

(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
2014年12月31日(31.12.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/207963 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 73/10 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01) H05B 33/02 (2006.01)
G02B 5/20 (2006.01) H05B 33/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/084857
- (22) 国際出願日: 2013年12月26日(26.12.2013)
- (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 2013-133546 2013年6月26日(26.06.2013) 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: 脇田潤史(WAKITA, Junji); 〒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). 城由香里(JO, Yukari); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東

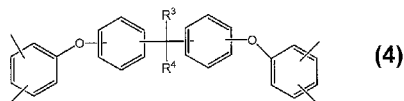
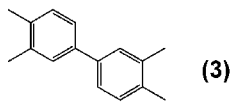
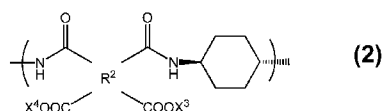
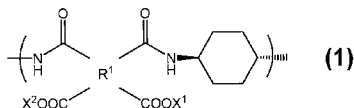
レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 富川真佐夫(TOMIKAWA, Masao); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP).

- (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, 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, LT, 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, 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,

[続葉有]

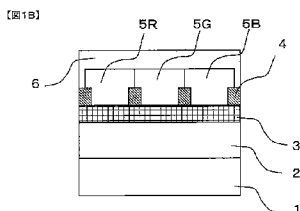
(54) Title: POLYIMIDE PRECURSOR, POLYIMIDE, FLEXIBLE SUBSTRATE USING SAME, COLOR FILTER AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR, AND FLEXIBLE DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: ポリイミド前駆体、ポリイミド、それを用いたフレキシブル基板、カラーフィルタおよびその製造方法、ならびにフレキシブル表示デバイス



(57) Abstract: The present invention is based on a polyimide precursor having unit structures represented by general formula (1) and unit structures represented by general formula (2), provides a polyimide precursor for which film whitening, cracking and bubbling do not occur regardless of film baking conditions, and provides a flexible TFT array, a flexible color filter, and a flexible substrate with a gas barrier layer using the polyimide precursor, and a flexible display device, etc. using same. (In general formulas (1) and (2), X¹ - X⁴ each independently represents a hydrogen atom, C1 to C10 monovalent organic group or C1 to C10 monovalent alkylsilyl group. R¹ is represented by general formula (3) and R² is represented by general formula (4).) (In general formula (4), R³ and R⁴ each independently represents a C1 to C10 monovalent organic group.)

(57) 要約: 本発明は、一般式(1)で表される単位構造と、一般式(2)で表される単位構造とを有するポリイミド前駆体により、膜の焼成条件によらず、膜の白化、クラック、発泡が起こらないポリイミド前駆体を提供し、これを用いたフレキシブルTFTアレイ、フレキシブルカラーフィルタ、ガスバリア層付きフレキシブル基板、及びこれらを用いたフレキシブル表示デバイス等を提供するものである。(一般式(1)、(2)中、X¹~X⁴は各々独立に水素原子、炭素数1~10の1価の有機基または炭素数1~10の1価のアルキルシリル基を示す。R¹は一般式(3)で示され、R²は一般式(4)で示される。)(一般式(4)中、R³およびR⁴は各々独立に炭素数1~10の1価の有機基を示す。)



WO 2014/207963 A1

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:
— 國際調查報告 (條約第 21 條(3))

明 細 書

発明の名称：

ポリイミド前駆体、ポリイミド、それを用いたフレキシブル基板、カラーフィルタおよびその製造方法、ならびにフレキシブル表示デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、ポリイミド前駆体、ポリイミド、それを用いたフレキシブル基板、カラーフィルタおよびその製造方法、ならびにフレキシブル表示デバイスに関するものである。さらに詳しくは、フラットパネルディスプレイ、タッチパネル、電子ペーパー、カラーフィルタ基板、太陽電池等に適用可能なフレキシブル基板、フレキシブルプリント基板などに好適に用いられるポリイミド前駆体等に関するものである。

背景技術

[0002] 有機フィルムはガラスに比べて屈曲性に富み、割れにくく、軽量といった特長を有する。最近では、フラットパネルディスプレイの基板を、有機フィルムにより形成することで、ディスプレイをフレキシブル化する検討が活発化している。

