

(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
2016 年 10 月 20 日(20.10.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/167296 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 79/08 (2006.01) *C08K 5/5419* (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/061941
- (22) 国際出願日: 2016 年 4 月 13 日(13.04.2016)
- (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 2015-085433 2015 年 4 月 17 日(17.04.2015) JP
- (71) 出願人: 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KAKI BUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目 1 〇 5 番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 歌代 佑香 (UTASHIRO, Yuka); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目 1 〇 5 番地 Tokyo (JP). 飯塚 康史 (IIZUKA, Yasuhito); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目 1 〇 5 番地 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 3 7 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, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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, KN, KP, KR, 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:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: RESIN COMPOSITION, POLYIMIDE RESIN FILM, AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 樹脂組成物、ポリイミド樹脂膜、及びその製造方法

(57) Abstract: Provided is a resin composition characterized by containing (a) a polyimide precursor that has a 308 nm absorbance of 0.1-0.8 when formed into 0.1-μm-thick polyimide resin film by heating for one hour at 350°C, and (b) an alkoxy silane compound having a 308 nm absorbance of 0.1-1.0 at a solution thickness of 1 cm when made into a 0.001-mass% NMP solution.

(57) 要約: (a) 350°Cにおいて1時間加熱して膜厚0.1 μmのポリイミド樹脂膜とした時の308 nmの吸光度が0.1以上0.8以下であるポリイミド前駆体と、(b) 0.001質量%のNMP溶液とした時の308 nmの吸光度が、溶液の厚さ1 cmにおいて、0.1以上1.0以下であるアルコキシシラン化合物と、を含有することを特徴とする、樹脂組成物。



WO 2016/167296 A1

明 細 書

発明の名称：樹脂組成物、ポリイミド樹脂膜、及びその製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、例えば、フレキシブルデバイスのための基板に用いられる、樹脂組成物、ポリイミド樹脂膜、及びその製造方法等に関する。

背景技術

[0002] 一般に、高耐熱性が要求される用途には、樹脂フィルムとしてポリイミド（PI）樹脂のフィルムが用いられる。一般的なポリイミド樹脂は、芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとを溶液重合し、ポリイミド前駆体を製造した後、高温で閉環脱水させ、熱イミド化して、又は、触媒を用いて化学イミド化して、製造される高耐熱樹脂である。

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、絶縁コーティング剤、絶縁膜、半導体、TFT-LCDの電極保護膜等の電子材料を含む広範囲な分野で用いられ、最近は、液晶配向膜のようなディスプレイ材料の分野で従来使用されていたガラス基板に代わり、その軽さ、柔軟性を利用した無色透明フレキシブル基板への採用も検討されている。

[0003] ポリイミド樹脂を、フレキシブル基板として用いる場合には、例えばガラス基板等の適当な支持体上に、ポリイミド樹脂又はその前駆体、及びその他の成分を含有するワニス塗布、乾燥させてフィルムとし、該フィルム上に素子、回路等を形成した後に、ガラス基板からフィルムを剥離する工程が広く用いられている。

従って、ポリイミド樹脂フィルムをフレキシブル基板に適用する場合には、基板への接着性及び剥離性という、相反する性能の両立が求められている。

この課題に対し、特定の化学構造を有する化合物を含有する樹脂組成物が

開示されている（特許文献１）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：国際公開第２０１４／０７３５９１号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし公知の樹脂組成物は、例えば、半導体絶縁膜、ＴＦＴ－ＬＣＤ絶縁膜、電極保護膜、タッチパネル用ＩＴＯ電極基板、フレキシブルディスプレイ用耐熱性無色透明基板等として適用するために、十分な特性を有してはいないわけではない。

特許文献１には、該文献に記載された樹脂組成物が接着性と剥離性とのバランスに優れたものであると説明されている。しかし、特許文献１の技術によると、接着性が不足しており、更なる改善の余地がある。

近年、剥離工程においてレーザーを用いる、所謂「レーザー剥離技術」により、支持体からフィルムを剥離するプロセスが用いられている。上記の特許文献１には、該レーザー剥離の適用に関しては全く考慮していない。特許文献１の技術をレーザー剥離技術に適用する場合について本発明者らが確認したところ、この点に関しても改善の余地があることが分かった。

[0006] 本発明は、上記説明した問題点に鑑みてなされたものであり、

無色透明フレキシブル基板に用いるために十分な透明性を有するとともに、ガラス基板等の支持体との間の十分な接着性と、レーザー剥離等による剥離工程における容易な剥離性とが両立されたポリイミド膜を与え得る、ポリイミド前駆体を含む樹脂組成物を提供することを目的とする。

本発明は更に、ポリイミド樹脂膜及びその製造方法等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

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた。その結果、

ポリイミド前駆体とアルコキシシランとを含む樹脂組成物において、それぞれが特定波長の光に対して特定の範囲の吸光度を示す種を組み合わせ使用した場合に、特異的に、十分な透明性と、支持体に対する十分な接着性とが両立され、かつレーザー剥離等による剥離工程において容易に剥離することができるポリイミド樹脂膜を与えることを見出し、これらの知見に基づいて本発明をなすに至った。

すなわち、本発明は、以下の通りのものである。

[0008] [1] (a) 350℃において1時間加熱して膜厚0.1μmのポリイミド樹脂膜とした時の308nmの吸光度が0.1以上0.8以下であるポリイミド前駆体と、

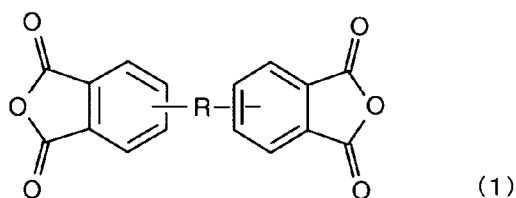
(b) 0.001質量%のNMP溶液とした時の308nmの吸光度が、溶液の厚さ1cmにおいて、0.1以上1.0以下であるアルコキシシラン化合物と、

を含有することを特徴とする、樹脂組成物。

[2] 前記(b)アルコキシシラン化合物が、

下記一般式(1)：

[化1]



{式中、Rは、単結合、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、又は炭素数1～5のアルキレン基を示す。

}で示されるテトラカルボン酸二無水物と、

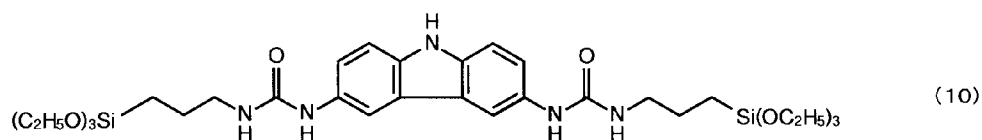
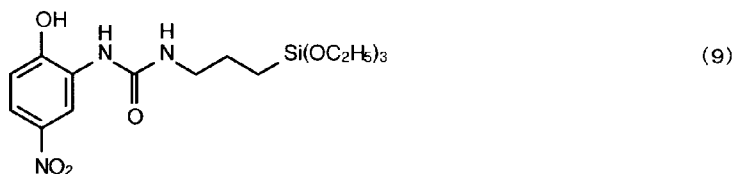
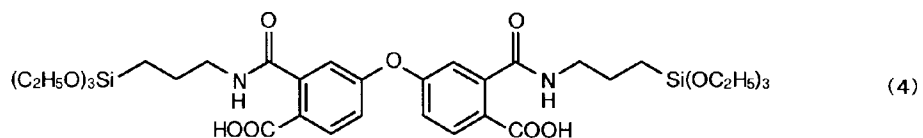
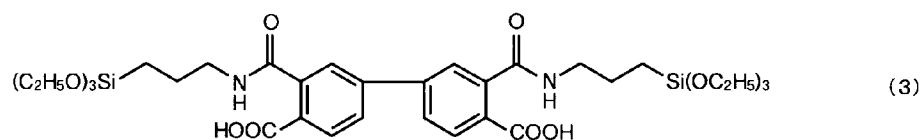
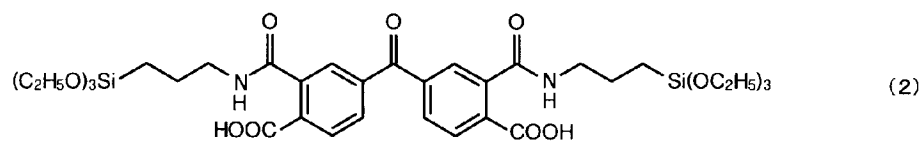
アミノトリアルコキシシラン化合物と、

の反応生成物である、[1]に記載の樹脂組成物。

[0009] [3] 前記(b)アルコキシシラン化合物が、下記一般式(2)～(4

)、(9)、及び(10)：

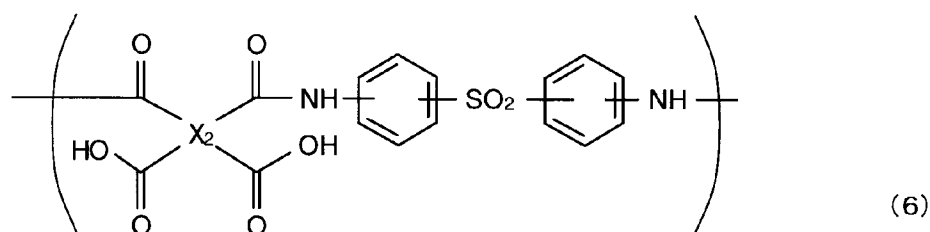
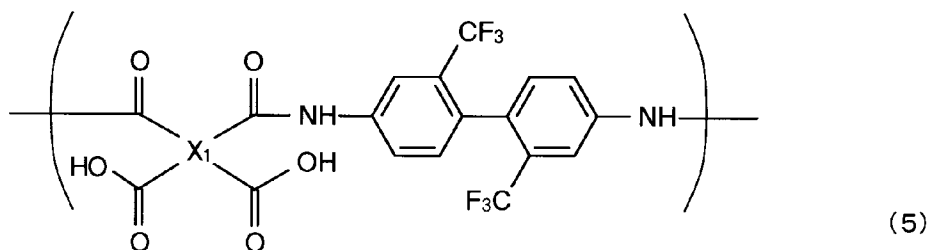
[化2]



