

(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
2017年9月28日(28.09.2017)



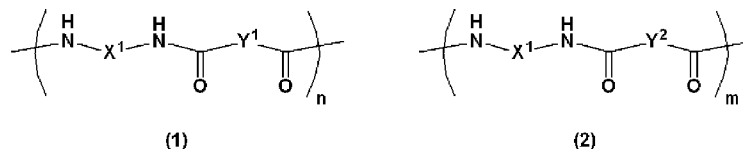
(10) 国際公開番号
WO 2017/164129 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 77/10 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08G 69/32 (2006.01) H05K 1/03 (2006.01)
C08G 73/22 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/010970
- (22) 国際出願日: 2017年3月17日(17.03.2017)
- (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 2016-057144 2016年3月22日(22.03.2016) JP
- (71) 出願人: 日産化学工業株式会社(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町三丁目7番地1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 進藤 和也(SHINDO Kazuya); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町4-8-8番地6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 江原和也(EBARA Kazuya); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町4-8-8番地6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人英明国際特許事務所(PATENT PROFESSIONAL CORPORATION EI-MEI PATENT OFFICE); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目16番12号 銀座大塚ビル2階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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), ユーロパ (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,

[続葉有]

(54) Title: POLYHYDROXYAMIDE COMPOSITION FOR MANUFACTURING SUBSTRATE FOR ELECTRONIC DEVICE, AND POLYBENZOXAZOLE RESIN FILM

(54) 発明の名称: 電子デバイス用基板製造用ポリヒドロキシアミド組成物、及びポリベンゾオキサゾール樹脂フィルム



(57) Abstract: Provided is a polyhydroxyamide composition for manufacturing a substrate for an electronic device, the composition including: (A) a polyhydroxyamide containing a unit represented by formula (1) and a unit represented by formula (2); and (B) an organic solvent. [In the formulae, X¹ represents a biphenyldiyl group having a hydroxy group on a carbon atom adjacent to a carbon atom bonded to a nitrogen atom; Y¹ represents a divalent aromatic group having 6-14 carbon atoms; Y² represents a group represented by formula (3); and n and m each represent an integer satisfying 0<n<100, 0<m<100, and 0<n+m≤100. (In the formula, Z¹ represents -O-, -NH-, or -N(R)-; R represents an alkyl group having 1-10 carbon atoms; Ar¹ and Ar² each independently represent a divalent aromatic group having 6-14 carbon atoms; and the dashed lines represent bonds.)]

(57) 要約: (A) 式(1)で表される単位及び式(2)で表される単位を含むポリヒドロキシアミド、及び (B) 有機溶媒を含む電子デバイス用基板製造用ポリヒドロキシアミド組成物を提供する。〔式中、X¹は窒素原子と結合する炭素原子に隣接する炭素原子上にヒドロキシ基を有するビスフェニルジイル基を表し; Y¹は炭素数6~14の2価の芳香族基を表し; Y²は式(3)で表される基を表し; n及びmは0<n<100、0<m<100及び0<n+m≤100を満たす正数を表す。〔式中、Z¹は-O-、-NH-又は-N(R)-を表し、Rは炭素数1~10のアルキル基を表し; Ar¹及びAr²は互いに独立して炭素数6~14の2価の芳香族基を表し; 破線は、結合手を表す。〕〕

WO 2017/164129 A1

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

明 細 書

発明の名称：

電子デバイス用基板製造用ポリヒドロキシアミド組成物、及びポリベンゾオキサゾール樹脂フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、電子デバイス用基板製造用ポリヒドロキシアミド組成物、及び該組成物から得られるポリベンゾオキサゾール樹脂フィルムに関する。

背景技術

[0002] 近年、電子機器の小型化、高性能化が進むなか、電子機器に用いる部材にも、軽さ、耐熱性等の特性が求められている。特に、有機エレクトロルミネッセンス（ＥＬ）ディスプレイ等の分野では、ガラス部材がその機器の重量の大半を占める場合があるだけでなく、市場においてフレキシブルディスプレイに対する期待がますます高まってきていることから、ガラスに代わる、柔軟性を備えた新材料を求める要望は大きい。

[0003] ガラスは、優れた耐熱性と低い線膨張係数を有するため、電子機器の部材として用いられる。それゆえに、ガラスに代わる新材料にも、優れた耐熱性と低い線膨張係数が必要となる。とりわけ、高精細なディスプレイ等の製造プロセスにおいては、高い寸法精度を維持したまま、 200°C 以上、場合によっては 400°C 以上もの高温で処理をする必要があることから、基板等の部材は、これらの特性面で優れていることが必須となる。

[0004] この観点から、ポリイミド樹脂は、耐熱性が高く難燃性で電気絶縁性に優れるため、新材料の候補として注目を集めている。しかしながら、一般的に用いられるポリイミド樹脂は、高温処理下でも高い寸法精度を維持できる程度まで十分に低い線膨張係数を有しておらず、そのため、ディスプレイの製造プロセスでは、樹脂が縮小（又は膨張）してしまうほどの高温での処理ができない場合があった。このような事情に鑑み、ポリイミド樹脂が縮小（又は膨張）する温度での熱処理を含まない表示素子の製造方法に関する技術や

、特徴的な酸二水物を用いた、低線膨張係数を有するポリイミド樹脂に関する技術が提案されている（特許文献1、2）。

[0005] しかし、このような技術を用いた場合であっても、製造プロセスが複雑になる、汎用性に乏しい高価な酸二水物を用いなければならない等の問題があるだけでなく、フレキシブルディスプレイ等の用途に用いるのに十分な柔軟性を実現することが困難である。このため、従来のポリイミド樹脂では、これらの点を解決することは困難であり、代替材料が必要であった。

[0006] 一方、ポリイミドと同様以上の耐熱性と低線膨張係数を有する材料として、ポリベンゾオキサゾール樹脂がある（非特許文献1）。しかし、ポリベンゾオキサゾールの前駆体であるポリヒドロキシアミドは、ポリイミドの前駆体であるポリアミック酸より溶解性が乏しく、合成中に析出する、又は精製後の再溶解が困難であるといった問題がある。このため、溶解性を付与するため、側鎖ヒドロキシ基をシリル基で保護する、溶媒にヘキサメチルリン酸トリアミドを用いる、又はポリアミック酸との共重合を行う技術が報告されている（非特許文献1～3、特許文献3）。しかし、シリル化剤は高価であり、ヘキサメチルリン酸トリアミドは高い毒性を有するため産業上の利用性に乏しい。また、ポリアミック酸との共重合では、耐熱性に劣るといった欠点があった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2001-356370号公報

特許文献2：国際公開第2008/047591号

特許文献3：特開2009-109541号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献1：エレクトロニクス実装学会9 [1] 48-51 (2006)

非特許文献2：J. Photopolym. Sci. Technol., 17, 2, 2004, 253-258

非特許文献3：MACROMOL. Chem. Phys. 2001, 201, 2251-2256

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、前記事情に鑑みてなされたものであり、耐熱性が高いポリベンゾオキサゾール樹脂フィルムを与え得るポリヒドロキシアミド組成物、及び該組成物から得られるポリベンゾオキサゾール樹脂フィルムを提供することを目的とする。

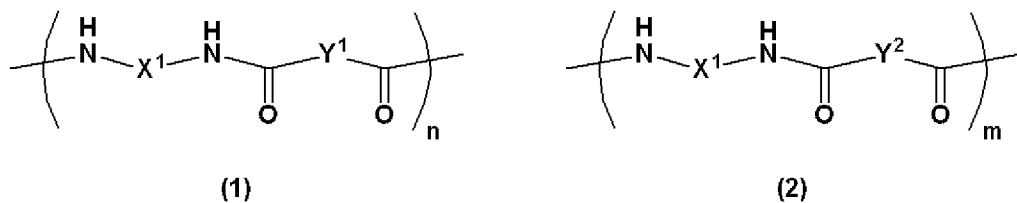
課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、後述する式(1)で表される単位及び下記式(2)で表される単位を含むポリヒドロキシアミド、及び(B)有機溶媒を含む組成物から得られるポリベンゾオキサゾール樹脂フィルムが、耐熱性が高く、線膨張係数が小さいことを見出し、本発明を完成させた。

[0011] したがって、本発明は、下記電子デバイス用基板製造用ポリヒドロキシアミド組成物、及びポリベンゾオキサゾール樹脂フィルムを提供する。

1. (A) 下記式(1)で表される単位及び下記式(2)で表される単位を含むポリヒドロキシアミド、及び(B)有機溶媒を含む電子デバイス用基板製造用ポリヒドロキシアミド組成物。

[化1]



[式中、X¹は、窒素原子と結合する炭素原子に隣接する炭素原子上にヒドロキシ基を有するビフェニルジイル基を表し；Y¹は、炭素数6～14の2価の芳香族基を表し；Y²は、下記式(3)で表される基を表し；n及びmは、0<n<100、0<m<100、及び0<n+m≤100を満たす正数を表す。