[0003] 一般に、有機フィルムに用いられる樹脂としては、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、アクリル、エポキシなどが挙げられる。特にポリイミドは、他の樹脂に比べて高い耐熱性に加え、高機械強度、耐摩耗性、寸法安定性、耐薬品性などの優れた機械特性、および、絶縁性などの優れた電気特性を併せ持つことから、ポリイミドフィルムを使用したフラットパネルディスプレイ基板の開発が進められている。

[0004] フラットパネルディスプレイ基板の例としては、TFT (Thin Film Transistor、薄膜トランジスタ) 基板が挙げられる。特許文献1には、支持基板上に形成したポリイミド膜上にTFTアレイや表示画素を作製し、支持基板から剥離する技術が開示されている。また、非特許文

献1には、透明ポリイミドフィルムを基板とした有機ELディスプレイが開示されている。

[0005] フラットパネルディスプレイ基板のその他の例としては、カラーフィルタ基板が挙げられる。カラーフィルタは、白色光を光源とした有機エレクトロルミネッセンス表示装置や液晶表示装置をカラー表示するために必要な部材である。赤色の着色画素、緑色の着色画素および青色の着色画素の、3色の着色画素が微細にパターンニングされている3色カラーフィルタが一般的である。3色カラーフィルタにおいて白色は、赤緑青の3色の着色画素の加法混色により得られる。特許文献2～3には、可溶性透明ポリイミドフィルムを基板としたカラーフィルタが開示されており、軽量で割れにくく、屈曲可能な特徴を持つプラスチック基板を用いることが提案されている。

[0006] 上記に例示されるフラットパネルディスプレイ基板ならびにカラーフィルタ基板に対しては、第1に、可視光領域で光線透過率が高いことが求められる。第2に、TFTやカラーフィルタなどの表示素子・受光素子形成時の加熱による位置あわせ精度の悪化を防ぐために、線熱膨張係数(CTE)が低いことが求められる。第3に、表示素子・受光素子作製時に使用される溶剤への耐薬品性が求められる。第4に、TFTやガスバリア層形成工程における耐熱性が求められる。

[0007] 可視光領域で高い光線透過率を示す透明ポリイミドとしては、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や1, 2, 4, 5-シクロヘキサントラカルボン酸二無水物などの含フッ素および/または脂環式酸二無水物と、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジンや4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンなどの含フッ素および/または脂環式ジアミンからなるポリイミドが開示されている(例えば、特許文献2～5参照)。しかし、これらのポリイミド樹脂を用いて透明基板を形成した場合にはCTEが50ppm/°C以上の大きな値を示し、かつ有機溶媒への耐薬品性が低く、膨潤や溶解、クラックが発生するなどの問題があった。

[0008] 高透明性、低CTE性、耐薬品性に優れるポリイミド樹脂としては、トランス-1,4-シクロヘキシルジアミンをジアミン成分として含むポリイミドが開示されている（例えば、特許文献6～10参照）。これらの文献には、例えば、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とトランス-1,4-シクロヘキシルジアミンから得られるポリイミドや、そのようなポリイミドと、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-オキシジフタル酸二無水物、ジフェニルスルホン-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノン-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物および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などとトランス-1,4-シクロヘキシルジアミンから得られるポリイミドとの共重合体などが開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：国際公開第2005/050754号
特許文献2：特開2005-338394号公報
特許文献3：特開2012-146905号公報
特許文献4：特開2008-045054号公報
特許文献5：特開2010-100674号公報
特許文献6：国際公開第2010/113412号
特許文献7：特開2003-176356号公報
特許文献8：特開2012-041530号公報
特許文献9：特開2002-161136号公報
特許文献10：特開2012-233021号公報

非特許文献

- [0010] 非特許文献1：SID '13 Digest, pp268-271 (2013)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 実際のポリイミド膜の製造工程では、既存設備の利用や焼成時間の短縮による生産性向上の観点から、予め高温に熱したホットプレート上やオーブン内にて、ポリイミド前駆体樹脂膜の焼成を行なうことが好ましい。しかし、従来の3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とトランス-1, 4-シクロヘキシルジアミンを原料の一部に用いたポリイミドにおいては、前述の焼成条件では、膜に白化、クラック、発泡が生じることが見出された。

