窒素複素環化合物は樹脂膜中に残留しにくく耐熱性の高  
い樹脂膜が得られやすいため、好ましい。また、水酸基を有する含窒素複素環化合物であ  
れば、水酸基と含窒素複素環のそれぞれがイミド化促進するため、解重合抑制効果が極め  
て高く、伸度が特に大きく、透過率に特に優れた樹脂膜が得られやすいため、特に好まし  
い。

#### 【0107】

水酸基を有する含窒素複素環化合物の例として、2-ヒドロキシピリジン、3-ヒドロ  
キシピリジン、4-ヒドロキシピリジン、2-ヒドロキシニコチン酸、2-ヒドロキシベン  
ズイミダゾール、4-ヒドロキシベンズイミダゾール、3-アミノ-4-ヒドロキシピ  
リジン、2,4-ジヒドロキシピリジン、2,6-ジメチル-4-ヒドロキシピリジン、  
2,4-ジヒドロキシ-6-メチルピリジン、2-キノリノール、3-キノリノール、4  
-キノリノール、3-ヒドロキシ-2-メチルピリジン、5-ヒドロキシ-2-メチルピ  
リジン、2-アミノ-3-ヒドロキシピリジン、2,3-ジヒドロキシピリジンなどが挙

げられる。

【 0 1 0 8 】

その他の含窒素複素環化合物の例として、イミダゾール、1 - メチルイミダゾール、2 - メチルイミダゾール、4 - メチルイミダゾール、1, 2 - ジメチルイミダゾール、3 - シアノイミダゾール、ベンズイミダゾール、ピリジン、4 - ピリジンメタノール、N, N - ジメチルアミノピリジン、ニコチンアルデヒド、イソニコチンアルデヒド、ピコリンアルデヒド、ピコリンアルデヒドオキシム、ニコチンアルデヒドオキシム、イソニコチンアルデヒドオキシム、ピコリン酸エチル、ニコチン酸エチル、イソニコチン酸エチル、ニコチンアミド、イソニコチンアミド、2, 2' - ジピリジル、4, 4' - ジピリジル、3 - メチルピリダジン、キノリン、イソキノリン、フェナントロリン、1, 10 - フェナントロリン、1, 2, 4 - トリアゾールなどが挙げられる。

10

【 0 1 0 9 】

アミン系化合物の例として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、N, N - ジメチルエタノールアミン、N, N - ジエチルエタノールアミン、トリエチレンジアミン、N - メチルピロリジン、N - エチルピロリジン、N - メチルピペリジン、N - エチルピペリジンなどが挙げられる。

【 0 1 1 0 】

多価フェノール化合物の例として、3, 5 - ジヒドロキシアセトフェノン、3, 5 - ジヒドロキシ安息香酸メチル、ピロガロール、メチルガレート、エチルガレート、ナフタレン - 1, 6 - ジオール、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)エタン、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)メタン等が挙げられる。

20

【 0 1 1 1 】

カルボン酸化合物として、4 - ヒドロキシフェニル酢酸、3 - ヒドロキシ安息香酸、N - アセチルグリシン、N - ベンゾイルグリシンなどが挙げられる。

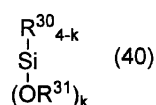
【 0 1 1 2 】

前駆体樹脂組成物は、シラン化合物(h)を含んでも良い。シラン化合物(h)は化学式(40)で表される構造の化合物であることが好ましい。

【 0 1 1 3 】

【 化 2 3 】

30



【 0 1 1 4 】

化学式(40)中、 $R^{30}$ および $R^{31}$ は、それぞれ独立して、炭素数1 ~ 20の炭化水素基を示す。kは1 ~ 4の整数を示す。

【 0 1 1 5 】

前駆体樹脂組成物がシラン化合物(h)を含むと、前駆体樹脂組成物の焼成中に、シラン化合物(h)が縮合してシロキサン結合を形成する。したがって、焼成して得られる樹脂膜中にシロキサン部位が形成されるため、樹脂膜の光透過率をより向上させることができる。

40

【 0 1 1 6 】

化学式(40)で表される構造の化合物の例としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラフェノキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、1 - ナフチルトリメトキシシラン、2 - ナフチルトリメトキシシラン、1 - ナフチルトリエトキシシラン、2 - ナフチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシ

50

シラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、などがあげられる。

【0117】

シラン化合物(h)の含有量は、前駆体樹脂組成物100質量部に対して、5質量部以上100質量部以下であることが好ましい。シラン化合物(h)の含有量が5質量部以上であれば樹脂膜の光透過率はより向上しやすい。100質量部以下であれば伸度が良好な樹脂膜が得られやすい。

【0118】

また、前駆体樹脂組成物は、必要に応じて、(d)、密着改良剤(e)、界面活性剤(f)、および無機粒子(g)から選ばれる少なくとも一つの添加剤を含んでも良い。これらの添加剤の具体例としては、例えば、国際公開第2017/099183号に記載のものを挙げることができる。

【0119】

前駆体樹脂組成物における前駆体樹脂の濃度は、前駆体樹脂組成物100質量部に対し、3質量部以上が好ましく、5質量部以上がより好ましい。また50質量部以下が好ましく、40質量部以下がより好ましい。

【0120】

前駆体樹脂組成物の粘度は20~20,000mPa・sが好ましく、50~10,000mPa・sがより好ましい。

【0121】

(前駆体樹脂組成物の製造方法)