のそれぞれで示される化合物より成る群から選択される少なくとも1種である、[1]に記載の樹脂組成物。

[0010] [4] 前記(a)ポリイミド前駆体が、下記式(5)及び(6)：

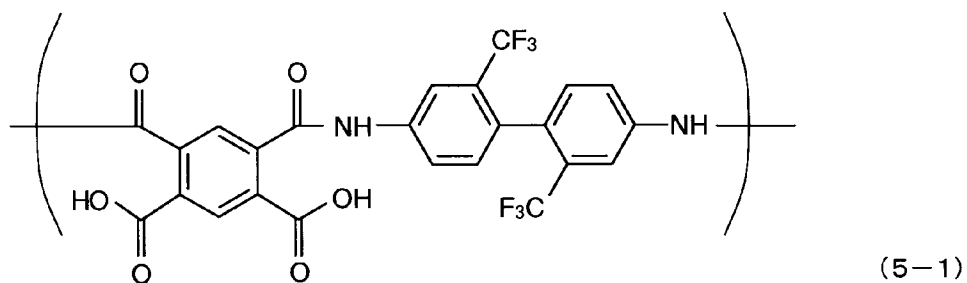
[化3]



{式中、 X_1 及び X_2 は、それぞれ独立に、炭素数4～32の4価の有機基である。} のそれぞれで示される構造単位から選択される1種以上を有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

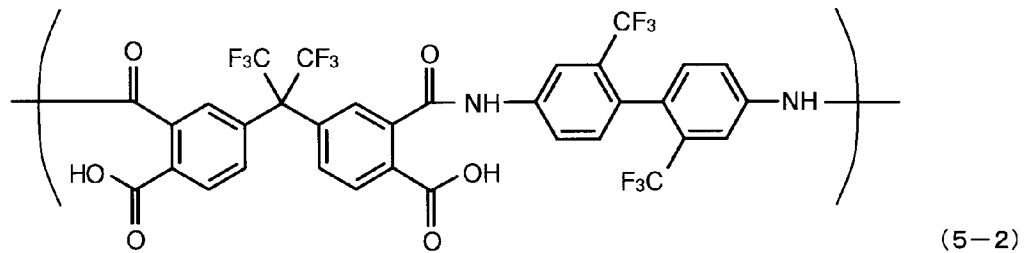
[0011] [5] 前記(a)ポリイミド前駆体が、下記式(5-1)：

[化4]



で示される構造単位、及び、下記式(5-2)：

[化5]

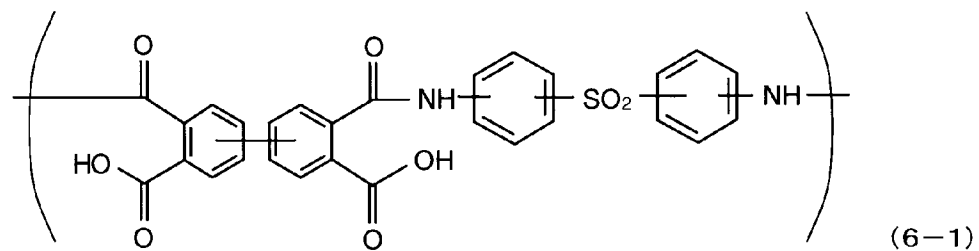


で示される構造単位を有する、[4]に記載の樹脂組成物。

[6] 前記式(5-1)で示される構造単位と、前記式(5-2)で示される構造単位とのモル比が、90/10～50/50である、[5]に記載の樹脂組成物。

[0012] [7] 前記(a)ポリイミド前駆体が、下記式(6-1)

[化6]



で示される構造単位を有する、[4]に記載の樹脂組成物。

[0013] [8] [1]～[7]のいずれか1項に記載の樹脂組成物の硬化物である、ポリイミド樹脂膜。

[9] [8]に記載のポリイミド樹脂膜を含む、樹脂膜。

[0014] [10] [1]～[7]のいずれか1項に記載の樹脂組成物を支持体の表面上に塗布する工程と、

塗布した樹脂組成物を乾燥し、溶媒を除去する工程と、

前記支持体及び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工程と、
を含む、ポリイミド樹脂膜の製造方法。

[11] 前記ポリイミド樹脂膜を支持体から剥離する工程が、支持体側からレーザーを照射した後に剥離する工程を含む、[10]に記載のポリイミド樹脂膜の製造方法。

[12] 支持体と、該支持体の表面上の、[1]～[7]のいずれか1項に記載の樹脂組成物の硬化物であるポリイミド樹脂膜と、を含む、積層体。

[0015] [13] [1]～[7]のいずれか1項に記載の樹脂組成物を支持体の表面上に塗布する工程と、

塗布した樹脂組成物を乾燥し、溶媒を除去する工程と、

前記支持体及び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工程と、

を含む、積層体の製造方法。

[14] [1]～[7]のいずれか1項に記載の樹脂組成物を支持体に塗布する工程と、

塗布した樹脂組成物を乾燥し、溶媒を除去する工程と、

前記支持体及び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工程と、

前記ポリイミド樹脂膜上に素子又は回路を形成する工程と、

前記素子又は回路が形成されたポリイミド樹脂膜を支持体から剥離する工程と、

を含む、ディスプレイ基板の製造方法。

発明の効果

[0016] 本発明に係るポリイミド前駆体を含む樹脂組成物は、無色透明フレキシブル基板として適用するために十分な透明性を有するとともに、ガラス基板等の支持体との間の十分な接着性と、レーザー剥離等による剥離工程における

容易な剥離性とが両立されたポリイミド膜を与えることができる。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の例示の実施の形態（以下、「実施の形態」と略記する。）について、詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施の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。なお、本開示の式中の構造単位は、ブロック構造等の特定の結合様式を意図するものではないことに留意すべきである。また、本開示で記載する特性値は、特記がない限り、[実施例]の項において記載する方法又はこれと同等であることが当業者に理解される方法で測定される値であることを意図する。

[0018] <樹脂組成物>

本発明の一形態（以下「本実施形態」という。）が提供する樹脂組成物は、（a）ポリイミド前駆体と、（b）アルコキシシラン化合物と、を含有する。

以下、本実施形態の樹脂組成物に含有される各成分について、順に説明する。

[0019] [(a) ポリイミド前駆体]

本実施形態における（a）ポリイミド前駆体は、350℃において1時間加熱して膜厚0.1μmのポリイミド樹脂膜とした時の308nmの吸光度が0.1以上0.8以下となるポリイミド前駆体である。この吸光度を0.8以下とすることにより、可視光領域における吸光度が十分に抑えられ、フレキシブル透明基板等への適用が可能となる他、レーザー剥離後のポリイミド樹脂膜の変色を抑制することが可能となる。

レーザー剥離のメカニズムはいまだ明らかではないが、本発明者らは、照射された308nmのレーザー光によって、支持体の近傍にあるポリイミド樹脂膜中の、（a）ポリイミド前駆体及び（b）アルコキシシラン化合物のうちの少なくとも一方に由来する部分の一部がガス化する結果、ポリイミド樹脂膜が支持体から剥離するものと推察している。しかし、樹脂膜の吸光度

が0.8を超える場合には、短時間で多量のガスが発生し、その結果、剥離後の樹脂膜が変色すると推察される。剥離後の樹脂膜の変色をより効果的に抑制する観点から、上記の吸光度は、0.7以下が好ましく、0.6以下が特に好ましい。

一方、上記吸光度を0.1以上とすることにより、低いエネルギー照射によっても、樹脂膜を容易に剥離することが可能となる。上記吸光度が0.1未満である場合には、基板上の樹脂膜はガス化に必要なエネルギーを吸収することができず、従って後述の(b)アルコキシシラン化合物を使用した場合であっても剥離することができない。このような観点から、上記の吸光度は、0.2以上であることがより好ましく、0.3以上であることが特に好ましい。

[0020] 本実施形態における(a)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を反応することにより得られるポリアミド酸である。

上記テトラカルボン酸二無水物としては、具体的には、例えば、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（以下、6FDAとも記す。）、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、ピロメリット酸二無水物（以下、PMDAとも記す。）、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、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（以下、BPDAとも記す。）、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'-ビフェニルビス（トリメリット酸モノエステル酸無水物）（以下TAHQとも記す）、4,4'-オキシジフタル酸二無水物（以下

、ODPAとも記す。)、チオー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、1, 2, 7, 8-フェナントレンテトラカルボン酸二無水物、エチレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物(以下、CHDAと記す。)、3, 3', 4, 4'-ビスシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物、カルボニル-4, 4'-ビス(シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸)二無水物、メチレン-4, 4'-ビス(シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸)二無水物、1, 2-エチレン-4, 4'-ビス(シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸)二無水物、1, 1-エチリデン-4, 4'-ビス(シクロヘキサン-1,

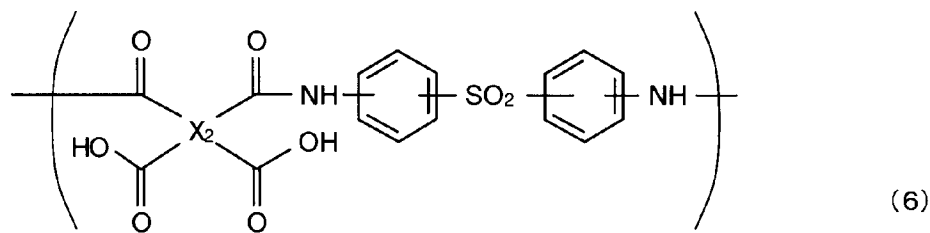
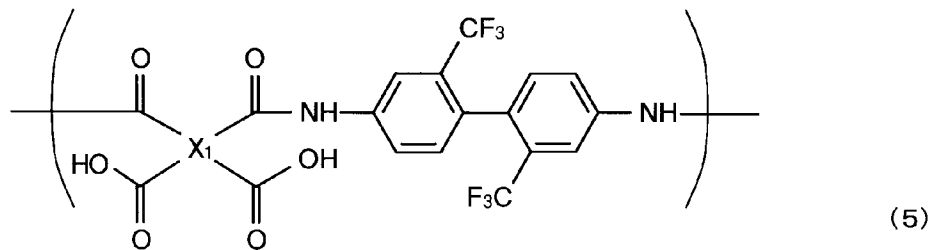
2-ジカルボン酸)二無水物、2, 2-プロピリデン-4, 4'-ビス(シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸)二無水物、オキシ-4, 4'-ビス(シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸)二無水物、チオ-4, 4'-ビス(シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸)二無水物、スルホニル-4, 4'-ビス(シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸)二無水物、ビスシクロ[2, 2, 2]オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、rel-[1S, 5R, 6R]-3-オキサビスシクロ[3, 2, 1]オクタン-2, 4-ジオン-6-スピロ-3'-(テトラヒドロフラン-2', 5'-ジオン)、4-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-1, 2-ジカルボン酸無水物、エチレングリコール-ビス-(3, 4-ジカルボン酸無水物フェニル)エーテル等が挙げられる。上記ビフェニルテトラカルボン酸二無水物としては、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物が好ましい。

