

(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
2024年4月4日(04.04.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/070802 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 79/08 (2006.01) H05B 33/12 (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01) H05B 33/22 (2006.01)
C08G 73/22 (2006.01) H10K 50/10 (2023.01)
C08K 5/23 (2006.01) H10K 59/00 (2023.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/033868

(22) 国際出願日: 2023年9月19日(19.09.2023)

(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 2022-153266 2022年9月27日(27.09.2022) JP

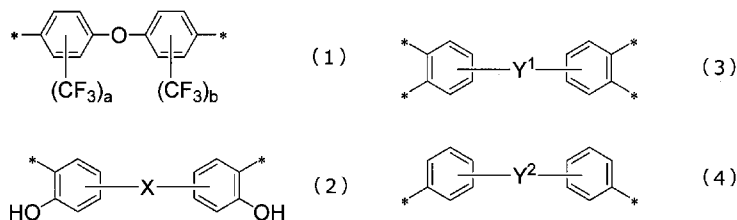
(71) 出願人: 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 馬場 修 (BABA Osamu); 〒5208558 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 Shiga (JP). 三好 一登 (MIYOSHI Kazuto); 〒5208558 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 Shiga (JP).

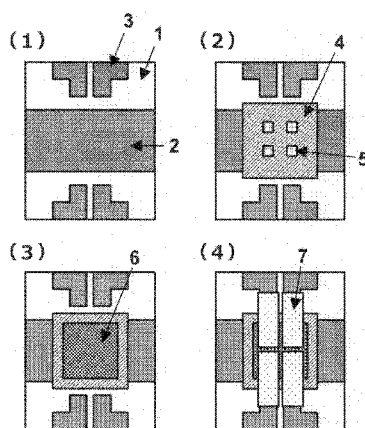
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,

(54) Title: RESIN COMPOSITION, CURED PRODUCT, AND ORGANIC EL DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: 樹脂組成物、硬化物および有機EL表示装置



【図1】



(57) Abstract: A resin composition containing (a) at least one resin selected from the group consisting of polyimides, polyimide precursors, polybenzoxazoles, any precursors thereof, and copolymers of these and (b) a photoacid generator, wherein the component (a) contains at least a diamine residue of formula (1) and a diamine residue of formula (2) and contains a tetracarboxylic acid residue of formula (3) and/or a dicarboxylic acid residue of formula (4), has 15-80 mol% of the diamine residue of formula (1) and 20-85 mol% of the diamine residue of formula

KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(2) per 100 mol% total diamine residues in the component (a), and the total of the diamine residue of formula (1) and the diamine residue of formula (2) is 50-100 mol% per 100 mol% total diamine residues in the component (a). (In formula (1), a and b each independently represent an integer of 1 or 2. * represents a bonding part.) (In formula (2), X represents $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, or a single bond. * represents a bonding part.) (In formula (3), Y^1 represents $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, or a single bond. * represents a bonding part.) (In formula (4), Y^2 represents a group selected from $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, and $-\text{SO}_2-$, or a single bond. * represents a bonding part.) Provided is a resin composition that has excellent pattern processability, that can obtain a low-water-absorption cured product, and that can be used suitably in a planarization layer and/or bank layer of an organic EL display device.

(57) 要約: (a) ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、それらいずれかの前駆体およびそれらの共重合体からなる群より選択される少なくとも1種類の樹脂並びに (b) 光酸発生剤を含有する樹脂組成物であって、前記 (a) 成分が、少なくとも式 (1) のジアミン残基および式 (2) のジアミン残基を含有し、かつ、式 (3) のテトラカルボン酸残基および/または式 (4) のジカルボン酸残基を含有し、前記 (a) 成分の全ジアミン残基 100 モル% に対し、式 (1) のジアミン残基を 15 ~ 80 モル% 有し、式 (2) のジアミン残基を 20 ~ 85 モル% 有し、前記 (a) 成分の全ジアミン残基 100 モル% に対し、式 (1) のジアミン残基と式 (2) のジアミン残基の合計が 50 ~ 100 モル% である樹脂組成物。(式 (1) 中、a および b はそれぞれ独立に 1 または 2 の整数を表す。* は結合部を表す。)(式 (2) 中、X は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、または単結合を表す。* は結合部を表す。)(式 (3) 中、 Y^1 は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、または単結合を表す。* は結合部を表す。)(式 (4) 中、 Y^2 は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、および $-\text{SO}_2-$ から選択される基、または単結合を表す。* は結合部を表す。) パターン加工性に優れ、低吸水性硬化物を得ることが可能であり、有機 EL 表示装置の平坦化層および/またはバンク層に好適に用いられる樹脂組成物を提供する。

明 細 書

発明の名称：樹脂組成物、硬化物および有機ＥＬ表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、有機エレクトロルミネッセンス（Electroluminescence：以下、ＥＬと記す）表示装置の絶縁膜、有機ＥＬ表示装置の駆動用薄膜トランジスタ（Thin Film Transistor：以下、ＴＦＴと記す）基板の平坦化膜に適した樹脂組成物、該組成物からなる硬化物に関する。

背景技術

[0002] 次世代フラットパネルディスプレイとして有機ＥＬ表示装置が注目されている。有機ＥＬ表示装置は、有機化合物による電界発光を利用した自己発光型の表示装置であって、広視野角、高速応答、高コントラストの画像表示が可能である。有機ＥＬ表示装置は、さらに薄型化、軽量化が可能といった特徴も有することから、近年盛んに研究開発が進められている。

[0003] 有機ＥＬ表示装置は、薄膜トランジスタの回路パターンの凹凸を低減するための平坦化層、およびサブ画素ごとに区画するためのバンク層を有するのが一般的である。これらの平坦化層およびバンク層には、有機ＥＬ表示装置の長期発光信頼性および良好なパターン加工性の観点から、樹脂としてポリイミド前駆体を用いた感光性ポリイミド（例えば、特許文献１参照）や、樹脂としてポリベンゾオキサゾール前駆体を用いた感光性ポリベンゾオキサゾール（例えば、特許文献２参照）が提案されており、これらの中でも感光性ポリイミドが現在広く採用されている。

[0004] 一般的に有機ＥＬ素子は有機ガスや水分に弱いとされ、信頼性の高い有機ＥＬ表示装置を得るためには可能な限り周辺部材から発生する有機ガスや水分を低減する必要がある。

[0005] 一方、感光性ポリイミドおよび／または感光性ポリベンゾオキサゾールに用いられる、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、それらいずれかの前駆

体は、これまでに数多くの提案がされており、芳香環に CF_3 基が直接単結合した構造を有する樹脂を用いて、水銀灯のi線透過性や撥水性の向上を図る方法が、例えば、特許文献3および4で開示されている。また同様に、非感光性用途での材料ではあるものの、ポリイミドおよびまたはポリイミド前駆体の芳香環に CF_3 基が直接単結合した構造を有する樹脂を用いて、フィルムの光学的等方性や透明性の向上を図る方法が、例えば、特許文献5および6で開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2002-91343号公報
特許文献2：特開2002-116715号公報
特許文献3：特開2001-89658号公報
特許文献4：国際公開第2022-045737号
特許文献5：国際公開第2020-121949号
特許文献6：国際公開第2020-095693号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] しかしながら、有機EL表示装置の平坦化層およびバンク層に広く採用されている感光性ポリイミドの硬化物は低アウトガスであるものの、大気中の水分を吸湿するため、有機EL発光材料形成前に行う平坦化層およびバンク層の水分除去が不十分であると、発光画素の面積に対する発光部の面積率低下など、有機EL表示装置の長期発光信頼性を損なう課題があった。硬化物の低吸水性を高める目的で従来の構成で CF_3 基を有する樹脂を用いた場合、アルカリ現像液との親和性不足から感度が不十分になる課題があった。

課題を解決するための手段

- [0008] 上記課題を解決するため、本発明は下記の構成を有する。

[1] (a) ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポ

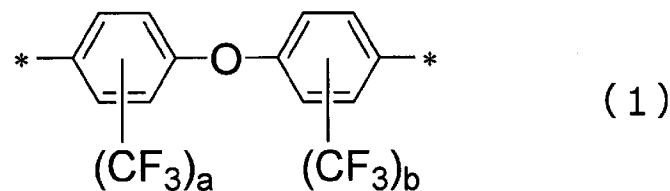
リベンゾオキサゾール前駆体およびそれらの共重合体からなる群より選択される少なくとも１種類の樹脂並びに（ｂ）光酸発生剤を含有する樹脂組成物であって、

前記（ａ）成分が、少なくとも式（１）のジアミン残基および式（２）のジアミン残基を含有し、かつ、式（３）のテトラカルボン酸残基および／または式（４）のジカルボン酸残基を含有し、

前記（ａ）成分の全ジアミン残基１００モル％に対し、式（１）のジアミン残基を１５～８０モル％有し、かつ、式（２）のジアミン残基を２０～８５モル％有し、

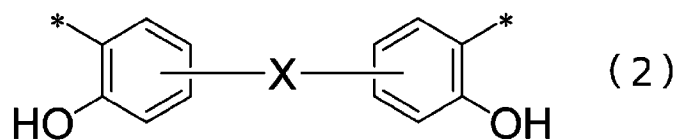
前記（ａ）成分の全ジアミン残基１００モル％に対し、式（１）のジアミン残基と式（２）のジアミン残基の合計が５０～１００モル％である樹脂組成物。

[0009] [化1]



[0010] （式（１）中、 a および b はそれぞれ独立に 1 または 2 の整数を表す。 $*$ は結合部を表す。）

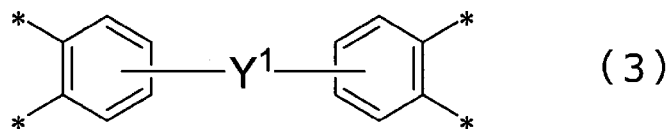
[0011] [化2]



[0012] （式（２）中、 X は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、または単結合を表す。 $*$ は結合部を表す。）

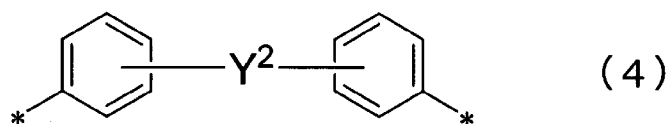
[0013]

[化3]



[0014] (式(3)中、 Y^1 は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、または単結合を表す。 $*$ は結合部を表す。)

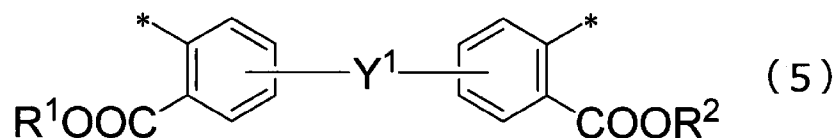
[0015] [化4]



[0016] (式(4)中、 Y^2 は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、および $-\text{SO}_2-$ から選択される基、または単結合を表す。 $*$ は結合部を表す。)

[2] 前記式(3)が式(5)である、[1]に記載の樹脂組成物。

[0017] [化5]



[0018] (式(5)中、 Y^1 は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 SO_2- 、または単結合を表し、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に炭素数1～4のアルキル基または水素原子を表し、 R^1 および R^2 の少なくとも一部は炭素数1～4のアルキル基である。 $*$ は結合部を表す。)

[3] 前記(a)成分が、ポリイミドを含む、[1]または[2]に記載の樹脂組成物。

[4] 前記(a)成分の重量平均分子量が20,000超40,000以下である、[1]～[3]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[5] 前記(a)成分の積分分子量分布曲線から求めた分子量1,000以下の含有量が、(a)成分全体の0.1～1.0%である、[1]～[4]

のいずれかに記載の樹脂組成物。

[6] 前記 (b) 光酸発生剤が、(b 1) キノンジアジド化合物を含む、[1] ~ [5] のいずれかに記載の樹脂組成物。

[7] 前記 (b) 光酸発生剤が、(b 2) オニウム塩化合物を含む、[1] ~ [5] のいずれかに記載の樹脂組成物。

[8] さらに (c) メチロール基、アルコキシメチル基、エポキシ基、オキセタニル基およびイソシアネート基からなる群より選択される 1 種類以上の基を有する化合物を含有し、

前記 (a) 成分 100 質量部に対し、前記 (c) 成分を 10 ~ 50 質量部含有する、[1] ~ [7] のいずれかに記載の樹脂組成物。

[9] 前記 (c) 成分として (c 1) 6 官能のアルコキシメチル基を有する化合物を含有し、(a) 成分 100 質量部に対し、前記 (c 1) 成分を 10 ~ 50 質量部含有する、[8] に記載の樹脂組成物。

[10] (a) ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体およびそれらの共重合体からなる群より選択される少なくとも 1 種類の樹脂、(d) 光重合開始剤、並びに (e) 重合性不飽和結合基を有する化合物を含有する樹脂組成物であって、

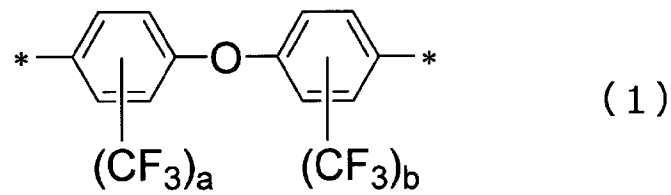
前記 (a) 成分が、少なくとも式 (1) のジアミン残基および式 (2) のジアミン残基を含有し、かつ、式 (3) のテトラカルボン酸残基および／または式 (4) のジカルボン酸残基を含有し、

前記 (a) 成分の全ジアミン残基 100 モル%に対し、式 (1) のジアミン残基を 15 ~ 80 モル%有し、式 (2) のジアミン残基を 20 ~ 85 モル%有し、

前記 (a) 成分の全ジアミン残基 100 モル%に対し、式 (1) のジアミン残基と式 (2) のジアミン残基の合計が 50 ~ 100 モル%である樹脂組成物。

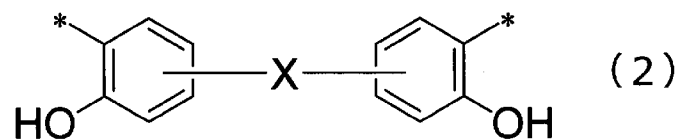
[0019]

[化6]



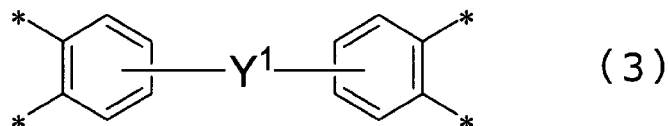
[0020] (式(1)中、aおよびbはそれぞれ独立に1または2の整数を表す。*は結合部を表す。)

[0021] [化7]



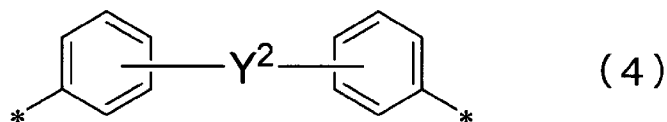
[0022] (式(2)中、Xは $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、または単結合を表す。*は結合部を表す。)

[0023] [化8]



[0024] (式(3)中、Y¹は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、または単結合を表す。*は結合部を表す。)

[0025] [化9]

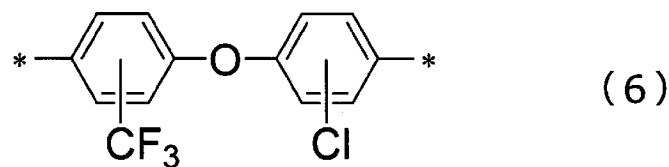


[0026] (式(4)中、Y²は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、および $-\text{SO}_2-$ から選択される基、または単結合を表す。*は結合部を表す。)

[11] 前記(a)成分が、sp³炭素に直接共有結合するパーフルオロアルキル基を含まない、[1]～[10]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[12] 樹脂組成物 100 質量部に対し、式 (6) の構造を 0.0001 質量部以上 0.1 質量部以下含有する、[1] ~ [11] のいずれかに記載の樹脂組成物。

[0027] [化10]



[0028] (式 (6) 中、* は結合部を表す。)

[13] [1] ~ [12] のいずれかに記載の樹脂組成物を硬化した硬化物。

[14] [13] に記載の硬化物を具備する有機 EL 表示装置。

発明の効果

[0029] 本発明の樹脂組成物は、パターン加工性に優れ、低吸水性硬化物を得ることが可能であり、有機 EL 表示装置の平坦化層および／またはバンク層に好適に用いられる。