次に、前駆体樹脂組成物を製造する方法について説明する。前駆体樹脂組成物の製造方法では、前駆体樹脂、必要に応じてイミド化促進剤(i)、シラン化合物(h)、密着改良剤(e)、界面活性剤(f)、および無機粒子(g)などを溶媒に溶解または分散させる。これにより、前駆体樹脂組成物の一つであるワニスを得ることができる。

【0122】

なお、化学式(2)で表される繰り返し単位を有する前駆体樹脂は、既知の方法によって重合することができる。例えば、テトラカルボン酸、あるいは対応する酸二無水物、活性エステル、活性アミドなどを酸成分とし、ジアミンあるいは対応するトリメチルシリル化ジアミンなどをジアミン成分として、反応溶媒中で重合させることにより得ることができる。また、前駆体樹脂は、カルボキシ基がアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、イミダゾリウムイオンと塩を形成したり、炭素数1~10の炭化水素基または炭素数1~10のアルキルシリル基でエステル化されたものであってもよい。

【0123】

反応溶媒としては、例えば、前述の前駆体樹脂組成物に含まれる溶媒の具体例として記載した溶媒などを単独、または2種以上混合して使用することができる。反応溶媒の使用量は、テトラカルボン酸およびジアミン化合物の合計量が、反応溶液の全体の0.1~50質量部となるように調整することが好ましい。また、反応温度は、-20~150であることが好ましく、0~100であることがより好ましい。さらに、反応時間は、0.1~24時間であることが好ましく、0.5~12時間であることがより好ましい。

【0124】

なお、前記の製造方法において、テトラカルボン酸として、対応する酸二無水物、活性エステル、活性アミドなども使用することもできる。また、ジアミン化合物は、対応するトリメチルシリル化ジアミンなどを使用することもできる。また、得られる樹脂のカルボキシ基はアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、イミダゾリウムイオンと塩を形成したもので、炭素数1~10の炭化水素基または炭素数1~10のアルキルシリル基でエステル化されたものであってもよい。

【0125】

得られた前駆体樹脂溶液は、そのまま本発明の実施の形態に係る前駆体樹脂組成物として使用してもよい。この場合、反応溶媒として前駆体樹脂組成物に使用する溶媒と同じも

10

20

30

40

50

のを用いたり、反応終了後に溶媒を添加したりすることで、前駆体樹脂を単離することなく目的の前駆体樹脂組成物を得ることができる。

【0126】

また、得られた前駆体樹脂は、更にアミド酸の繰り返し単位の一部をイミド化させたり、エステル化させたりしてもよい。この場合、前駆体樹脂の重合で得られた前駆体樹脂溶液をそのまま次の反応に用いてもよく、前駆体樹脂を単離したうえで、次の反応に用いてもよい。

【0127】

前駆体樹脂のエステル化反応およびイミド化反応においても、反応溶媒として前駆体樹脂組成物に使用する溶媒と同じものを用いたり、反応終了後に溶媒を添加したりすることで、前駆体樹脂を単離することなく、目的の前駆体樹脂組成物を得ることができる。

【0128】

（樹脂膜の製造方法）

次に、本発明の実施の形態に係る樹脂膜の製造方法について説明する。この樹脂膜の製造方法は、前述した前駆体樹脂組成物から本発明の実施の形態に係る樹脂膜を製造する方法の一例である。

【0129】

まず、本発明の実施の形態に係る前駆体樹脂組成物の一つであるワニス/support体上に塗布する。支持体としては、シリコン、ガリウムヒ素などのウェハ基板、サファイアガラス、ソーダ石灰硝子、無アルカリガラスなどのガラス基板、ステンレス、銅などの金属基板あるいは金属箔、セラミックス基板、などが挙げられる。中でも、表面平滑性、加熱時の寸法安定性の観点から、無アルカリガラスが好ましい。

【0130】

ワニスの塗布方法としては、スピン塗布法、スリット塗布法、ディップ塗布法、スプレー塗布法、印刷法などが挙げられ、これらを組み合わせてもよい。樹脂膜をディスプレイ用基板として用いる場合には、大型サイズの支持体上に塗布する必要があるため、特にスリット塗布法が好ましく用いられる。

【0131】

塗布後は、ワニスの塗膜を乾燥させることが一般的である。乾燥方法としては、減圧乾燥や加熱乾燥、あるいはこれらを組み合わせて用いることができる。減圧乾燥の方法としては、例えば、真空チャンバー内に塗膜を形成した支持体を置き、真空チャンバー内を減圧することで塗膜を乾燥するものが挙げられる。また、加熱乾燥の方法としては、ホットプレート、オープン、赤外線などを使用して塗膜を乾燥するものが挙げられる。ホットプレートを用いる場合、プレート上に直接、もしくは、プレート上に設置したプロキシピン等の治具上に、塗膜を形成した支持体を保持して当該塗膜を加熱乾燥する。加熱温度は、ワニスに用いられる溶媒の種類や目的により様々であり、室温から180の範囲で1分間～数時間、加熱を行うことが好ましい。

【0132】

その後、支持体上の塗膜を加熱処理して樹脂膜を製造する加熱工程が行われる。この加熱工程では、370以上600以下、好ましくは400以上500以下の範囲、より好ましくは410以上480以下で塗膜を加熱処理して、この塗膜を焼成する。これにより、支持体上に樹脂膜を製造することができる。加熱工程における塗膜の加熱温度（焼成温度）が370以上であれば、イミド化が十分に進行し、伸度が大きい樹脂膜が得られる。当該加熱温度が400以上であれば、耐熱性に優れた樹脂膜が得られる。また、当該加熱温度が500以下であれば、樹脂の熱分解を抑制し、透明性に優れた樹脂膜が得られる。