[0021] 上記ジアミンとしては、具体的には、例えば、4, 4'-(ジアミノジフェニル)スルホン(以下、4, 4'-DASとも記す)、3, 4'-(ジアミノジフェニル)スルホン及び3, 3'-(ジアミノジフェニル)スルホン、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ペンジジン(以下、TFMBとも記す)、2, 2-ジメチル4, 4'-ジアミノビフェニル、1, 4-ジアミノベンゼン(以下p-PDとも記す)、1, 3-ジアミノベンゼン、4-アミノフェニル4'-アミノベンゾエート、4, 4'-ジアミノベンゾエート、4, 4'-(又は3, 4'-3, 3'-2, 4'-)ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-(又は3, 3'-)ジアミノジフェニルスルフォン、4, 4'-(又は3, 3'-)ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ベンゾフェノンジアミン、3, 3'-ベンゾフェノンジアミン、4, 4'-ジ(4-アミノフェノキシ)フェニルスルフォン、4, 4'-ジ(3-アミノフェノキシ)フェニルスルフォン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、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、2-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}プロパン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2', 6, 6'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2', 6, 6'-テトラトリフルオロメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、ビス{(4-アミノフェニル)-2-プロピル} 1, 4-ベンゼン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)フルオレン、3, 3'-ジメチルベンチジン、3, 3'-ジメトキシベンチジン及び3, 5-ジアミノ安息香酸、2, 6-ジアミノピリジン、2, 4-ジアミノピリジン、ビス(4-アミノフェニル-2-プロピル)-1, 4-ベンゼン 3, 3'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル(3, 3'-TFDB、2, 2'-ビス[3(3-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン(3-BDAF)、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(4-BDAF)、2, 2'-ビス(3-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン(3, 3'-6F)、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン(4, 4'-6F)等が挙げられる。

[0022] 本実施形態における(a)ポリイミド前駆体は、上記の要件を充足するものであれば、その構造は限定されない。しかしながら、Y Iを抑制する観点から、下記式(5)及び(6)：

[化7]



{式中、 X_1 及び X_2 は、それぞれ独立に、炭素数4～32の4価の有機基である。}のそれぞれで示される構造単位から選択される1種以上を有することが好ましい。

本発明の樹脂組成物を硬化膜とした時の線膨張係数（CTE）を可及的に低く抑制するとの観点からは、上記一般式（5）で示される構造単位を有するものであることが好ましく、

本発明の樹脂組成物を硬化膜とした時の γ の低下及び複屈折率の低下の観点からは、上記一般式（6）で示される構造単位を有するものであることが好ましい。

前記式（5）中の X_1 及び前記式（6）中の X_2 は、それぞれ、テトラカルボン酸二無水物に由来する構造単位であり、使用したテトラカルボン酸二無水物から2つの酸無水物基を除去して得られる4価の基である。

[0023] 前記式（5）中の X_1 は、PMDA、BPDA、ODPA、6FDA、及びTAHQから選択される1種以上のテトラカルボン酸二無水物に由来する4価の基であることが好ましい。前記式（5）中の X_1 は、これらのうち、PMDAに由来する4価の基とBPDAに由来する4価の基との双方を含む

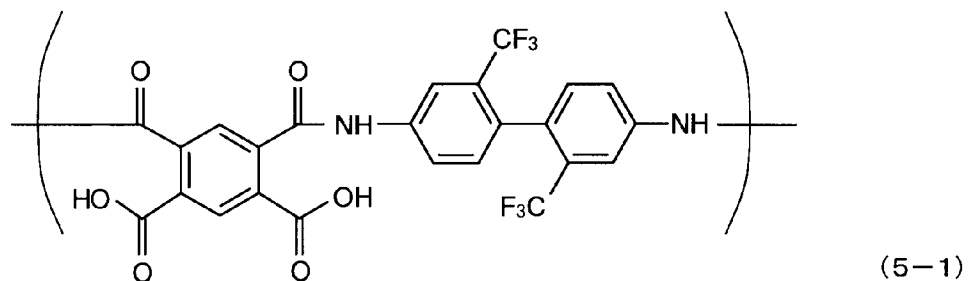
ことが、残留応力の低減、 T_g 向上、及び機械伸度向上の観点から好ましく、

PMDAに由来する4価の基と、ODPA又は6FDAに由来する4価の基と、の双方を含むことが、 YI の低下及び機械伸度向上の観点から好ましく、そして、

PMDAに由来する4価の基と、TAHQに由来する4価の基と、の双方を含むことが、 YI の低下、 T_g 向上、及び機械伸度向上の観点から好ましい。

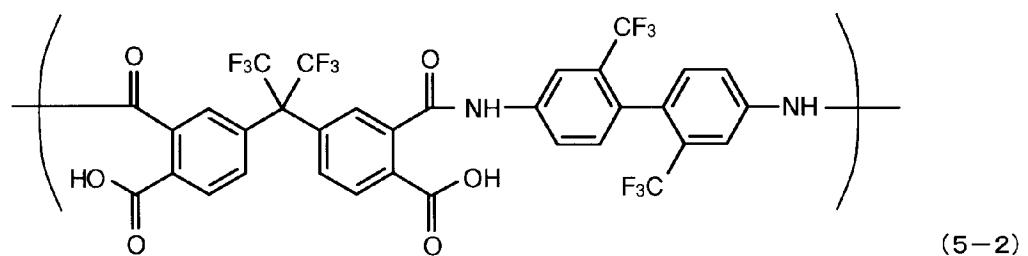
[0024] 上記一般式(5)で示される構造単位を有する(a)ポリイミド前駆体としては、下記式(5-1)：

[化8]



で示される構造単位、及び、下記式(5-2)：

[化9]



で示される構造単位を有するポリイミド前駆体が好ましい。

[0025] ここで、前記共重合体の構造単位(5-1)と(5-2)との比(モル比

）は、得られるポリイミド樹脂膜のCTE及び黄色度（YI）の観点から、
（5）：（6）＝90：10～50：50が好ましい。上記式（5）及び（6）の比は、たとえば、¹H-NMRスペクトルの結果から求めることができる。共重合体は、ブロック共重合体でもランダム共重合体でもよい。

このようなポリイミド前駆体（共重合体）は、PMDA及び6FDAと、TFMBと、を重合させることにより得ることができる。すなわち、PMDAとTFMBとが重合することにより構造単位（5-1）を形成し、6FDAとTFMBとが重合することにより構造単位（5-2）を形成する。上記構造単位（5-1）及び（5-2）の比は、PMDA及び6FDAの使用比率を変えることにより、調整することができる。

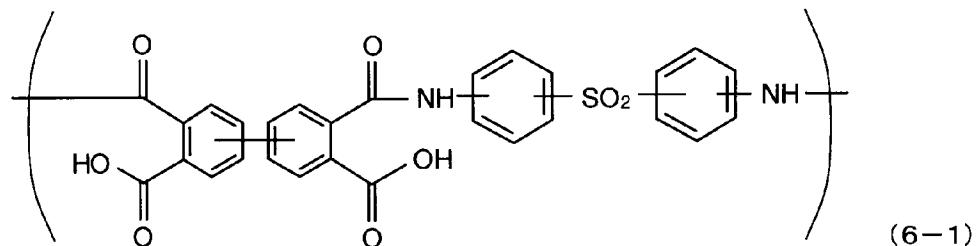
[0026] 本実施の形態における（a）ポリイミド前駆体は、必要に応じて、本発明が所期する性能を損なわない範囲で、上記式（5）で示される構造単位以外の構造単位を含有していてもよい。

本実施の形態に係る（a）ポリイミド前駆体（共重合体）は、上記構造単位（5）の質量が、該共重合体の全質量を基準として、30質量%以上であることが低CTEの観点から好ましく、70質量%以上であることが低YIの観点から好ましい。最も好ましくは100質量%である。

[0027] 前記式（6）中のX₂は、PMDA、BPDA、ODPA、6FDA、及びTAHQから選択される1種以上のテトラカルボン酸位無水物に由来する4価の基であることが好ましい。前記式（6）中のX₂は、これらのうち、PMDA又はBPDAに由来する4価の基を含むことが、残留応力の低減、T_g向上、及び機械伸度向上の観点から好ましく、ODPA又は6FDAに由来する4価の基を含むことが、YIの低下及び機械伸度向上の観点から好ましく、TAHQに由来する4価の基を含むことが、YIの低下、T_g向上、及び機械伸度向上の観点から好ましい。

[0028] 前記式（6）中のX₂としては、BPDAに由来する4価の基を含むことが好ましい。この場合のポリイミド前駆体は、下記式（6-1）

[化10]



で示される構造単位を有する。上記式（6-1）の左側のビフェニルユニットは、3, 3' 位又は3, 4' 位で結合していることが好ましい。このようなポリイミド前駆体は、BPDAと4, 4'-DASとの重合により、得ることができる。この時、BPDAとともに他のテトラカルボン酸二無水物を使用してもよいし、4, 4'-DASとともに他のジアミンを使用してもよい。

[0029] 本実施の形態における（a）ポリイミド前駆体は、必要に応じて、本発明が所期する性能を損なわない範囲で、上記式（5）で示される構造単位以外の構造単位を含有してもよい。

本実施の形態に係る（a）ポリイミド前駆体（共重合体）においては、上記構造単位（6）の質量が、該共重合体の全質量を基準として、30質量%以上であることが低複屈折の観点から好ましく、70質量%以上であることが低YIの観点から好ましい。最も好ましくは100質量%である。

[0030] 本実施の形態における（a）ポリイミド前駆体として最も好ましくは、上記式（5）で示される構造単位のみを有するポリイミド前駆体か、又は上記式（6）で示される構造単位のみを有するポリイミド前駆体の場合である。

[0031] 本発明の（a）ポリイミド前駆体（ポリアミド酸）の分子量は、重量平均分子量として、10,000～500,000が好ましく、10,000～300,000がより好ましく、20,000～200,000が特に好ましい。重量平均分子量が10,000以上であれば、塗布した樹脂組成物を加熱する工程において、樹脂膜にクラックが発生せず、良好な機械特性を得

ることができる。一方、重量平均分子量が500,000以下であれば、ポリアミド酸の合成時に重量平均分子量をコントロールすることができ、或いは適度な粘度の樹脂組成物を得ることができる。

[0032] 本実施の形態に係る(a)ポリイミド前駆体の数平均分子量は、3,000~500,000であることが好ましく、より好ましくは5,000~500,000、さらに好ましくは7,000~300,000、特に好ましくは10,000~250,000である。該分子量が3,000以上であることが、耐熱性や強度(例えば強伸度)を良好に得る観点で好ましく、500,000以下であることが、溶媒に対する(a)ポリイミド前駆体の溶解性の観点、及び塗工時に所望の膜厚にて滲みなく塗工できる観点から、好ましい。高い機械伸度を得る観点からは、数平均分子量は50,000以上であることが好ましい。