図面の簡単な説明

[0030] [図1] 実施例における有機 EL 表示装置の作製手順の概略図である。

発明を実施するための形態

[0031] 本発明の実施の形態について詳細に説明する。

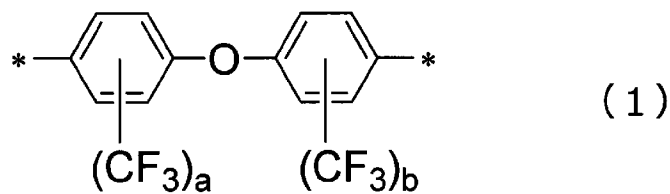
[0032] 本発明の第 1 の態様における樹脂組成物は、(a) ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体およびそれらの共重合体からなる群より選択される少なくとも 1 種類の樹脂（以下、(a) 成分と記載することがある）並びに (b) 光酸発生剤を含有する樹脂組成物であって、

前記 (a) 成分が、少なくとも式 (1) のジアミン残基および式 (2) のジアミン残基を含有し、かつ、式 (3) のテトラカルボン酸残基および／または式 (4) のジカルボン酸残基を含有し、

前記（a）成分の全ジアミン残基１００モル％に対し、式（１）のジアミン残基を１５～８０モル％有し、かつ、式（２）のジアミン残基を２０～８５モル％有し、

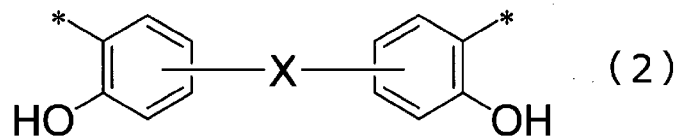
前記（a）成分の全ジアミン残基１００モル％に対し、式（１）のジアミン残基と式（２）のジアミン残基の合計が５０～１００モル％である樹脂組成物である。

[0033] [化11]



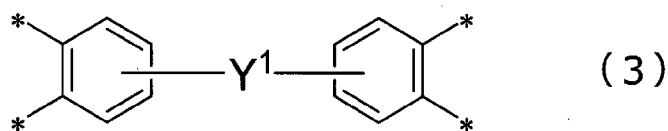
[0034] （式（１）中、aおよびbはそれぞれ独立に１または２の整数を表す。＊は結合部を表す。）

[0035] [化12]



[0036] （式（２）中、Xは－C（CH₃）₂－、－C（CF₃）₂－、－O－、－S－、－SO₂－、または単結合を表す。＊は結合部を表す。）

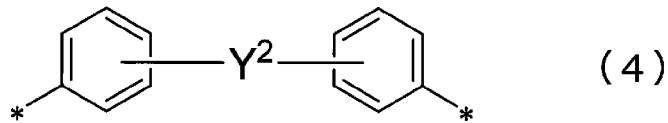
[0037] [化13]



[0038] （式（３）中、Y¹は－C（CH₃）₂－、－C（CF₃）₂－、－O－、－S－、－SO₂－、または単結合を表す。＊は結合部を表す。）

[0039]

[化14]



[0040] (式(4)中、 Y^2 は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、および $-\text{SO}_2-$ から選択される基、または単結合を表す。 $*$ は結合部を表す。)

本発明の第2の態様における樹脂組成物は、(a)ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体およびそれらの共重合体からなる群より選択される少なくとも1種類の樹脂、(d)光重合開始剤、並びに(e)重合性不飽和結合基を有する化合物を含有する樹脂組成物であって、

前記(a)成分が、少なくとも式(1)のジアミン残基および式(2)のジアミン残基を含有し、かつ、式(3)のテトラカルボン酸残基および／または式(4)のジカルボン酸残基を含有し、

前記(a)成分の全ジアミン残基100モル%に対し、式(1)のジアミン残基を15～80モル%有し、かつ、式(2)のジアミン残基を20～85モル%有し、

前記(a)成分の全ジアミン残基100モル%に対し、式(1)のジアミン残基と式(2)のジアミン残基の合計が50～100モル%である樹脂組成物である。

[0041] 本発明の樹脂組成物は、パターン加工性に優れ、低吸水性硬化物を得ることが可能である。

[0042] 以下に、各成分について説明する。

[0043] <(a)ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体およびそれらの共重合体からなる群より選択される少なくとも1種類の樹脂>

本発明の樹脂組成物は、(a)ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベン

ゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体およびそれらの共重合体からなる群より選択される少なくとも1種類の樹脂を含有する。

[0044] 本発明に好ましく用いられるポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体およびそれらの共重合体は公知の方法で合成できる。ポリイミド前駆体としては、ポリアミド酸、ポリアミド酸エステル、ポリアミド酸アミド、ポリイソイミドなどを挙げることができる。

[0045] ポリベンゾオキサゾール前駆体としては、ポリヒドロキシアミドを挙げることができる。ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体からなる群より選択される少なくとも2種類の樹脂の共重合体は公知の方法で合成できる。

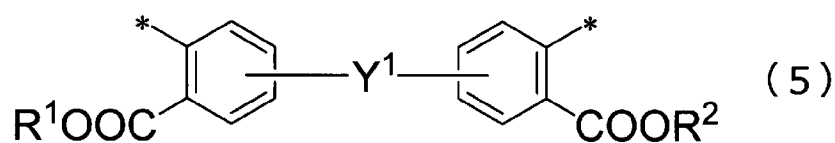
[0046] 本発明の(a)成分は、少なくとも式(1)のジアミン残基および式(2)のジアミン残基を含有し、かつ、式(3)のテトラカルボン酸残基および/または式(4)のジカルボン酸残基を含有し、前記(a)成分の全ジアミン残基100モル%に対して、式(1)のジアミン残基を15~80モル%有し、式(2)のジアミン残基を20~85モル%有し、前記(a)成分の全ジアミン残基100モル%に対し、式(1)のジアミン残基と式(2)のジアミン残基の合計が50~100モル%であることに特徴がある。

[0047] 本発明においては、(a)成分のジアミン残基が重要な役割を果たし、(a)成分の全ジアミン残基100モル%に対し、式(1)のジアミン残基を15~80モル%有し、かつ、式(2)のジアミン残基を20~85モル%有し、(a)成分の全ジアミン残基100モル%に対し、式(1)のジアミン残基と式(2)のジアミン残基の合計が50~100モル%であることによって、パターン加工性と硬化物の低吸水性の両立が可能になる。(a)成分の全ジアミン残基100モル%に対し、式(1)のジアミン残基量は、硬化物の低吸水性の観点で、15モル%以上、好ましくは20モル%以上、より好ましくは25モル%以上、さらに好ましくは30モル%以上、特に好ましくは40モル%以上である。(a)成分の全ジアミン残基100モル%に

対し、式（１）のジアミン残基量は、パターン加工性の観点で、８０モル％以下、好ましくは７０モル％以下、より好ましくは６０モル％以下、さらに好ましくは５０モル％以下である。（ａ）成分の全ジアミン残基１００モル％に対し、式（２）のジアミン残基量は、パターン加工性の観点で、２０モル％以上、好ましくは２５モル％以上、より好ましくは３０モル％以上、さらに好ましくは３５モル％以上、特に好ましくは４０モル％以上である。（ａ）成分の全ジアミン残基１００モル％に対し、式（２）のジアミン残基量は、硬化物の低吸水性の観点で、８５モル％以下、好ましくは８０モル％以下、より好ましくは７５モル％以下、さらに好ましくは７０モル％以下である。

[0048] 本発明に用いられる（ａ）成分は、式（３）のテトラカルボン酸残基および／または式（４）のジカルボン酸残基を含有する。式（３）のテトラカルボン酸残基を有するポリイミドおよび／またはポリイミド前駆体、並びに式（４）のジカルボン酸残基を有するポリベンゾオキサゾール前駆体は、パターン加工性と耐折性の両立を達成しやすいため好ましい。これらの中で、感度の観点で、式（３）が式（５）のポリアミド酸エステル構造であることで、よりパターン加工性に優れた樹脂組成物とすることができるため好ましい。また、加熱硬化時の収縮を抑制する観点で、式（３）のテトラカルボン酸残基を有するポリイミドを用いることが好ましい。

[0049] [化15]

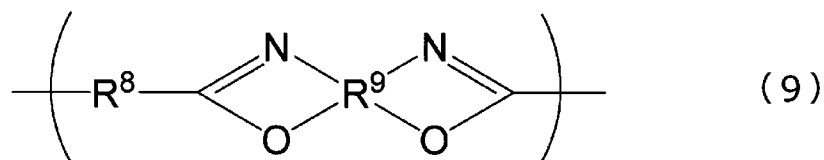
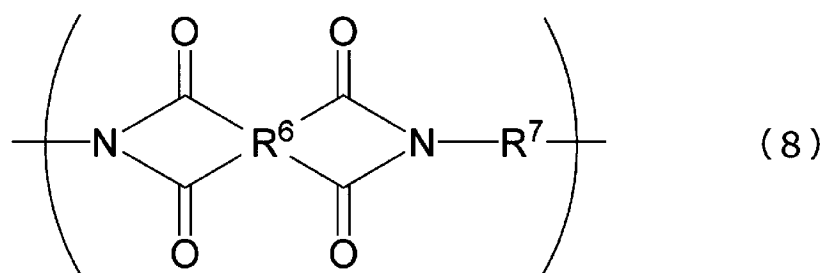
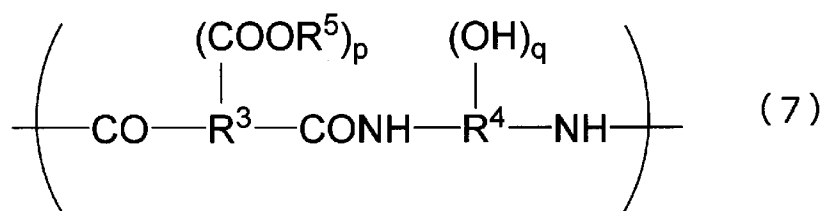


[0050] （式（５）中、 Y^1 は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 SO_2- 、または単結合を表し、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に炭素数１～４のアルキル基または水素原子を表し、 R^1 および R^2 の少なくとも一部は炭素数１～４のアルキル基である。＊は結合部を表す。）

本発明に用いられる（ａ）成分は、式（７）～（９）で表される構造単位

の少なくともいずれかを有することが好ましい。これらの構造単位を有する2種以上の樹脂を含有してもよい、2種以上の構造単位を共重合してもよい。本発明における(a)成分は、式(7)～(9)で表される構造単位の少なくともいずれかを3～1,000個有するものが好ましい。これらの中でも、感度の観点で式(7)の構造単位を有することがより好ましい。式(7)で表される構造単位を(a)成分の全構造単位総数の30%以上含むことが好ましく、50%以上含むことがより好ましく、70%以上含むことがさらに好ましく、90%以上含むことが特に好ましい。

[0051] [化16]



[0052] (式(7)～(9)中、 R^3 は炭素数4～40の2または4価の有機基、 R^4 は炭素数4～40の2～6価の有機基、 R^6 および R^9 は、それぞれ独立に、炭素数4～40の4価の有機基、 R^7 および R^8 は、それぞれ独立に、炭素数4～40の2価の有機基、 p は0または2の整数、 q は0から4の整数を表し、 $p+q$ は2以上である。)

式(7)において、 $p=0$ の場合、 R^3 はジカルボン酸残基を表し、 $p=2$ の場合、 R^3 はテトラカルボン酸残基を表す。

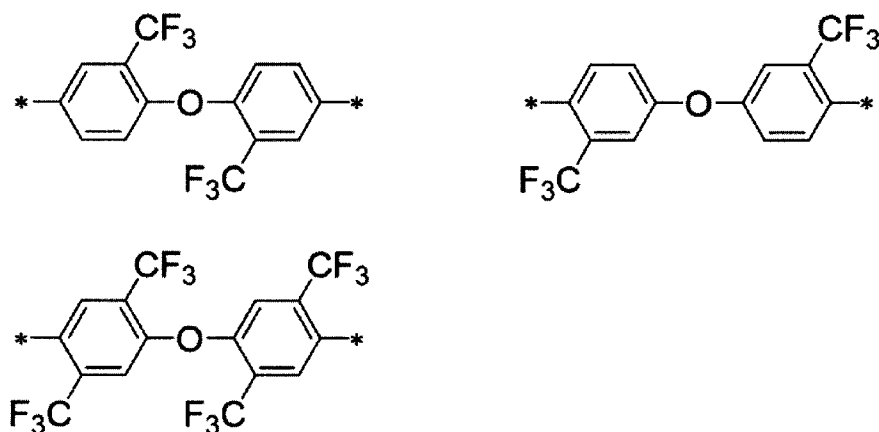
[0053] R^3 ($p=0$ の場合) および R^8 のジカルボン酸残基の好ましい例として、テレフタル酸残基、イソフタル酸残基、ジフェニルエーテルジカルボン酸残基、ビス(カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン残基、ビフェニルジカルボン酸残基、ベンゾフェノンジカルボン酸残基、トリフェニルジカルボン酸残基など、 R^3 ($p=2$ の場合) および R^6 のテトラカルボン酸残基の好ましい例として、ピロメリット酸残基、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸残基、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸残基、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸残基、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸残基、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸残基、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残基、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン残基、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン残基、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン残基、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン残基、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン残基、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン残基、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル残基、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸残基、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸残基、2, 3, 5, 6-ピリジンテトラカルボン酸残基、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸残基などの芳香族テトラカルボン酸残基や、ブタンテトラカルボン酸残基、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸残基などの脂肪族テトラカルボン酸残基などを挙げることができる。

[0054] 式(7)～(9)中、 R^4 (OH)_q、 R^7 、および R^9 のジアミン残基の好ましい例としては、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残基、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン残基、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン残基、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)メチレン残基、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル残基、ビス(3-アミノ-4-ヒドロ

キシ) ビフェニル残基、ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) フル
オレン残基などのヒドロキシル基含有ジアミン残基、3-スルホン酸-4,
4'-ジアミノジフェニルエーテル残基などのスルホン酸含有ジアミン残基
、ジメルカプトフェニレンジアミン残基などのチオール基含有ジアミン残基
、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル残基、4, 4'-ジアミノジフェ
ニルエーテル残基、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン残基、4, 4'-
ジアミノジフェニルメタン残基、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン残
基、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン残基、3, 4'-ジアミノジフ
ェニルスルフィド残基、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド残基、1
、4-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン残基、ベンジン残基、m-フ
ェニレンジアミン残基、p-フェニレンジアミン残基、1, 5-ナフタレン
ジアミン残基、2, 6-ナフタレンジアミン残基、ビス (4-アミノフェノ
キシフェニル) スルホン残基、ビス (3-アミノフェノキシフェニル) スル
ホン残基、ビス (4-アミノフェノキシ) ビフェニル残基、ビス {4- (4
-アミノフェノキシ) フェニル} エーテル残基、1, 4-ビス (4-アミノ
フェノキシ) ベンゼン残基、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフ
ェニル残基、2, 2'-ジエチル-4, 4'-ジアミノビフェニル残基、3
、3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル残基、3, 3'-ジエチ
ル-4, 4'-ジアミノビフェニル残基、2, 2'、3, 3'-テトラメチ
ル-4, 4'-ジアミノビフェニル残基、3, 3'、4, 4'-テトラメチ
ル-4, 4'-ジアミノビフェニル残基、2, 2'-ビス (トリフルオロメ
チル) -4, 4'-ジアミノビフェニル残基、2, 2'-ビス (トリフルオ
ロメチル) -4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル残基、3, 3'-ビス
 (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル残基、2
、2'、5, 5'-テトラキス (トリフルオロメチル) -4, 4'-ジアミ
ノジフェニルエーテル残基などの芳香族ジアミン残基や、これらの芳香族環
の水素原子の一部を、炭素数1~10のアルキル基やフルオロアルキル基、
ハロゲン原子などで置換したジアミン残基、2, 4-ジアミノ-1, 3, 5

ートリアジン（グアナミン）残基、2，4－ジアミノ－6－メチル－1，3，5－トリアジン（アセトグアナミン）残基、2，4－ジアミノ－6－フェニル－1，3，5－トリアジン（ベンゾグアナミン）残基などの含窒素複素芳香族環を有するジアミン残基、1，3－ビス（3－アミノプロピル）－1，1，3，3－テトラメチルジシロキサン、1，3－ビス（p－アミノフェニル）－1，1，3，3－テトラメチルジシロキサン残基、1，3－ビス（p－アミノフェネチル）－1，1，3，3－テトラメチルジシロキサン残基、1，7－ビス（p－アミノフェニル）－1，1，3，3，5，5，7，7－オクタメチルテトラシロキサン残基などのシリコーンジアミン残基、シクロヘキシルジアミン残基、メチレンビスシクロヘキシルアミン残基などの脂環式ジアミン残基などを挙げることができる。これらの中でも式（1）のジアミン残基である、2，2'－ビス（トリフルオロメチル）－4，4'－ジアミノジフェニルエーテル残基、3，3'－ビス（トリフルオロメチル）－4，4'－ジアミノジフェニルエーテル残基、2，2'，5，5'－テトラキス（トリフルオロメチル）－4，4'－ジアミノジフェニルエーテル残基が好ましく用いられるが、これらに限定されない。