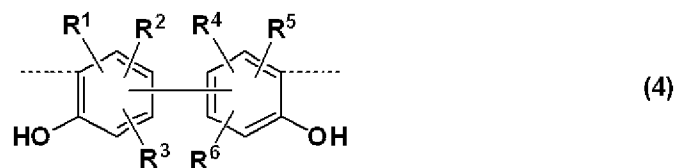
[化2]



(式中、 Z^1 は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 又は $-\text{N}(\text{R})-$ を表し、 R は、炭素数1～10のアルキル基を表し； Ar^1 及び Ar^2 は、互いに独立して、炭素数6～14の2価の芳香族基を表し；破線は、結合手を表す。)

2. X^1 が、下記式(4)で表される基である1の電子デバイス用基板製造用ポリヒドロキシアミド組成物。

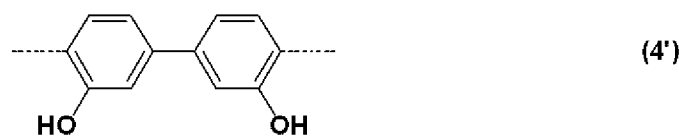
[化3]



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基、炭素数6～20のアリール基若しくは炭素数2～20のヘテロアリール基を表し；破線は、結合手を表す。)

3. X^1 が、下記式(4')で表される基である2の電子デバイス用基板製造用ポリヒドロキシアミド組成物。

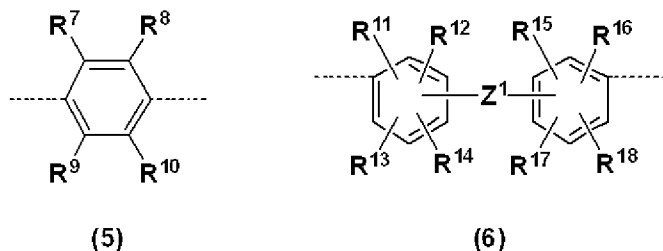
[化4]



(式中、破線は、結合手を表す。)

4. Y^1 が下記式(5)で表される基であり、 Y^2 が下記式(6)で表される基である1～3のいずれかの電子デバイス用基板製造用ポリヒドロキシアミド組成物。

[化5]

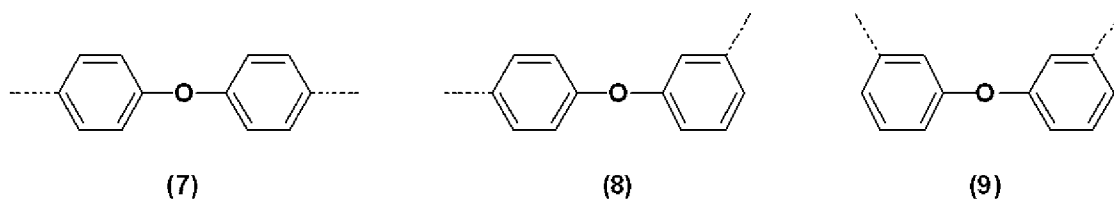


(式中、 Z^1 は、前記と同じであり； $R^7 \sim R^{18}$ は、互いに独立して、水素原子、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基、炭素数6～20のアリール基若しくは炭素数2～20のヘテロアリール基を表し；破線は、結合手を表す。)

5. $R^7 \sim R^{18}$ が、水素原子である4の電子デバイス用基板製造用ポリヒドロキシアミド組成物。

6. Y^2 が、下記式(7)、(8)又は(9)で表される基である1～5のいずれかの電子デバイス用基板製造用ポリヒドロキシアミド組成物。

[化6]

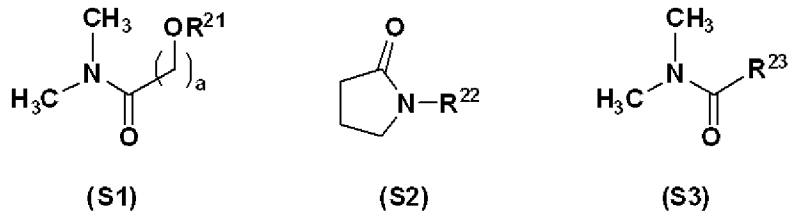


(式中、破線は、結合手を表す。)

7. n 及び m が、 $5 \leq n \leq 25$ 、 $75 \leq m \leq 95$ 、及び $80 \leq n + m \leq 100$ を満たす正数である1～6のいずれかの電子デバイス用基板製造用ポリヒドロキシアミド組成物。

8. (B)有機溶媒が、下記式(S1)で表されるアミド類、下記式(S2)で表されるアミド類及び下記式(S3)で表されるアミド類から選ばれる少なくとも1つを含む1～7のいずれかの電子デバイス用基板用ポリヒドロキシアミド組成物。

[化7]



(式中、 R^{21} 及び R^{22} は、互いに独立して、炭素数1～10のアルキル基を表す。 R^{23} は、水素原子、又は炭素数1～10のアルキル基を表す。 a は、自然数を表す。)

9. 1～8のいずれかの電子デバイス用基板製造用ポリヒドロキシアミド組成物を基材上に塗布する工程、及び加熱して溶媒を蒸発させ、ポリヒドロキシアミドを閉環させる工程を含む電子デバイス用基板用ポリベンゾオキサゾール樹脂フィルム of 製造方法。

10. 1～8のいずれかのポリヒドロキシアミド組成物から得られる電子デバイス用基板用ポリベンゾオキサゾール樹脂フィルム。

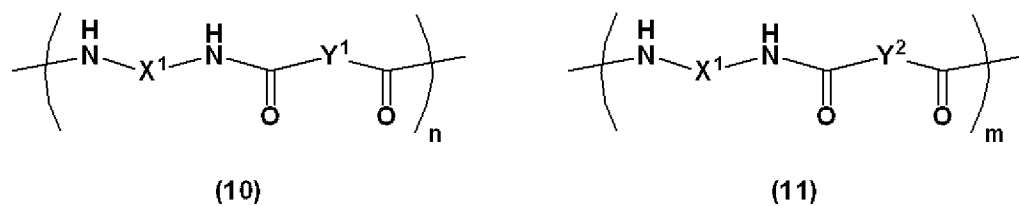
11. 5%重量減少温度が600℃以上であり、50～400℃の線膨張係数が8ppm/℃以下である10の電子デバイス用基板用ポリベンゾオキサゾール樹脂フィルム。

12. 10又は11の電子デバイス用基板用ポリベンゾオキサゾール樹脂フィルムを基板として備える電子デバイス。

13. 有機EL素子である12の電子デバイス。

14. 下記式(10)で表される単位及び下記式(11)で表される単位を含むポリヒドロキシアミド。

[化8]



[式中、 X^1 は、窒素原子と結合する炭素原子に隣接する炭素原子上にヒドロキシ基を有するビフェニルジイル基を表し； Y^1 は、炭素数6～14の2価の

芳香族基を表し； Y^2 は、下記式（3）で表される基を表し； n 及び m は、 $5 \leq n \leq 25$ 、 $75 \leq m \leq 95$ 、及び $80 \leq n+m \leq 100$ を満たす正数を表す。

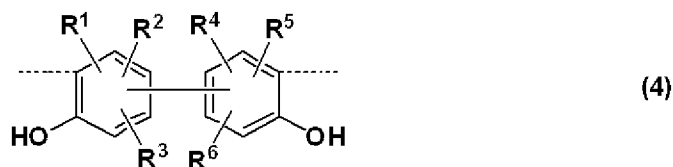
[化9]



（式中、 Z^1 は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 又は $-\text{N}(\text{R})-$ を表し、 R は、炭素数1～10のアルキル基を表し； Ar^1 及び Ar^2 は、互いに独立して、炭素数6～14の2価の芳香族基を表し；破線は、結合手を表す。）

15. X^1 が、下記式（4）で表される基である14のポリヒドロキシアミド。

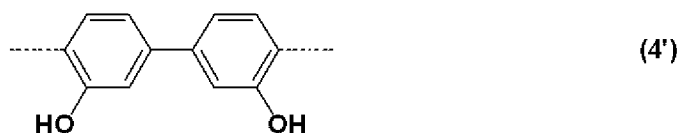
[化10]



（式中、 $R^1 \sim R^6$ は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基、炭素数6～20のアリール基若しくは炭素数2～20のヘテロアリール基を表し；破線は、結合手を表す。）

16. X^1 が、下記式（4'）で表される基である15のポリヒドロキシアミド。

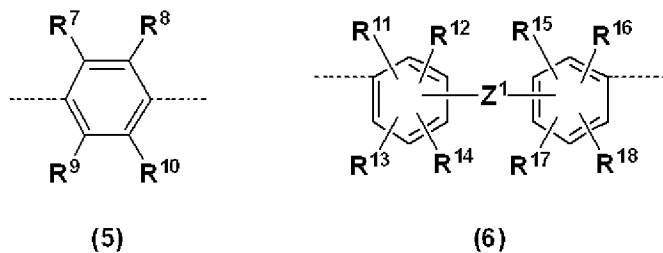
[化11]