本開示において、重量平均分子量及び数平均分子量は、それぞれ、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用い、標準ポリスチレン換算にて求められる値である。

[0033] 好ましい態様において、(a)ポリイミド前駆体は、その構造の一部がイミド化されていてもよい。これについて、詳しくは後述する。

[0034] 本実施形態における(a)ポリイミド前駆体(ポリアミド酸)は、従来公知の合成方法で合成することができる。例えば、溶媒に所定の種類及び量のジアミンを溶解させて溶液とし、該溶液に、所定の種類及び量のテトラカルボン酸二無水物を添加し、攪拌する。

各モノマー成分を溶解させる時には、必要に応じて加熱してもよい。反応温度は-30~200℃が好ましく、20~180℃がより好ましく、30~100℃が特に好ましい。反応は、3~100時間とすることが好ましく、この範囲の時間で重合は完了する。具体的には、上記の好ましい反応温度を上記の好ましい反応時間維持した後、そのまま室温(20~25℃)、又は適当な温度において攪拌を続け、GPC測定により所望の分子量になったことを確認した時点を反応の終点とすることができる。

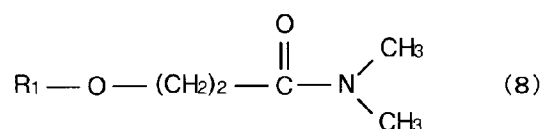
[0035] 上述のようにして得られたポリアミド酸に、N，N－ジメチルホルムアミドジメチルアセタール又はN，N－ジメチルホルムアミドジエチルアセタールを加えて加熱することにより、ポリアミド酸の有するカルボン酸の一部、又は全部をエステル化してもよい。この処理により、（a）ポリイミド前駆体と溶媒とを含む溶液の、室温保管時の粘度安定性を向上することができる。

[0036] 上記のようなエステル変性ポリアミド酸は、上記した事後エステル化のほかに、事前エステル化によっても合成することができる。すなわち、上述のテトラカルボン酸二無水物を、予め酸無水物基に対して1当量の1価のアルコールと反応させ、更に塩化チオニル、ジシクロヘキシルカルボジイミド等の適当な脱水縮合剤と反応させた後に、ジアミンと縮合反応させることによっても、エステル変性ポリアミド酸を得ることができる。

[0037] 上記重合反応の溶媒としては、ジアミン及びテトラカルボン酸二無水物、並びに生じたポリアミド酸を溶解することのできる溶媒であれば、特に制限はされない。このような溶媒の具体例としては、非プロトン性溶媒、フェノール系溶媒、並びにエーテル及びグリコール系溶媒が挙げられる。

[0038] 具体的には、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、下記一般式（8）：

[化11]



{式中、R₁はメチル基又はn－ブチル基である。} で示される化合物等のアミド系溶媒；γ－ブチロラクトン、γ－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

の含りん系アミド系溶媒；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。上記式（3）で示される化合物は、市販品として入手可能である。例えば、出光興産社製のエクアミドM100（ R_1 =メチル基）及びエクアミドB100（ R_1 = n -ブチル基）である。

[0039] 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。

[0040] これらの中でも、常圧における沸点が、60～300℃である溶媒が好ましく、140～280℃である溶媒がより好ましく、170～270℃である溶媒が特に好ましい。溶媒の沸点が300℃以下であれば、膜形成における乾燥工程の時間を短くすることができる。溶媒の沸点を60℃以上とすることにより、乾燥工程において、表面の荒れ及び気泡のない均一な樹脂膜を得ることができる。

同様の理由から、有機溶媒の20℃における蒸気圧は、250Pa以下であることが好ましい。

[0041] このように、有機溶剤の沸点が170～270℃であること、及び20℃における蒸気圧が250Pa以下であることが、溶解性、及び塗工時エッジはじき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、 γ -ブチロラクトン、エクアミドM100、エクアミドB100等が、好ましい溶媒として挙げられる。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。

[0042] 本発明における（a）ポリイミド前駆体（ポリアミド酸）は、上記に例示した有機溶媒を溶媒とする溶液（以下、ポリアミド酸溶液ともいう）として得られる。得られたポリアミド酸溶液の全量に対するポリアミド酸成分の割合は、塗膜形成性の観点から、5～60質量％が好ましく、10～50質量％がさらに好ましく、10～40質量％が特に好ましい。

[0043] 上記ポリアミド酸溶液の溶液粘度は、25℃において、500～200,000 mPa・sが好ましく、2,000～100,000 mPa・sがより好ましく、3,000～30,000 mPa・sが特に好ましい。溶液粘度は、E型粘度計（東機産業株式会社製VISCONICEHD）を用いて測定できる。溶液粘度が300 mPa・s以上であれば膜形成の際に容易に塗布できる。一方で溶液粘度が200,000 mPa・s以下であれば、（a）ポリイミド前駆体を合成する際の攪拌が容易になる。

しかしながら、ポリアミド酸合成の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ポリアミド酸溶液を得ることも可能である。

[0044] 本実施の形態の（a）ポリイミド前駆体は、YIが10 μm膜厚で15以下であるようなポリイミド膜を形成し得るため、無色透明ポリイミド基板上にTFT素子装置を備えたディスプレイ製造工程に適用し易い利点を有する。本実施の形態の好ましい態様においては、（a）ポリイミド前駆体を溶媒（例えば、N-メチル-2-ピロリドン）に溶解して得られる溶液を支持体の表面に塗布した後、該溶液を窒素雰囲気下300～550℃（例えば380℃）で加熱（例えば1時間）して得られる膜厚10 μmの樹脂膜における黄色度YIが15以下である。膜厚が10 μmでない場合には、当業者に知られた方法による膜厚換算の手法によって、10 μm膜厚における値を知ることができる。

[0045] [アルコキシシラン化合物]

次に、本実施の形態に係る（b）アルコキシシラン化合物について説明す

る。

本実施の形態に係るアルコキシシラン化合物は、0.001重量% NMP 溶液とした時の308 nmの吸光度が、溶液の厚さ1 cmにおいて、0.1以上1.0以下である。この要件を充足すれば、その構造は特に限定されない。吸光度がこの範囲内にあることにより、得られる樹脂膜が、高い透明性を保ったまま、レーザー剥離を容易とすることができる。

上記の吸光度は、レーザー剥離を容易とする観点から、0.12以上が好ましく、0.15以上が特に好ましい。透明性の観点から、0.4以下が好ましく、0.3以下が特に好ましい。

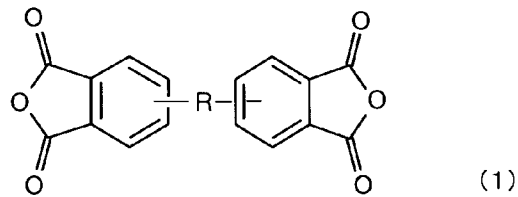
本実施の形態に係る(b)アルコキシシラン化合物による波長308 nmの光の吸収は、化合物中のベンゾフェノン基、ビフェニル基、ジフェニルエーテル基、ニトロフェノール基、カルバゾール基等の官能基に帰属される。従来公知の樹脂膜前駆体組成物に含有されていたアルコキシシラン化合物による波長308 nmの光の吸光度は0.1未満であった。しかしながら本発明は、波長308 nmに吸収を有する官能基を有する(b)アルコキシシラン化合物を用いる。このことにより、得られるポリイミド樹脂膜による可視光領域の吸収を抑制しつつ、低エネルギーのレーザー照射による膜剥離を可能としたものである。

[0046] 上記アルコキシシラン化合物は、例えば、

テトラカルボン酸二無水物とアミノトリアルコキシシラン化合物との反応、ジカルボン酸無水物とアミノトリアルコキシシラン化合物との反応、アミノ化合物とイソシアネートトリアルコキシシラン化合物との反応、アミノ化合物と、酸無水物基を有するトリアルコキシシラン化合物との反応等により、合成することができる。上記テトラカルボン酸二無水物、ジカルボン酸無水物、及びアミノ化合物は、それぞれ、芳香族環（特にベンゼン環）を有するものであることが好ましい。

[0047] 本実施形態に係るアルコキシシラン化合物は、接着性の観点から、下記一般式(1)：

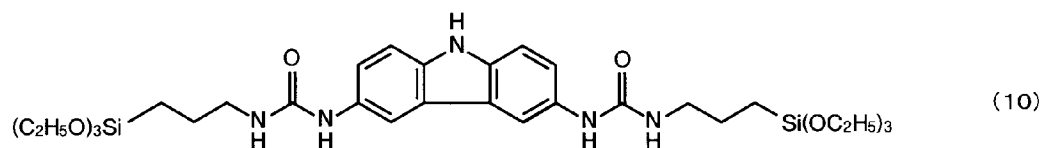
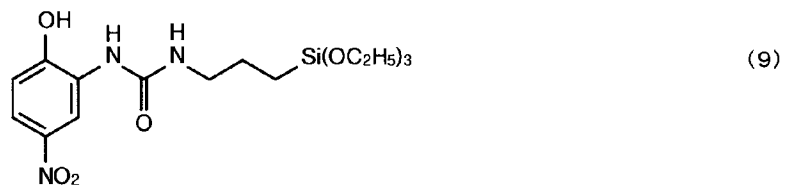
[化12]



{式中、Rは、カルボニル基、単結合、酸素原子、硫黄原子、又は炭素数1～5のアルキレン基を示す。}で示されるテトラカルボン酸二無水物と、アミノトリアルコキシシラン化合物と、の反応生成物；

下記式(9)及び(10)：

[化13]