【0133】

以上の塗布工程および加熱工程などを経て得られた樹脂膜は、支持体から剥離して用いることができるし、あるいは、支持体から剥離せずに、そのまま用いることもできる。

【0134】

10

20

30

40

50

剥離方法の例としては、機械的な剥離方法、水に浸漬する方法、塩酸やフッ酸などの薬液に浸漬する方法、紫外光から赤外光の波長範囲のレーザー光を樹脂膜と支持体との界面に照射する方法などが挙げられる。特に、樹脂膜の上にデバイスを作成してから剥離を行う場合は、デバイスへ損傷を与えることなく剥離を行う必要があるため、紫外光のレーザーを用いた剥離が好ましい。

【 0 1 3 5 】

なお、剥離を容易にするために、樹脂組成物を支持体へ塗布する前に、支持体に離型剤を塗布したり犠牲層を製膜したりしておいてもよい。離型剤としては、シリコン系、フッ素系、芳香族高分子系、アルコキシシラン系等が挙げられる。犠牲層としては、金属膜、金属酸化物膜、アモルファスシリコン膜等が挙げられる。

10

【 0 1 3 6 】

本発明の実施の形態に係る樹脂膜は、有機 E L ディスプレイ用基板、カラーフィルター用基板、タッチパネル用基板、電子ペーパー用基板、 $\mu$  L E D ディスプレイ用基板などのディスプレイ基板に好適に用いられ、特にフレキシブルディスプレイ基板に好適に用いられる。また、フレキシブルプリント基板、太陽電池用基板、半導体素子の表面保護膜や層間絶縁膜、有機エレクトロルミネッセンス素子（有機 E L 素子）の絶縁層やスペーサー層、薄膜トランジスタ基板の平坦化膜、有機トランジスタの絶縁層、リチウムイオン二次電池の電極用バインダー、半導体用接着剤などに用いられる。

【 0 1 3 7 】

（ディスプレイ）

20

次に、本発明の実施の形態に係るディスプレイについて説明する。本発明の実施の形態に係るディスプレイは、本発明の実施の形態に係る樹脂膜を含むものである。

【 0 1 3 8 】

以下では、本発明の実施の形態に係るディスプレイを製造する方法を説明する。

【 0 1 3 9 】

本発明の実施の形態に係るディスプレイの一構成例は、樹脂膜と、樹脂膜上に形成されたディスプレイ素子とを含む。

【 0 1 4 0 】

樹脂膜は、本発明の実施の形態に係る樹脂膜であり、ディスプレイの基板として機能する。樹脂膜の上には、ディスプレイ素子が形成されている。

30

【 0 1 4 1 】

このディスプレイの製造方法では、上述した樹脂膜の製造方法によって支持体上に樹脂膜を製造する膜製造工程と、この樹脂膜の上にディスプレイ素子を形成する工程と、上記支持体から樹脂膜を剥離する剥離工程とを含む。

【 0 1 4 2 】

まず、前述の樹脂膜の製造方法に従って、本発明の実施の形態に係る樹脂膜を支持体上に製造する。

【 0 1 4 3 】

必要に応じて樹脂膜上に無機膜を設けても良い。無機膜を設けることで外部から水分や酸素が樹脂膜を通過してディスプレイ素子の劣化を引き起こすのを防ぐことができる。前記無機膜としては、例えば、ケイ素酸化物（ $\text{SiO}_x$ ）、ケイ素窒化物（ $\text{SiN}_y$ ）、ケイ素酸窒化物（ $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ）などが挙げられる。これらは、単層、あるいは複数の種類を積層して用いることができる。これらの無機膜の成膜方法は、化学気相成長法（CVD）や物理気相成長法（PVD）などの蒸着法を用いて行われることが好ましい。これらの無機膜は、更に樹脂膜と無機膜を複数層交互に積層して用いることもできる。無機膜と積層する樹脂膜は本発明の実施の形態に係る樹脂膜であることが好ましい。また、支持体上に別の樹脂膜を形成し、該樹脂膜上に無機膜および本発明の実施の形態に係る樹脂膜を交互に積層して用いることもできる。

40

【 0 1 4 4 】

つづいて、得られた樹脂膜または樹脂膜と無機膜の積層体上に、目的のディスプレイに

50

応じたディスプレイ素子を形成する。例えば、ディスプレイが有機ＥＬディスプレイである場合、ディスプレイ素子であるＴＦＴ、第一電極、発光素子、第二電極、封止膜を順に形成することにより、目的のディスプレイ素子として有機ＥＬ素子が形成される。ディスプレイが液晶ディスプレイである場合、画像駆動素子であるＴＦＴ、第一電極、第一配向膜を形成した第一基板と、第二電極、第二配向膜を形成した第二基板を用いて液晶セルを形成し、液晶を注入することにより、目的のディスプレイ素子として液晶表示素子が形成される。ディスプレイがカラーフィルターを含むディスプレイである場合、必要に応じてブラックマトリックスを形成した後、赤、緑、青などの着色画素を形成することにより、目的のディスプレイ素子としてカラーフィルター素子が形成される。ディスプレイがタッチパネルを含むディスプレイである場合、配線層と絶縁層とを形成することにより、目的のディスプレイ素子としてタッチパネル素子が形成される。