（式中、破線は、結合手を表す。）

17. Y^1 が下記式（5）で表される基であり、 Y^2 が下記式（6）で表される基である14～16のいずれかのポリヒドロキシアミド。

[化12]

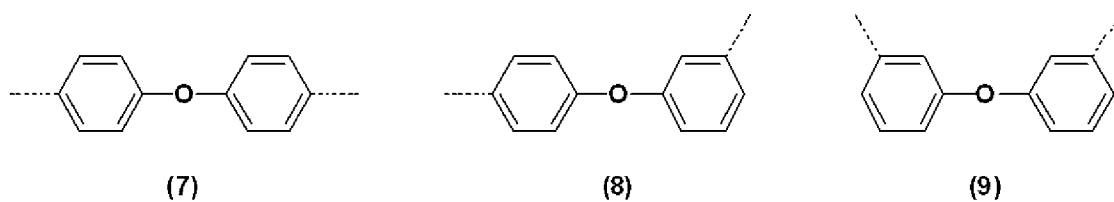


(式中、 Z^1 は、前記と同じであり； $R^7 \sim R^{18}$ は、互いに独立して、水素原子、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基、炭素数6～20のアリール基若しくは炭素数2～20のヘテロアリール基を表し；破線は、結合手を表す。)

18. $R^7 \sim R^{18}$ が、水素原子である17のポリヒドロキシアミド。

19. Y^2 が、下記式(7)、(8)又は(9)で表される基である14～18のいずれかのポリヒドロキシアミド。

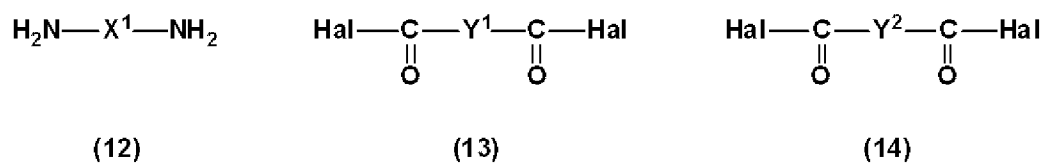
[化13]



(式中、破線は、結合手を表す。)

20. 下記式(12)で表されるジアミン化合物、前記ジアミン化合物1モルに対して0.05～0.25モルとなる量の下記式(13)で表されるジカルボン酸誘導体、及び前記ジアミン化合物1モルに対して0.75～0.95モルとなる量の下記式(14)で表されるジカルボン酸誘導体を、溶媒中、触媒の存在下で縮合重合させる、ポリヒドロキシアミドの製造方法。

[化14]



[式中、 X^1 は、窒素原子と結合する炭素原子に隣接する炭素原子上にヒドロキシ基を有するビフェニルジイル基を表し； Y^1 は、炭素数6～14の2価の芳香族基を表し； Y^2 は、下記式(3)で表される基を表す。

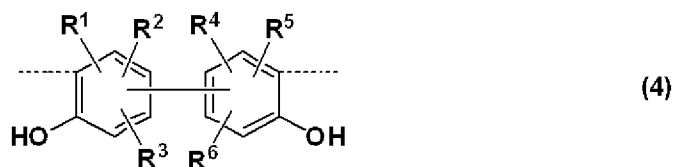
[化15]



(式中、 Z^1 は、 ---O--- 、 ---NH--- 又は ---N(R)--- を表し、 R は、炭素数1～10のアルキル基を表し； Ar^1 及び Ar^2 は、互いに独立して、炭素数6～14の2価の芳香族基を表し；破線は、結合手を表す。)

21. X^1 が、下記式(4)で表される基である20のポリヒドロキシアミドの製造方法。

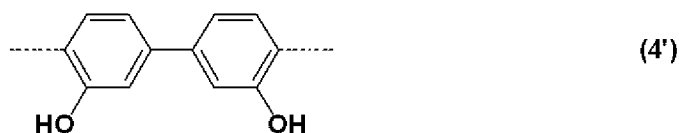
[化16]



(式中、 $R^1\sim R^6$ は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基、炭素数6～20のアリール基若しくは炭素数2～20のヘテロアリール基を表し；破線は、結合手を表す。)

22. X^1 が、下記式(4')で表される基である21のポリヒドロキシアミドの製造方法。

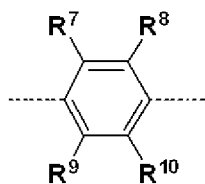
[化17]



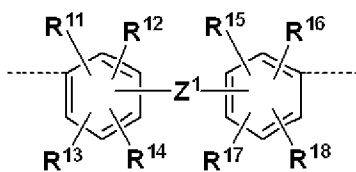
(式中、破線は、結合手を表す。)

23. Y^1 が下記式(5)で表される基であり、 Y^2 が下記式(6)で表される基である20～22のいずれかのポリヒドロキシアミドの製造方法。

[化18]



(5)



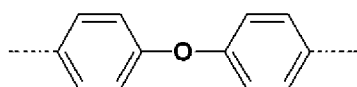
(6)

(式中、 Z^1 は、前記と同じであり； $R^7 \sim R^{18}$ は、互いに独立して、水素原子、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基、炭素数6～20のアリール基若しくは炭素数2～20のヘテロアリール基を表し；破線は、結合手を表す。)

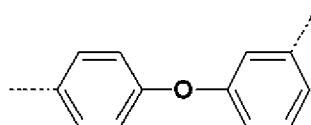
24. $R^7 \sim R^{18}$ が、水素原子である23のポリヒドロキシアミドの製造方法。

25. Y^2 が、下記式(7)、(8)又は(9)で表される基である20～24のいずれかのポリヒドロキシアミドの製造方法。

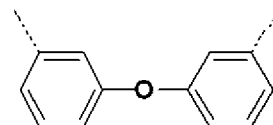
[化19]



(7)



(8)



(9)

(式中、破線は、結合手を表す。)

発明の効果

[0012] 本発明のポリヒドロキシアミド組成物から得られるポリベンゾオキサゾール樹脂フィルムは、耐熱性が高く、線膨張係数が小さい。そのため、前記ポリベンゾオキサゾール樹脂フィルムは、電子デバイス用基板として有用である。

発明を実施するための形態

[0013] [電子デバイス用基板製造用ポリヒドロキシアミド組成物]

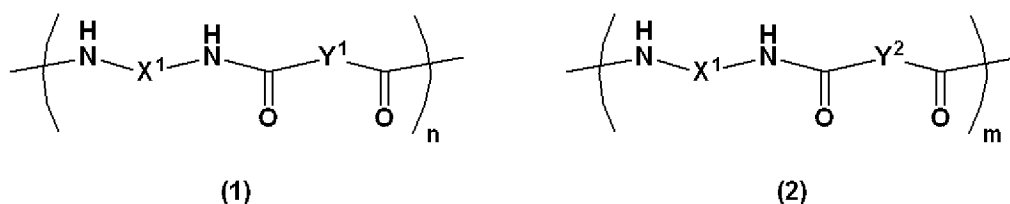
本発明の電子デバイス用基板製造用ポリヒドロキシアミド組成物は、(A

）所定の構造のポリヒドロキシアミド、及び（Ｂ）有機溶媒を含むものである。

[0014] [（Ａ）ポリヒドロキシアミド]

（Ａ）成分であるポリヒドロキシアミドは、下記式（１）で表される単位及び下記式（２）で表される単位を含むものである。

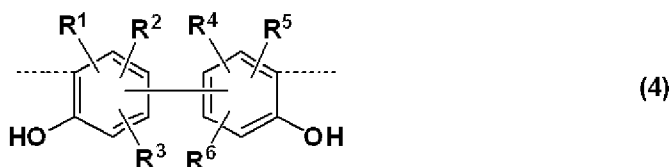
[化20]



[0015] 式中、 X^1 は、窒素原子と結合する炭素原子に隣接する炭素原子上にヒドロキシ基を有するビフェニルジイル基である。

[0016] X^1 として具体的には、下記式（４）で表される基が好ましい。

[化21]



[0017] 式中、 $R^1 \sim R^6$ は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数２～２０のアルケニル基、炭素数２～２０のアルキニル基、炭素数６～２０のアリール基若しくは炭素数２～２０のヘテロアリール基を表す。破線は、結合手を表す。

[0018] 前記アルキル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロブチル基、１-メチル-シクロプロピル基、２-メチル-シクロプロピル基、*n*-ペンチル基、１-メチル-*n*-ブチル基、２-メチル-*n*-ブチル基、３-メチル-*n*-ブチル基、１,１-ジメチル-*n*-プロ