[0055] [化17]



[0056] 上記の2，2'－ビス（トリフルオロメチル）－4，4'－ジアミノジフェニルエーテル残基を有するポリイミドまたはポリイミド前駆体を含有する樹脂組成物の硬化物は、赤外吸収スペクトルの1，490 cm⁻¹付近にピークを有するため、硬化物中に当該ジアミン残基が含まれるか否かの確認に赤

外吸収スペクトル測定は有用である。

[0057] また、式(2)のジアミン残基である、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残基、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン残基、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン残基、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル残基が好ましく用いられるが、これらに限定されない。

[0058] (a)成分はアルカリ可溶性を有することが好ましい。(a)成分がアルカリ可溶性を有することで、アルカリ現像型の感光性樹脂組成物とすることができる。

[0059] (a)成分は、アルカリ可溶性を有するために構造単位中にフェノール性水酸基を有することが好ましい。(a)成分に対するフェノール性水酸基の導入量は、アルカリ可溶性付与の観点で、 1.0 mol/kg 以上が好ましく、 1.5 mol/kg 以上がより好ましく、 2.0 mol/kg 以上がさらに好ましく、 2.2 mol/kg 以上が特に好ましく、硬化膜の耐薬品性の観点で、 5.0 mol/kg 以下が好ましく、 4.0 mol/kg 以下がより好ましく、 3.5 mol/kg 以下がさらに好ましく、 3.2 mol/kg 以下が特に好ましい。

[0060] 本発明におけるアルカリ可溶性とは、樹脂を γ -ブチロラクトンに溶解した溶液をシリコンウエハ上に塗布し、 120°C で4分間プリベークを行って膜厚 $10\text{ }\mu\text{m} \pm 0.5\text{ }\mu\text{m}$ のプリベーク膜を形成し、該プリベーク膜を $23 \pm 1^\circ\text{C}$ の2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に1分間浸漬した後、純水でリンス処理したときの膜厚減少から求められる溶解速度が 50 nm/分 以上であることをいう。

[0061] また、樹脂組成物の保存安定性を向上させるため、(a)成分は主鎖末端をモノアミン、酸無水物、モノカルボン酸、モノ酸クロリド化合物、モノ活性エステル化合物などの公知の末端封止剤で封止することが好ましい。加熱硬化して得られる樹脂硬化膜の耐薬品性を向上させる目的で、これらの末端封止剤としてアルケニル基またはアルキニル基を少なくとも1個有するモノ

アミン、酸無水物、モノカルボン酸、モノ酸クロリド化合物、モノ活性エステル化合物を用いることもできる。

[0062] 式(7)で表される構造単位を有する樹脂において、構造単位の繰返し数は10以上1,000以下が好ましい。また、式(8)および/または(9)で表される構造単位を有する樹脂において、構造単位の繰返し数は3以上200以下が好ましい。この範囲であれば、厚膜を容易に形成することができる。

[0063] 本発明に用いられる(a)成分は、式(7)～(9)のいずれかで表される構造単位のみからなるものであってもよいし、他の構造単位との共重合体であってもよい。その際、式(7)～(9)のいずれかで表される構造単位を全構造単位中の10モル%以上含有することが好ましく、30モル%以上がより好ましい。共重合に用いられる構造単位の種類および量は、加熱硬化によって得られる薄膜の機械特性を損なわない範囲で選択することが好ましい。

[0064] (a)成分としてポリイミドおよびポリイミド前駆体の少なくともいずれかを用いる場合、全てのイミドおよびイミド前駆体構造単位に対するイミド閉環した構造単位のマール比をイミド環閉環率(R_{IM} (%))と定義すると、 R_{IM} は0%以上100%以下の全範囲で使用できるが、アルカリ溶解性制御の観点で、3%以上が好ましく、5%以上がより好ましく、7%以上がさらに好ましく、感度の観点で、50%以下が好ましく、40%以下がより好ましく、30%以下がさらに好ましく、20%以下が特に好ましい。本発明においては、ポリイミドまたはポリイミド前駆体であって、 R_{IM} が0%以上80%未満のものをポリイミド前駆体、 R_{IM} が80%以上100%以下のものをポリイミドと定義する。

[0065] 上記のイミド環閉環率(R_{IM} (%))は、例えば、以下の方法で求めることができる。まず、ポリマーの赤外吸収スペクトルを測定し、ポリイミドに起因するイミド構造の吸収ピーク(1,780 cm^{-1} 付近、1,377 cm^{-1} 付近)の存在を確認し、芳香環に起因する吸収ピーク(1,470 cm^{-1} 付

近)のピーク強度を1とした場合の、 $1,377\text{ cm}^{-1}$ 付近のピーク強度(Y)を求める。次に、そのポリマーを 350°C で1時間熱処理し、赤外吸収スペクトルを測定し、芳香環に起因する吸収ピーク($1,470\text{ cm}^{-1}$ 付近)のピーク強度を1とした場合の、 $1,377\text{ cm}^{-1}$ 付近のピーク強度(Z)を求める。これらのピーク強度比が熱処理前ポリマー中のイミド基の含量、すなわちイミド環閉環率に相当する($R_{IM}=Y/Z\times 100(\%)$)。

[0066] 本発明の(a)成分はポリイミドを含むことが好ましい。ポリイミドを含むことで、硬化時の膜収縮を抑え、かつ長期発光信頼性に優れた有機EL表示装置の作製が可能になる。ポリイミドの含有量は、(a)成分100質量部に対し、長期発光信頼性の観点で、好ましくは10質量部以上、より好ましくは30質量部以上、さらに好ましくは50質量部以上、さらに好ましくは80質量部以上、特に好ましくは100質量部、樹脂組成物の高感度化の観点で、好ましくは90質量部以下、より好ましくは70質量部以下、さらに好ましくは40質量部以下である。

[0067] (a)成分としてポリベンゾオキサゾールおよびポリベンゾオキサゾール前駆体の少なくともいずれかを用いる場合、全てのオキサゾールおよびオキサゾール前駆体構造単位に対するオキサゾール閉環した構造単位のモル比をオキサゾール環閉環率($R_{ox}(\%)$)と定義すると、 R_{ox} は0%以上100%以下の全範囲で使用できるが、アルカリ溶解性制御の観点で、1%以上が好ましく、2%以上がより好ましく、3%以上がさらに好ましく、感度の観点で、50%以下が好ましく、40%以下がより好ましく、30%以下がさらに好ましく、20%以下が特に好ましい。本発明においては、ポリベンゾオキサゾールまたはポリベンゾオキサゾール前駆体であって、 R_{ox} が0%以上80%未満のものをポリベンゾオキサゾール前駆体、 R_{ox} が80%以上100%以下のものをポリベンゾオキサゾールと定義する。

[0068] 上記のオキサゾール環閉環率($R_{ox}(\%)$)は、例えば、以下の方法で求めることができる。まず、ポリマーの赤外吸収スペクトルを測定し、芳香環に起因する吸収ピーク($1,470\text{ cm}^{-1}$ 付近)のピーク強度を1とした場

合の、ポリベンゾオキサゾールに起因するオキサゾール構造の吸収ピーク（ $1,050\text{ cm}^{-1}$ 付近）のピーク強度（ V ）を求める。次に、そのポリマーを 350°C で1時間熱処理し、赤外吸収スペクトルを測定し、芳香環に起因する吸収ピーク（ $1,470\text{ cm}^{-1}$ 付近）のピーク強度を1とした場合の、オキサゾール構造の吸収ピーク（ $1,050\text{ cm}^{-1}$ 付近）のピーク強度（ W ）を求める。これらのピーク強度比が熱処理前ポリマー中のオキサゾール基の含量、すなわちオキサゾール環閉環率に相当する（ $R_{ox} = V/W \times 100$ （%））。

[0069] (a) 成分の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算で求めることができ、硬化膜の耐折性の観点で、好ましくは20,000超、より好ましくは22,000超、さらに好ましくは23,000超、特に好ましくは25,000超、アルカリ溶解性の観点で好ましくは40,000以下、より好ましくは38,000以下、さらに好ましくは35,000以下、特に好ましくは30,000以下である。

[0070] (a) 成分は重合終了後にメタノールや水などポリマーに対する貧溶媒中にて沈殿化した後、洗浄、乾燥して得られるものであることがより好ましい。こうすることで、ポリマーの低分子量成分などが除去できるため、樹脂組成物の加熱硬化後の耐折性が大幅に向上する。

[0071] (a) 成分の積分分子量分布曲線はGPCの解析ソフトで解析することができ、硬化膜の耐折性の観点で、積分分子量分布曲線から求めた分子量1,000以下の含有量は、(a)成分全体を100%として好ましくは1.0%以下、より好ましくは0.9%以下、さらに好ましくは0.8%以下、特に好ましくは0.7%以下であり、樹脂組成物の保存安定性の観点で、好ましくは0.1%以上である。

[0072] 本発明の1つの態様において(a)成分は、sp³炭素に直接共有結合するパーフルオロアルキル基を含まない方が好ましい。sp³炭素に直接共有結合するパーフルオロアルキル基を含まないことで、有機EL素子の駆動電

圧を低く抑えることができる。s p 2 炭素または s p 炭素に直接共有結合するパーフルオロアルキル基と比較して、s p 3 炭素に直接共有結合するパーフルオロアルキル基は、樹脂組成物の硬化物のアッシング処理時に s p 3 炭素とパーフルオロアルキル基とが解離しやすく、解離したパーフルオロアルキル基が金属電極の表面に堆積することで、電極の接触抵抗を高くするため、s p 3 炭素に直接共有結合するパーフルオロアルキル基を含まない設計により、電極の接触抵抗を抑えることが可能になると考えられる。パーフルオロアルキル基の例としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロオクチル基が挙げられるが、これらに限定されない。

[0073] < (b) 光酸発生剤 >

本発明の第 1 の態様における樹脂組成物は、(b) 光酸発生剤を含有する。

[0074] (b) 光酸発生剤を含有することで、光照射部に酸が発生して光照射部のアルカリ水溶液に対する溶解性が増大し、光照射部が溶解するポジ型のレリーフパターンを得ることができる。ポジ型感光性樹脂組成物は、露光・現像工程により微細パターンを得た後、加熱硬化することにより、順テーパー形状のパターンを容易に得ることができる。この順テーパー形状パターンは、有機 EL 表示装置の絶縁膜として用いる際に上部電極の被覆性に優れ、断線を防止し装置の信頼性を高めることができる。

[0075] また、(b) 光酸発生剤とエポキシ化合物または後述する熱架橋剤を含有することで、光照射部に発生した酸がエポキシ化合物や熱架橋剤の架橋反応を促進し、光照射部が不溶化するネガ型のレリーフパターンを得ることができる。

[0076] (b) 光酸発生剤としては、(b 1) キノンジアジド化合物または (b 2) オニウム塩化合物が好ましく用いられる。

[0077] (b 1) キノンジアジド化合物としては、フェノール性水酸基を有する化合物にナフトキノンジアジドスルホン酸のスルホン酸がエステルで結合した化合物が好ましい。ここで用いられるフェノール性水酸基を有する化合物と

しては、Bis-Z、BisP-EZ、TekP-4HBPA、TrisP-HAP、TrisP-PA、TrisP-SA、TrisOCR-PA、BisOCHP-Z、BisP-MZ、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisOCP-IPZ、BisP-CP、BisRS-2P、BisRS-3P、BisP-OCHP、メチレントリス-FR-CR、BisRS-26X、DML-MBPC、DML-MBOC、DML-OCHP、DML-PCHP、DML-PC、DML-PTBP、DML-34X、DML-EP、DML-POP、ジメチロール-BisOC-P、DML-PFP、DML-PSBP、DML-MTrisPC、TriML-P、TriML-35XL、TML-BP、TML-HQ、TML-pp-BPF、TML-BPA、TMOM-BP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP（以上、商品名、本州化学工業（株））、BIR-OC、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-PCHP、BIP-BIOC-F、4PC、BIR-BIPC-F、TEP-BIP-A、46DMOC、46DMOEP、TM-BIP-A（以上、商品名、旭有機材工業（株））、2,6-ジメトキシメチル-4-tert-ブチルフェノール、2,6-ジメトキシメチル-p-クレゾール、2,6-ジアセトキシメチル-p-クレゾール、ナフトール、テトラヒドロキシベンゾフェノン、没食子酸メチルエステル、ビスフェノールA、ビスフェノールE、メチレンビスフェノール、BisP-AP（以上、商品名、本州化学工業（株））などの化合物が挙げられる。本発明に用いられるキノンジアジド化合物の好適な例として、これらのフェノール性水酸基を有する化合物に4-ナフトキノンジアジドスルホン酸あるいは5-ナフトキノンジアジドスルホン酸をエステル結合で導入したものを挙げることができるが、これら以外の化合物を使用することもできる。

[0078] 4-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物は水銀灯のi線領域に吸収を有しており、i線露光に適している。5-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物は水銀灯のg線領域まで吸収が伸びており、g線露

光に適している。本発明は、4-ナフトキノンジアジドスルホンエステル化合物、5-ナフトキノンジアジドスルホンエステル化合物のどちらも好ましく使用することが出来るが、露光する波長によって4-ナフトキノンジアジドスルホンエステル化合物、または5-ナフトキノンジアジドスルホンエステル化合物を選択することが好ましい。また、同一分子中に4-ナフトキノンジアジドスルホン基、5-ナフトキノンジアジドスルホン基を併用した、ナフトキノンジアジドスルホンエステル化合物を得ることもできるし、4-ナフトキノンジアジドスルホンエステル化合物と5-ナフトキノンジアジドスルホンエステル化合物を混合して使用することもできる。

[0079] 上記ナフトキノンジアジドスルホンエステル化合物は、フェノール性水酸基を有する化合物と、ナフトキノンジアジドスルホン酸化合物とのエステル化反応によって、合成することが可能であって、公知の方法により合成することができる。

[0080] (b2) オニウム塩化合物としては、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩などが挙げられる。中でもスルホニウム塩が好ましい。これらを単独、または混合して使用することができる。さらに増感剤などを必要に応じて含有することもできる。

[0081] 本発明において、(b) 光酸発生剤の含有量は、(a) 成分100質量部に対して0.01～50質量部が好ましい。(b1) キノンジアジド化合物の含有量は、パターン形成の観点で、好ましくは1質量部以上、より好ましくは3質量部以上、さらに好ましくは5質量部以上で、耐熱性維持の観点で、好ましくは45質量部以下、より好ましくは40質量部以下、さらに好ましくは35質量部以下である。また、(b2) オニウム塩化合物の含有量は、パターン形成の観点で、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.5質量部以上、さらに好ましくは1質量部以上で、耐熱性維持の観点で、好ましくは30質量部以下、より好ましくは25質量部以下、さらに好ましくは20質量部以下である。

[0082] < (c) メチロール基、アルコキシメチル基、エポキシ基、オキシタニル基およびイソシアネート基からなる群より選択される1種類以上の基を有する化合物>

本発明の樹脂組成物は、(c) メチロール基、アルコキシメチル基、エポキシ基、オキシタニル基およびイソシアネート基からなる群より選択される1種類以上の基を有する化合物（以下、(c) 成分と記載することがある）を含有することが好ましい。(c) 成分は、熱によって他の分子と反応して化学結合を生成する化合物であり、熱架橋剤として使用できる。(c) 成分は、(a) 成分またはその他添加成分を架橋し、熱硬化後の膜の耐薬品性および硬度を高めることができる。