のそれぞれで示される化合物等であることが好ましい。

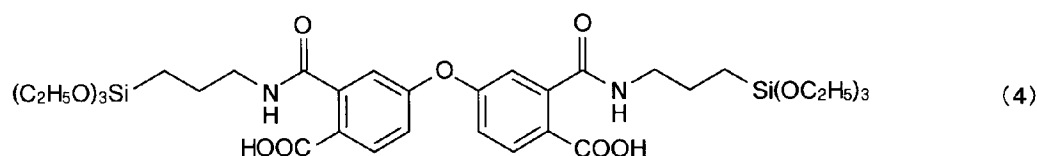
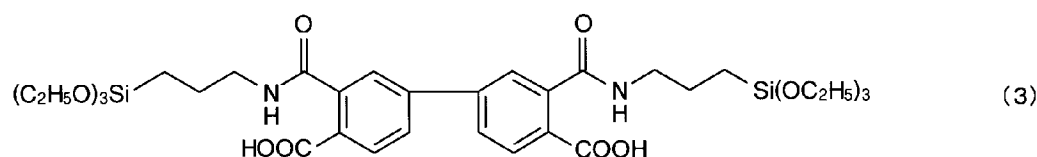
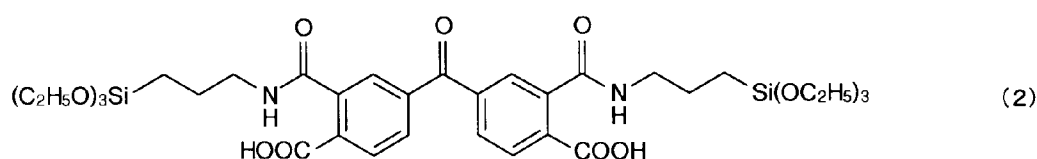
[0048] 本実施形態における上記テトラカルボン二無水物とアミノトリアルコキシシランの反応は、例えば、2モルのアミノトリアルコキシシランを適当な溶媒に溶解させて得られた溶液に1モルのテトラカルボン酸二無水物を添加し、好ましくは0℃～50℃の反応温度において、好ましくは0.5～8時間の反応時間で行うことができる。

上記溶媒は、原料化合物及び生成物が溶解すれば限定されないが、上記(a)ポリイミド前駆体との相溶性の観点から、例えば、N-メチル-2-ピ

ロリドン、γ-ブチロラクトン、エクアミドM100（商品名、出光リテール販売社製）、エクアミドB100（商品名、出光リテール販売社製）等が、好ましい。

[0049] 本実施形態に係るアルコキシシラン化合物は、透明性、接着性、及び剥離性の観点から、上記式（9）及び（10）、並びに下記一般式（2）～（4）：

[化14]



のそれぞれで示される化合物より成る群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

本実施の形態に係る樹脂組成物における（b）アルコキシシラン化合物の含有量は、十分な接着性と剥離性が発現される範囲で、適宜設計可能である。好ましい範囲として、（a）ポリイミド前駆体100質量%に対して、（b）アルコキシシラン化合物を0.01～20質量%の範囲を例示することができる。

[0050] （a）ポリイミド前駆体100質量%に対する（b）アルコキシシラン化合物の含有量が0.01質量%以上であることにより、得られる樹脂膜において、支持体との良好な密着性を得ることができる。（b）アルコキシシラ

ン化合物の含有量が20質量%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。(b) アルコキシシラン化合物の含有量は、(a) ポリイミド前駆体に対して、0.02～15質量%であることがより好ましく、0.05～10質量%であることが更に好ましく、0.1～8質量%であることが特に好ましい。

[0051] <樹脂組成物>

本発明の別の態様は、前述した(a) ポリイミド前駆体と、(b) アルコキシシラン化合物と、を含有し、(c) 好ましくは更に有機溶剤を含有する、樹脂組成物を提供する。樹脂組成物は、典型的にはワニスである。

[0052] [(c) 有機溶剤]

(c) 有機溶剤は、本発明における(a) ポリイミド前駆体(ポリアミド酸)及び(b) アルコキシシラン化合物を溶解できるものであれば特に制限はない。このような(c) 有機溶剤としては、上記(a) ポリイミド前駆体の合成時に用いることのできる溶媒として上記した溶媒を用いることができる。(c) 有機溶剤は、(a) ポリアミド酸の合成時に用いられる溶媒と同一でも異なってもよい。

(c) 有機溶剤の使用量としては、樹脂組成物の固形分濃度が3～50質量%となる量とすることが好ましい。樹脂組成物の粘度(25℃)としては、500 mPa・s～100,000 mPa・sが好ましい。

[0053] [その他の成分]

本発明の樹脂組成物は、上記(a)～(c)成分の他に、界面活性剤又はレベリング剤等を含有してもよい。

[0054] (界面活性剤又はレベリング剤)

界面活性剤又はレベリング剤を樹脂組成物に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、塗布後の塗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又はレベリング剤としては、例えば、シリコーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、及びその他の非イオン界面活性剤が挙げ

られる。これらの具体例は、それぞれ、以下のとおりである。

[0055] シリコン系界面活性剤：オルガノシロキサンポリマーKF-640、642、643、KP341、X-70-092、X-70-093、KBM303、KBM403、KBM803（以上、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（以上、商品名、東レ・ダウコーニング・シリコン社製）；SILWET L-77、L-7001、FZ-2105、FZ-2120、FZ-2154、FZ-2164、FZ-2166、L-7604（以上、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（以上、商品名、ビッケミー・ジャパン製）；グラノール（商品名、共栄社化学社製）等

フッ素系界面活性剤：メガファックF171、F173、R-08（大日本インキ化学工業株式会社製、商品名）；フロラードFC4430、FC4432（住友スリーエム株式会社、商品名）等

[0056] その他の非イオン界面活性剤：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

これらの界面活性剤の中でも、樹脂組成物の塗工性（塗膜のスジ抑制）の観点から、シリコン系界面活性剤又はフッ素系界面活性剤が好ましく、YI値及び全光線透過率キュア時の酸素濃度依存性を低減するとの観点から、シリコン系界面活性剤がより好ましい。

[0057] 界面活性剤又はレベリング剤を用いる場合、その配合量は、樹脂組成物中の（a）ポリイミド前駆体100質量部に対して、0.001～5質量部が好ましく、0.01～3質量部がより好ましい。

[0058] 上述の各成分を含有する樹脂組成物を調製した後、得られた溶液を130

～200℃において5分～2時間加熱することにより、(a)ポリイミド前駆体が析出を起こさない程度に該前駆体の一部をイミド化してもよい。イミド化率は、温度及び時間を適宜に調整することにより制御することができる。(a)ポリイミド前駆体部分イミド化することにより、樹脂組成物の室温保管時の粘度安定性を向上することができる。この場合のイミド化率の範囲としては、5%～70%とすることが、(a)樹脂前駆体の溶解性及び樹脂組成物の保存安定性の双方のバランスをとる観点から好ましい。

[0059] 本発明の樹脂組成物の製造方法は、特に限定されるものではない。例えば、(a)ポリイミド前駆体を合成した際に用いた溶媒と(c)有機溶剤とが同一の場合には、合成した(a)ポリイミド前駆体溶液に(b)アルコキシシラン化合物及びその他の成分を添加して、樹脂組成物とすることができる。(c)有機溶剤及び他の添加剤を添加した後に、必要に応じて室温で攪拌混合してもよい。この攪拌混合は、例えば、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。ワニスの粘度が高い場合は、粘度を下げる目的で26～100℃の熱を加えてもよい。

[0060] 一方、(a)ポリイミド前駆体を合成した際に用いた溶媒と(c)有機溶剤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、再沈殿、溶媒留去等の適当な方法により除去して(a)ポリイミド前駆体を得た後に、室温～80℃の温度範囲で、(c)有機溶剤及び必要に応じてその他の成分を添加して、攪拌混合してもよい。

[0061] 本発明の実施に係る樹脂組成物の水分量は、樹脂組成物の保存時の粘度安定性の観点から、3,000ppm以下であることが好ましく、1,000ppm以下であることがより好ましく、500ppm以下であることが更に好ましい。樹脂組成物の水分量が上記範囲内である場合、保存安定性が良好である理由は不明確である。しかし、該水分がポリイミド前駆体の分解再結合に関与しているためと考えられる。

[0062] 本発明の好ましい態様においては、本実施形態の樹脂組成物を支持体の表

面に塗布した後、得られた塗膜を窒素雰囲気下、 $300^{\circ}\text{C}\sim 550^{\circ}\text{C}$ において加熱することによって得られる膜厚 $10\mu\text{m}$ の樹脂膜の黄色度は、 15 以下である。膜厚が $10\mu\text{m}$ でない場合には、当業者に知られた方法による膜厚換算の手法によって、 $10\mu\text{m}$ 膜厚における値を知ることができる。

本実施の形態に係る樹脂組成物は、室温保存安定性に優れ、室温で2週間保存した場合の粘度変化率は、初期粘度に対して 10% 以下である。本実施の形態に係る樹脂組成物は、室温保存安定性に優れるから、冷凍保管が不要であり、ハンドリングし易い。

[0063] 本発明の樹脂組成物は、液晶ディスプレイ、有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ、フィールドエミッションディスプレイ、電子ペーパー等の表示装置の透明基板を形成するために用いることができる。具体的には、薄膜トランジスタ（TFT）の基板、カラーフィルタの基板、透明導電膜（ITO、IndiumThinOxide）の基板等を形成するために用いることができる。

[0064] <樹脂膜>

本発明の別の態様は、前述の樹脂組成物を加熱して得られるポリイミド樹脂膜を提供する。本発明の更に別の態様は、

前述の樹脂組成物を支持体の表面上に塗布する工程（塗布工程）と、
塗布した樹脂組成物を乾燥し、溶媒を除去する工程（乾燥工程）と、
前記支持体及び前記樹脂組成物を加熱して該樹脂組成物に含まれる樹脂前駆体をイミド化してポリイミド樹脂膜を形成する工程（加熱工程）と、
前記ポリイミド樹脂膜を前記支持体から剥離する工程（剥離工程）と、
を含む、樹脂膜の製造方法を提供する。

[0065] 本実施の形態に係る樹脂膜の製造方法において、支持体としては、その後の工程の乾燥温度における耐熱性を有し、剥離性が良好であれば、特に限定されない。例えば、ガラス（例えば、無アルカリガラス）、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）等ステンレス、アルミナ、銅、ニッケル、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から成る基板等が用いられる。

[0066] より具体的には、本実施の形態における樹脂組成物を、上記基板の主面上に形成された接着層上に塗布及び乾燥し、不活性雰囲気下で300～500℃の温度において加熱・硬化することにより、所望のポリイミド樹脂膜を形成することができる。

最後に、得られたポリイミド樹脂膜を支持体から剥離する。

[0067] ここで、塗布方法としては、例えば、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、スピンコート、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に代表される印刷技術；等を応用することができる。

本発明における樹脂組成物の塗布厚は、目的とするポリイミド樹脂膜の厚さ、及び樹脂組成物中の固形分濃度の割合により、適宜調整されるものである。好ましくは、1～1,000μm程度である。塗布工程は、室温で実施してもよいし、樹脂組成物を40～80℃の範囲で加温して実施してもよい。後者の温度を採用すると、樹脂組成物の粘度が下がるから、塗布工程の作業性を向上することができる。

[0068] 塗布工程に続き、乾燥工程を行う。

乾燥工程は、有機溶剤除去の目的で行われる。この乾燥工程は、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利用して行うことができる。乾燥温度は、80～200℃とすることが好ましく、100～150℃とすることがより好ましい。