ピル基、1,2-ジメチル-n-プロピル基、2,2-ジメチル-n-プロピル基、1-エチル-n-プロピル基、シクロペンチル基、1-メチル-シクロブチル基、2-メチル-シクロブチル基、3-メチル-シクロブチル基、1,2-ジメチル-シクロプロピル基、2,3-ジメチル-シクロプロピル基、1-エチル-シクロプロピル基、2-エチル-シクロプロピル基、n-ヘキシル基、1-メチル-n-ペンチル基、2-メチル-n-ペンチル基、3-メチル-n-ペンチル基、4-メチル-n-ペンチル基、1,1-ジメチル-n-ブチル基、1,2-ジメチル-n-ブチル基、1,3-ジメチル-n-ブチル基、2,2-ジメチル-n-ブチル基、2,3-ジメチル-n-ブチル基、3,3-ジメチル-n-ブチル基、1-エチル-n-ブチル基、2-エチル-n-ブチル基、1,1,2-トリメチル-n-プロピル基、1,2,2-トリメチル-n-プロピル基、1-エチル-1-メチル-n-プロピル基、1-エチル-2-メチル-n-プロピル基、シクロヘキシル基、1-メチル-シクロペンチル基、2-メチル-シクロペンチル基、3-メチル-シクロペンチル基、1-エチル-シクロブチル基、2-エチル-シクロブチル基、3-エチル-シクロブチル基、1,2-ジメチル-シクロブチル基、1,3-ジメチル-シクロブチル基、2,2-ジメチル-シクロブチル基、2,3-ジメチル-シクロブチル基、2,4-ジメチル-シクロブチル基、3,3-ジメチル-シクロブチル基、1-n-プロピル-シクロプロピル基、2-n-プロピル-シクロプロピル基、1-イソプロピル-シクロプロピル基、2-イソプロピル-シクロプロピル基、1,2,2-トリメチル-シクロプロピル基、1,2,3-トリメチル-シクロプロピル基、2,2,3-トリメチル-シクロプロピル基、1-エチル-2-メチル-シクロプロピル基、2-エチル-1-メチル-シクロプロピル基、2-エチル-2-メチル-シクロプロピル基、2-エチル-3-メチル-シクロプロピル基等が挙げられる。

[0019] 前記アルケニル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、エテニル基、n-1-プロペニル基、n-2-プロペニル基、1-メチルエテニル基、n-1-ブテニル基、n-2-ブテニル基、n-3

ーブテニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-エチルエテニル基、1-メチル-1-プロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、 $n-1$ -ペンテニル基、 $n-1$ -デセニル基、 $n-1$ -エイコセニル基等が挙げられる。

[0020] 前記アルキニル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、その具体例としては、エチニル基、 $n-1$ -プロピニル基、 $n-2$ -プロピニル基、 $n-1$ -ブチニル基、 $n-2$ -ブチニル基、 $n-3$ -ブチニル基、1-メチル-2-プロピニル基、 $n-1$ -ペンチニル基、 $n-2$ -ペンチニル基、 $n-3$ -ペンチニル基、 $n-4$ -ペンチニル基、1-メチル- n -ブチニル基、2-メチル- n -ブチニル基、3-メチル- n -ブチニル基、1,1-ジメチル- n -プロピニル基、 $n-1$ -ヘキシニル基、 $n-1$ -デシニル基、 $n-1$ -ペンタデシニル基、 $n-1$ -エイコシニル基等が挙げられる。

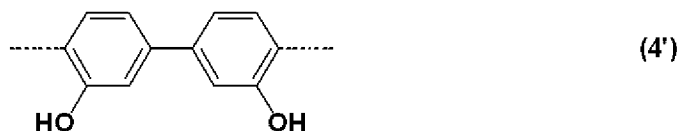
[0021] 前記アリール基の具体例としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基等が挙げられる。

[0022] 前記ヘテロアリール基の具体例としては、2-チエニル基、3-チエニル基、2-フラニル基、3-フラニル基、2-オキサゾリル基、4-オキサゾリル基、5-オキサゾリル基、3-イソオキサゾリル基、4-イソオキサゾリル基、5-イソオキサゾリル基、2-チアゾリル基、4-チアゾリル基、5-チアゾリル基、3-イソチアゾリル基、4-イソチアゾリル基、5-イソチアゾリル基、2-イミダゾリル基、4-イミダゾリル基、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基等が挙げられる。

[0023] これらのうち、 $R^1 \sim R^6$ としては、水素原子、メチル基、ハロゲン原子、フェニル基が好ましく、水素原子、メチル基、ハロゲン原子がより好ましく、水素原子が最も好ましい。

[0024] X^1 としては、下記式(4')で表される基が最も好ましい。

[化22]



(式中、破線は、結合手を表す。)

[0025] 式(1)中、 Y^1 は、炭素数6～14の2価の芳香族基を表す。式(2)中、 Y^2 は、下記式(3)で表される基を表す。

[化23]



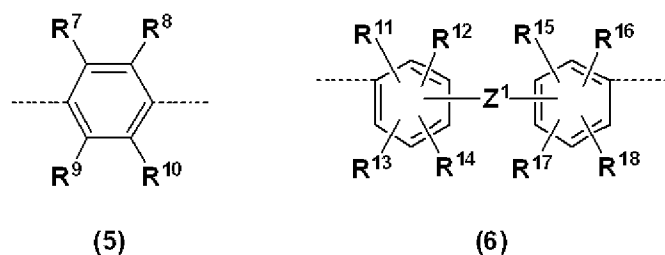
[0026] 式(3)中、 Z^1 は、 ---O--- 、 ---NH--- 又は ---N(R)--- を表し、 R は、炭素数1～10のアルキル基を表す。 R で表されるアルキル基として具体的には、前述したものと同様のものが挙げられる。 Z^1 としては、 ---O--- 、 ---NH--- が好ましい。

[0027] 式(3)中、 Ar^1 及び Ar^2 は、互いに独立して、炭素数6～14の2価の芳香族基を表す。

[0028] Y^1 、 Ar^1 及び Ar^2 で表される2価の芳香族基としては、フェニレン基、ナフチレン基、アントラセンジイル基、フェナントレンジイル基、ビフェニルジイル基等が挙げられ、これらの基の水素原子の一部又は全部が、置換基で置換されていてもよい。

[0029] Y^1 としては、下記式(5)で表される基が好ましく、 Y^2 としては下記式(6)で表される基が好ましい。

[化24]



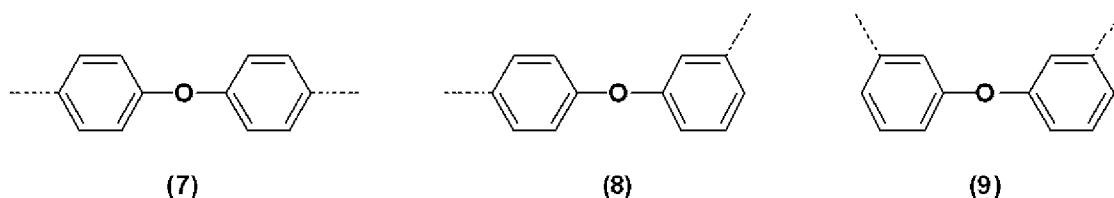
[0030] 式中、 Z^1 は、前記と同じである。 $R^7 \sim R^{18}$ は、互いに独立して、水素原子、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、又はハロゲン原子で

置換されていてもよい、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基、炭素数6～20のアリール基若しくは炭素数2～20のヘテロアリール基を表す。破線は、結合手を表す。前記アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基及びヘテロアリール基としては、前述したものと同様のものが挙げられる。

[0031] $R^7 \sim R^{18}$ としては、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、ハロゲン原子、フェニル基が好ましく、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、ハロゲン原子がより好ましく、水素原子、メチル基、ハロゲン原子がより一層好ましく、水素原子が最も好ましい。

[0032] Y^2 としては、下記式(7)、(8)又は(9)で表される基が最も好ましい。

[化25]



(式中、破線は、結合手を表す。)

[0033] 式(1)及び(2)中、 n 及び m は、 $0 < n < 100$ 、 $0 < m < 100$ 、及び $0 < n + m \leq 100$ を満たす正数を表す。 n 及び m は、溶解性と耐熱性の点から、 $5 \leq n \leq 25$ 、 $75 \leq m \leq 95$ 、及び $80 \leq n + m \leq 100$ を満たす正数が好ましく、 $10 \leq n \leq 25$ 、 $75 \leq m \leq 90$ 、及び $85 \leq n + m \leq 100$ を満たす正数がより好ましく、 $20 \leq n \leq 25$ 、 $75 \leq m \leq 80$ 、及び $95 \leq n + m \leq 100$ を満たす正数がより一層好ましい。