[0083] メチロール基またはアルコキシメチル基を有する化合物の好ましい例としては、例えば、DML-PC、DML-PEP、DML-OC、DML-OEP、DML-34X、DML-PTBP、DML-PCHP、DML-POCHP、DML-PFP、DML-PSBP、DML-POP、DML-MBOC、DML-MBPC、DML-MTrisPC、DML-BisOC-Z、DML-BisOCHP-Z、DML-BPC、DML-BisOC-P、DMOM-PC、DMOM-PTBP、DMOM-MBPC、TriML-P、TriML-35XL、TML-HQ、TML-BP、TML-pp-BPF、TML-BPE、TML-BPA、TML-BPAF、TML-BPAP、TMOM-BP、TMOM-BPE、TMOM-BPA、TMOM-BPAF、TMOM-BPAP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP、HMOM-TPPHBA、HMOM-TPHAP（以上、商品名、本州化学工業（株）製）、“NIKALAC”（登録商標）MX-290、NIKALAC MX-280、NIKALAC MX-270、NIKALAC MX-279、NIKALAC MW-100LM、NIKALAC MX-750LM（以上、商品名、（株）三和ケミカル製）が挙げられる。

[0084] エポキシ基を有する化合物の好ましい例としては、例えば、“エポライト

”（登録商標）４０Ｅ、“エポライト”（登録商標）１００Ｅ、“エポライト”（登録商標）２００Ｅ、“エポライト”（登録商標）４００Ｅ、“エポライト”（登録商標）７０Ｐ、“エポライト”（登録商標）２００Ｐ、“エポライト”（登録商標）４００Ｐ、“エポライト”（登録商標）１５００ＮＰ、“エポライト”（登録商標）８０ＭＦ、“エポライト”（登録商標）４０００、“エポライト”（登録商標）３００２（以上、共栄社化学（株）製）、“ショウフリー”（登録商標）ＣＤＭＤＧ、ＰＥＴＧ、ＢＡＴＧ（以上、昭和電工（株）製）、“デナコール”（登録商標）ＥＸ－２１２Ｌ、“デナコール”（登録商標）ＥＸ－２１４Ｌ、“デナコール”（登録商標）ＥＸ－２１６Ｌ、“デナコール”（登録商標）ＥＸ－３２１Ｌ、“デナコール”（登録商標）ＥＸ－８５０Ｌ（以上、ナガセケムテックス（株）製）、“エピコート”（登録商標）８２８、“エピコート”（登録商標）１００２、“エピコート”（登録商標）１７５０、“エピコート”（登録商標）１００７、ＹＸ８１００－ＢＨ３０、Ｅ１２５６、Ｅ４２５０、Ｅ４２７５（以上、ジャパンエポキシレジン（株）製）、“エピクロン”（登録商標）ＥＸＡ－９５８３、ＨＰ４０３２、ＨＰ７３００、Ｎ６９５（以上、ＤＩＣ（株）製）、ＶＧ３１０１Ｌ（（株）プリンテック製）、“ＴＥＰＩＣ”（登録商標）－Ｓ、ＴＥＰＩＣ－Ｇ、ＴＥＰＩＣ－Ｌ（以上、日産化学工業（株）製）、“エポトート”（登録商標）ＹＨ－４３４Ｌ（新日鉄住金化学（株）製）、ＥＰＰＮ５０２Ｈ、ＮＣ３０００、ＮＣ６０００、ＧＡＮ、ＧＯＴ（以上、日本化薬（株）製）、などが挙げられる。

[0085] オキセタニル基を有する化合物の好ましい例としては、例えば、“エタナコール”（登録商標）ＥＨＯ、“エタナコール”（登録商標）ＯＸＢＰ、“エタナコール”（登録商標）ＯＸＴＰ、“エタナコール”（登録商標）ＯＸＭＡ（以上、宇部興産（株）製）、オキセタン化フェノールノボラックなどが挙げられる。

[0086] イソシアネート基を有する化合物の好ましい例としては、例えば、２，４－トリレンジイソシアネート、２，６－トリレンジイソシアネート、イソホ

ロンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 3-トリメチレンジイソシアネート、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 9-ノナメチレンジイソシアネート、1, 10-デカメチレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、2, 2'-ジエチルエーテルジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、o-キシレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、シクロヘキサン-1, 3-ジメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 4-ジメチレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、3, 3'-メチレンジトリレン-4, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、テトラクロロフェニレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、水素化1, 3-キシリレンジイソシアネート、水素化1, 4-キシリレンジイソシアネートなどが挙げられる。

[0087] 上記の中でも(c)成分として、耐折性向上の観点で特に好ましく用いられるのは、(c1)6官能のアルコキシメチル基を有する化合物である。(c1)成分は6つのアルコキシメチル基を有する化合物を指す。(c1)成分の好ましい例として、HMOM-TPPHBA、HMOM-TPHAP、およびNIKALAC MW-100LMが挙げられる。

[0088] (c)成分は2種類以上を組み合わせてもよい。(c)成分の含有量は、(a)成分100質量部に対して、硬化膜の耐折性の観点で、好ましくは10質量部以上、より好ましくは15質量部以上、さらに好ましくは20質量部以上で、耐熱性維持の観点で、好ましくは50質量部以下、より好ましくは45質量部以下、さらに好ましくは40質量部以下、特に好ましくは35質量部以下である。

(c1)成分は2種類以上を組み合わせてもよい。(c1)成分の含

有量は、（a）成分100質量部に対して、硬化膜の耐折性の観点で、好ましくは10質量部以上、より好ましくは15質量部以上、さらに好ましくは20質量部以上で、耐熱性維持の観点で、好ましくは50質量部以下、より好ましくは45質量部以下、さらに好ましくは40質量部以下、特に好ましくは35質量部以下である。

[0089] <（d）光重合開始剤>

本発明の第2の態様における樹脂組成物は、（d）光重合開始剤を含有する。

[0090] （d）光重合開始剤としては、公知の光重合開始剤を用いることが可能である。また、（d）光重合開始剤を2種以上含有してもよい。

[0091] （d）光重合開始剤の含有量は、（a）成分100質量部に対して、硬化膜の耐折性の観点で、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは1質量部以上、さらに好ましくは5質量部以上、耐熱性維持の観点で、好ましくは50質量部以下、より好ましくは45質量部以下、さらに好ましくは40質量部以下である。

[0092] <（e）重合性不飽和結合基を有する化合物>

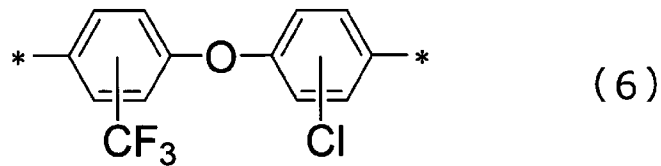
本発明の第2の態様における樹脂組成物は、（e）重合性不飽和結合基を有する化合物（以下、（e）成分と記載することがある）を含有する。

[0093] 前述の（d）光重合開始剤、および（e）重合性不飽和結合基を有する化合物を含有することで、光照射部でラジカル架橋反応を起こしてアルカリまたは有機の現像液に不溶化させ、ネガ型のレリーフパターンを得ることができる。

[0094] （e）成分の重合性不飽和結合基としては、例えば、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基等の不飽和二重結合基、プロパルギル基等の不飽和三重結合基が挙げられる。これらを2種以上有してもよい。これらの中でも、共役型のビニル基やアクリロイル基、メタクリロイル基が重合性の面で好ましい。また、安定性の点から、これらの不飽和結合を有する基を1分子中に1～4個有することが好ましい。

- [0095] (e) 成分としては、公知の重合性不飽和結合基を有する化合物を用いることが可能である。また、(e) 成分を2種以上含有してもよい。
- [0096] (e) 成分の含有量は、(a) 成分100質量部に対して、硬化膜の耐折性の観点で、好ましくは5質量部以上、より好ましくは10質量部以上、さらに好ましくは20質量部以上、耐熱性維持の観点で、好ましくは150質量部以下、より好ましくは100質量部以下、さらに好ましくは50質量部以下である。
- [0097] 本発明の樹脂組成物は、溶剤を含有することができる。溶剤の好ましい例としては、N-メチル-2-ピロリドン、 γ -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、ジメチルスルホキシドなどの極性の非プロトン性溶媒、テトラヒドロフラン、1,4-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などのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸プロピル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテートなどのエステル類、乳酸エチル、乳酸メチル、ジアセトンアルコール、3-メチル-3-メトキシブタノールなどのアルコール類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類などが挙げられる。これらを2種以上含有してもよい。
- [0098] 溶剤の含有量は、(a) 成分100質量部に対して、樹脂溶解の観点で、好ましくは70質量部以上、より好ましくは100質量部以上であり、適度な膜厚を得る観点で、好ましくは2,500質量部以下、より好ましくは2,000質量部以下である。
- [0099] 本発明の樹脂組成物は、必要に応じ、(a) 成分、(b) 成分、および(c) 成分の他に、密着改良剤、界面活性剤、フェノール性水酸基を有する化合物、無機粒子、熱酸発生剤を含有することができる。
- [0100] 本発明の樹脂組成物は、樹脂組成物100質量部に対し、式(6)の構造を0.0001質量部以上0.1質量部以下含有することが好ましい。

[0101] [化18]



[0102] (式(6)中、*は結合部を表す。)

式(6)の構造はClを含み、金属配線腐食抑制の観点から、理想的には式(6)の構造の含有量は0質量部が最も好ましいが、式(1)のジアミン残基に対応するジアミン原料の不純物として、式(6)の構造が(a)成分に含まれる場合がある。式(6)の構造の含有量は、樹脂組成物100質量部に対して、金属配線腐食抑制の観点で、好ましくは0.1質量部以下、より好ましくは0.01質量部以下、より好ましくは0.001質量部以下、さらに好ましくは0.0001質量部以下、特に好ましくは0質量部、原料精製の観点で、好ましくは0質量部以上、より好ましくは0.0001質量部以上、さらに好ましくは0.001質量部以上である。

[0103] 次に、本発明の樹脂組成物の製造方法について説明する。例えば、前記(a)成分および(b)成分と、必要により、(c)成分、密着改良剤、界面活性剤、フェノール性水酸基を有する化合物、無機粒子、熱酸発生剤などを有機溶媒に溶解させることにより、樹脂組成物を得ることができる。また、本発明の別の態様として、例えば、前記(a)成分、(d)成分および(e)成分と、必要により、(c)成分、密着改良剤、界面活性剤、フェノール性水酸基を有する化合物、無機粒子、熱酸発生剤などを有機溶媒に溶解させることにより、樹脂組成物を得ることができる。溶解方法としては、攪拌や加熱が挙げられる。加熱する場合、加熱温度は樹脂組成物の性能を損なわない範囲で設定することが好ましく、通常、室温～80℃である。また、各成分の溶解順序は特に限定されず、例えば、溶解性の低い化合物から順次溶解させる方法が挙げられる。

[0104] 得られた樹脂組成物は、濾過フィルターを用いて濾過し、ゴミや粒子を除去することが好ましい。フィルター孔径は、例えば0.5 μm、0.2 μm

、 $0.1\mu\text{m}$ 、 $0.07\mu\text{m}$ 、 $0.05\mu\text{m}$ 、 $0.02\mu\text{m}$ などがあるが、これらに限定されない。濾過フィルターの材質には、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）、ナイロン（NY）、ポリテトラフルオロエチエレン（PTFE）などがあり、ポリエチレンやナイロンが好ましい。

[0105] 次に、本発明の樹脂組成物から硬化物を製造する方法について説明する。より具体的には、樹脂組成物を基板上に塗布し樹脂膜を形成し、該樹脂膜を乾燥し、必要に応じて該樹脂膜を露光し、該樹脂膜を加熱処理することで硬化物を製造することができる。

[0106] まず、樹脂組成物を基板上に塗布し樹脂膜を形成する。塗布方法としては、例えば、スピンコート法、スリットコート法、ディップコート法、スプレーコート法、印刷法などが挙げられる。これらの中でも、少量の塗布液で塗布を行うことができる、コスト低減に有利であることから、スリットコート法が好ましい。スリットコート法に必要とされる塗布液の量は、例えば、スピンコート法と比較すると、 $1/5 \sim 1/10$ 程度である。塗布に用いるスリットコーターとしては、例えば、（株）SCREENファインテックソリューションズ製“リニアコーター”（登録商標）、東京応化工業（株）製“スピンレス”（登録商標）、東レエンジニアリング（株）製「TSコーター」、中外炉工業（株）製“テーブルコータ”（登録商標）、東京エレクトロン（株）製「CSシリーズ」「CLシリーズ」、サーマトロニクス貿易（株）製「インライン型スリットコーター」、平田機工（株）製「ヘッドコーターHCシリーズ」などを選択することができる。スリットコーターを用いる場合の塗布速度は、 $10\text{mm}/\text{秒} \sim 400\text{mm}/\text{秒}$ の範囲が好ましい。塗布膜の膜厚は、樹脂組成物の固形分濃度、粘度などによって異なるが、通常、乾燥後の膜厚が $0.1 \sim 10\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.3 \sim 5\mu\text{m}$ になるように塗布される。

[0107] 基板としてはガラス、およびシリコン、セラミックス類、ガリウムヒ素などのウエハ、または、その上に金属が電極、配線として形成されているものが用いられるが、これらに限定されない。

- [0108] 次に基板上に樹脂膜を乾燥する。乾燥方法はホットプレート、オーブン、赤外線などを使用する方法など公知の方法を行うことができる。また、塗布膜を形成した基板ごと減圧乾燥してもよい。加熱温度および加熱時間は塗布膜の種類や目的により様々であるが、加熱温度は50℃～180℃、加熱時間は1分間～数時間が好ましい。
- [0109] 必要に応じ、この樹脂膜上に化学線を照射し、露光する。特にネガ型の樹脂組成物においては、光架橋反応が進行するため、露光することが好ましい。露光に用いられる化学線としては紫外線、可視光線、電子線、X線などがあるが、本発明では水銀灯のi線(365nm)、h線(405nm)、g線(436nm)が好ましく用いられる。
- [0110] 樹脂膜を加熱硬化することにより、硬化膜を得ることができる。加熱硬化することにより、耐熱性の低い成分を除去できるため、耐熱性および耐薬品性をより向上させることができる。加熱硬化温度は、硬化膜の耐熱性向上の観点で、好ましくは150℃以上、より好ましくは200℃以上、さらに好ましくは230℃以上で、硬化膜の膜靱性を向上させる観点で、好ましくは400℃以下、より好ましくは350℃以下、さらに好ましくは300℃以下、特に好ましくは280℃以下である。この温度範囲において、段階的に昇温してもよいし、連続的に昇温してもよい。加熱硬化時間は、硬化膜の耐熱性向上の観点から、30分間以上が好ましい。また、硬化膜の膜靱性を向上させる観点から3時間以下が好ましい。例えば、150℃、260℃で各60分間ずつ熱処理する方法や、室温から270℃まで2時間かけて直線的に昇温しながら熱処理する方法などが挙げられる。
- [0111] 次に、本発明の樹脂組成物からパターン形成された硬化物を製造する方法について説明する。より具体的には、樹脂組成物を基板上に塗布し樹脂膜を形成し、該樹脂膜を乾燥し、該樹脂膜を露光し、露光された樹脂膜を現像し、現像後の樹脂膜を加熱処理することで硬化物を製造することができる。塗布工程、乾燥工程、および加熱処理工程は前記の通りであり、以下では、樹脂膜の露光工程と現像工程について記載する。

- [0112] 前記の通り、樹脂組成物を基板上に塗布し樹脂膜を形成し、該樹脂膜を乾燥した後、樹脂膜を露光する。所望のパターンを有するマスクを通して化学線を照射することにより露光し、現像することにより、所望のパターンを形成することができる。
- [0113] 露光に用いられる化学線としては、紫外線、可視光線、電子線、X線などが挙げられる。本発明においては、水銀灯のi線（365nm）、h線（405nm）、g線（436nm）を用いることが好ましい。ポジ型の感光性を有する場合、露光部が現像液に溶解する。ネガ型の感光性を有する場合、露光部が硬化し、現像液に不溶化する。
- [0114] 次に露光された樹脂膜を現像する。ポジ型の場合は露光部を、現像液により除去することによって所望のパターンを形成する。ネガ型の場合は非露光部を、現像液により除去することによって所望のパターンを形成する。現像液としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ジエタノールアミン、ジエチルアミノエタノール、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、トリエチルアミン、ジエチルアミン、メチルアミン、ジメチルアミン、酢酸ジメチルアミノエチル、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエチルメタクリレート、シクロヘキシルアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのアルカリ性を示す化合物の水溶液が好ましい。これらのアルカリ水溶液に、N-メチル-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、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、ジメチルアクリルアミドなどの極性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、イソブチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類などを1種以上添加してもよい。現像方式としては、スプレー、パドル、浸漬、超音波等の方式が挙げられる。
- [0115] 次に、現像によって形成したパターンを、純水によりリンス処理することが好ましい。エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、乳