[0012] 本発明は、上記課題に鑑み、膜の焼成条件によらず、膜の白化、クラック、発泡が起こらないポリイミド前駆体を提供することを目的とする。さらに本発明の透明ポリイミド樹脂膜を用いた、フレキシブルTFTアレイ、フレキシブルカラーフィルタ、ガスバリア層付きフレキシブル基板、及びこれらを用いたフレキシブル表示パネルを提供することを目的とする。

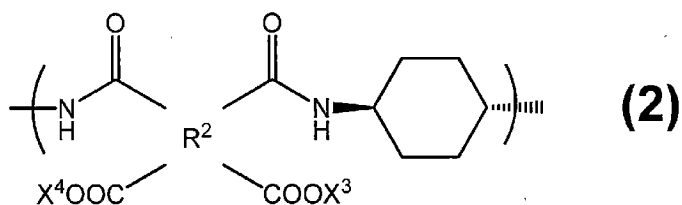
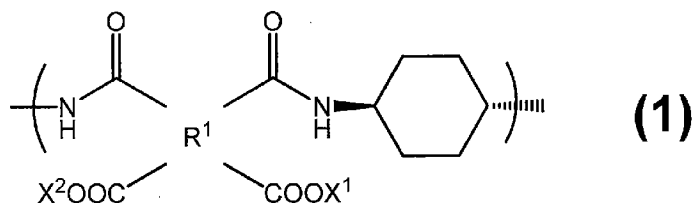
課題を解決するための手段

[0013] 本発明者らは上記課題について検討し、膜の白化は、ポリイミドが結晶化したり共重合体において相分離が生じると推測した。一方、クラックや発泡は、ポリイミド前駆体と溶媒分子の親和性が低いことを原因に発生すると推測した。そして、かかる観点から課題の解決に取り組むことにより本発明の構成に至った。

[0014] すなわち本発明は、一般式(1)で表される単位構造と、一般式(2)で表される単位構造とを有するポリイミド前駆体である。

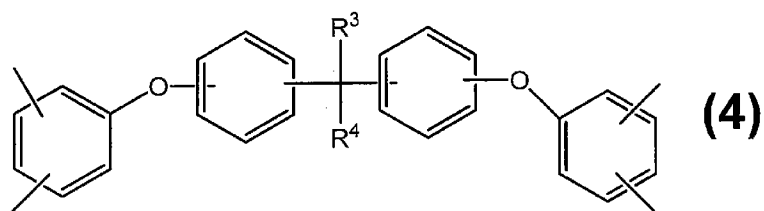
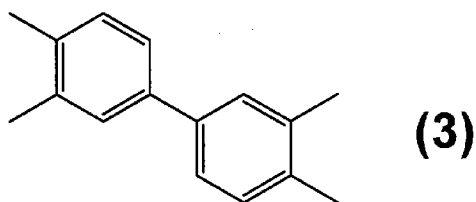
[0015]

[化1]



[0016] (一般式 (1)、(2) 中、 $X^1 \sim X^4$ は各々独立に水素原子、炭素数 1 ~ 10 の 1 価の有機基または炭素数 1 ~ 10 の 1 価のアルキルシリル基を示す。
 R^1 は一般式 (3) で示され、 R^2 は一般式 (4) で示される。)

[0017] [化2]



[0018] (一般式 (4) 中、 R^3 および R^4 は各々独立に炭素数 1 ~ 10 の 1 価の有機基を示す。)

発明の効果

[0019] 本発明によれば、ポリイミド樹脂膜の製造工程の焼成条件によらず膜の白化、クラック、発泡が生じないポリイミド前駆体を得ることができる。

図面の簡単な説明

- [0020] [図1A]フレキシブルCFの一例を示す断面図
[図1B]フレキシブルCFの一例を示す断面図
[図1C]フレキシブルCFの一例を示す断面図
[図1D]フレキシブルCFの一例を示す断面図
[図2]フレキシブル有機EL素子からなるアレイの一例を示す断面図
[図3]フレキシブル表示デバイスの一例を示す断面図
[図4]ポリイミド基板カラーフィルタの一例を示す断面図
[図5]ポリイミド基板カラーフィルタの一例を示す断面図
[図6]ポリイミド基板カラーフィルタの一例を示す断面図
[図7]ポリイミド基板アクティブマトリックス型有機EL素子の一例を示す断面図
[図8]ポリイミド基板アクティブマトリックス型有機EL素子の一例を示す断面図
[図9]ポリイミド基板アクティブマトリックス型有機EL素子の一例を示す断面図