[0034] 前記ポリヒドロキシアミドは、式(1)で表される単位及び式(2)で表される単位以外の単位(以下、その他の単位ともいう。)を含んでもよい。

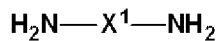
[0035] 前記ポリヒドロキシアミドの重量平均分子量(M_w)は、5,000～1,000,000が好ましく、10,000～100,000がより好ましく、20,000～100,000がより一層好ましい。なお、本発明において M_w は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)分析による標準ポ

リスチレン換算で得られる平均分子量である。

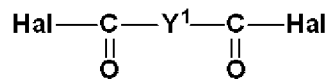
[0036] [ポリヒドロキシアミドの製造方法]

前記ポリヒドロキシアミドは、下記式（１２）で表されるジアミン化合物、下記式（１３）で表されるジカルボン酸誘導体、及び下記式（１４）で表されるジカルボン酸誘導体を、溶媒中で、必要に応じて塩基の存在下で縮合重合させることによって製造することができる。

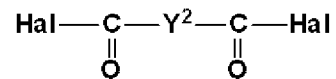
[化26]



(12)



(13)



(14)

（式中、 X^1 、 Y^1 及び Y^2 は、前記と同じ。 Hal は、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子を表す。）

[0037] このとき、式（１３）で表されるジカルボン酸誘導体の使用量は、式（１２）で表されるジアミン化合物１モルに対して、０．０５～０．２５モルが好ましく、０．１０～０．２５モルがより好ましく、０．２０～０．２５モルがより一層好ましい。また、式（１４）で表されるジカルボン酸誘導体の使用量は、式（１２）で表されるジアミン化合物１モルに対して、０．７５～０．９５モルが好ましく、０．７５～０．９０モルがより好ましく、０．７５～０．８０モルがより一層好ましい。

[0038] 前記縮合重合反応に用いる溶媒としては、*N*-メチル-２-ピロリドン（*NMP*）、*N*-エチル-２-ピロリドン、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、３-メトキシ-*N,N*-ジメチルプロパンアミド、３-ブトキシ-*N,N*-ジメチルプロパンアミド等が挙げられる。

[0039] 前記塩基としては、炭酸カリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、ナトリウムエトキシド、酢酸ナトリウム、炭酸リチウム、水酸化リチウム、酸化リチウム、酢酸カリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、水酸化バリウム、リン酸三リチウム、リン

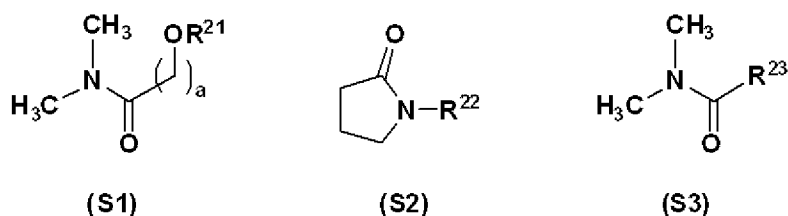
酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、フッ化セシウム、酸化アルミニウム、アンモニア、*n*-プロピルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、*N*-メチルピペリジン、2,2,6,6-テトラメチル-*N*-メチルピペリジン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、*N*-メチルモルホリン等が挙げられる。塩基の添加量は、ジアミン化合物1モルに対して、0.5~3.0モルが好ましく、0.8~2.0モルがより好ましい。

[0040] 反応温度は、用いる溶媒の融点から溶媒の沸点までの範囲で適宜設定すればよく、通常-20~100℃程度であり、好ましくは-10~100℃程度である。また、重合の反応時間は、通常1~48時間程度であり、好ましくは1~24時間程度である。反応終了後は、定法に従って後処理をし、必要に応じて再沈殿等の精製を施して目的物を得ることができる。

[0041] [(B) 有機溶媒]

(B) 成分の有機溶媒としては、前記ポリヒドロキシアミドを溶解できるものである限り特に限定されないが、平坦性の高いポリベンゾオキサゾール樹脂フィルムを再現性よく得ることを考慮すると、下記式(S1)で表されるアミド類、下記式(S2)で表されるアミド類及び下記式(S3)で表されるアミド類から選ばれる少なくとも1種を含むものが好ましい。

[化27]



[0042] 式中、 R^{21} 及び R^{22} は、互いに独立して、炭素数1~10のアルキル基を表す。 R^{23} は、水素原子、又は炭素数1~10のアルキル基を表す。前記アルキル基としては、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙

げられる。

[0043] また、式 (S 1) 中、a は、自然数を表すが、1～3 の自然数が好ましく、1 又は 2 がより好ましい。

[0044] 式 (S 1) で表される有機溶媒としては、2-メトキシ-N,N-ジメチルアセトアミド、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロピルアミド、3-エトキシ-N,N-ジメチルプロピルアミド、3-プロポキシ-N,N-ジメチルプロピルアミド、3-イソプロポキシ-N,N-ジメチルプロピルアミド、3-ブトキシ-N,N-ジメチルプロピルアミド、3-sec-ブトキシ-N,N-ジメチルプロピルアミド、3-tert-ブトキシ-N,N-ジメチルプロピルアミド等が挙げられる。

[0045] 式 (S 2) で表される有機溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、N-エチル-2-ピロリドン、N-プロピル-2-ピロリドン、N-ブチル-2-ピロリドン等が挙げられる。

[0046] 式 (S 3) で表される有機溶媒としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、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等が挙げられる。

[0047] また、単独では前記ポリヒドロキシアミドを溶解しない溶媒であっても、溶解性を損なわない範囲であれば前記溶媒に加えて使用することができる。その具体例としては、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-ブトキシ-2-プロパノール、1-フェノキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート、プロピレングリコール-1-モノエチルエーテル-2-アセテート、ジプロピレングリコール、2-(2-エトキシプロポキシ)プロパノール、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-プロピル、乳酸n-ブチル、乳酸イソアミル等が挙げられる。

[0048] 前記ポリヒドロキシアミド組成物中、ポリヒドロキシアミドの濃度は、作製する樹脂フィルムの厚み、組成物の粘度等を勘案して適宜設定するものではあるが、通常1～30質量%程度、好ましくは1～20質量%程度である。

[0049] [ポリベンゾオキサゾール樹脂フィルム]

本発明のポリベンゾオキサゾール樹脂フィルムは、前記ポリヒドロキシアミド組成物から得られるものである。前記ポリベンゾオキサゾール樹脂フィルムの製造方法は、前記ポリヒドロキシアミド組成物を基材上に塗布する工程、及び加熱して溶媒を蒸発させ、ポリヒドロキシアミドを閉環させる工程を含むものである。

[0050] 前記基材としては、ガラス、プラスチック（ポリカーボネート、ポリメタクリレート、ポリスチレン、ポリエステル、ポリオレフィン、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、トリアセチルセルロース、ABS、AS、ノルボルネン系樹脂等）、金属（シリコンウエハ等）、SiNやSiO膜等の蒸着膜付ガラス基板、木材、紙、スレート等が挙げられるが、特に、生産性の観点から、ガラス、金属（シリコンウエハ等）等が好ましい。なお、基材表面は、単一の材料で構成されていてもよく、2以上の材料で構成されていてもよい。

[0051] 前記ポリヒドロキシアミド組成物を塗布する方法としては、特に限定されないが、例えば、キャストコート法、スピンコート法、ブレードコート法、ディップコート法、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法、インクジェット法、印刷法（凸版、凹版、平版、スクリーン印刷等）等が挙げられる。

[0052] 前記有機溶媒を蒸発させるときの加熱温度は、50～200℃が好ましく、50～150℃がより好ましい。また、そのときの加熱時間は、5分間～5時間が好ましく、5分間～3時間がより好ましい。

[0053] このとき、閉環するための加熱温度は、通常50～550℃の範囲内で適宜決定されるが、好ましくは200℃以上、また、好ましくは500℃以下である。加熱温度をこのようにすることで、得られる膜の脆弱化を防ぎつつ

、オキサゾール化反応を十分に進行させることが可能となる。加熱時間は、加熱温度によって異なるため一概に規定できないが、通常5分～5時間である。また、閉環率は、50～100%の範囲であればよい。

[0054] 加熱態様の好ましい一例としては、50～100℃で5分間～2時間加熱した後に、そのまま段階的に加熱温度を上昇させて最終的に375℃超～450℃で30分～4時間加熱する手法が挙げられる。特に、50～100℃で5分間～2時間加熱した後に、100℃超～375℃で5分間～2時間、最後に375℃超～450℃で30分～4時間加熱することが好ましい。

[0055] 前記樹脂フィルムの厚さは、特に限定されないが、後述する電子デバイスの基板として使用する場合、通常1～100μm程度、十分な自己支持性と柔軟性の観点から、好ましくは5～75μm程度、より好ましくは5～50μm程度である。

[0056] 前記樹脂フィルム形成後、該樹脂フィルムを基材から剥離して回収することができる。フィルムの剥離は、水への浸漬、波長308nmの紫外光を用いたレーザーリフトオフ法等によって行うことができる。