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などのエステル類などを純水に加えてリンス処理してもよい。続けて、前記の加熱処理をすることでパターン形成された硬化物を製造することができる。

[0116] 本発明の樹脂組成物は、有機ＥＬ表示装置のバンク層、有機ＥＬ表示装置の駆動用ＴＦＴ基板の平坦化層、回路基板の配線保護絶縁層、半導体素子の表面保護層や層間絶縁層、固体撮像素子のオンチップマイクロレンズや各種ディスプレイ・固体撮像素子用平坦化層に好適に用いられる。

[0117] 本発明の有機ＥＬ表示装置は、少なくとも、基板上に平坦化層、第１電極、バンク層、発光層および第２電極を有し、平坦化層および／またはバンク層が本発明の硬化物からなる。有機ＥＬ発光材料は水分による劣化を受けやすく、発光画素の面積に対する発光部の面積率低下など、悪影響を与える場合があるが、本発明の硬化物は低吸水性であるため、安定した駆動および発光特性が得られる。

実施例

[0118] 以下実施例等を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。まず、各実施例および比較例における評価方法について説明する。

[0119] [評価方法]

(１) 分子量

樹脂の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）装置（日本ウォーターズ（株）製Waters 2690-996）を用い、UV検出器の波長を260nmとし、展開溶媒をN-メチル-2-ピロリドン（以下、NMP）として測定し、ポリスチレン換算で重量平均分子量（Mw）を計算した。また、解析ソフトWaters 2690-996システムを用いて解析した、積分分子量分布曲線から分子量1,000以下の含有量を求めた。

[0120] (２) 膜厚

支持基板上の樹脂被膜の膜厚は光干渉式膜厚測定装置（（株）SCREE

Nホールディングス製ラムダエースVM-1030)を使用して測定した。
なお、屈折率は、1.629として測定した。

[0121] (3) 吸水率

樹脂組成物を、塗布現像装置(東京エレクトロン(株)製ACT-8)を用いて、8インチシリコンウエハ上にスピコート法により塗布し、120℃で2分間ベークをして膜厚6.0μmのプリベーク膜を作製した。その後、前記ACT-8の現像装置を用いて、2.38質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(以下、TMAH)水溶液を現像液として、膜減り量が0.5μmになるまで現像した後、純水でリンスを行い、振り切り乾燥した。現像後の樹脂膜付きシリコンウエハを、クリーンオープン(光洋サーモシステム(株)製CLH-21CD-S)を用いて、窒素気流下(酸素濃度20ppm以下)において所定の温度で1時間加熱硬化した。硬化膜付きシリコンウエハを、45質量%のフッ化水素酸に5分間浸漬することで、ウエハより硬化膜を剥がし、80℃の通風オープンで硬化膜を乾燥し、精密天秤で硬化膜の乾燥重量を測定した。その後、硬化膜を23℃で24時間、純水中に浸漬し、純水から取り出した後、直ちに水分を拭き取り、5分後に精密天秤で硬化膜の吸水重量を測定した。硬化膜の乾燥重量と吸水重量とから、硬化膜中の吸水率(wt%)を算出した。吸水率が、0.8wt%以下のものを極めて良好(3点)、0.8wt%を超えて1.4wt%以下のものを良好(2点)、1.4wt%を超えるものを不良(1点)とした。

[0122] (4) 感度

樹脂組成物を、塗布現像装置ACT-8を用いて、8インチシリコンウエハ上にスピコート法により塗布し、120℃で2分間ベークをして膜厚3.0μmのプリベーク膜を作製した。その後、露光機i線ステッパー((株)ニコン製NSR-2005i9C)を用いて、10μmのコンタクトホールのパターンを有するマスクを介して、露光量50~300mJ/cm²の範囲で5mJ/cm²毎に露光した。露光後、前記ACT-8の現像装置を用いて、2.38質量%のTMAH水溶液を現像液として、膜減り量が0.5μ

mになるまで現像した後、純水でリンスを行い、振り切り乾燥し、パターンを得た。

[0123] 得られたパターンを顕微鏡M×61（オリンパス（株）製）を用いて倍率20倍で観察し、コンタクトホールの開口径を測定した。コンタクトホールの開口径が10 μ mに達した最低露光量を求めた。最低露光量が小さいほど高感度と言える。最低露光量が、120mJ/cm²以下のものを感度きわめて良好（3点）、120mJ/cm²を超えて160mJ/cm²以下のものを感度良好（2点）、160mJ/cm²を超えるものを感度不良（1点）とした。

[0124] （5）耐折性

まず、10cm×10cm、厚さ0.5mmのガラス基板の片面を覆うように、10cm×10cmに切った25 μ mの“カプトン”（登録商標）フィルムをカプトンテープで固定した。カプトンフィルム付きガラス基板のカプトンフィルム上に、樹脂組成物をスピナ（ミカサ（株）製）を用いてスピンコート法により塗布し、120℃で2分間ベークをして膜厚5 μ mのプリベーク膜を作製した。その後、2.38質量%のTMAH水溶液を現像液として、膜減り量が0.5 μ mになる条件で現像した後、純水でリンスを行った。現像後の基板を、クリーンオープンCLH-21CD-Sを用いて、窒素気流下（酸素濃度20体積ppm以下）において所定の温度で1時間加熱硬化した。加熱硬化後、約4 μ mの硬化膜付き“カプトン”（登録商標）フィルムをガラス基板から取り外し、この2層膜を1cm×2cmサイズに細断した。細断した積層フィルムを、カプトンフィルム面が内側に、硬化膜面が外側になるように、また長辺を半分に分割するように2つに折り曲げ、所定の深さの溝を有する治具に納めて上から蓋をし、1分間静置後、取り出す操作をした。溝の深さは折り曲げ半径の2倍に相当する。溝の深さは0.4mmおよび0.2mmの2条件で評価した。治具から取り出した積層フィルムを顕微鏡M×61（オリンパス（株）製）で観察し、折り曲げ位置におけるクラックの有無を観察した。各条件で積層フィルム3枚ずつ評価を行い

、3枚ともクラックのないものを極めて良好（3点）、1枚でクラックが観察されたものを良好（2点）、2枚または3枚でクラックが観察されたものを不良（1点）と判定した。さらに、耐折性の総合判定として、溝の深さ0.4mmおよび0.2mmのいずれも極めて良好のものを、耐折性が極めて良好（3点）、溝の深さ0.4mmおよび0.2mmのいずれも良好以上のものを、耐折性良好（2点）、溝の深さ0.4mmおよび0.2mmのいずれかが不良のものを、耐折性不良（1点）と判定した。

[0125] （6）有機EL表示装置の作製

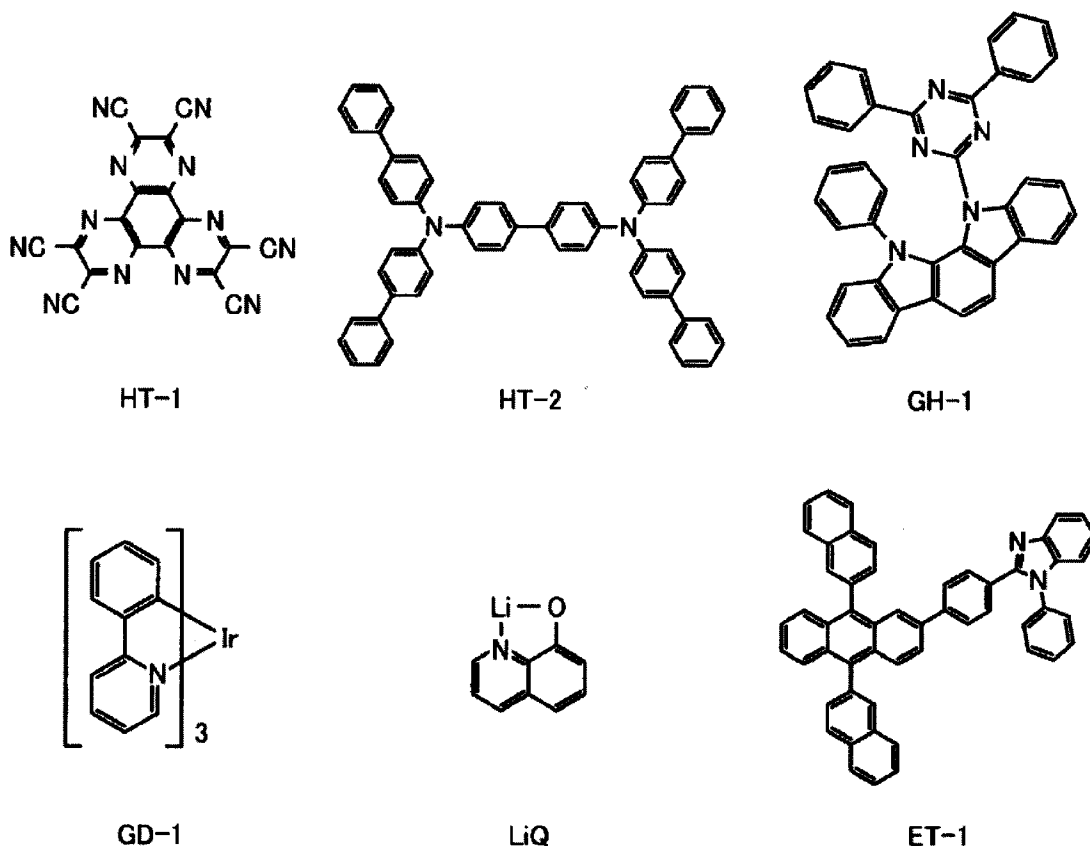
図1に有機EL表示装置の作製手順の概略図を示す。なお、概略図においては説明の便宜のために、構成要素の大きさが誇張されていたり縮小されていたりする。

[0126] まず、38mm×46mmの無アルカリガラスの基板（1）に、ITO（酸化インジウムスズ、透明導電膜）10nmをスパッタ法により基板全面に形成し、第1電極（2）および第2電極を取り出すための補助電極（3）としてエッチングした。得られた基板をセミコクリーン56（商品名、フルウチ化学（株）製）で10分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。7

[0127] 次にこの基板全面に、後述する所定の樹脂組成物をスピンコート法により塗布し、120℃のホットプレート上で2分間プリベークした。この基板をフォトマスクを介して露光装置マスクアライナーPEM-6M（ユニオン光学（株）製）で開口部となる箇所および基板周縁部をUV露光した。この基板を2.38質量%のTMAH水溶液で現像し、不要な部分を溶解させ、純水でリンスした。この基板をクリーンオープンCLH-21CD-Sを用いて、窒素気流下（酸素濃度20体積ppm以下）において所定の温度で1時間加熱硬化し、基板内に4箇所ある2mm四方の基板有効エリア（5）に、縦70μm、横70μmの四角形の開口部が、縦方向にピッチ175μmおよび横方向にピッチ175μmで配置され、それぞれの開口部が第1電極を露出せしめる形状のバンク層（4）を形成した。バンク層の厚さは約1.0μmとなるように調整した

次に、前処理として窒素プラズマ処理を行った後、真空蒸着法により発光層を含む有機EL層（6）を形成した。なお、蒸着時の真空度は 1×10^{-3} Pa以下であり、蒸着中は蒸着源に対して基板を回転させた。まず、正孔注入層として化合物（HT-1）を10 nm、正孔輸送層として化合物（HT-2）を50 nm蒸着した。次に発光層に、ホスト材料としての化合物（GH-1）とドーパント材料としての化合物（GD-1）を、ドーパ濃度が10%になるようにして40 nmの厚さに蒸着した。次に、電子輸送材料として化合物（ET-1）と化合物（LiQ）を体積比1：1で40 nmの厚さに積層した。有機EL層（6）で用いた化合物の構造を以下に示す。

[0128] [化19]



[0129] 次に、化合物（LiQ）を2 nm蒸着した後、MgおよびAgを体積比10：1で10 nm蒸着して第2電極（透明電極）（7）とした。最後に、低湿窒素雰囲気下でエポキシ樹脂系接着剤を用いてキャップ状ガラス板を接着することで封止をし、1枚の基板上に1辺が70 μmの四角形の画素を複数

有する有機EL表示装置を作製し、評価に用いた。

[0130] (7) 有機EL表示装置の駆動電圧特性

前記(6)の方法で作製した有機EL表示装置を低電圧側から順次電圧値を変え、電流密度が 30 mA/cm^2 となるまで直流駆動にて発光させた。低電圧側から順次電圧値を変えた場合における電圧値及び電流密度をプロットし、駆動電圧特性の指標として、電流密度が 10 mA/cm^2 となる駆動電圧を求めた。下記のように判定し、駆動電圧が 4.5 V 以下となる、A、B、およびCを合格とした。

A：駆動電圧が 3.5 V 以下

B：駆動電圧が 3.5 V を超え、かつ 4.0 V 以下

C：駆動電圧が 4.0 V を超え、かつ 4.5 V 以下

D：駆動電圧が 4.5 V を超え、かつ 5.5 V 以下

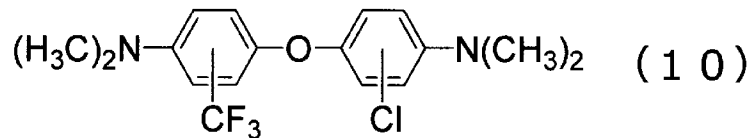
E：駆動電圧が 5.5 V を超過、または測定不能

(8) 式(6)の構造の含有量

樹脂組成物 2 g にクロロホルム 10 g を加えて攪拌した後、可溶分が抽出されたクロロホルム層を除去し、クロロホルム不溶分を分離した。クロロホルム不溶分の重量を測定し、樹脂組成物中のクロロホルム不溶分の重量比率を求めた。次に、クロロホルム不溶分の一部を、反応熱分解GCMS（ガスクロマトグラフ質量分析）測定により、TMAHを用いて 400°C で分解反応させたガスを分析した。得られたクロマトグラムから式(6)の構造の分解物に対応する、式(10)の構造のピーク有無を確認し、基準となるピークとの面積比を求めた。基準となるピークの例としては、ポリマー中のテトラカルボン酸二無水物由来の構造の分解物に対応する、テトラカルボン酸テトラメチルエステルの構造のピーク、またはジカルボン酸ジクロリド由来の構造の分解物に対応する、ジカルボン酸ジメチルエステルの構造のピークを用いるのが好ましく、本実施例では、テトラカルボン酸テトラメチルエステルの構造のピークを基準ピークに用いた。また、クロロホルム不溶分の一部を、重ジメチルスルホキシドに溶解させ、 ^1H NMR測定により、クロロホ

ルム不溶分中の基準ピークと対応する構造の含有量を求めた。上記のクロロホルム抽出、反応熱分解GCMS測定、および ^1H NMR測定の結果から、樹脂組成物中の式(6)の構造の含有量を求めた。

[0131] [化20]



[0132] (9) マイグレーション耐性

マイグレーション評価用基板WALTS-TEG ME0102JY((株)ウォルツ製)上に、後述する所定の樹脂組成物をスピンコート法により塗布し、 120°C のホットプレート上で2分間プリベークした。この基板をフォトマスクを介して露光装置マスクアライナーPEM-6Mで端子の箇所が開口部となるようにUV露光した。この基板を2.38質量%のTMAH水溶液で現像し、不要な部分を溶解させ、純水でリンスした。この基板をクリーンオープンCLH-21CD-Sを用いて、窒素気流下(酸素濃度20体積ppm以下)において所定の温度で1時間加熱硬化し、樹脂組成物の硬化膜を膜厚約 $1.5\mu\text{m}$ で作製した。次いで、櫛歯の銅配線のライン・アンド・スペースパターンにおいて、ライン $15\mu\text{m}$ とスペース $10\mu\text{m}$ の測定用端子の箇所に導線をハンダ付けして評価用素子を作製した。作製した評価用素子を、絶縁劣化特性評価システムETAC SIR13(楠本化成(株)製)を用いて、高温高湿下での絶縁信頼性を評価した。試験条件を温度 85°C 、湿度85%RHに設定した高温高湿槽内に評価用素子を入れ、5.0Vの電圧を印加し、抵抗値の経時変化を5分間隔で測定した。抵抗値が $1.0 \times 10^6\Omega$ 以下に達した場合に絶縁不良と判断し、マイグレーション耐性の指標として、その時点での試験時間を測定した。下記のように判定し、試験時間が200時間以上となる、A、B、およびCを合格とした。

A：試験時間が800時間以上

B：試験時間が400時間以上、かつ800時間未満

C：試験時間が200時間以上、かつ400時間未満

D：試験時間が50時間以上、かつ200時間未満

E：試験時間が50時間未満または測定不能

[合成例]