発明を実施するための形態

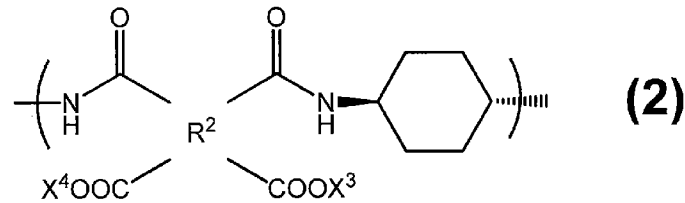
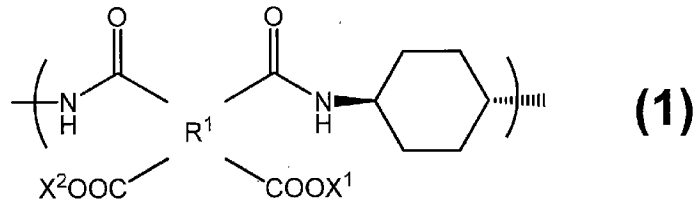
- [0021] 以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

- [0022] <ポリイミド前駆体>

本発明は、一般式（1）で表される単位構造と、一般式（2）で表される単位構造とを有するポリイミド前駆体である。

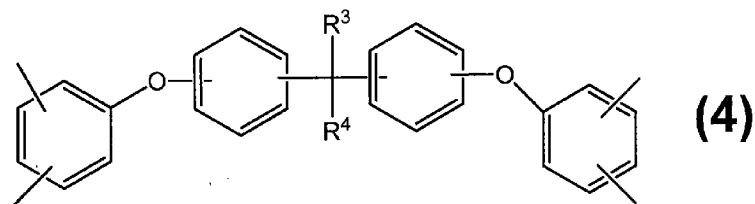
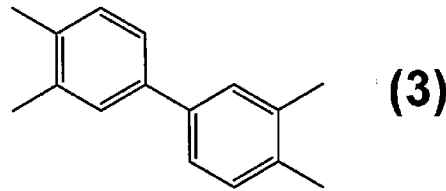
- [0023]

[化3]



[0024] 一般式 (1)、(2) 中、 $X^1 \sim X^4$ は各々独立に水素原子、炭素数 1 ~ 10 の 1 価の有機基または炭素数 1 ~ 10 の 1 価のアルキルシリル基を示す。
 R^1 は一般式 (3) で示され、 R^2 は一般式 (4) で示される。

[0025] [化4]



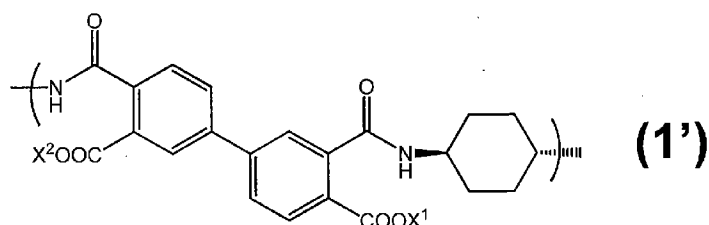
[0026] 一般式 (4) 中、 R^3 および R^4 は各々独立に炭素数 1 ~ 10 の 1 価の有機基を示す。

[0027] 一般式 (1)、(2) 中の $X^1 \sim X^4$ が炭素数 1 ~ 10 の 1 価の有機基である場合、例として、飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基、芳香族基などが挙げられる。飽和炭化水素基としては例えば、メチル基、エチル基、tert-ブチル基などのアルキル基が挙げられる。飽和炭化水素基はさらにハロゲン原子で置換されていてもよい。不飽和炭化水素基としては例えば、ビニル基、エチニル基、ピフェニル基、フェニルエチニル基などが挙げられる。不飽和炭

化水素基はさらにハロゲン原子で置換されていてもよい。芳香族基としては例えばフェニル基などが挙げられる。芳香族基はさらに飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基やハロゲン原子で置換されていてもよい。炭素数1～10の1価のアルキルシリル基の例としては、トリメチルシリル基などが挙げられる。