[0057] このようにして得られた本発明のポリベンゾオキサゾール樹脂フィルムは、耐熱性が高く、線膨張係数が小さいものである。具体的には、本発明のポリベンゾオキサゾール樹脂フィルムは、5%重量減少温度が600℃以上であり、50～400℃の線膨張係数が8ppm/℃以下であることが好ましい。

[0058] [電子デバイス]

本発明の電子デバイスは、前述したポリベンゾオキサゾール樹脂フィルムを基板として備えるものである。前記電子デバイスとしては、有機EL素子、液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ、光半導体(LED)素子、電子ペーパー、固体撮像素子、有機薄膜太陽電池、色素増感太陽電池、有機薄膜トランジスタ(TFT)、3Dディスプレイ、タッチパネル等が挙げられる。

[0059] 本発明の電子デバイスの製造方法の一例について説明する。前述の方法に

よって、基材上に前記ポリヒドロキシアミド組成物を塗布し、加熱して、基材に固定されたポリベンゾオキサゾール樹脂フィルムを形成する。次に、前記樹脂フィルムの上に、所望の回路を形成し、その後、前記樹脂フィルムをカットし、この回路が形成された樹脂フィルムを前記基材から剥離して、回路が形成された樹脂フィルムと基材とを分離することで、電子デバイスを製造することができる。

実施例

[0060] 以下、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されない。なお、下記例において使用した化合物、並びに重量平均分子量及び分子量分布の測定方法は、以下のとおりである。

[0061] NMP：N-メチルピロリドン

HAB：4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニル

4BP：3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル

TPC：テレフタル酸クロリド

IPC：イソフタル酸クロリド

DEDC：4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸クロリド

[0062] [重量平均分子量 (Mw) 及び分子量分布 (Mw/Mn) の測定]

ポリマーのMwとMw/Mnは、日本分光(株)製GPC装置(カラム：昭和電工(株)製Shodex(登録商標)カラムKF803L及びKF805L、溶出溶媒：ジメチルホルムアミド、流量：1.0 mL/分、カラム温度：50℃、Mw：標準ポリスチレン換算値)を用いて測定した。

[0063] [1] ポリマーの合成

[実施例1] ポリヒドロキシアミドP1の合成

HAB 1.052 g (4.87 mmol) をNMP 27.6 g に溶かし、ピリジン 0.963 g (12.18 mmol) を添加した後、DEDC 1.149 g (3.90 mmol) とTPC 0.198 g (0.97 mmol) とを添加し、室温にて24時間攪拌した。その後、得られた溶液を純水 500 mL へ投入した。得られた沈殿物を濾別後、70℃で24時間減圧乾燥し、目的のポリ

ヒドロキシアミド P 1 を得た。GPC 測定によるポリヒドロキシアミド P 1 の Mw は 60,300、Mw/Mn は 2.8 であった。

[0064] [実施例 2、比較例 1～5] ポリヒドロキシアミド P 2、ポリヒドロキシアミド CP 1～CP 5 の合成

実施例 1 と同様の方法で、ポリヒドロキシアミド P 2、ポリヒドロキシアミド CP 1～CP 5 を合成した。使用したジカルボン酸塩化物の種類と使用量、ジアミンの種類と使用量、NMP の使用量、Mw、及び Mw/Mn を表 1 に示す。

[0065] [2] ポリヒドロキシアミドの溶解性の評価

作製したポリヒドロキシアミド 1 g を NMP 20 g に入れ、室温で 48 時間攪拌し、再溶解させた。

結果を表 1 に併記する。なお、溶解性の評価基準は、以下のとおりである。

○：重合中溶解し、精製後も再溶解する。

△：重合中溶解するが、精製後は再溶解しない。

×：重合中析出する。

[0066] [表1]

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
ポリヒドロキシアミド	P1	P2	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5
ジカルボン酸塩化物1 (g)	TPC 0.198	TPC 0.249	TPC 1.162	DEDC 1.385	TPC 0.232	TPC 0.581	IPC 1.162
ジカルボン酸塩化物2 (g)	DEDC 1.149	DEDC 1.088	—	—	IPC 0.930	IPC 0.581	—
ジアミン1 (g)	HAB 1.052	HAB 1.062	HAB 1.237	HAB 0.507	HAB 1.237	HAB 1.237	HAB 1.237
ジアミン2 (g)	—	—	—	4BP 0.507	—	—	—
ピリジン (g)	0.963	0.971	1.131	0.928	1.131	1.131	1.131
NMP (g)	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6	27.6
Mw	60,300	54,000	—	—	—	—	78,400
Mw/Mn	2.8	3.1	—	—	—	—	2.8
溶解性	○	○	×	△	△	△	○

[0067] [2] ポリベンゾオキサゾール樹脂フィルムの作製、及びその評価

[キュア前膜厚・剥離方法]

実施例1～2及び比較例5で作製したポリヒドロキシアミド1gを、NMP 20mLに溶解させ、ポリヒドロキシアミド組成物を調製した。

得られた各組成物を、100mm×100mmガラス基板上にバーコーターを用いて塗布し、ホットプレート上で80℃30分ベークした。その後、140℃で30分間加熱し、加熱温度を210℃まで昇温（10℃/分、以下同様）し、210℃で30分間、加熱温度を300℃まで昇温し、300℃で30分間、加熱温度を400℃まで昇温し、400℃で60分間加熱した。昇温の間、膜付き基板をオープンから取り出すことはせず、オープン内で加熱した。得られた塗布膜の膜厚は、接触式膜厚測定器（（株）ULVAC製Dektak 3ST）で測定した。膜厚の測定結果を表2に示す。その後、ガラス基板ごと、1Lビーカー内の70℃の純水中に静置し、フィルムの剥離を行った。

[0068] [線膨張係数]

得られたフィルムから20mm×5mmの短冊を作製し、TMA-4000SA（ブルカー・エイエックスエス（株）製）を用いて、50℃から400℃まで、10℃/分の条件で昇温し、線膨張係数を測定した。結果を表2に示す。

[0069] [5%重量減少温度]

得られたフィルムから20mm×3mmの短冊を作製し、TGA-DTA-2000SR（ブルカー・エイエックスエス（株）製）を用いて、50℃から600℃まで重量減少を測定し、5%重量減少温度を確認した。結果を表2に示す。なお、600℃で5%重量減少しない場合は、600℃＜と記載した。

[0070] [自己支持性]

作製したフィルムを剥離し、その後、全方向に90°曲げた後、特に変化が無いものを自己支持性があるものとした。

結果を表2に示す。なお、自己支持性の評価基準は、以下のとおりである。

○：自己支持性あり。90度にまげても割れない

△：自己支持性はあるが、曲げて割れる

×：自己支持性なし

××：基板上で分解

[0071] [表2]

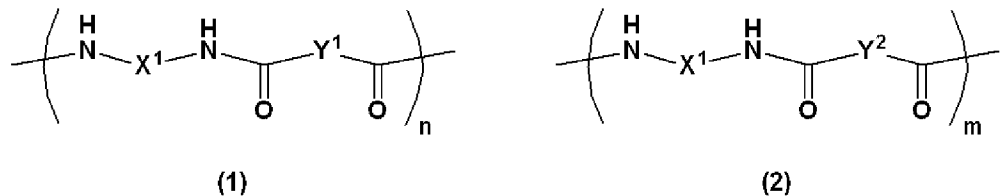
	ポリヒドロキシ アミド	膜厚 (μm)	5%重量減少温度 ($^{\circ}\text{C}$)	自己支持性	線膨張係数 (ppm)
実施例1	P1	16	600 $^{\circ}\text{C}$ <	○	2.71
実施例2	P2	13	600 $^{\circ}\text{C}$ <	○	-3.31
比較例5	CP5	24	600 $^{\circ}\text{C}$ <	○	152.06

請求の範囲

[請求項1]

(A) 下記式(1)で表される単位及び下記式(2)で表される単位を含むポリヒドロキシアミド、及び(B)有機溶媒を含む電子デバイス用基板製造用ポリヒドロキシアミド組成物。

[化1]



[式中、X¹は、窒素原子と結合する炭素原子に隣接する炭素原子上にヒドロキシ基を有するビフェニルジイル基を表し；Y¹は、炭素数6～14の2価の芳香族基を表し；Y²は、下記式(3)で表される基を表し；n及びmは、 $0 < n < 100$ 、 $0 < m < 100$ 、及び $0 < n + m \leq 100$ を満たす正数を表す。

[化2]

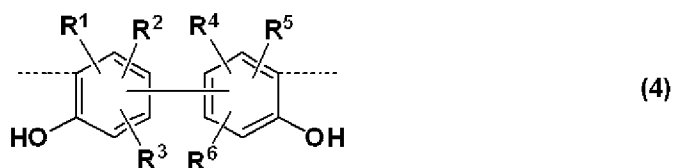


(式中、Z¹は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 又は $-\text{N}(\text{R})-$ を表し、Rは、炭素数1～10のアルキル基を表し；Ar¹及びAr²は、互いに独立して、炭素数6～14の2価の芳香族基を表し；破線は、結合手を表す。)]