10

#### 【０１４５】

最後に、支持体から樹脂膜を剥離し、剥離した樹脂膜（目的のディスプレイ素子が形成されたもの）を用いることにより、本発明の樹脂膜を含むディスプレイが得られる。支持体と樹脂膜の界面で剥離する方法には、レーザーを用いる方法、機械的な剥離方法、支持体をエッチングする方法などが挙げられる。レーザーを用いる方法では、ガラス基板などの支持体に対し、素子が形成されていない側からレーザーを照射することで、素子にダメージを与えることなく、剥離を行うことができる。また、剥離しやすくするためのプライマー層を、支持体との間に設けても構わない。

20

#### 【実施例】

#### 【０１４６】

以下、実施例等をあげて本発明を説明するが、本発明は、下記の実施例等によって限定されるものではない。まず、下記の実施例および比較例で行った測定、評価および試験等について説明する。なお、特に断らない限り、測定ｎ数は１である。

#### 【０１４７】

（第１項目：樹脂膜の光透過率の測定）

各実施例で得られた樹脂膜別に、樹脂膜とガラス基板との積層体を作製し、作製した積層体について、紫外可視分光光度計（島津製作所社製、MultiSpec1500）を用い、波長４００nmにおける樹脂膜の光透過率を測定した。

#### 【０１４８】

（第２項目：樹脂膜のＹＩの測定）

各実施例で得られた樹脂膜別に、樹脂膜とガラス基板との積層体を作製し、作製した積層体について、分光ヘーズメーター（村上色彩技術研究所社製、HSP-150Vis）を用い、JIS K 7373：2006に準拠してＹＩを測定した。

30

#### 【０１４９】

（第３項目：樹脂膜のＴｇおよびＣＴＥの測定）

各実施例で得られた樹脂膜（試料）について、熱機械分析装置（エスアイアイ・ナノテクノロジー社製、EXSTAR6000TMA/SS6000）を用い、ＴｇおよびＣＴＥの測定を実施した。この際、第１段階において、５／minという昇温レートで試料を１５０℃まで昇温し、これにより、この試料の吸着水を除去した。続く第２段階において、５／minという降温レートで試料を室温まで空冷した。続く第３段階において、５／minという昇温レートで試料を昇温し、試料のＴｇおよびＣＴＥを測定した。ＣＴＥは、第３段階の昇温過程の５０℃～１５０℃の温度範囲で求めた。

40

#### 【０１５０】

（第４項目：樹脂膜のＴd<sub>0.1</sub>および０．５％重量減少温度（以下、Ｔd<sub>0.5</sub>と適宜いう）の測定）

各実施例で得られた樹脂膜（試料）について、熱重量測定装置（島津製作所社製、TGA-50）を用い、Ｔd<sub>0.1</sub>およびＴd<sub>0.5</sub>の測定を実施した。この際、第１段階において、１０／minという昇温レートで試料を３５０℃まで昇温し、これにより、この試料の吸着物を除去した。続く第２段階において、１０／minという降温レートで

50



試料を室温まで空冷した。続く第3段階において、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ という昇温レートで試料の $T_{d0.1}$ および $T_{d0.5}$ を測定した。

#### 【0151】

(第5項目：樹脂膜のIR測定)

各実施例で得られた樹脂膜(試料)について、フーリエ変換赤外分光光度計(日本分光株式会社製、FT/IR-4600)を用い、IR測定を行った。測定はATR法で実施し、ATR結晶はダイヤモンド、入射角は45度とした。得られたIRスペクトルから、波数 $1850\text{ cm}^{-1}$ を含むピークの高さ( $H_1$ )と波数 $1775\text{ cm}^{-1}$ を含むピークの高さ( $H_2$ )の比( $H_1/H_2$ )を算出した。

#### 【0152】

(第6項目：樹脂膜の引張伸度測定)

各実施例で得られた樹脂膜(試料)について、テンシロン万能材料試験機(株式会社オリエンテック製 RTM-100)を用い、日本工業規格(JIS K 7127:1999)に従って測定を行った。

#### 【0153】

測定条件は、試験片の幅 $10\text{ mm}$ 、チャック間隔 $50\text{ mm}$ 、試験速度 $50\text{ mm}/\text{min}$ 、側定数 $n=10$ とした。

#### 【0154】

(化合物)

実施例および比較例では、下記に示す化合物が適宜使用される。各化合物およびその略称は、以下に示す通りである。

PDA: p-フェニレンジアミン

DDS: 4,4'-ジアミノジフェニルスルホン

DAN: 1,5'-ジアミノナフタレン

TFMB: 4,4'-ジアミノ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル

mTB: 4,4'-ジアミノ-2,2'-ジメチルビフェニル

BPDA: 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

SFDA: 化学式(3)中、 $X^1$ が酸素原子であり、 $X^2$ が化学式(9)で表される構造のテトラカルボン酸二無水物

ODPA: 4,4'-オキシジフタル酸無水物

4HPy: 4-ヒドロキシピリジン

1MeIm: 1-メチルイミダゾール

NMP: N-メチル-2-ピロリドン。

#### 【0155】

(合成例1)

$500\text{ mL}$  4つ口フラスコに、温度計、攪拌羽根付き攪拌棒をセットした。次に、乾燥窒素気流下、NMP( $255\text{ g}$ )を投入し、 $60^\circ\text{C}$ に昇温した。昇温後、攪拌しながらPDA( $8.32\text{ g}$ ( $76.9\text{ mmol}$ ))を投入し、溶解したことを確認した後、SFDA( $36.69\text{ g}$ ( $77.7\text{ mmol}$ ))を投入した。12時間攪拌した後、反応溶液を室温まで冷却し、4HPy( $2.25\text{ g}$ )を添加した。NMPで希釈した後、フィルター孔径 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ のフィルターで濾過して樹脂組成物(ワニス)を得た。