合成例1 ポリアミド酸エステル樹脂(A-1)の合成

乾燥窒素気流下、2, 2-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(以下、6FAP)25.6g(0.07モル)、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル(以下、6FODA)(液体クロマトグラフィー純度:99.8面積%)5.0g(0.015モル)、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン(以下、SiDA)1.2g(0.005モル)をNMP300gに溶解させた。ここにビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物(以下、ODPA)31.0g(0.1モル)をNMP20gとともに加えて、20℃で1時間反応させ、次いで50℃で2時間反応させた。次に末端封止剤として4-アミノフェノール(以下、AP)2.2g(0.02モル)をNMP10gとともに加え、50℃で2時間反応させた。その後、N, N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール19.1g(0.16モル)を加え、50℃で3時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を室温まで冷却した後、溶液を水5Lに投入して沈殿を得た。この沈殿を濾過で集めて、5Lの水を加えた上で濾過をして沈殿を集める洗浄操作を3回行った後、80℃の真空乾燥機で20時間乾燥し、ポリアミド酸エステル樹脂(A-1)の粉体を得た。

[0133] 合成例2 ポリイミド樹脂(A-2)の合成

乾燥窒素気流下、6FAP22.0g(0.06モル)、6FODA5.0g(0.015モル)、SiDA1.2g(0.005モル)、末端封止剤として、AP4.4g(0.04モル)をNMP300gに溶解させた。ここにODPA31.0g(0.1モル)をNMP20gとともに加えて、20℃で1時間反応させ、次いで50℃で4時間反応させた。その後、キシ

レンを10g添加し、水をキシレンとともに共沸しながら、150℃で5時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を室温まで冷却した後、溶液を水5Lに投入して沈殿を得た。この沈殿を濾過で集めて、5Lの水を加えた上で濾過をして沈殿を集める洗浄操作を3回行った後、80℃の真空乾燥機で20時間乾燥し、ポリイミド樹脂（A-2）の粉体を得た。

[0134] 合成例3 ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂（A-11）の合成

乾燥窒素気流下、6FAP22.0g（0.06モル）、6FODA8.4g（0.025モル）、SiDA1.2g（0.005モル）、末端封止剤として、AP2.2g（0.02モル）をNMP250gに溶解させた。この液を氷浴および攪拌しながら、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸ジクロリド（以下、OBCとも記載する）29.5g（0.1モル）をNMP60gに溶解させた液を、30分かけて滴下し、さらに1時間攪拌した後、氷浴から水浴に替え、50℃で2時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を室温まで冷却した後、溶液を水5Lに投入して沈殿を得た。この沈殿を濾過で集めて、5Lの水を加えた上で濾過をして沈殿を集める洗浄操作を3回行った後、80℃の真空乾燥機で20時間乾燥し、ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂（A-11）の粉体を得た。

[0135] 合成例4 ポリイミド樹脂（A-19）の合成

乾燥窒素気流下、6FAP32.2g（0.088モル）、6FODA3.4g（0.01モル）、SiDA0.5g（0.002モル）をγ-ブチロラクトン（以下、GBL）300gに60℃で溶解させた。ここにODPA22.3g（0.072モル）をGBL20gとともに加えて、70℃で4時間反応させ、次いで末端封止剤として、フタル酸無水物（以下、PA）9.5g（0.064モル）をGBL20gとともに加えて、70℃で2時間反応させた。その後、キシレンを10g添加し、水をキシレンとともに共沸しながら、150℃で2時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を室温まで冷却した後、溶液を水5Lに投入して沈殿を得た。この沈殿を濾過で集めて、5Lの水を加えた上で濾過をして沈殿を集める洗浄操作を3回行った後、80

℃の真空乾燥機で20時間乾燥し、ポリイミド樹脂（A-19）の粉体を得た。

- [0136] 合成例5～22 ポリアミド酸エステル樹脂（A-3～A-7、A-9～A-10、A-12～A-15、A-18、A-20～A-25）の合成
- 合成例1と同様の方法で、使用する酸二無水物、ジアミン、末端封止剤、およびN,N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタールを表1のように置き換えて、ポリアミド酸エステル樹脂（A-3、A-5、A-9、A-10、A-12、A-13、A-14、A-15、A-18、A-20、A-21、A-22、A-23、A-24、およびA-25）の粉体を得た。ポリアミド酸エステル樹脂（A-4）に関しては、ポリアミド酸エステル樹脂（A-3）と同様の方法で重合し、反応溶液を水5Lに投入して沈殿を得た後、洗浄操作を行わず、80℃の真空乾燥機で20時間乾燥して粉体を得た。
- ポリアミド酸エステル樹脂（A-6）に関しては、粗精製物の6FDAを用いて、ポリアミド酸エステル樹脂（A-5）と同様の方法で合成した。ポリアミド酸エステル樹脂（A-7）に関しては、ポリアミド酸エステル樹脂（A-6）と同様の方法で重合し、反応溶液を水5Lに投入して沈殿を得た後、5Lの水を加えた上で濾過をして沈殿を集める洗浄操作を1回行った後、80℃の真空乾燥機で20時間乾燥して粉体を得た。

- [0137] 合成例23～25 ポリイミド樹脂（A-8、A-16、A-17）の合成

合成例2と同様の方法で、使用する酸二無水物、ジアミン、および末端封止剤を表1のように置き換えて、ポリイミド樹脂（A-8、A-16、A-17）の粉体を得た。

- [0138]

[表1-1]

【表1-1】

(a) 樹脂	酸二無水物または ジカルボン酸ジクロリド	式(1)の構造を 有するジアミン	式(2)の構造を 有するジアミン	シリコーン ジアミン	その他の ジアミン	末端封止剤	ジメチルホルムアミド ジメチルアセタール
A-1	ODPA 0.1mol, 31.0g	6FDA 0.015mol, 5.0g	6FAP 0.07mol, 25.6g	SiDA 0.005mol, 1.2g	-	AP 0.02mol, 2.2g	0.16mol, 19.1g
A-2	ODPA 0.1mol, 31.0g	6FDA 0.015mol, 5.0g	6FAP 0.06mol, 22.0g	SiDA 0.005mol, 1.2g	-	AP 0.04mol, 4.4g	-
A-3	ODPA 0.1mol, 31.0g	6FDA 0.025mol, 8.4g	6FAP 0.06mol, 22.0g	SiDA 0.005mol, 1.2g	-	AP 0.02mol, 2.2g	0.16mol, 19.1g
A-4	ODPA 0.1mol, 31.0g	6FDA 0.025mol, 8.4g	6FAP 0.06mol, 22.0g	SiDA 0.005mol, 1.2g	-	AP 0.02mol, 2.2g	0.16mol, 19.1g
A-5	ODPA 0.1mol, 31.0g	6FDA 0.05mol, 16.8g	6FAP 0.035mol, 12.8g	SiDA 0.005mol, 1.2g	-	AP 0.02mol, 2.2g	0.16mol, 19.1g
A-6	ODPA 0.1mol, 31.0g	6FDA(粗) 0.05mol, 16.8g	6FAP 0.035mol, 12.8g	SiDA 0.005mol, 1.2g	-	AP 0.02mol, 2.2g	0.16mol, 19.1g
A-7	ODPA 0.1mol, 31.0g	6FDA(粗) 0.05mol, 16.8g	6FAP 0.035mol, 12.8g	SiDA 0.005mol, 1.2g	-	AP 0.02mol, 2.2g	0.16mol, 19.1g
A-8	ODPA 0.1mol, 31.0g	6FDA 0.05mol, 16.8g	6FAP 0.025mol, 9.2g	SiDA 0.005mol, 1.2g	-	AP 0.04mol, 4.4g	-
A-9	ODPA 0.1mol, 31.0g	6FDA 0.07mol, 23.5g	6FAP 0.02mol, 7.3g	SiDA 0.004mol, 1.0g	-	AP 0.012mol, 1.3g	0.16mol, 19.1g
A-10	6FDA 0.1mol, 44.4g	6FDA 0.025mol, 8.4g	6FAP 0.06mol, 22.0g	SiDA 0.005mol, 1.2g	-	AP 0.02mol, 2.2g	0.16mol, 19.1g
A-11	ODC 0.1mol, 29.5g	6FDA 0.025mol, 8.4g	6FAP 0.06mol, 22.0g	SiDA 0.005mol, 1.2g	-	AP 0.02mol, 2.2g	-
A-12	ODPA 0.1mol, 31.0g	6FDA 0.025mol, 8.4g	6FAP 0.040mol, 14.7g	SiDA 0.005mol, 1.2g	ODA 0.020mol, 4.0g	AP 0.02mol, 2.2g	0.16mol, 19.1g
A-13	ODPA 0.1mol, 31.0g	6FDA 0.025mol, 8.4g	6FAP 0.022mol, 8.1g	SiDA 0.005mol, 1.2g	ODA 0.038mol, 7.6g	AP 0.02mol, 2.2g	0.16mol, 19.1g

[表1-2]

【表1-2】

(a) 樹脂	酸二無水物または ジカルボン酸ジクロリド	式(1)の構造を 有するジアミン	式(2)の構造を 有するジアミン	シリコーン ジアミン	その他の ジアミン	末端封止剤	ジメチルホルムアミド ジメチルアセタール
A-14	ODPA 0.1mol, 31.0g	6FDA 0.03mol, 10.1g	BAP 0.055mol, 14.2g	SiDA 0.005mol, 1.2g	-	AP 0.02mol, 2.2g	0.18mol, 21.4g
A-15	ODPA 0.1mol, 31.0g	6FDA 0.035mol, 11.8g	DABS 0.05mol, 14.0g	SiDA 0.005mol, 1.2g	-	AP 0.02mol, 2.2g	0.18mol, 21.4g
A-16	ODPA 0.1mol, 31.0g	6FDA 0.02mol, 6.7g	BAP 0.055mol, 14.2g	SiDA 0.005mol, 1.2g	-	AP 0.04mol, 4.4g	-
A-17	ODPA 0.1mol, 31.0g	6FDA 0.03mol, 10.1g	DABS 0.045mol, 12.6g	SiDA 0.005mol, 1.2g	-	AP 0.04mol, 4.4g	-
A-18	ODPA 0.1mol, 31.0g	-	6FAP 0.085mol, 31.1g	SiDA 0.005mol, 1.2g	-	AP 0.02mol, 2.2g	0.2mol, 23.8g
A-19	ODPA 0.072mol, 22.3g	6FDA 0.01mol, 3.4g	6FAP 0.088mol, 32.2g	SiDA 0.002mol, 0.5g	-	PA 0.064mol, 9.5g	-
A-20	ODPA 0.1mol, 31.0g	6FDA 0.01mol, 3.4g	6FAP 0.075mol, 27.5g	SiDA 0.005mol, 1.2g	-	AP 0.02mol, 2.2g	0.16mol, 19.1g
A-21	ODPA 0.1mol, 31.0g	6FDA 0.076mol, 25.6g	6FAP 0.014mol, 5.1g	SiDA 0.004mol, 1.0g	-	AP 0.012mol, 1.3g	0.16mol, 19.1g
A-22	6FDA 0.1mol, 44.4g	-	6FAP 0.085mol, 31.1g	SiDA 0.005mol, 1.2g	-	AP 0.02mol, 2.2g	0.2mol, 23.8g
A-23	ODPA 0.1mol, 31.0g	-	6FAP 0.06mol, 22.0g	SiDA 0.005mol, 1.2g	TFMB 0.025mol, 8.0g	AP 0.02mol, 2.2g	0.16mol, 19.1g
A-24	ODPA 0.1mol, 31.0g	6FDA 0.025mol, 8.4g	6FAP 0.019mol, 7.0g	SiDA 0.005mol, 1.2g	ODA 0.041mol, 8.2g	AP 0.02mol, 2.2g	0.16mol, 19.1g
A-25	ODPA 0.1mol, 31.0g	6FDA 0.025mol, 8.4g	6FAP 0.015mol, 5.5g	SiDA 0.005mol, 1.2g	ODA 0.045mol, 9.0g	AP 0.02mol, 2.2g	0.16mol, 19.1g

[0140] 6FDA : 2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロ
プロパン二無水物

OBC : 4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸ジクロリド

6 F O D A (粗) : 2, 2' -ビス (トリフルオロメチル) - 4, 4' -ジ
アミノジフェニルエーテルの粗精製物 (液体クロマトグラフィー純度 : 97
. 1 面積%)

6 F A P : 2, 2 -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

B A P : 2, 2 -ビス (3 -アミノ - 4 -ヒドロキシフェニル) プロパン

D A B S : ビス (3 -アミノ - 4 -ヒドロキシフェニル) スルホン

T F M B : 2, 2' -ビス (トリフルオロメチル) ベンジジン

O D A : 4, 4' -オキシジアニリン

A P : 4 -アミノフェノール

P A : フタル酸無水物

上記合成例で得た (a) 成分 (A - 1 ~ A - 25) について、種類、全ジ
アミン残基 100 モル%に対する、式 (1) のジアミン残基の量 (モル%)
、式 (2) のジアミン残基の量 (モル%)、および、式 (1) のジアミン残
基と式 (2) のジアミン残基の合計量 (モル%) と、上記の方法で求めた重
量平均分子量、および分子量 1, 000 以下の成分量 (%) を表 2 に示す。

[0141]

[表2]

【表2】

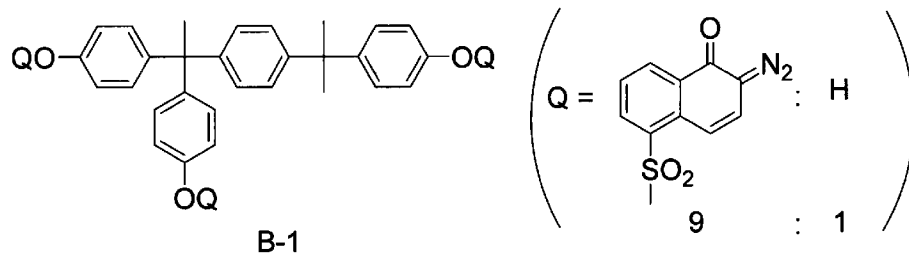
(a) 樹脂	種類	(a)成分の全ジアミン残基100モル% に対する各ジアミン残基量 (モル%)				重量平均 分子量 Mw	分子量 1,000以下の 成分量 (%)
		式(1)の ジアミン残基	式(2)の ジアミン残基	式(1)のジアミン残基と式 (2)のジアミン残基の合計			
A-1	ポリアミド酸エステル	17	78	94	34,200	0.5	
A-2	ポリイミド	19	75	94	21,700	0.8	
A-3	ポリアミド酸エステル	28	67	94	28,300	0.3	
A-4	ポリアミド酸エステル	28	67	94	24,200	1.3	
A-5	ポリアミド酸エステル	56	39	94	25,800	0.3	
A-6	ポリアミド酸エステル	56	39	94	23,900	0.4	
A-7	ポリアミド酸エステル	56	39	94	24,100	0.4	
A-8	ポリイミド	63	31	94	18,900	0.8	
A-9	ポリアミド酸エステル	74	21	96	27,000	0.4	
A-10	ポリアミド酸エステル	28	67	94	25,600	0.3	
A-11	ポリヒドロキシアミド	28	67	94	24,000	0.3	
A-12	ポリアミド酸エステル	28	44	72	22,300	0.5	
A-13	ポリアミド酸エステル	28	24	52	21,100	0.5	
A-14	ポリアミド酸エステル	33	61	94	26,200	0.3	
A-15	ポリアミド酸エステル	39	56	94	27,700	0.4	
A-16	ポリイミド	25	69	94	22,200	0.6	
A-17	ポリイミド	38	56	94	24,100	0.6	
A-18	ポリアミド酸エステル	0	94	94	41,800	0.2	
A-19	ポリイミド	10	88	98	14,700	2.8	
A-20	ポリアミド酸エステル	11	83	94	36,100	0.3	
A-21	ポリアミド酸エステル	81	15	96	25,100	0.3	
A-22	ポリアミド酸エステル	0	94	94	39,500	0.2	
A-23	ポリアミド酸エステル	0	67	67	22,700	0.6	
A-24	ポリアミド酸エステル	28	21	49	20,100	0.6	
A-25	ポリアミド酸エステル	28	17	44	18,800	0.3	

[0142] 合成例 26 キノンジアジド化合物 (B-1) の合成

乾燥窒素気流下、4, 4' - [1 - [4 - [1 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - メチルエチル] フェニル] エチリデン] ビスフェノール 42.4 g (0.1 モル) と 5 - ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリド 72.3 g (0.27 モル) を 1, 4 - ジオキサン 450 g に溶解させ、室温にした。ここに、1, 4 - ジオキサン 100 g と混合したトリエチルアミン 25.