[請求項2]

X¹が、下記式(4)で表される基である請求項1記載の電子デバイス用基板製造用ポリヒドロキシアミド組成物。

[化3]

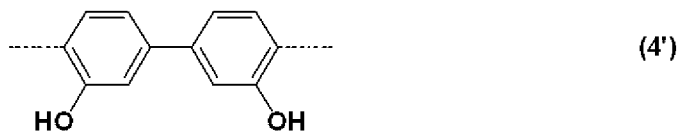


(式中、R¹～R⁶は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい、炭素

数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 2 ～ 20 のアルケニル基、炭素数 2 ～ 20 のアルキニル基、炭素数 6 ～ 20 のアリール基若しくは炭素数 2 ～ 20 のヘテロアリール基を表し；破線は、結合手を表す。）

[請求項3] X¹が、下記式（4'）で表される基である請求項2記載の電子デバイス用基板製造用ポリヒドロキシアミド組成物。

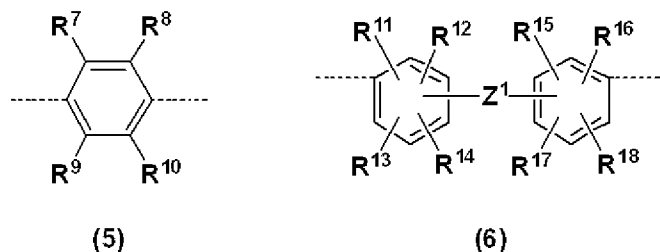
[化4]



（式中、破線は、結合手を表す。）

[請求項4] Y¹が下記式（5）で表される基であり、Y²が下記式（6）で表される基である請求項1～3のいずれか1項記載の電子デバイス用基板製造用ポリヒドロキシアミド組成物。

[化5]



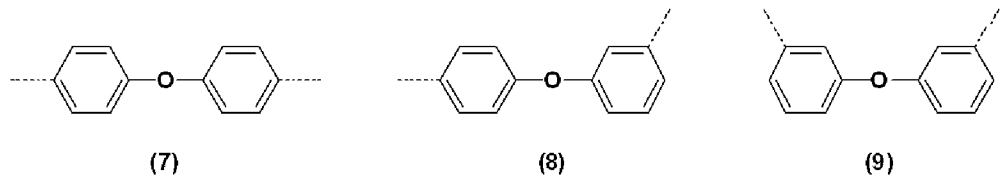
（式中、Z¹は、前記と同じであり；R⁷～R¹⁸は、互いに独立して、水素原子、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 2 ～ 20 のアルケニル基、炭素数 2 ～ 20 のアルキニル基、炭素数 6 ～ 20 のアリール基若しくは炭素数 2 ～ 20 のヘテロアリール基を表し；破線は、結合手を表す。）

[請求項5] R⁷～R¹⁸が、水素原子である請求項4記載の電子デバイス用基板製造用ポリヒドロキシアミド組成物。

[請求項6] Y²が、下記式（7）、（8）又は（9）で表される基である請求項1～5のいずれか1項記載の電子デバイス用基板製造用ポリヒドロ

キシアミド組成物。

[化6]

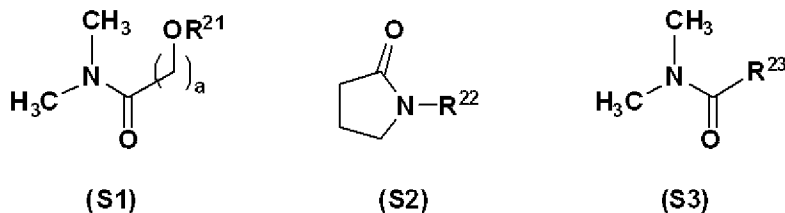


(式中、破線は、結合手を表す。)

[請求項7] n 及び m が、 $5 \leq n \leq 25$ 、 $75 \leq m \leq 95$ 、及び $80 \leq n + m \leq 100$ を満たす正数である請求項1～6のいずれか1項記載の電子デバイス用基板製造用ポリヒドロキシアミド組成物。

[請求項8] (B) 有機溶媒が、下記式 (S1) で表されるアミド類、下記式 (S2) で表されるアミド類及び下記式 (S3) で表されるアミド類から選ばれる少なくとも1つを含む請求項1～7のいずれか1項記載の電子デバイス用基板用ポリヒドロキシアミド組成物。

[化7]



(式中、 R^{21} 及び R^{22} は、互いに独立して、炭素数1～10のアルキル基を表す。 R^{23} は、水素原子、又は炭素数1～10のアルキル基を表す。 a は、自然数を表す。)

[請求項9] 請求項1～8のいずれか1項記載の電子デバイス用基板製造用ポリヒドロキシアミド組成物を基材上に塗布する工程、及び加熱して溶媒を蒸発させ、ポリヒドロキシアミドを閉環させる工程を含む電子デバイス用基板用ポリベンゾオキサゾール樹脂フィルムの製造方法。

[請求項10] 請求項1～8のいずれか1項記載のポリヒドロキシアミド組成物から得られる電子デバイス用基板用ポリベンゾオキサゾール樹脂フィルム。

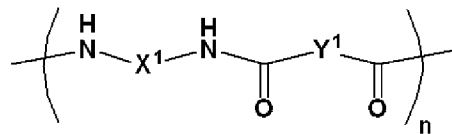
[請求項11] 5%重量減少温度が600℃以上であり、50～400℃の線膨張係数が8 ppm/℃以下である請求項10記載の電子デバイス用基板用ポリベンゾオキサゾール樹脂フィルム。

[請求項12] 請求項10又は11記載の電子デバイス用基板用ポリベンゾオキサゾール樹脂フィルムを基板として備える電子デバイス。

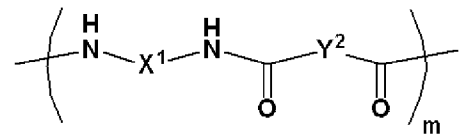
[請求項13] 有機エレクトロルミネッセンス素子である請求項12記載の電子デバイス。

[請求項14] 下記式(10)で表される単位及び下記式(11)で表される単位を含むポリヒドロキシアミド。

[化8]



(10)



(11)

[式中、X¹は、窒素原子と結合する炭素原子に隣接する炭素原子上にヒドロキシ基を有するビフェニルジイル基を表し；Y¹は、炭素数6～14の2価の芳香族基を表し；Y²は、下記式(3)で表される基を表し；n及びmは、5 ≤ n ≤ 25、75 ≤ m ≤ 95、及び80 ≤ n + m ≤ 100を満たす正数を表す。

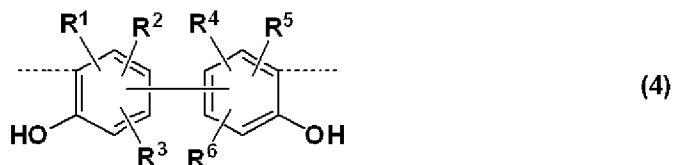
[化9]



(式中、Z¹は、-O-、-NH-又は-N(R)-を表し、Rは、炭素数1～10のアルキル基を表し；Ar¹及びAr²は、互いに独立して、炭素数6～14の2価の芳香族基を表し；破線は、結合手を表す。)]

[請求項15] X¹が、下記式(4)で表される基である請求項14記載のポリヒドロキシアミド。

[化10]

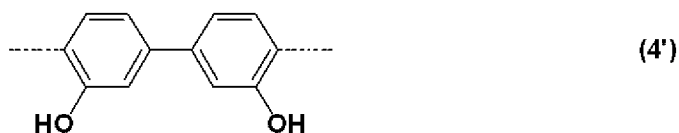


(式中、 $R^1 \sim R^6$ は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基、炭素数6～20のアリール基若しくは炭素数2～20のヘテロアリール基を表し；破線は、結合手を表す。)

[請求項16]

X^1 が、下記式(4')で表される基である請求項15記載のポリヒドロキシアミド。

[化11]

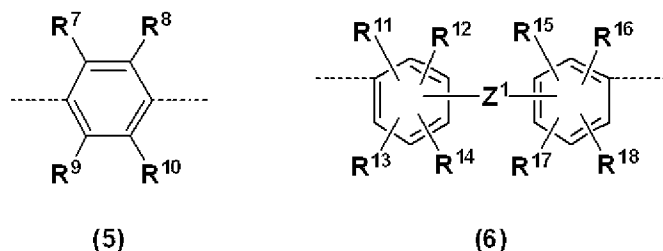


(式中、破線は、結合手を表す。)

[請求項17]

Y^1 が下記式(5)で表される基であり、 Y^2 が下記式(6)で表される基である請求項14～16のいずれか1項記載のポリヒドロキシアミド。

[化12]