#### 【0156】

(合成例2)

4HPyの重量を $4.5\text{ g}$ に変更したこと以外は、合成例1と同様にして樹脂組成物(ワニス)を得た。

#### 【0157】

(合成例3)

4HPyの重量を $18.0\text{ g}$ に変更したこと以外は、合成例1と同様にして樹脂組成物(ワニス)を得た。

#### 【0158】

10

20

30

40

50

## (合成例 4)

4 H P y を 1 M e I m に変更したこと以外は、合成例 2 と同様にして樹脂組成物（ワニス）を得た。

## 【0159】

## (合成例 5)

500 mL 4 つ口フラスコに、温度計、撹拌羽根付き撹拌棒をセットした。次に、乾燥室素気流下、NMP (255 g) を投入し、60 に昇温した。昇温後、撹拌しながら PDA (9.48 g (87.7 mmol)) を投入し、溶解したことを確認した後、SFDA (25.10 g (53.1 mmol)) と BPDA (10.42 g (35.4 mmol)) を投入した。12 時間撹拌した後、反応溶液を室温まで冷却し、4 H P y (4.5 g) を添加した。NMP で希釈した後、フィルター孔径 0.2 μm のフィルターで濾過して樹脂組成物（ワニス）を得た。

10

## 【0160】

## (合成例 6)

PDA の重量を 10.20 g (94.3 mmol) に、SFDA の重量を 17.99 g (38.1 mmol) に、BPDA の重量を 16.81 g (57.1 mmol) に変更したこと以外は、合成例 5 と同様にして樹脂組成物（ワニス）を得た。

## 【0161】

## (合成例 7)

500 mL 4 つ口フラスコに、温度計、撹拌羽根付き撹拌棒をセットした。次に、乾燥室素気流下、NMP (255 g) を投入し、60 に昇温した。昇温後、撹拌しながら PDA (5.49 g (50.8 mmol)) と DDS (5.23 g (21.0 mmol)) を投入し、溶解したことを確認した後、SFDA (34.28 g (72.6 mmol)) を投入した。12 時間撹拌した後、反応溶液を室温まで冷却し、4 H P y (4.5 g) を添加した。NMP で希釈した後、フィルター孔径 0.2 μm のフィルターで濾過して樹脂組成物（ワニス）を得た。

20

## 【0162】

## (合成例 8)

500 mL 4 つ口フラスコに、温度計、撹拌羽根付き撹拌棒をセットした。次に、乾燥室素気流下、NMP (255 g) を投入し、60 に昇温した。昇温後、撹拌しながら PDA (3.75 g (34.7 mmol)) と DDS 8.45 g (34.0 mmol) を投入し、溶解したことを確認した後、SFDA (32.80 g (69.4 mmol)) を投入した。12 時間撹拌した後、反応溶液を室温まで冷却し、4 H P y (18 g) を添加した。NMP で希釈した後、フィルター孔径 0.2 μm のフィルターで濾過して樹脂組成物（ワニス）を得た。

30

## 【0163】

## (合成例 9)

500 mL 4 つ口フラスコに、温度計、撹拌羽根付き撹拌棒をセットした。次に、乾燥室素気流下、NMP (255 g) を投入し、60 に昇温した。昇温後、撹拌しながら DAN (11.20 g (70.8 mmol)) を投入し、溶解したことを確認した後、SFDA (33.80 g (71.5 mmol)) を投入した。12 時間撹拌した後、反応溶液を室温まで冷却し、4 H P y (18 g) を添加した。NMP で希釈した後、フィルター孔径 0.2 μm のフィルターで濾過して樹脂組成物（ワニス）を得た。

40

## 【0164】

## (合成例 10)

500 mL 4 つ口フラスコに、温度計、撹拌羽根付き撹拌棒をセットした。次に、乾燥室素気流下、NMP (255 g) を投入し、60 に昇温した。昇温後、撹拌しながら TFM B (18.04 g (56.5 mmol)) を投入し、溶解したことを確認した後、SFDA (26.96 g (57.1 mmol)) を投入した。12 時間撹拌した後、反応溶液を室温まで冷却し、4 H P y (4.5 g) を添加した。NMP で希釈した後、フィルタ

50

ー孔径0.2 μmのフィルターで濾過して樹脂組成物(ワニス)を得た。

【0165】

(合成例11)

500 mL 4つ口フラスコに、温度計、撹拌羽根付き撹拌棒をセットした。次に、乾燥窒素気流下、NMP(255 g)を投入し、60 に昇温した。昇温後、撹拌しながらMTB(13.86 g(65.3 mmol))を投入し、溶解したことを確認した後、SFDA(31.14 g(65.9 mmol))を投入した。12時間撹拌した後、反応溶液を室温まで冷却し、4HPy(4.5 g)を添加した。NMPで希釈した後、フィルター孔径0.2 μmのフィルターで濾過して樹脂組成物(ワニス)を得た。

【0166】

(合成例12)

PDAの重量を8.45 g(78.1 mmol)に、SFDAの重量を36.55 g(77.4 mmol)に変更したこと以外は、合成例2と同様にして樹脂組成物(ワニス)を得た。

【0167】

(合成例13)