0 g を、系内が 35℃ 以上にならないように滴下した。滴下後、40℃ で 2 時間攪拌した。トリエチルアミン塩を濾過し、濾液を水に投入した。その後、析出した沈殿を濾過で集め、さらに 1% 塩酸水 1 L で洗浄した。その後、さらに水 2 L で 2 回洗浄した。この沈殿を真空乾燥機で乾燥し、下記式で表される (b) 光酸発生剤である、キノンジアジド化合物 (B-1) を得た。

[0143] [化21]

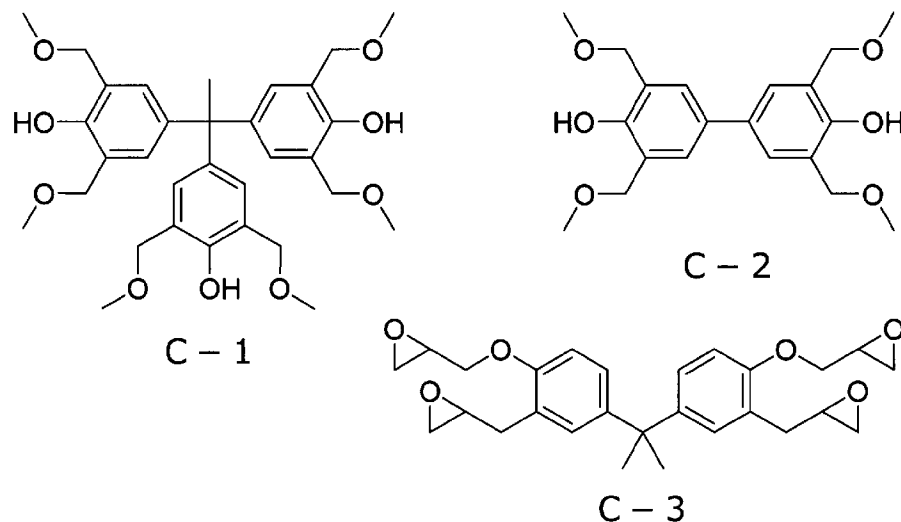


[0144] [実施例および比較例に用いた、その他の成分]

(b) 光酸発生剤の (b2) オニウム塩化合物として、スルホニウム塩化合物 “Irgacure” (登録商標) PAG290 (商品名、BASF ジャパン (株) 製) (B-2) を実施例に用いた。

[0145] 実施例および比較例に使用した (c) 成分、HMOM-TPHAP (商品名、本州化学工業 (株) 製) (C-1)、TMOM-BP (商品名、本州化学工業 (株) 製) (C-2)、“ショウフリー” (登録商標) BATG (商品名、昭和電工 (株) 製) (C-3) を以下に示す。

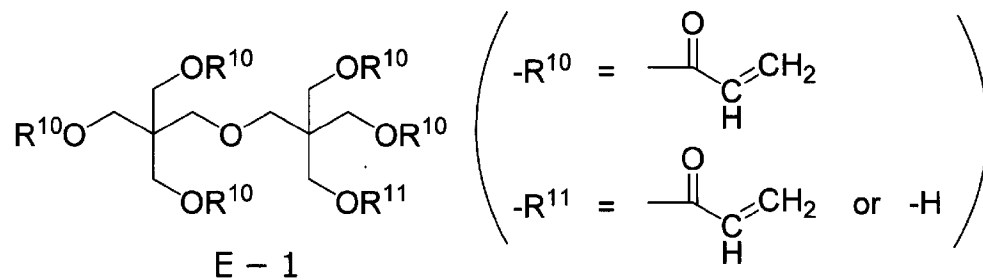
[0146] [化22]



[0147] (d) 光重合開始剤として、“アデカアークルズ”（登録商標）NCI-831（商品名、（株）ADEKA製、オキシムエステル系光重合開始剤）（D-1）を実施例に用いた。

[0148] (e) 重合性不飽和結合基を有する化合物として、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（商品名DPHA、日本化薬（株）製）（E-1）を実施例に用いた。

[0149] [化23]



[0150] [樹脂組成物の作製]

容量32mLのポリプロピレンバイアルに表3～6の組成で各成分を入れ、攪拌脱泡装置（（株）シンキー製ARE-310）を用いて、攪拌10分、脱泡1分の条件で混合し、溶解した後、0.2μmのポリテトラフルオロエチレン製のフィルター（住友電気工業（株）製）で濾過して、樹脂組成物（W-1～34）を作製した。なお、表3～6中、「PGME」はプロピレングリコールモノメチルエーテル、「EL」は乳酸エチル、「GBL」はγ-ブチロラクトンを表す。

[0151]

[表3]

【表3】

樹脂組成物	(a) 樹脂	(b) 光酸発生剤	(c) 化合物	溶剤	
				PGME	EL
W-1	A-1 3.0g	B-1 0.6g	C-1 0.6g	18g	6g
W-2	A-2 3.0g	B-1 0.6g	C-1 0.6g	18g	6g
W-3	A-3 3.0g	B-1 0.6g	C-1 0.6g	18g	6g
W-4	A-4 3.0g	B-1 0.6g	C-1 0.6g	18g	6g
W-5	A-5 3.0g	B-1 0.6g	C-1 0.6g	18g	6g
W-6	A-6 3.0g	B-1 0.6g	C-1 0.6g	18g	6g
W-7	A-7 3.0g	B-1 0.6g	C-1 0.6g	18g	6g
W-8	A-8 3.0g	B-1 0.6g	C-1 0.6g	18g	6g
W-9	A-9 3.0g	B-1 0.6g	C-1 0.6g	18g	6g
W-10	A-10 3.0g	B-1 0.6g	C-1 0.6g	18g	6g
W-11	A-11 3.0g	B-1 0.6g	C-1 0.6g	18g	6g
W-12	A-12 3.0g	B-1 0.6g	C-1 0.6g	18g	6g
W-13	A-13 3.0g	B-1 0.6g	C-1 0.6g	18g	6g

[0152]

[表4]

【表4】

樹脂 組成物	(a) 樹脂	(b) 光酸発生剤	(c) 化合物	溶剤		
				PGME	EL	GBL
W-14	A-14 3.0g	B-1 0.6g	C-1 0.6g	18g	-	6g
W-15	A-15 3.0g	B-1 0.6g	C-1 0.6g	18g	-	6g
W-16	A-16 3.0g	B-1 0.6g	C-1 0.6g	18g	-	6g
W-17	A-17 3.0g	B-1 0.6g	C-1 0.6g	18g	-	6g
W-18	A-3 3.0g	B-2 0.6g	C-1 0.6g	18g	6g	-
W-19	A-3 3.0g	B-1 0.6g	-	16g	5g	-
W-20	A-3 3.0g	B-1 0.6g	C-2 0.6g	18g	6g	-
W-21	A-3 3.0g	B-1 0.6g	C-3 0.6g	18g	6g	-
W-22	A-3 3.0g	B-1 0.6g	C-1 0.24g	17g	6g	-
W-23	A-3 2.5g	B-1 0.5g	C-1 1.0g	17g	6g	-
W-24	A-3 2.5g	B-1 0.5g	C-1 1.5g	17g	6g	-

[0153] [表5]

【表5】

樹脂 組成物	(a) 樹脂	(d)光重合 開始剤	(e) 化合物	溶剤		
				PGME	EL	GBL
W-25	A-3 3.0g	D-1 0.3g	E-1 0.9g	18g	6g	-
W-26	A-17 3.0g	D-1 0.3g	E-1 0.9g	18g	-	6g

[0154]

[表6]

【表6】

樹脂組成物	(a) 樹脂	(b) 光酸発生剤	(c) 化合物	溶剤	
				PGME	EL
W-27	A-18 3.0g	B-1 0.6g	C-1 0.6g	18g	6g
W-28	A-19 3.0g	B-1 0.6g	C-1 0.6g	18g	6g
W-29	A-20 3.0g	B-1 0.6g	C-1 0.6g	18g	6g
W-30	A-21 3.0g	B-1 0.6g	C-1 0.6g	18g	6g
W-31	A-22 3.0g	B-1 0.6g	C-1 0.6g	18g	6g
W-32	A-23 3.0g	B-1 0.6g	C-1 0.6g	18g	6g
W-33	A-24 3.0g	B-1 0.6g	C-1 0.6g	18g	6g
W-34	A-25 3.0g	B-1 0.6g	C-1 0.6g	18g	6g

[0155] [実施例1～26、比較例1～8]

作製した樹脂組成物を用い、上記の方法で吸水率および感度を評価した結果を表7に示す。なお、吸水率測定用の硬化膜作製時の加熱硬化温度は表中に記載した。

[0156]

[表7]

【表7】

	樹脂組成物	加熱硬化温度 (°C)	吸水率		感度	
			吸水率 (wt%)	判定	最低露光量 (mJ/cm ²)	判定
実施例1	W-1	260	0.9	2点	90	3点
実施例2	W-2	260	1.1	2点	120	3点
実施例3	W-3	260	0.8	3点	90	3点
実施例4	W-4	260	1.0	2点	100	3点
実施例5	W-5	260	0.8	3点	120	3点
実施例6	W-6	260	0.8	3点	120	3点
実施例7	W-7	260	0.9	2点	120	3点
実施例8	W-8	260	0.8	3点	140	2点
実施例9	W-9	260	0.6	3点	140	2点
実施例10	W-10	260	0.7	3点	160	2点
実施例11	W-11	280	0.8	3点	120	3点
実施例12	W-12	260	0.8	3点	120	3点
実施例13	W-13	260	0.7	3点	140	2点
実施例14	W-14	260	0.9	2点	130	2点
実施例15	W-15	260	1.0	2点	120	3点
実施例16	W-16	260	1.1	2点	140	2点
実施例17	W-17	260	1.2	2点	140	2点
実施例18	W-18	260	1.0	2点	160	2点
実施例19	W-19	260	0.8	3点	130	2点
実施例20	W-20	260	0.8	3点	120	3点
実施例21	W-21	260	0.6	3点	160	2点
実施例22	W-22	260	0.9	2点	120	3点
実施例23	W-23	260	0.8	3点	90	3点
実施例24	W-24	260	1.2	2点	110	3点
実施例25	W-25	260	0.9	2点	160	2点
実施例26	W-26	260	1.2	2点	160	2点
比較例1	W-27	260	1.7	1点	100	3点
比較例2	W-28	260	1.6	1点	180	1点
比較例3	W-29	260	1.5	1点	90	3点
比較例4	W-30	260	0.6	3点	170	1点
比較例5	W-31	260	0.8	3点	180	1点
比較例6	W-32	260	1.1	2点	240	1点
比較例7	W-33	260	1.0	2点	170	1点
比較例8	W-34	260	1.2	2点	180	1点

[0157] 実施例1～26に示すものは、いずれも硬化膜の吸水率は1.4wt%以下の良好な結果であり、感度は160mJ/cm²以下の良好な結果であった。

[0158] 一方、比較例1～8に示すものは、硬化膜の吸水率または感度の少なくとも一方が不良という結果であった。全ジアミン残基100モル%に対する式(1)のジアミン残基量が0～11モル%と低い比較例1～3は吸水率が高い結果であった。逆に、式(1)のジアミン残基量が81モル%と高い比較例4は感度が不十分であった。

[0159] また、全ジアミン残基100モル%に対する、式(1)のジアミン残基量

、および式（２）のジアミン残基量が異なるポリアミド酸エステル樹脂を用いた、実施例１、３、５、９、比較例３、および４を比較すると、実施例３および５が硬化膜の吸水率と感度のいずれも極めて良好な結果であった。

[0160] [実施例２７～３５、比較例９]

作製した樹脂組成物を用い、上記の方法で耐折性を評価した結果を表８に示す。なお、硬化膜作製時の加熱硬化温度は表中に記載した。

[0161] [表８]

【表８】

	樹脂組成物	加熱硬化温度 (°C)	耐折性		
			溝の深さ 0.4 mm	溝の深さ 0.2 mm	総合判定
実施例27	W-2	260	3点	2点	2点
実施例28	W-3	260	3点	2点	2点
実施例29	W-20	260	3点	2点	2点
実施例30	W-21	260	3点	3点	3点
実施例31	W-22	260	3点	2点	2点
実施例32	W-23	260	3点	3点	3点
実施例33	W-24	260	3点	3点	3点
実施例34	W-4	260	1点	1点	1点
実施例35	W-19	260	2点	1点	1点
比較例9	W-28	260	1点	1点	1点

[0162] 実施例２７～３３に示すものは、耐折性の総合判定が２点以上の良好または極めて良好な結果であった。分子量１，０００以下の成分量が１．０％超の樹脂Ａ－４およびＡ－１９を用いた実施例３４および比較例９は、耐折性不良の結果であった。また（ｃ）成分を含有しない実施例３５も耐折性不良の結果であった。

[0163] [実施例３６～４１]

作製した樹脂組成物を用い、上記の方法で駆動電圧特性を評価した結果を表９に示す。なお、硬化膜作製時の加熱硬化温度は表中に記載した。

[0164]

[表9]

【表9】

	樹脂組成物	加熱硬化温度(°C)	駆動電圧特性	
			駆動電圧	判定
実施例36	W-2	260	4.1V	C
実施例37	W-3	260	3.8V	B
実施例38	W-14	260	3.4V	A
実施例39	W-15	260	3.2V	A
実施例40	W-16	260	3.4V	A
実施例41	W-17	260	3.3V	A

[0165] 実施例36～41に示すものは、いずれも駆動電圧の判定がA、B、またはCの良好な結果であった。sp³炭素に直接共有結合するパーフルオロアルキル基を含まない樹脂A-14、A-15、A-16およびA-17を用いた実施例38～41は、駆動電圧の判定がAの極めて良好な結果であった。

[0166] [実施例42～48]

作製した樹脂組成物を用い、上記の方法でマイグレーション耐性を評価した結果を表10に示す。なお、硬化膜作製時の加熱硬化温度は表中に記載した。

[0167] [表10]

【表10】

	樹脂組成物	加熱硬化温度(°C)	式(6)の構造の含有量	マイグレーション耐性	
				試験時間	判定
実施例42	W-2	260	0.0001質量部	680時間	B
実施例43	W-3	260	0.0001質量部	820時間	A
実施例44	W-4	260	0.0008質量部	350時間	C
実施例45	W-5	260	0.0003質量部	430時間	B
実施例46	W-6	260	0.087質量部	310時間	C
実施例47	W-7	260	0.11質量部	140時間	D
実施例48	W-25	260	0.0001質量部	600時間	B

[0168] 実施例42～46および実施例48に示すものは、マイグレーション耐性の判定がA、B、またはCの良好な結果であった。式(6)の構造の含有量が多い、樹脂組成物W-7を用いた実施例47は、マイグレーション耐性Dの不合格の結果であった。

産業上の利用可能性

[0169] 本発明の樹脂組成物は、有機ＥＬ表示装置のバンク層、有機ＥＬ表示装置の駆動用ＴＦＴ基板の平坦化層、回路基板の配線保護絶縁層、半導体素子の表面保護層や層間絶縁層、固体撮像素子のオンチップマイクロレンズや各種ディスプレイ・固体撮像素子用平坦化層に好適に用いられる。

[0170] 本発明の硬化物は、低吸水性かつ低アウトガスなことから、有機ＥＬ表示装置のバンク層、有機ＥＬ表示装置の駆動用ＴＦＴ基板の平坦化層、回路基板の配線保護絶縁層、半導体素子の表面保護層や層間絶縁層、固体撮像素子のオンチップマイクロレンズや各種ディスプレイ・固体撮像素子用平坦化層に好適に用いられる。

[0171] 本発明の有機ＥＬ表示装置は、低吸水性を有する本発明の硬化物を具備するため、水分による有機ＥＬ発光材料の劣化を防ぎ、発光画素の面積に対する発光部の面積率低下を防ぐことができ、安定した駆動および発光特性が得られる有機ＥＬ表示装置に好適に用いられる。