[0069] 続いて、加熱工程を行う。この加熱工程は、上記乾燥工程で樹脂膜中に残留した有機溶剤の除去を行うとともに、樹脂組成物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。

加熱工程は、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適宜の装置を用いて行うことができる。この加熱工程は、前記乾燥工程と同時に行ってもよいし、前記乾燥工程に続いて逐次的に行ってもよい。

[0070] 加熱工程は、空気雰囲気下で行ってもよいし、不活性ガス雰囲気下で行ってもよい。安全性、並びに得られるポリイミド樹脂膜の透明性及び YI 値の観点から、不活性ガス雰囲気下で行うことが推奨される。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。加熱工程における加熱温度は、(c)有機溶剤の種類にもよるが、 $250^{\circ}\text{C}\sim 550^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $300\sim 350^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。この加熱温度が 250°C 以上であれば十分にイミド化でき、加熱温度が 550°C 以下であれば低 YI 値及び高耐熱性を有するポリイミド樹脂膜を得ることができる。加熱時間は、好ましくは $0.5\sim 3$ 時間程度である。

[0071] 本発明の場合、該加熱工程における酸素濃度は、得られるポリイミド樹脂膜の透明性及び YI 値の観点から、 $2,000\text{ ppm}$ 以下が好ましく、 100 ppm 以下がより好ましく、 10 ppm 以下が更に好ましい。酸素濃度を $2,000\text{ ppm}$ 以下にすることにより、得られるポリイミド樹脂膜の YI 値を、膜厚 $10\mu\text{m}$ 換算値として、 15 以下にすることができる。

[0072] そして、ポリイミド樹脂膜の使用用途・目的によっては、加熱工程の後、得られたポリイミド樹脂膜を、支持体から剥離する剥離工程が必要となる。この剥離工程は、基材上に形成されたポリイミド樹脂膜を、室温 $\sim 50^{\circ}\text{C}$ 程度まで冷却後、実施される。

この剥離工程としては、下記の方法が挙げられる。

(1) 前記方法によりポリイミド樹脂膜／支持体を含む積層体を得て、該積層体の支持体側からレーザーを照射して、ポリイミド樹脂膜と支持体との界面をアブレーション加工することにより、ポリイミド樹脂膜を剥離する方法。ここで用いられるレーザーの種類としては、例えば、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。レーザーの波長としては、308nm等のスペクトルを用いる（特表2007-512568公報及び特表2012-511173公報等参照）ことが好ましい。

（２）予め支持体上に形成した剥離層上にポリイミド樹脂膜を形成して、ポリイミド樹脂膜／剥離層／支持体を含む積層体を得た後に、ポリイミド樹脂膜を剥離する方法。ここで用いられる剥離層としては、例えば、パリレン（登録商標、日本パリレン合同会社製）、酸化タングステン等を用いる方法；植物油系、シリコン系、フッ素系、アルキッド系等の離型剤を用いる方法；

等が挙げられる。

（３）支持体としてエッチング可能な金属を用いて、ポリイミド樹脂膜／金属支持体を含む積層体を得て、その後、エッチャントで金属をエッチングすることにより、ポリイミド樹脂膜を得る方法。ここで用いられる金属としては、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」）、アルミ等が挙げられ；

エッチャントとしては、例えば、銅：塩化第二鉄、アルミ：希塩酸等が挙げられる。

（４）前記方法により、ポリイミド樹脂膜／支持体を含む積層体を得た後、ポリイミド樹脂膜表面に粘着フィルムを貼り付け、支持体から粘着フィルム／ポリイミド樹脂膜を分離し、しかる後に、粘着フィルムからポリイミド樹脂膜を分離する方法。

[0073] これらの剥離方法の中でも、

得られるポリイミド樹脂膜の表裏の屈折率差、YI値、及び伸度の観点からは、方法（１）又は方法（２）が適切であり；

得られるポリイミド樹脂膜の表裏の屈折率差の観点からは方法（１）がより適切である。前記方法（１）と方法（２）とを併用する態様も好適である（特開2010-67957公報、特開2013-179306公報等を参照）。

方法（３）の支持体として銅を用いた場合には、得られるポリイミド樹脂膜のＹＩ値が大きくなり、伸度が小さくなっている。これは、銅イオンが何らかの関与をしているためと考えられる。

[0074] 本実施の形態に係るポリイミド樹脂膜（硬化物）の厚さは、特に限定されず、１～２００μｍの範囲であることが好ましく、より好ましくは５～１００μｍである。

本実施の形態に係る樹脂膜は、１０μｍ膜厚における黄色度が１５以下であることが好ましい。このような特性は、例えば、本開示の樹脂前駆体を、窒素雰囲気下、より好ましくは、酸素濃度２，０００ｐｐｍ以下で、３００℃～５５０℃、より特別には３５０℃で、イミド化することにより良好に実現される。

[0075] ＜積層体＞

本発明の別の態様は、支持体と、該支持体の表面上に形成された、前述の樹脂組成物を加熱して得られるポリイミド樹脂膜と、を含む、積層体を提供する。

本発明の更に別の態様は、支持体の表面上に、前述の樹脂組成物を塗布する工程（塗布工程）と、

前記支持体及び前記樹脂組成物を加熱して該樹脂組成物に含まれる（ａ）ポリイミド前駆体をイミド化してポリイミド樹脂膜を形成し、これにより該支持体及び該ポリイミド樹脂膜を含む積層体を得る工程（加熱工程）と、を含む、積層体の製造方法を提供する。

このような積層体は、例えば、前述の樹脂膜の製造方法と同様に形成したポリイミド樹脂膜を、支持体から剥離しないことによって製造できる。

[0076] この積層体は、例えば、フレキシブルデバイスの製造に用いられる。より具体的には、支持体上に形成したポリイミド樹脂膜の上に素子又は回路を形成し、その後、支持体を剥離してポリイミド樹脂膜からなるフレキシブル透明基板を具備するフレキシブルデバイスを得ることができる。

従って、本発明の別の態様は、前述の樹脂組成物を加熱して得られるポリ

イミド樹脂膜を含むフレキシブルデバイス材料を提供する。

[0077] 以上説明したように、本実施の形態に係る（a）ポリイミド前駆体を用いて、保存安定性に優れ、塗工性に優れた樹脂組成物を製造することができる。この樹脂組成物から得られるポリイミド樹脂膜の黄色度（YI値）は、キュア時の酸素濃度に依存することが少ない。従って該樹脂組成物は、フレキシブルディスプレイの透明基板における使用に適している。

[0078] また、本実施の形態に係るポリイミド樹脂膜は、膜の厚さ10 μ mを基準として、黄色度が15以下であることが好ましい。

一般に、ポリイミド樹脂膜を作製する際に使用するオーブン内の酸素濃度依存性が少ない方が、安定的にYI値の低い樹脂膜を得るのに有利である。しかしながら、本実施の形態に係る樹脂組成物は、2,000ppm以下の酸素濃度において、低いYI値を有するポリイミド樹脂膜を安定して製造することができる。

本実施の形態に係るポリイミド樹脂膜は、フレキシブル基板を取り扱う際の歩留まりを向上させる観点から、破断強度に優れることが好ましい。定量的には、該ポリイミド樹脂膜の引張伸度が30%以上であることが好ましい。

[0079] 本発明の別の態様は、ディスプレイ基板の製造に用いられるポリイミド樹脂膜を提供する。また本発明の更に別の態様は、支持体の表面上に本実施の形態に係る樹脂組成物を塗布する工程（塗布工程）と、

前記支持体及び前記樹脂組成物を加熱して（a）ポリイミド前駆体をイミド化して、前述のポリイミド樹脂膜を形成する工程（加熱工程）と、

前記ポリイミド樹脂膜上に素子又は回路を形成する工程（実装工程）と、

前記素子又は回路が形成された前記ポリイミド樹脂膜を剥離する工程（剥離工程）と

を含む、ディスプレイ基板の製造方法を提供する。

上記方法において、塗布工程、加熱工程、及び剥離工程は、それぞれ、上

述したポリイミド樹脂膜及び積層体の製造方法と同様にして行うことができる。

[0080] 上記物性を満たす本実施の形態に係る樹脂膜は、既存のポリイミド樹脂膜が有する黄色により使用が制限された用途、特にフレキシブルディスプレイ用無色透明基板、カラーフィルタ用保護膜等として好適に使用される。更には、例えば、保護膜、TFT-LCD等における散光シート及び塗膜用途（例えば、TFT-LCDのインターレイヤー、ゲイト絶縁膜、及び液晶配向膜）；

タッチパネル用ITO基板、スマートフォン用カバーガラス代替樹脂基板等の無色透明、かつ、低複屈折が要求される分野；

等においても使用可能である。液晶配向膜として本実施の形態に係るポリイミドを適用する時、開口率の増加に寄与し、高コントラスト比のTFT-LCDの製造が可能である。

[0081] 本実施の形態に係る樹脂前駆体を用いて製造される樹脂膜及び積層体は、例えば、半導体絶縁膜、TFT-LCD絶縁膜、電極保護膜、及びフレキシブルデバイスの製造において、特に基板として好適に利用することができる。ここで、フレキシブルデバイスとは、例えば、フレキシブルディスプレイ、フレキシブル太陽電池、フレキシブルタッチパネル電極基板、フレキシブル照明、及びフレキシブルバッテリーを挙げることができる。

実施例

[0082] 以下、本発明について、実施例に基づきさらに詳述する。これらは説明のために記述されるものであって、本発明の範囲が下記の実施例に限定されるものではない。

実施例及び比較例における各種評価は次のとおりに行った。

[0083] （ポリイミド樹脂膜及び積層体の作製）

ポリアミド酸を、スピンコーター（MIKASA社製）を用いてキュア後膜厚が $10\mu\text{m}$ となるように無アルカリガラス（コーニング社製、 $10\text{cm}\times 10\text{cm}\times 0.7\text{mm}$ ）上に塗工し、ホットプレート上、 100°C におい

て30分間プリベークした。その後、キュア炉（光洋リンドバーグ社製）中、窒素雰囲気下、350℃において1時間加熱してキュアすることにより、前記ガラス基板上記形成されたポリイミド膜を有する積層体を得た。

[0084]（接着性評価）

上記で得られた、ガラス基板上に形成されたポリイミド膜（膜厚10μm）を有する積層体を幅2.5cmに切り出し、ポリイミド膜をガラス基板から少し剥離したうえで、オートグラフを用いて、23℃、50%RH雰囲気下で、剥離角度180°、剥離速度50mm/分にて剥離強度を測定した。