[0028] 一般式(1)中のR¹は一般式(3)で示され、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物から導かれる構造である。主鎖を形成する2個の連結位置(アミド基)は2個のベンゼン環のそれぞれに1個ずつ配置される。例えば下記一般式(1')で表される単位構造のように、アミド基が一方のベンゼン環についてパラ位、他方のベンゼン環についてメタ位の位置となる構造が挙げられるが、これに限られるものではない。

[0029] [化5]

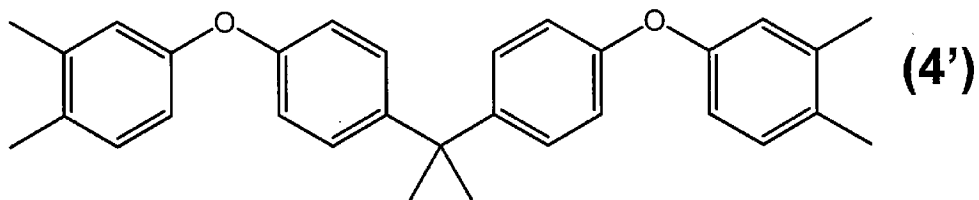


[0030] 一般式(2)中のR²は一般式(4)で示される。一般式(4)中のR³およびR⁴は炭素数1～10の1価の有機基であれば特に限定されず、また、一般式(4)に含まれる各ベンゼン環の結合位も特に限定されないが、主鎖を形成する2個の連結位置(アミド基)は両端の2個のベンゼン環のそれぞれに1個ずつ配置される。有機基としては飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基、アルコキシ基、芳香族基などが挙げられる。飽和炭化水素基としては例えば、メチル基、エチル基、tert-ブチル基などのアルキル基が挙げられる。飽和炭化水素基はさらにハロゲン原子で置換されていてもよい。不飽和炭化水素基としては例えば、ビニル基、エチニル基、ビフェニル基、フェニルエチニル基などが挙げられる。不飽和炭化水素基はさらにハロゲン原子で置換されていてもよい。芳香族基としては例えばフェニル基などが挙げられる。芳香族基はさらに飽和炭化水素基や不飽和炭化水素基やハロゲン原子で置換さ

れていてもよい。

[0031] 一般式(4)で表される構造の具体例としては例えば以下の基から導かれる構造、すなわち、以下の基からカルボキシ基を除いた構造などが挙げられる。その基とは、例えば、2,2-ビス(4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル)プロピル基、2,2-ビス(3-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル)プロピル基、2,2-ビス(4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロピル基、2,2-ビス(3-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロピル基などが挙げられる。これらのうち、市販され手に入れやすい観点から、一般式(4')で表される構造であることが好ましい。これは2,2-ビス(4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル)プロピル基から導かれる構造である。

[0032] [化6]



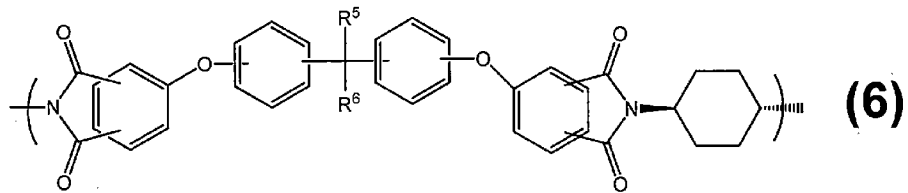
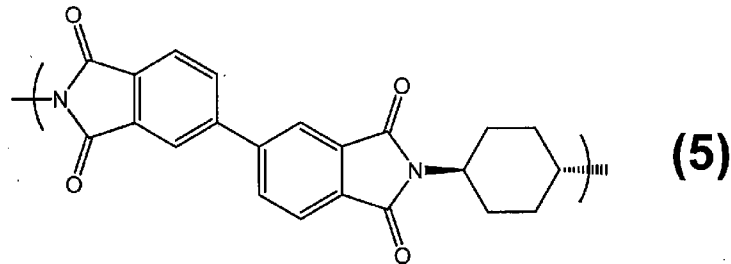
[0033] 本発明のポリイミド前駆体により、焼成条件によらず膜の白化、クラック、発泡が抑制される詳細なメカニズムは明らかとなっていないが、以下の理由が推定される。