500 mL 4つ口フラスコに、温度計、撹拌羽根付き撹拌棒をセットした。次に、乾燥窒素気流下、NMP(255 g)を投入し、60 に昇温した。昇温後、撹拌しながらPDA(8.32 g(76.9 mmol))を投入し、溶解したことを確認した後、SFDA(36.69 g(77.7 mmol))を投入した。12時間撹拌した後、反応溶液を室温まで冷却した。NMPで希釈した後、フィルター孔径0.2 μmのフィルターで濾過して樹脂組成物(ワニス)を得た。

【0168】

(合成例14)

500 mL 4つ口フラスコに、温度計、撹拌羽根付き撹拌棒をセットした。次に、乾燥窒素気流下、NMP(255 g)を投入し、60 に昇温した。昇温後、撹拌しながらPDA(10.20 g(94.3 mmol))を投入し、溶解したことを確認した後、SFDA(17.99 g(38.1 mmol))とBPDA(16.81 g(57.1 mmol))を投入した。12時間撹拌した後、反応溶液を室温まで冷却した。NMPで希釈した後、フィルター孔径0.2 μmのフィルターで濾過して樹脂組成物(ワニス)を得た。

【0169】

(合成例15)

500 mL 4つ口フラスコに、温度計、撹拌羽根付き撹拌棒をセットした。次に、乾燥窒素気流下、NMP(255 g)を投入し、60 に昇温した。昇温後、撹拌しながらPDA(5.49 g(50.8 mmol))とDDS(5.23 g(21.0 mmol))を投入し、溶解したことを確認した後、SFDA(34.28 g(72.6 mmol))を投入した。12時間撹拌した後、反応溶液を室温まで冷却した。NMPで希釈した後、フィルター孔径0.2 μmのフィルターで濾過して樹脂組成物(ワニス)を得た。

【0170】

(合成例16)

500 mL 4つ口フラスコに、温度計、撹拌羽根付き撹拌棒をセットした。次に、乾燥窒素気流下、NMP(255 g)を投入し、60 に昇温した。昇温後、撹拌しながらDAN(11.20 g(70.8 mmol))を投入し、溶解したことを確認した後、SFDA(33.80 g(71.5 mmol))を投入した。12時間撹拌した後、反応溶液を室温まで冷却した。NMPで希釈した後、フィルター孔径0.2 μmのフィルターで濾過して樹脂組成物(ワニス)を得た。

【0171】

(合成例17)

500 mL 4つ口フラスコに、温度計、撹拌羽根付き撹拌棒をセットした。次に、乾燥窒素気流下、NMP(255 g)を投入し、60 に昇温した。昇温後、撹拌しながらT

10

20

30

40

50

FMB (18.04 g (56.5 mmol)) を投入し、溶解したことを確認した後、SFDA (26.96 g (57.1 mmol)) を投入した。12時間攪拌した後、反応溶液を室温まで冷却した。NMPで希釈した後、フィルター孔径0.2 μmのフィルターで濾過して樹脂組成物(ワニス)を得た。

# 【0172】

(合成例18)

500 mL 4つ口フラスコに、温度計、攪拌羽根付き攪拌棒をセットした。次に、乾燥窒素気流下、NMP (255 g) を投入し、60 に昇温した。昇温後、攪拌しながらMTB (13.86 g (65.3 mmol)) を投入し、溶解したことを確認した後、SFDA (31.14 g (65.9 mmol)) を投入した。12時間攪拌した後、反応溶液を室温まで冷却した。NMPで希釈した後、フィルター孔径0.2 μmのフィルターで濾過して樹脂組成物(ワニス)を得た。

10

# 【0173】

(合成例19)

PDAの重量を8.45 g (78.1 mmol) に、SFDAの重量を36.55 g (77.4 mmol) に変更したこと以外は、合成例13と同様にして樹脂組成物(ワニス)を得た。

# 【0174】

(合成例20)

500 mL 4つ口フラスコに、温度計、攪拌羽根付き攪拌棒をセットした。次に、乾燥窒素気流下、NMP (255 g) を投入し、60 に昇温した。昇温後、攪拌しながらPDA (12.01 g (111.0 mmol)) を投入し、溶解したことを確認した後、BPDA (32.99 g (112.1 mmol)) を投入した。12時間攪拌した後、反応溶液を室温まで冷却した。NMPで希釈した後、フィルター孔径0.2 μmのフィルターで濾過して樹脂組成物(ワニス)を得た。

20

# 【0175】

(合成例21)

500 mL 4つ口フラスコに、温度計、攪拌羽根付き攪拌棒をセットした。次に、乾燥窒素気流下、NMP (255 g) を投入し、60 に昇温した。昇温後、攪拌しながらPDA (12.01 g (111.0 mmol)) を投入し、溶解したことを確認した後、BPDA (32.99 g (112.1 mmol)) を投入した。12時間攪拌した後、反応溶液を室温まで冷却し、4HPy (2.25 g) を添加した。NMPで希釈した後、フィルター孔径0.2 μmのフィルターで濾過して樹脂組成物(ワニス)を得た。

30

# 【0176】

(合成例22)

500 mL 4つ口フラスコに、温度計、攪拌羽根付き攪拌棒をセットした。次に、乾燥窒素気流下、NMP (255 g) を投入し、60 に昇温した。昇温後、攪拌しながらPDA (11.55 g (106.8 mmol)) を投入し、溶解したことを確認した後、ODPA (33.45 g (107.8 mmol)) を投入した。12時間攪拌した後、反応溶液を室温まで冷却した。NMPで希釈した後、フィルター孔径0.2 μmのフィルターで濾過して樹脂組成物(ワニス)を得た。