（レーザー剥離強度の測定）

上記に記載したコート方法及びキュア方法によって得た、無アルカリガラス上に膜厚10μmのポリイミド膜を有する積層体に、エキシマレーザー（波長308nm、繰り返し周波数300Hz）を照射し、10cm×10cmのポリイミド膜の全面を剥離するのに必要な最小エネルギーを求めた。

[0085]（重量平均分子量及び数平均分子量の測定）

重量平均分子量（M_w）及び数平均分子量（M_n）は、それぞれ、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：N，N-ジメチルホルムアミド（和光純薬工業社製、高速液体クロマトグラフ用）に対して、測定前に24.8mmol/Lの臭化リチウム水和物（和光純薬工業社製、純度99.5%）及び63.2mmol/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）を加えたもの

重量平均分子量を算出するための検量線：スタンダードポリスチレン（東ソー社製）を用いて作成

カラム：Shodex KD-806M（昭和電工社製）

流速：1.0mL/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）

)

UV-2075 Plus (UV-VIS : 紫外可視吸光計、JASCO社製)

[0086] (黄色度 (YI 値) の評価)

上記実施例及び比較例のそれぞれで調製した樹脂組成物を、表面にアルミ蒸着層を設けた6インチシリコンウェハー基板に、硬化後膜厚が10 μ mになるようにコートして、前記基板上に塗膜を形成した。この塗膜付き基板を、80℃において60分間プリベークした後、縦型キュア炉（光洋リンドバーグ社製、型式名VF-2000B）を用いて、350℃において1時間の加熱硬化処理を施して、ポリイミド膜が形成されたウェハーを作製した。このウェハーを希塩酸水溶液に浸漬してポリイミド膜を剥離することにより、ポリイミド膜を得た。

得られたポリイミド膜のYI（膜厚10 μ m換算）を、日本電色工業（株）製（Spectrophotometer : SE600）を用い、D65光源にて測定した。

[0087] <アルコキシシラン化合物の合成>

[合成例1]

窒素置換した容量50mlのセパラブルフラスコに、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）を19.5g入れ、更に原料化合物1としてBTDA（ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物）2.42g（7.5mmol）及び原料化合物2として3-アミノプロピルトリエトキシシラン（商品名：LS-3150、信越化学社製）3.321g（15mmol）を入れ、室温において5時間反応させることにより、アルコキシシラン化合物1のNMP溶液を得た。

[0088] [合成例2～4]

上記合成例1において、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）の使用量、並びに原料化合物1及び2の種類及び使用量を、それぞれ表1に記載のとおりとした他は合成例1と同様にして、アルコキシシラン化合物2～4のN

M P 溶液を得た。

[0089] [表1]

表 1.

	名称	NMP 使用量 (g)	原料化合物 1		原料化合物 2	
			種類	使用量 (g)	種類	使用量 (g)
合成例 1	アルコキシラン化合物 1	19.5	BTDA	2.42	LS-3150	3.32
合成例 2	アルコキシラン化合物 2	19.5	BPDA	2.21	LS-3150	3.32
合成例 3	アルコキシラン化合物 3	13.2	ANPH	1.23	LS-3415	2.08
合成例 4	アルコキシラン化合物 4	9.8	DACA	0.78	LS-3415	1.97

[0090] 表 1 における化合物名の略称は、それぞれ、以下の意味である。

[原料化合物 1]

B T D A : ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物

B P D A : ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

A N P H : 2-アミノ-4-ニトロフェノール

DACA : 3, 6-ジアミノカルバゾール

[原料化合物 2]

LS-3150 : 商品名、信越化学社製、3-アミノプロピルトリエトキシシラン

LS-3415 : 商品名、信越化学社製、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン

[0091] [アルコキシシラン化合物の 308 nm における吸光度測定]

上記アルコキシシラン化合物 1～4 を、それぞれ 0.001 質量%の NMP 溶液とし、測定長さ 1 cm の石英セルに充填し、UV-1600 (島津社製) を用いて波長 308 nm における吸光度を測定した。結果を表 2 に示した。

表 2 には、同様の手法によって測定した (3-トリエトキシシリルプロピル)- γ -ブチルカルバメート (GELEST 社製) (アルコキシシラン化合物 5) の吸光度も同時に示した。

[0092] [表 2]

表 2.

	吸光度
アルコキシシラン化合物 1	0.130
アルコキシシラン化合物 2	0.177
アルコキシシラン化合物 3	0.229
アルコキシシラン化合物 4	0.208
アルコキシシラン化合物 5	0.003

[0093] <ポリイミド前駆体の合成>

[合成例 5]

500 ml セパラブルフラスコを窒素置換し、そのセパラブルフラスコに、溶媒として N-メチル-2-ピロリドン (NMP) を、重合後の固形分含有量が 15 質量%となる量を入れ、更に、ジアミンとして 2, 2'-ビス (

トリフルオロメチル) ベンジジン (TFMB) 15.69 g (49.0 mmol) を入れ、攪拌してTFMBを溶解させた。その後、テトラカルボン酸二無水物としてピロメリット酸二無水物 (PMDA) 9.82 g (45.0 mmol) 及び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 (6FDA) 2.22 g (5.0 mmol) を加えた。次いで、窒素フロー下、80℃において4時間攪拌し、重合を行った。

室温まで冷却後、NMPを追加して溶液粘度を51,000 mPa・sに調整することにより、ポリアミド酸のNMP溶液P-1を得た。得られたポリアミド酸の重量平均分子量 (Mw) は、180,000であった。

[0094] [合成例6～11]

上記合成例5において、表3の記載の種類及び量のジアミン及びテトラカルボン酸二無水物をそれぞれ使用した他は合成例5と同様にして、ポリアミド酸のNMP溶液P-2～P-7を得た。得られたポリアミド酸の重量平均分子量 (Mw) を、表3に合わせて示した。

[0095] [ポリイミド樹脂膜の308 nmにおける吸光度測定]

石英ガラス基板上に上記の溶液P-1～P-7のそれぞれをスピンコートし、窒素雰囲気下、350℃において1時間加熱することにより、膜厚0.1 μmのポリイミド樹脂膜をそれぞれ得た。これらのポリイミド膜について、UV-1600 (島津社製) を用いて308 nmにおける吸光度を測定した。結果を表3に示した。

[0096]

[表3]

	重合体 名称	テトラカルボン酸二無水物				ジアミン			重量平均 分子量 (Mw)	吸光度 @0.1 μm
		種類	量		種類	量				
			(g)	(mmol)		(g)	(mmol)			
合成例 5	P-1	PMDA	9.82	45.0	TFMB	15.69	49.0	180,000	0.17	
		6FDA	2.22	5.0						
合成例 6	P-2	PMDA	2.18	10.0	TFMB	15.69	49.0	201,000	0.11	
		6FDA	17.77	40.0						
合成例 7	P-3	PMDA	8.72	40.0	TFMB	15.69	49.0	208,000	0.23	
		ODPA	3.10	10.0						
合成例 8	P-4	BPDA	14.71	50.0	4,4'-DAS	12.17	49.0	56,000	0.36	
合成例 9	P-5	BPDA	14.71	50.0	TFMB	10.98	34.3	103,000	0.58	
					4,4'-DAS	3.65	14.7			
合成例10	P-6	CHDA	11.21	50.0	TFMB	15.69	49.0	38,000	0.07	
合成例11	P-7	BPDA	14.71	50.0	p-PD	5.30	49.0	294,000	1.07	

表 3.

[0097] 表 3 中の化合物名の略称は、それぞれ、以下の意味である。

(ジアミン)

TFMB : 2, 2' -ビス (トリフルオロメチル) ベンジジン

4, 4' -DAS : 4, 4' - (ジアミノジフェニル) スルホン

p-PD : 1, 4 -ジアミノベンゼン

(テトラカルボン酸二無水物)

PMDA : ピロメリット酸二無水物

6FDA : 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

ODPA : 4, 4' - オキシジフタル酸二無水物

BPDA : 3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

CHDA : シクロヘキサン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸二無水
物

[0098] [実施例 1 ~ 8 並びに比較例 1 ~ 4]

容器中で、表 4 に示した種類及び量のポリアミド酸溶液及びアルコキシシラン化合物を仕込み、よく攪拌することにより、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸を含有する樹脂組成物をそれぞれ調製した。

上記各樹脂組成部について、上記に記載の方法によって測定した接着性、レーザー剥離性、及び Y I を、それぞれ表 4 に示した。比較例 2 及び 3 では、（レーザー剥離強度の測定）におけるレーザー強度を $300 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ まですべて上げて剥離できなかった。比較例 4 における Y I 値は 30 を超えた。

[0099]

[表4]

表 4.

	ポリアミド溶液の種類	アルコキシシラン化合物		接着性 (gf/inch)	レーザー 剥離強度 (mJ/cm ²)	YI
		種類	量 (mg)			
実施例 1	P-1	アルコキシシラン化合物 1	10.5	877	220	6.5
実施例 2	P-1	アルコキシシラン化合物 2	10.5	937	210	6.7
実施例 3	P-1	アルコキシシラン化合物 3	10.5	690	220	8.4
実施例 4	P-1	アルコキシシラン化合物 4	10.5	750	220	9.9
実施例 5	P-2	アルコキシシラン化合物 1	10.5	876	220	4.8
実施例 6	P-3	アルコキシシラン化合物 1	10.5	890	210	7.5
実施例 7	P-4	アルコキシシラン化合物 1	10.5	882	200	2.7
実施例 8	P-5	アルコキシシラン化合物 1	10.5	883	190	2.5
比較例 1	P-1	—	—	100	240	6.6
比較例 2	P-1	アルコキシシラン化合物 5	10.5	423	剥離不可*)	6.6
比較例 3	P-6	アルコキシシラン化合物 1	10.5	872	剥離不可*)	2.1
比較例 4	P-7	アルコキシシラン化合物 1	10.5	889	180	>30

*) 300mJ/cm²でも剥離不可。

[0100] 上記の結果から、本発明に係る樹脂組成物から得られるポリイミド膜は、黄色度が小さく、ガラス基板との接着強度が高く、かつレーザー剥離に要するエネルギーが小さい樹脂膜であることが確認された。

なお、本発明は上記実施の形態に限定されず、種々変更して実施することが可能である。

産業上の利用可能性

[0101] 本発明は、例えば、半導体絶縁膜、TFT-LCD絶縁膜、電極保護膜、フレキシブルディスプレイ基板、タッチパネルITO電極用基板として好適に適用することができる。特に、基板として好適である。

請求の範囲

[請求項1] (a) 350℃において1時間加熱して膜厚0.1 μmのポリイミド樹脂膜とした時の308 nmの吸光度が0.1以上0.8以下であるポリイミド前駆体と、