符号の説明

- [0172] 1 : 基板
2 : 第１電極
3 : 補助電極
4 : バンク層
5 : 基板有効エリア
6 : 有機ＥＬ層
7 : 第２電極

請求の範囲

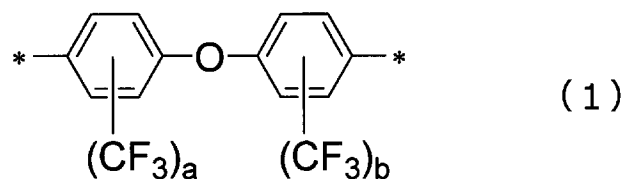
[請求項1] (a) ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体およびそれらの共重合体からなる群より選択される少なくとも1種類の樹脂並びに (b) 光酸発生剤を含有する樹脂組成物であって、

前記 (a) 成分が、少なくとも式 (1) のジアミン残基および式 (2) のジアミン残基を含有し、かつ、式 (3) のテトラカルボン酸残基および／または式 (4) のジカルボン酸残基を含有し、

前記 (a) 成分の全ジアミン残基100モル%に対し、式 (1) のジアミン残基を15～80モル%有し、式 (2) のジアミン残基を20～85モル%有し、

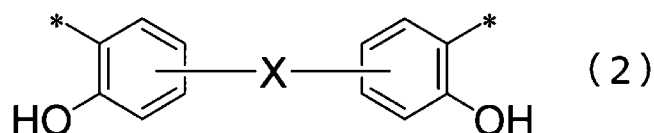
前記 (a) 成分の全ジアミン残基100モル%に対し、式 (1) のジアミン残基と式 (2) のジアミン残基の合計が50～100モル%である樹脂組成物。

[化1]



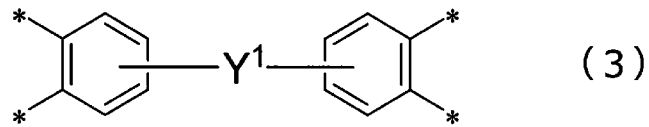
(式 (1) 中、a および b はそれぞれ独立に 1 または 2 の整数を表す。
* は結合部を表す。)

[化2]



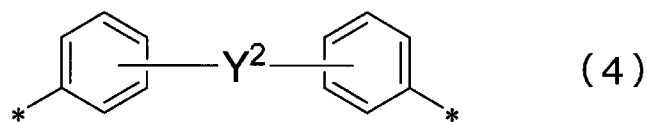
(式 (2) 中、X は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、または単結合を表す。
* は結合部を表す。)

[化3]



(式(3)中、 Y^1 は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、または単結合を表す。 $*$ は結合部を表す。)

[化4]

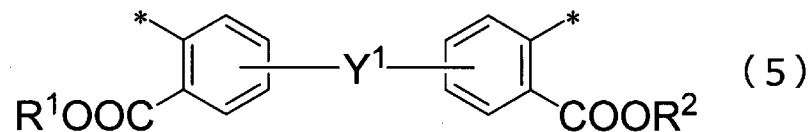


(式(4)中、 Y^2 は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、および $-\text{SO}_2-$ から選択される基、または単結合を表す。 $*$ は結合部を表す。)

[請求項2]

前記式(3)が式(5)である、請求項1に記載の樹脂組成物。

[化5]



(式(5)中、 Y^1 は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 SO_2- 、または単結合を表し、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に炭素数1~4のアルキル基または水素原子を表し、 R^1 および R^2 の少なくとも一部は炭素数1~4のアルキル基である。 $*$ は結合部を表す。)

[請求項3]

前記(a)成分が、ポリイミドを含む、請求項1に記載の樹脂組成物。

[請求項4]

前記(a)成分の重量平均分子量が20,000超40,000以下である、請求項1に記載の樹脂組成物。

[請求項5]

前記(a)成分の積分分子量分布曲線から求めた分子量1,000以

下の含有量が、(a) 成分全体の0.1～1.0%である、請求項1に記載の樹脂組成物。

[請求項6] 前記(b) 光酸発生剤が、(b1) キノンジアジド化合物を含む、請求項1に記載の樹脂組成物。

[請求項7] 前記(b) 光酸発生剤が、(b2) オニウム塩化合物を含む、請求項1に記載の樹脂組成物。

[請求項8] さらに(c) メチロール基、アルコキシメチル基、エポキシ基、オキセタニル基およびイソシアネート基からなる群より選択される1種類以上の基を有する化合物を含有し、

(a) 成分100質量部に対し、(c) 成分を10～50質量部含有する、請求項1に記載の樹脂組成物。

[請求項9] 前記(c) 成分として(c1) 6官能のアルコキシメチル基を有する化合物を含有し、前記(a) 成分100質量部に対し、前記(c1) 成分を10～50質量部含有する、請求項8に記載の樹脂組成物。

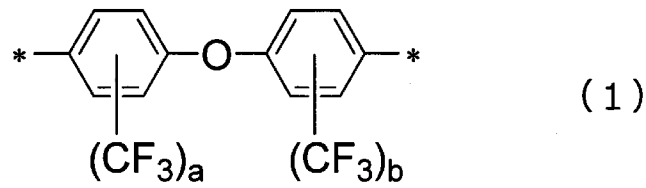
[請求項10] (a) ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体およびそれらの共重合体からなる群より選択される少なくとも1種類の樹脂、(d) 光重合開始剤、並びに(e) 重合性不飽和結合基を有する化合物を含有する樹脂組成物であって、

前記(a) 成分が、少なくとも式(1)のジアミン残基および式(2)のジアミン残基を含有し、かつ、式(3)のテトラカルボン酸残基および／または式(4)のジカルボン酸残基を含有し、

前記(a) 成分の全ジアミン残基100モル%に対し、式(1)のジアミン残基を15～80モル%有し、式(2)のジアミン残基を20～85モル%有し、

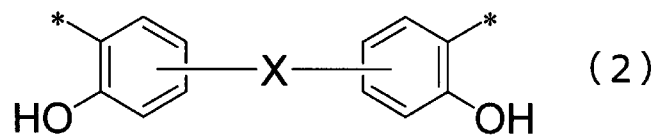
前記(a) 成分の全ジアミン残基100モル%に対し、式(1)のジアミン残基と式(2)のジアミン残基の合計が50～100モル%である樹脂組成物。

[化6]



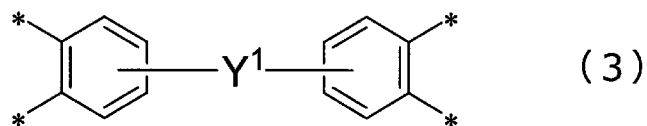
(式(1)中、aおよびbはそれぞれ独立に1または2の整数を表す。
*は結合部を表す。)

[化7]



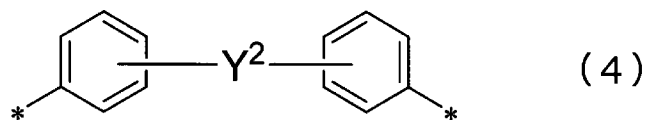
(式(2)中、Xは $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、または単結合を表す。*は結合部を表す。)

[化8]



(式(3)中、Y¹は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、または単結合を表す。*は結合部を表す。)

[化9]



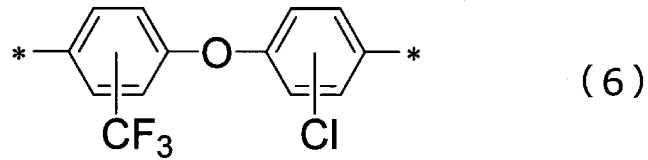
(式(4)中、Y²は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、および $-\text{SO}_2-$ から選択される基、または単結合を表す。
*は結合部を表す。)

[請求項11]

前記(a)成分が、sp³炭素に直接共有結合するパーフルオロアルキル基を含まない、請求項1または10に記載の樹脂組成物。

[請求項12] 樹脂組成物 100質量部に対し、式(6)の構造を0.0001質量部以上0.1質量部以下含有する、請求項1または10に記載の樹脂組成物。

[化10]



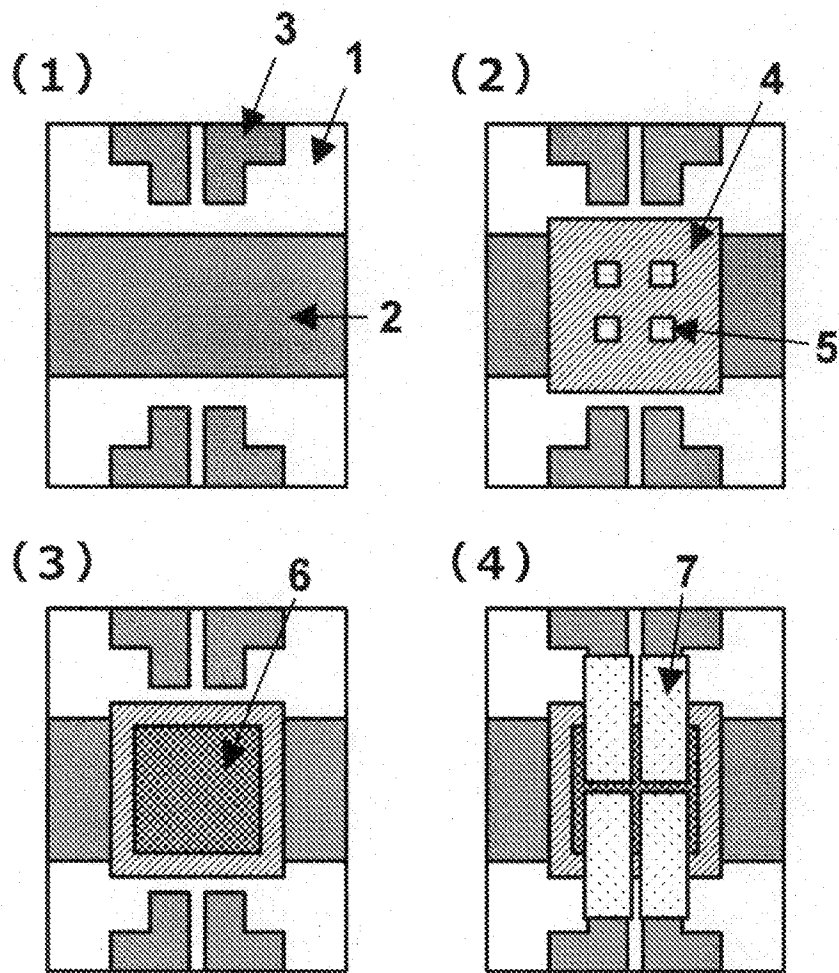
(式(6)中、*は結合部を表す。)

[請求項13] 請求項1～12のいずれかに記載の樹脂組成物を硬化した硬化物。

[請求項14] 請求項13に記載の硬化物を具備する有機EL表示装置。

[図1]

【図1】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/033868

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 79/08(2006.01)i; **C08G 73/10**(2006.01)i; **C08G 73/22**(2006.01)i; **C08K 5/23**(2006.01)i; **H05B 33/12**(2006.01)i;
H05B 33/22(2006.01)i; **H10K 50/10**(2023.01)i; **H10K 59/00**(2023.01)i
 FI: C08L79/08; C08K5/23; C08G73/22; C08G73/10; H05B33/14 A; H05B33/22 Z; H05B33/12 B; H10K59/00

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; C08G73/10; C08G73/22; C08K5/23; H05B33/12; H05B33/22; H10K50/10; H10K59/00

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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.
Y	JP 2011-202059 A (TORAY IND INC) 13 October 2011 (2011-10-13) claims, paragraph [0046], examples	1-14
Y	KR 10-2016-0004468 A (INNOX CORPORATION) 13 January 2016 (2016-01-13) claims, examples	1-14
Y	JP 2011-42701 A (TORAY IND INC) 03 March 2011 (2011-03-03) claims, paragraphs [0001], [0045], examples	1-14
Y	WO 2022/045737 A1 (DONGJIN SEMICHEM CO.,LTD.) 03 March 2022 (2022-03-03) claims, paragraphs [0001]-[0003], [0051], examples	1-14
Y	CN 106515130 A (SHENGYI TECHNOLOGY CO., LTD.) 22 March 2017 (2017-03-22) claims, examples	1-14
Y	CN 112940316 A (BEIJING BAYI SPACE LCD MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD.) 11 June 2021 (2021-06-11) claims, paragraph [0028], examples	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 November 2023

Date of mailing of the international search report

05 December 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/033868**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-506349 A (AKRON POLYMER SYSTEMS) 12 February 2009 (2009-02-12) example 1	12
Y	WO 2008/059724 A1 (TORAY FINE CHEMICALS CO., LTD.) 22 May 2008 (2008-05-22) paragraph [0028], example 1	12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/033868

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2011-202059	A	13 October 2011	(Family: none)	
KR	10-2016-0004468	A	13 January 2016	(Family: none)	
JP	2011-42701	A	03 March 2011	(Family: none)	
WO	2022/045737	A1	03 March 2022	US 2023/0205085	A1
				claims, paragraphs [0001]-	
				[0003], [0020], examples	
				EP 4184246	A1
				CN 115956222	A
				KR 10-2022-0025694	A
				TW 202219638	A
CN	106515130	A	22 March 2017	(Family: none)	
CN	112940316	A	11 June 2021	TW 202233910	A
JP	2009-506349	A	12 February 2009	US 2009/0197019	A1
				example 1	
				WO 2009/045537	A1
				EP 1904603	A1
				KR 10-2008-0030671	A
				CN 101258223	A
WO	2008/059724	A1	22 May 2008	US 2010/0036167	A1
				paragraph [0033], example 1	
				EP 2100874	A1

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 79/08(2006.01)i; C08G 73/10(2006.01)i; C08G 73/22(2006.01)i; C08K 5/23(2006.01)i; H05B 33/12(2006.01)i; H05B 33/22(2006.01)i; H10K 50/10(2023.01)i; H10K 59/00(2023.01)i FI: C08L79/08; C08K5/23; C08G73/22; C08G73/10; H05B33/14 A; H05B33/22 Z; H05B33/12 B; H10K59/00										
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）） C08L79/08; C08G73/10; C08G73/22; C08K5/23; H05B33/12; H05B33/22; H10K50/10; H10K59/00										
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年									
国際調査で利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								
Y	JP 2011-202059 A（東レ株式会社）13.10.2011（2011 - 10 - 13） 特許請求の範囲、[0046]、実施例	1-14								
Y	KR 10-2016-0004468 A（INNOX CORPORATION）13.01.2016（2016 - 01 - 13） 特許請求の範囲、実施例	1-14								
Y	JP 2011-42701 A（東レ株式会社）03.03.2011（2011 - 03 - 03） 特許請求の範囲、[0001][0045]、実施例	1-14								
Y	WO 2022/045737 A1（DONGJIN SEMICHEM CO., LTD.）03.03.2022（2022 - 03 - 03） 特許請求の範囲、[1]-[3][51]、実施例	1-14								
Y	CN 106515130 A（SHENGYI TECHNOLOGY CO., LTD.）22.03.2017（2017 - 03 - 22） 特許請求の範囲、実施例	1-14								
Y	CN 112940316 A（BEIJING BAYI SPACE LCD MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD.） 11.06.2021（2021 - 06 - 11） 特許請求の範囲、[0028]、実施例	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。										
<table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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 </td> <td style="vertical-align: top;"> “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抵触するものではなく、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 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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抵触するものではなく、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						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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抵触するものではなく、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 10.11.2023	国際調査報告の発送日 05.12.2023									
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 渡辺 陽子 4J 9279 電話番号 03-3581-1101 内線 3457									

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
Y	JP 2009-506349 A (アクロン ポリマー システムズ) 12.02.2009 (2009 - 02 - 12) 実施例 1	12
Y	WO 2008/059724 A1 (東レ・ファインケミカル株式会社) 22.05.2008 (2008 - 05 - 22) [0028]、実施例 1	12

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/033868

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2011-202059	A	13.10.2011	(ファミリーなし)	
KR	10-2016-0004468	A	13.01.2016	(ファミリーなし)	
JP	2011-42701	A	03.03.2011	(ファミリーなし)	
WO	2022/045737	A1	03.03.2022	US 2023/0205085	A1
				特許請求の範囲、[0001]-[0003][0020]、実施例	
				EP 4184246	A1
				CN 115956222	A
				KR 10-2022-0025694	A
				TW 202219638	A
CN	106515130	A	22.03.2017	(ファミリーなし)	
CN	112940316	A	11.06.2021	TW 202233910	A
JP	2009-506349	A	12.02.2009	US 2009/0197019	A1
				実施例 1	
				WO 2009/045537	A1
				EP 1904603	A1
				KR 10-2008-0030671	A
				CN 101258223	A
WO	2008/059724	A1	22.05.2008	US 2010/0036167	A1
				[0033]、実施例 1	
				EP 2100874	A1