40

# 【0177】

合成例1～22において各々得られた各樹脂組成物(ワニス)の組成について、表1および表2に示す。

# 【0178】

【表 1】

【表 1】

合成例	前駆体樹脂				添加剤	
	ジアミン		テトラカルボン酸		イミド化促進剤	
	化合物	モル比	化合物	モル比	化合物	添加量 [質量部] (前駆体樹脂100質量部とする)
合成例 1	PDA	99	SFDA	100	4HPy	5
合成例 2	PDA	99	SFDA	100	4HPy	10
合成例 3	PDA	99	SFDA	100	4HPy	40
合成例 4	PDA	99	SFDA	100	1MeIm	10
合成例 5	PDA	99	SFDA BPDA	60 40	4HPy	10
合成例 6	PDA	99	SFDA BPDA	40 60	4HPy	10
合成例 7	PDA DDS	70 29	SFDA	100	4HPy	10
合成例 8	PDA DDS	50 49	SFDA	100	4HPy	40
合成例 9	DAN	99	SFDA	100	4HPy	40
合成例 10	TFMB	99	SFDA	100	4HPy	10
合成例 11	mTB	99	SFDA	100	4HPy	10
合成例 12	PDA	100	SFDA	99	4HPy	10

10

20

30

【0179】

40

50

【表 2】

【表 2】

合成例	前駆体樹脂				添加剤	
	ジアミン		テトラカルボン酸		イミド化促進剤	
	化合物	モル比	化合物	モル比	化合物	添加量 [質量部] (前駆体樹脂100質量部とする)
合成例 13	PDA	99	SFDA	100	—	—
合成例 14	PDA	99	SFDA BPDA	40 60	—	—
合成例 15	PDA DDS	70 29	SFDA	100	—	—
合成例 16	DAN	99	SFDA	100	—	—
合成例 17	TFMB	99	SFDA	100	—	—
合成例 18	mTB	99	SFDA	100	—	—
合成例 19	PDA	100	SFDA	99	—	—
合成例 20	PDA	99	BPDA	100	—	—
合成例 21	PDA	99	BPDA	100	4HPy	10
合成例 22	PDA	99	ODPA	100	—	—

10

20

## 【0180】

## (実施例 1)

スリット塗布装置（東レエンジニアリング社製）を用いて、縦 350 mm × 横 300 mm × 厚さ 0.5 mm の無アルカリガラス基板（AN-100、旭硝子社製）上に、合成例 1 の樹脂組成物（ワニス）をガラス基板の端から 5 mm 内側のエリアに塗布した。つづいて、同じ装置により、40 の温度で加熱真空乾燥を行った。最後に、ガスオープン（INH-21CD 光洋サーモシステム社製）を用いて、窒素雰囲気下（酸素濃度 100 ppm 以下）、430 で 30 分加熱して、ガラス基板上に膜厚 10 μm の樹脂膜を形成した。得られた基板上的樹脂膜について、上記第 1 項目の方法によって樹脂膜の光透過率を、上記第 2 項目の方法によって YI を測定した。

30

## 【0181】

つづいて、ガラス基板に対し、樹脂膜が成膜されていない側からレーザー（波長：308 nm）を照射し、樹脂膜との界面で剥離を行った。得られた樹脂膜について、上記第 3 項目の方法によって Tg および CTE を測定し、上記第 4 項目の方法によって Td<sub>0.1</sub> および Td<sub>0.5</sub> を測定し、上記第 6 項目の方法によって引張伸度を測定した。また、上記第 5 項目の方法によって IR 測定を行い、波数 1850 cm<sup>-1</sup> を含むピークの高さ（H<sub>1</sub>）と波数 1775 cm<sup>-1</sup> を含むピークの高さ（H<sub>2</sub>）の比（H<sub>1</sub>/H<sub>2</sub>）を算出した。

40

## 【0182】

## (実施例 2 ～ 14 および比較例 1 ～ 10)

実施例 2 ～ 14、比較例 1 ～ 10 では、表 1 および 2 に記載される合成例 1 ～ 22 の各樹脂組成物（ワニス）を用いて、実施例 1 と同様の評価を行った。

## 【0183】

実施例 12 では、加熱条件を 430 から 350 に変更した以外は、実施例 2 と同様の評価を行った。

## 【0184】

実施例 13 では、加熱条件を 430 から 460 に変更した以外は、実施例 2 と同様の評価を行った。

50

【 0 1 8 5 】

実施例 1 ~ 1 4 および比較例 1 ~ 1 0 の各評価結果は、表 3 に示す。

【 0 1 8 6 】

【表 3】

実施例	合成例	T <sub>d0.1</sub> [°C]	T <sub>d0.5</sub> [°C]	光透過率 [%]	YI	CTE [ppm/°C]	T <sub>g</sub> [°C]	引張伸び [%]	H1/H2
実施例 1	合成例 1	475	511	41	11	15	469	10	0.122
実施例 2	合成例 2	478	520	47	9	15	470	17	0.098
実施例 3	合成例 3	481	519	51	8	14	470	19	0.096
実施例 4	合成例 4	477	512	39	12	15	469	9	0.118
実施例 5	合成例 5	479	515	30	12	12	470	19	0.082
実施例 6	合成例 6	482	521	11	13	10	471	25	0.062
実施例 7	合成例 7	475	514	60	6	25	470	16	0.095
実施例 8	合成例 8	472	497	78	4	35	441	14	0.091
実施例 9	合成例 9	473	498	44	14	19	469	15	0.087
実施例 10	合成例 10	495	525	79	6	13	470	14	0.058
実施例 11	合成例 11	470	495	50	8	14	428	18	0.078
実施例 12	合成例 12	450	486	49	8	15	441	19	0.094
実施例 13	合成例 13	486	518	43	11	15	473	16	0.081
実施例 14	合成例 14	477	515	42	11	15	469	15	0.079
比較例 1	合成例 13	476	512	32	17	16	468	3	0.198
比較例 2	合成例 14	480	516	7	17	11	471	7	0.141
比較例 3	合成例 15	477	514	55	8	27	469	2	0.175
比較例 4	合成例 16	473	496	22	28	18	466	3	0.153
比較例 5	合成例 17	489	523	59	16	15	469	3	0.141
比較例 6	合成例 18	470	505	35	15	15	426	4	0.142
比較例 7	合成例 19	477	511	29	18	15	467	3	0.173
比較例 8	合成例 20	516	561	0	22	4	420	23	0.072
比較例 9	合成例 21	515	568	0	22	4	416	25	0.068
比較例 10	合成例 22	507	549	48	12	26	351	31	0.045