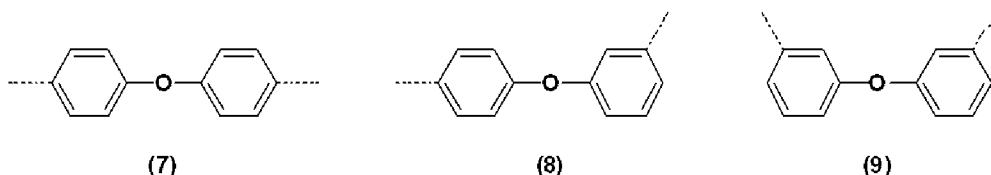
(式中、 Z^1 は、前記と同じであり； $R^7 \sim R^{18}$ は、互いに独立して、水素原子、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基、

炭素数 6 ～ 20 のアリール基若しくは炭素数 2 ～ 20 のヘテロアリール基を表し；破線は、結合手を表す。）

[請求項18] $R^7 \sim R^{18}$ が、水素原子である請求項 17 記載のポリヒドロキシアミド。

[請求項19] Y^2 が、下記式（7）、（8）又は（9）で表される基である請求項 14 ～ 18 のいずれか 1 項記載のポリヒドロキシアミド。

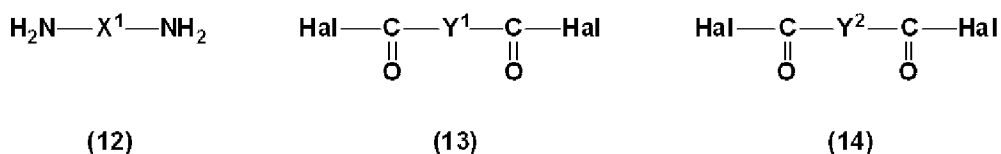
[化13]



（式中、破線は、結合手を表す。）

[請求項20] 下記式（12）で表されるジアミン化合物、前記ジアミン化合物 1 モルに対して 0.05 ～ 0.25 モルとなる量の下記式（13）で表されるジカルボン酸誘導体、及び前記ジアミン化合物 1 モルに対して 0.75 ～ 0.95 モルとなる量の下記式（14）で表されるジカルボン酸誘導体を、溶媒中、触媒の存在下で縮合重合させる、ポリヒドロキシアミドの製造方法。

[化14]



〔式中、 X^1 は、窒素原子と結合する炭素原子に隣接する炭素原子上にヒドロキシ基を有するビフェニルジイル基を表し； Y^1 は、炭素数 6 ～ 14 の 2 価の芳香族基を表し； Y^2 は、下記式（3）で表される基を表す。〕

[化15]

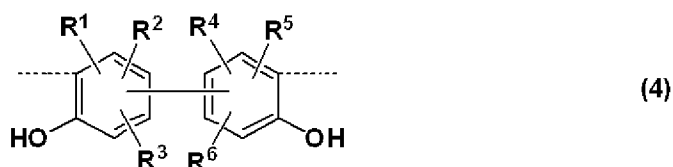


（式中、 Z^1 は、 $-O-$ 、 $-NH-$ 又は $-N(R)-$ を表し、 R は、炭

素数 1 ～ 10 のアルキル基を表し； $A r^1$ 及び $A r^2$ は、互いに独立して、炭素数 6 ～ 14 の 2 価の芳香族基を表し；破線は、結合手を表す。）]

[請求項21] X^1 が、下記式 (4) で表される基である請求項 20 記載のポリヒドロキシアミドの製造方法。

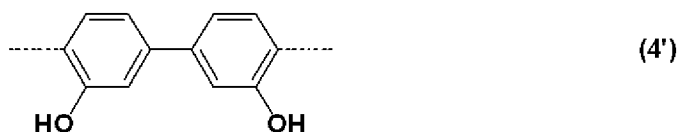
[化16]



(式中、 $R^1 \sim R^6$ は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 2 ～ 20 のアルケニル基、炭素数 2 ～ 20 のアルキニル基、炭素数 6 ～ 20 のアリール基若しくは炭素数 2 ～ 20 のヘテロアリール基を表し；破線は、結合手を表す。)

[請求項22] X^1 が、下記式 (4') で表される基である請求項 21 記載のポリヒドロキシアミドの製造方法。

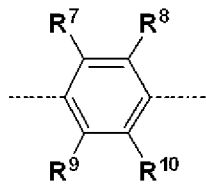
[化17]



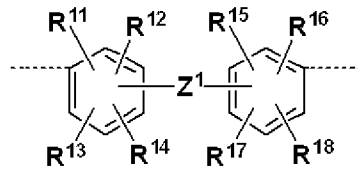
(式中、破線は、結合手を表す。)

[請求項23] Y^1 が下記式 (5) で表される基であり、 Y^2 が下記式 (6) で表される基である請求項 20 ～ 22 のいずれか 1 項記載のポリヒドロキシアミドの製造方法。

[化18]



(5)



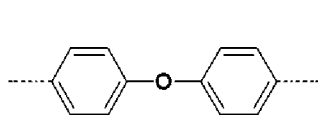
(6)

(式中、 Z^1 は、前記と同じであり； $R^7 \sim R^{18}$ は、互いに独立して、水素原子、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基、炭素数6～20のアリール基若しくは炭素数2～20のヘテロアリール基を表し；破線は、結合手を表す。)

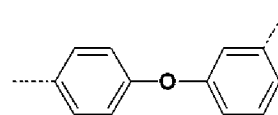
[請求項24] $R^7 \sim R^{18}$ が、水素原子である請求項23記載のポリヒドロキシアミドの製造方法。

[請求項25] Y^2 が、下記式(7)、(8)又は(9)で表される基である請求項20～24のいずれか1項記載のポリヒドロキシアミドの製造方法。

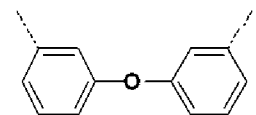
[化19]



(7)



(8)



(9)

(式中、破線は、結合手を表す。)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/010970

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L77/10(2006.01)i, C08G69/32(2006.01)i, C08G73/22(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, H05K1/03(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)

C08L77/10, C08G69/32, C08G73/22, C08J5/18, H05K1/03

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2004-118123 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 15 April 2004 (15.04.2004), claim 1; paragraphs [0001], [0028], [0029], [0039], [0042], [0050]; fig. 1 (Family: none)	1-12, 14-25 13
X A	JP 64-40530 A (Research Institute for Production Development), 10 February 1989 (10.02.1989), claim 1; page 6, upper left column; page 6, lower right column, line 11 to page 7, upper left column, line 8; page 7, lower left column (Family: none)	14-25 1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 June 2017 (08.06.17)

Date of mailing of the international search report
20 June 2017 (20.06.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/010970

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2005/114724 A1 (JSR Corp.), 01 December 2005 (01.12.2005), claim 1; paragraphs [0029], [0046], [0050], [0117], [0123], [0133]; fig. 1 & US 2008/0044664 A1 claim 1; fig. 1; paragraphs [0032], [0048], [0057], [0135], [0147] & EP 1760774 A1 & CN 1957459 A	1-12, 14-25 13
A	WO 2011/027866 A1 (JSR Corp.), 10 March 2011 (10.03.2011), paragraphs [0114], [0144] & KR 10-2012-0073267 A	1-25
A	JP 2005-242343 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 08 September 2005 (08.09.2005), paragraphs [0057], [0078] (Family: none)	1-25

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08L77/10(2006.01)i, C08G69/32(2006.01)i, C08G73/22(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, H05K1/03(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. C08L77/10, C08G69/32, C08G73/22, C08J5/18, H05K1/03

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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）

CAlus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2004-118123 A（住友ベークライト株式会社）2004.04.15, 請求項1, [0001], [0028], [0029], [0039], [0042], [0050], [図1] (ファミリーなし)	1-12, 14-25 13
X A	JP 64-40530 A（財団法人生産開発科学研究所）1989.02.10, 請求項1, p6 左上欄, p6 右下欄11行～p7 左上欄8行, p7 左下欄 (ファミリーなし)	14-25 1-13

☑ 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

08.06.2017

国際調査報告の発送日

20.06.2017

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）

藤井 勲

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

6289

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2005/114724 A1 (J S R 株式会社) 2005. 12. 01, 請求項 1, [0029], [0046], [0050], [0117], [0123], [0133], [図 1] & US 2008/0044664 A1, claim1, FIG. 1, [0032], [0048], [0057], [0135], [0147] & EP 1760774 A1 & CN 1957459 A	1-12, 14-25 13
A	WO 2011/027866 A1 (J S R 株式会社) 2011. 03. 10, [0114], [0144] & KR 10-2012-0073267 A	1-25
A	JP 2005-242343 A (住友ベークライト株式会社) 2005. 09. 08, [0057], [0078] (ファミリーなし)	1-25