[0034] 1) 結晶化の阻害

一般式(1)で表される単位構造から得られるポリイミドの単位構造は一般式(5)で表される。この単位構造からなるポリイミドは分子鎖の直線性が高くかつ剛直性が高いため、加熱時に白化の原因となる結晶化が起こりやすいと考えられる。一方、一般式(2)で表される単位構造から得られるポリイミドの単位構造は一般式(6)で表される。この単位構造は嵩高い立体構造をとるビスフェノール構造を有するため、一般式(5)で表される単位構造と一般式(6)で表される単位構造をともに有するポリイミドにおいて

、白化の原因となる結晶化が抑制されると考えられる。

[0035] [化7]



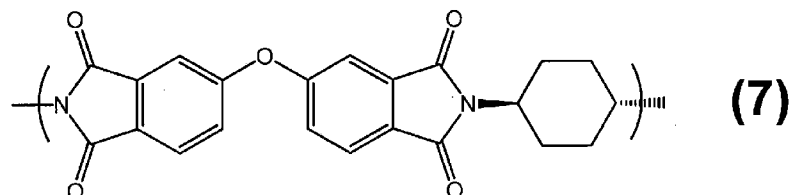
[0036] 一般式(6)中、 R^5 および R^6 は各々独立に炭素数1~10の1価の有機基を示す。一般式(6)中の R^5 および R^6 は炭素数1~10の1価の有機基であれば特に限定されず、また、一般式(6)に含まれる各ベンゼン環の結合位も特に限定されない。有機基としては飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基、アルコキシ基、芳香族基などが挙げられる。飽和炭化水素基としては例えば、メチル基、エチル基、tert-ブチル基などのアルキル基が挙げられる。飽和炭化水素基はさらにハロゲン原子で置換されていてもよい。不飽和炭化水素基としては例えば、ビニル基、エチニル基、ビフェニル、フェニルエチニル基などが挙げられる。不飽和炭化水素基はさらにハロゲン原子で置換されていてもよい。芳香族基としては例えばフェニル基などが挙げられる。芳香族基はさらに飽和炭化水素基や不飽和炭化水素基やハロゲン原子で置換されていてもよい。

[0037] 2) 相分離の抑制

特許文献8には一般式(5)で表される単位構造と一般式(7)で表される単位構造を有する共重合ポリイミドが開示されている。この共重合体では、膜焼成時の昇温速度が速い場合、膜の白化が一般式(5)の単位構造のみからなるポリイミドの場合よりも顕著なことがわかった。この場合の白化は2つの単位構造の相分離に起因すると考えられる。一方、一般式(5)で表

される単位構造と一般式（6）で表される単位構造は親和性が高いため、白化の原因となる相分離が起きにくいと推定される。

[0038] [化8]



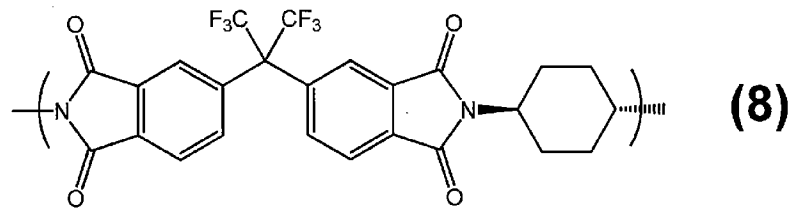
[0039] 3) 溶媒との親和性

特許文献8には一般式（5）で表される単位構造と一般式（8）で表される単位構造を有する共重合ポリイミドが開示されている。この共重合体では、そのポリイミド前駆体を含む溶液を塗布した膜をプリベークする段階で前駆体膜にクラックが生じることがわかった。前駆体膜に残存する溶媒には、膜の可塑剤として作用し、プリベーク時に生じる熱応力によるクラックを防止する効果がある。しかし、一般式（8）で表される単位構造に含まれるフッ素原子の影響により溶媒分子とポリイミド前駆体分子鎖の相互作用が低いために、溶媒がプリベーク時に前駆体膜から蒸発しやすくなったと考えられる。そしてそのために、前駆体膜中に残留する溶媒の可塑剤としての作用が小さくなり、熱応力によりクラックが生じやすくなったと考えられる。