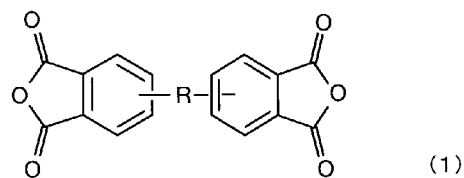
(b) 0.001質量%のNMP溶液とした時の308 nmの吸光度が、溶液の厚さ1 cmにおいて、0.1以上1.0以下であるアルコキシシラン化合物と、

を含有することを特徴とする、樹脂組成物。

[請求項2] 前記(b)アルコキシシラン化合物が、

下記一般式(1)：

[化1]



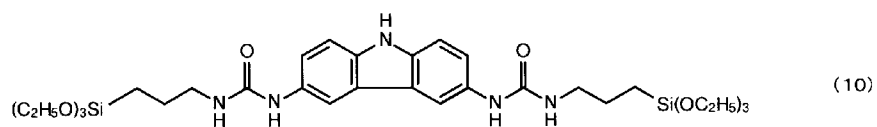
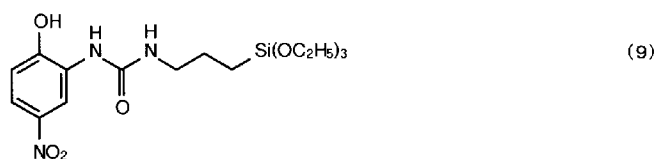
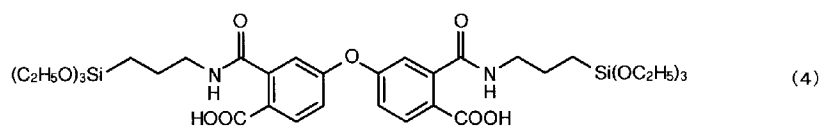
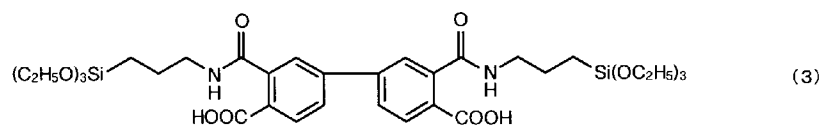
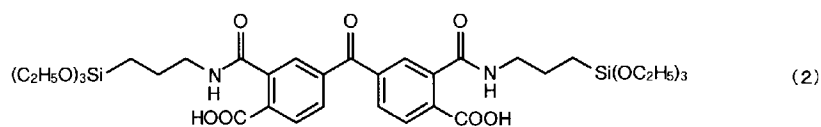
{式中、Rは、単結合、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、又は炭素数1～5のアルキレン基を示す。}で示されるテトラカルボン酸二無水物と、

アミノトリアルコキシシラン化合物と、

の反応生成物である、請求項1に記載の樹脂組成物。

[請求項3] 前記(b)アルコキシシラン化合物が、下記一般式(2)～(4)、(9)、及び(10)：

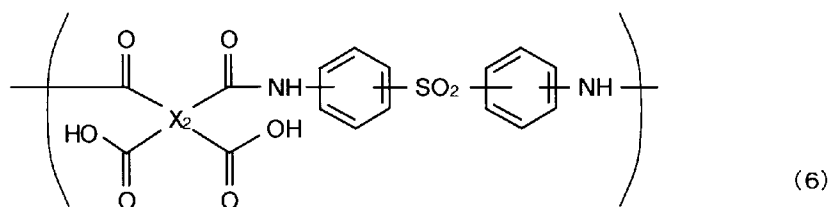
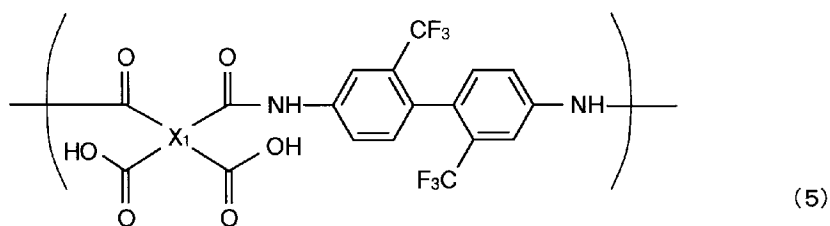
[化2]



のそれぞれで示される化合物より成る群から選択される少なくとも 1 種である、請求項 1 に記載の樹脂組成物。

[請求項4] 前記 (a) ポリイミド前駆体が、下記式 (5) 及び (6) :

[化3]

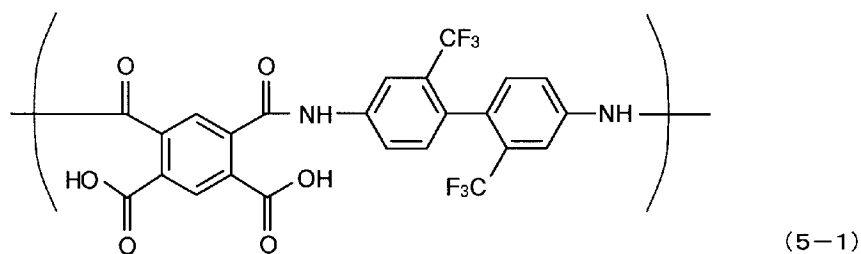


{式中、 X_1 及び X_2 は、それぞれ独立に、炭素数4～32の4価の有機基である。} のそれぞれで示される構造単位から選択される1種以上を有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項5]

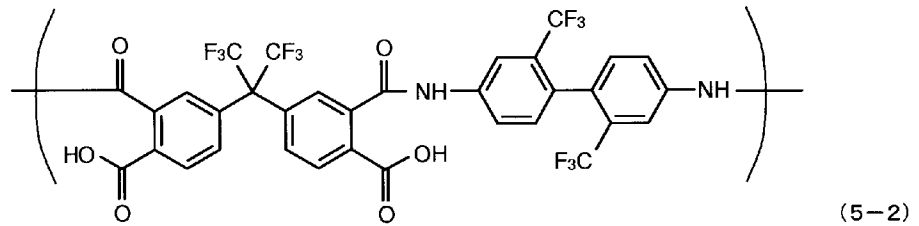
前記(a)ポリイミド前駆体が、下記式(5-1)：

[化4]



で示される構造単位、及び、下記式(5-2)：

[化5]



で示される構造単位を有する、請求項4に記載の樹脂組成物。

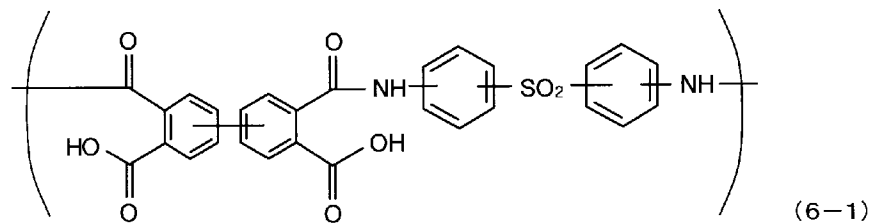
[請求項6]

前記式(5-1)で示される構造単位と、前記式(5-2)で示される構造単位とのモル比が、90/10～50/50である、請求項5に記載の樹脂組成物。

[請求項7]

前記(a)ポリイミド前駆体が、下記式(6-1)

[化6]



で示される構造単位を有する、請求項4に記載の樹脂組成物。

[請求項8]

請求項1～7のいずれか1項に記載の樹脂組成物の硬化物であるポリイミド樹脂膜。

[請求項9]

請求項8に記載のポリイミド樹脂膜を含む、樹脂膜。

[請求項10]

請求項1～7のいずれか1項に記載の樹脂組成物を支持体の表面上に塗布する工程と、

塗布した樹脂組成物を乾燥し、溶媒を除去する工程と、

前記支持体及び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工程と、

を含む、ポリイミド樹脂膜の製造方法。

[請求項11] 前記ポリイミド樹脂膜を支持体から剥離する工程が、支持体側からレーザーを照射した後に剥離する工程を含む、請求項10に記載のポリイミド樹脂膜の製造方法。

[請求項12] 支持体と、該支持体の表面上の、請求項1～7のいずれか1項に記載の樹脂組成物の硬化物であるポリイミド樹脂膜と、を含む、積層体。

[請求項13] 請求項1～7のいずれか1項に記載の樹脂組成物を支持体の表面上に塗布する工程と、

塗布した樹脂組成物を乾燥し、溶媒を除去する工程と、

前記支持体及び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工程と、を含む、積層体の製造方法。

[請求項14] 請求項1～7のいずれか1項に記載の樹脂組成物を支持体に塗布する工程と、

塗布した樹脂組成物を乾燥し、溶媒を除去する工程と、

前記支持体及び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工程と、

前記ポリイミド樹脂膜上に素子又は回路を形成する工程と、

前記素子又は回路が形成されたポリイミド樹脂膜を支持体から剥離する工程と、

を含む、ディスプレイ基板の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/061941

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L79/08(2006.01)i, B32B27/34(2006.01)i, C08K5/5419(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)

C08L79/08, B32B27/34, C08K5/5419, 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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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	WO 2014/073591 A1 (Asahi Kasei E-materials Corp.), 15 May 2014 (15.05.2014), claims; paragraphs [0079] to [0086], [0223] to [0233], [0132]; examples & KR 10-2015-0068442 A & CN 104769021 A & TW 201431955 A	1-14
P, X	WO 2015/122032 A1 (Asahi Kasei E-materials Corp.), 20 August 2015 (20.08.2015), claims; examples & TW 201531526 A	1-14

☒ 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
10 May 2016 (10.05.16)

Date of mailing of the international search report
17 May 2016 (17.05.16)

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/JP2016/061941

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2016/010003 A1 (Asahi Kasei E-materials Corp.), 21 January 2016 (21.01.2016), claims; examples (Family: none)	1-14
A	JP 8-50354 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 20 February 1996 (20.02.1996), the entire specification (Family: none)	1-14

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, C08K5/5419(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. C08L79/08, B32B27/34, C08K5/5419, 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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	W0 2014/073591 A1 (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 2014. 05. 15, 特許請求の範囲、[0079]-[0086]、[0223]-[0233]、[0132]、実施例 & KR 10-2015-0068442 A & CN 104769021 A & TW 201431955 A	1-14
PX	W0 2015/122032 A1 (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 2015. 08. 20, 特許請求の範囲、実施例 & TW 201531526 A	1-14

☒ 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

10. 05. 2016

国際調査報告の発送日

17. 05. 2016

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）

繁田 えい子

4 J

9342

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
PX	WO 2016/010003 A1 (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 2016. 01. 21, 特許請求の範囲、実施例 ファミリーなし	1-14
A	JP 8-50354 A (旭化成工業株式会社) 1996. 02. 20, 明細書全体 ファミリーなし	1-14