【 0 1 8 7 】

実施例 1 ~ 1 4 では、(H1/H2) が 0.14 以下である樹脂膜が得られたため、波長 400 nm の光透過率が高く、YI が低く、透明性に優れ、T<sub>g</sub> が高く耐熱性に優れ、かつ伸びが大きいという結果が得られた。

【 0 1 8 8 】

比較例 1 ~ 7 では、(H1/H2) が 0.14 を超える樹脂膜が得られたため、伸びが小さいという結果が得られた。また、比較例 1、2、4、6 および 7 では波長 400 nm の光透過率が低く、YI が高く、透明性が劣っていた。なお、比較例 3 および 5 では、透明性は他の比較例よりは高いものの上記のとおり伸びが小さく、耐熱性と透明性を必要と

するフレキシブル電子デバイス用途への使用に耐えるものではなかった。

【0189】

比較例8～10では、 $(H1/H2)$ が0.14以下である樹脂膜が得られたが、Aの30モル%以上が化学式(3)で表される構造のテトラカルボン酸残基であるものではないため、透過率および耐熱性の少なくとも一方に劣るものであった。

【0190】

(実施例101)

実施例2で得られたガラス基板上の樹脂膜の上にCVDにより $SiO_2$ 、 $Si_3N_4$ の積層から成るガスバリア膜を成膜した。つづいてTFTを形成し、このTFTを覆う状態で $Si_3N_4$ から成る絶縁膜を形成した。なお、TFT形成時の最高加熱温度は450、加熱時間は2時間とした。次に、この絶縁膜にコンタクトホールを形成した後、このコンタクトホールを介してTFTに接続される配線を形成した。

10

【0191】

さらに、配線の形成による凹凸を平坦化するために、平坦化膜を形成した。次に、得られた平坦化膜上に、ITOからなる第一電極を配線に接続させて形成した。その後、レジストを塗布、プリベークし、所望のパターンのマスクを介して露光し、現像した。このレジストパターンをマスクとして、ITOエッチャントを用いたウエットエッチングによりパターン加工を行った。その後、レジスト剥離液(モノエタノールアミンとジエチレングリコールモノブチルエーテルの混合液)を用いて該レジストパターンを剥離した。剥離後の基板を水洗し、加熱脱水して平坦化膜付き電極基板を得た。次に、第一電極の周縁を覆う形状の絶縁膜を形成した。

20

【0192】

さらに、真空蒸着装置内で所望のパターンマスクを介して、正孔輸送層、有機発光層、電子輸送層を順次蒸着して設けた。次いで、基板上方の全面に $Al/Mg$ から成る第二電極を形成した。さらにCVDにより $SiO_2$ 、 $Si_3N_4$ の積層から成る封止膜を形成した。最後にガラス基板に対し、樹脂膜が成膜されていない側からレーザー(波長: 308nm)を照射し、樹脂膜との界面で剥離を行った。このときの照射エネルギーは、 $200\text{ mJ/cm}^2$ とした。

【0193】

以上のようにして、樹脂膜上に形成された有機EL表示装置が得られた。駆動回路を介して電圧を印加したところ、良好な発光を示した。

30

【0194】

(実施例102)

実施例2で得られたガラス基板上の樹脂膜を実施例12で得られたガラス基板上の樹脂膜に変更した以外は実施例101と同様の評価を行った。しかし、TFT形成時に450で加熱した際に、ガスバリア膜に膜浮きが生じ、正常なTFTを形成することができなかった。そこで、TFT形成時の最高加熱温度を450から430に変更し、加熱時間を2時間から3時間に変更し、以降の操作は実施例101と同様の評価を行ったところ、樹脂膜上に形成された有機EL表示装置が得られ、駆動回路を介して電圧を印加したところ、良好な発光を示した。

40

【0195】

(比較例101)

実施例2で得られたガラス基板上の樹脂膜を比較例10で得られたガラス基板上の樹脂膜に変更した以外は実施例101と同様の評価を行った。しかし、TFT形成時に450で加熱した際に、ガスバリア膜に皺が発生し、正常なTFTを形成することができなかった。そこで、TFT形成時の最高加熱温度を450から430に変更し、加熱時間を2時間から3時間に変更したが、ガスバリア膜に皺が発生し、正常なTFTを形成することができなかった。



---

フロントページの続き

F ターム ( 参考 )            UA662 UA672 UA712 UB301 UB401 UB402 VA021 VA022 VA041 VA062  
XA16 XB14 XB20 YA07 ZA12 ZA34 ZA52 ZB50