[0040] また、クラックが生じない程度にプリベークを通常よりゆるめに行なった場合には、その後の昇温時に発泡することが分かった。この発泡は、膜中に残留した溶媒が加熱中に急激に蒸発したことが原因であると考えられる。一方、一般式（5）で表される単位構造と一般式（6）で表される単位構造を有するポリイミドはフッ素原子を含まないため、ポリイミド前駆体分子鎖と溶媒分子との親和性が下がることはなく、クラックや発泡が生じないと推定される。

[0041]

[化9]



[0042] 一般式（１）で表される単位構造と一般式（２）で表される単位構造との比率〔一般式（１）で表される単位構造のモル数／一般式（２）で表される単位構造のモル数〕は、特に限定されるものではないが、 $70/30 \sim 99.5/0.5$ であることが好ましい。

[0043] また、低ＣＴＥ性、及びガスバリア層の形成工程に例示される高温での加工プロセスにおける耐熱性の観点から、前記比率は好ましくは $70/30$ 以上、より好ましくは $80/20$ 以上、さらに好ましくは $90/10$ 以上である。 $70/30$ 以上とは、一般式（１）で表される単位構造のモル分率が 70 モル％以上であることをいう。前記比率が前記範囲であることで、ＣＴＥがより低く、かつ、耐熱性の高いポリイミド膜が得られる。そのため、ポリイミド前駆体から得られるポリイミド膜上にガスバリア膜を製膜する等の加工を行う際に高温に加熱してもポリイミド膜に皺などの変形が生じることがない。このため、低ガス透過性のガスバリア層の形成に有利な高い製膜温度でガスバリア層を形成できる。なお、ポリマーの単位構造の比率は、ポリイミド前駆体やポリイミドの質量分析、熱分解ガスクロマトグラフィー（ＧＣ）、ＮＭＲ、ＩＲ測定により、測定することができる。

[0044] 本発明のポリイミド前駆体は、前記一般式（１）および（２）で表される単位構造を主成分とするものであれば、他の単位構造を含んでもよい。ここで主成分とは、一般式（１）および（２）で表される単位構造の合計が、ポリイミド前駆体の全単位構造に占める割合が他の単位構造よりも大きいことをいう。他の単位構造としては、一般式（１）および（２）で表される単位構造の合成に用いられる酸二無水物以外の酸二無水物（これを「他の酸二無水物」という）をジアミン化合物と反応させて得られる単位構造や、ラン

スー1, 4-シクロヘキシルジアミン以外のジアミン（これを「他のジアミン」という）を酸二無水物と反応させて得られる単位構造が挙げられる。

[0045] 他の酸二無水物としては、芳香族酸二無水物、脂環式酸二無水物、又は脂肪族酸二無水物が挙げられる。

[0046] 芳香族酸二無水物としては、ピロメリット酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ターフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-オキシフタル酸二無水物、2, 3, 2', 3'-オキシジフタル酸二無水物、ジフェニルスルホン-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノン-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(1, 3-ジオキソ-1, 3-ジヒドロイソベンズフラン-5-カルボン酸) 1, 4-フェニレン-2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5, 6-ピリジント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、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、2, 2-ビス(4-(3, 4-ジカルボキシベンゾイルオキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、1, 6-ジフルオロプロメリット酸二無水物、1-トリフルオロメチルピロメリット酸二無水物、1, 6-ジトリフルオロメチルピロメリット酸二無水物、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ビフェニル二無水物などが挙げられるが、こ

れらに限定されるものではない。

[0047] 脂環式酸二無水物としては、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-テトラメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロヘプタンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 4, 5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、3, 4-ジカルボキシ-1-シクロヘキシルコハク酸二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、3, 4-ジカルボキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物、ビシクロ [3, 3, 0] オクタン-2, 4, 6, 8-テトラカルボン酸二無水物、ビシクロ [4, 3, 0] ノナン-2, 4, 7, 9-テトラカルボン酸二無水物、ビシクロ [4, 4, 0] デカン-2, 4, 7, 9-テトラカルボン酸二無水物、ビシクロ [4, 4, 0] デカン-2, 4, 8, 10-テトラカルボン酸二無水物、トリシクロ [6, 3, 0, 0<2, 6>] ウンデカン-3, 5, 9, 11-テトラカルボン酸二無水物、ビシクロ [2, 2, 2] オクタン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、ビシクロ [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、ビシクロ [2, 2, 1] ヘプタンテトラカルボン酸二無水物、ビシクロ [2, 2, 1] ヘプタン-5-カルボキシメチル-2, 3, 6-トリカルボン酸二無水物、7-オキサビシクロ [2, 2, 1] ヘプタン-2, 4, 6, 8-テトラカルボン酸二無水物、オクタヒドロナフタレン-1, 2, 6, 7-テトラカルボン酸二無水物、テトラデカヒドロアントラセン-1, 2, 8, 9-テトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジシクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-オキシジシクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル)-3-メチル

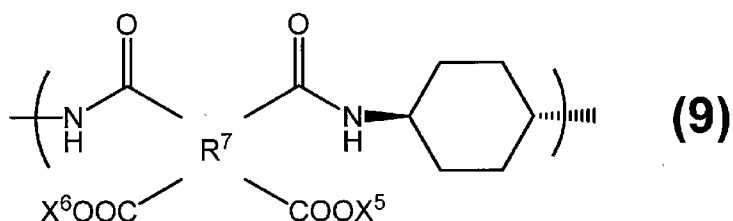
−3−シクロヘキセン−1, 2−ジカルボン無水物、及び“リカシッド”（登録商標）BT−100（以上、商品名、新日本理化（株）製）及びそれらの誘導体などが例示されるが、これらに限定されるものではない。

[0048] 脂肪族酸二無水物としては、1, 2, 3, 4−ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4−ペンタンテトラカルボン酸二無水物及びそれらの誘導体などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0049] これらの芳香族酸二無水物、脂環式芳香族酸二無水物、又は脂肪族芳香族酸二無水物は、単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

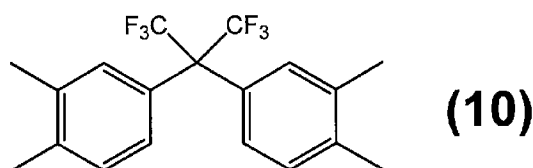
[0050] これらのうち、市販され手に入れやすい観点、およびポリイミド樹脂膜の透明性向上の観点から、4, 4′−（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸無水物が好適である。中でも、この酸二無水物とトランス−1, 4−シクロヘキシルジアミンを反応させて得られる単位構造である、下記一般式（9）で表される単位構造がポリイミド前駆体に含まれることが好ましい。

[0051] [化10]



[0052] 一般式（9）中、X⁵およびX⁶は各々独立に水素原子、炭素数1〜10の1価の有機基または炭素数1〜10の1価のアルキルシリル基である。R⁷は一般式（10）で示される。

[0053] [化11]



[0054] 炭素数1〜10の1価の有機基の例としては、飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基、芳香族基などが挙げられる。飽和炭化水素基としては例えば、メ

チル基、エチル基、tert-ブチル基などのアルキル基が挙げられる。飽和炭化水素基はさらにハロゲン原子で置換されていてもよい。不飽和炭化水素基としては例えば、ビニル基、エチニル基、ビフェニル、フェニルエチニル基などが挙げられる。不飽和炭化水素基はさらにハロゲン原子で置換されていてもよい。芳香族基としては例えばフェニル基などが挙げられる。芳香族基はさらに飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基やハロゲン原子で置換されていてもよい。炭素数1～10の1価のアルキルシリル基の例としては、トリメチルシリル基などが挙げられる。

[0055] 一般式(2)で表される単位構造と一般式(9)で表される単位構造との比率[一般式(2)で表される単位構造のモル数/一般式(9)で表される単位構造のモル数]は、一般式(1)および(2)で表される単位構造を主成分とする限り、特に限定されるものではなく、0.5/99.5～99.5/0.5の範囲であることが好ましい。より好ましい範囲としては、80/20以上であり、また20/80以下である。ポリマーの単位構造の比率は、ポリイミド前駆体やポリイミドの質量分析、熱分解ガスクロマトグラフィー(GC)、NMR、IR測定により、測定することができる。

[0056] なお、一般式(1)で表される単位構造と一般式(2)で表される単位構造とを有するポリイミド前駆体においては、さらに一般式(9)で表される単位構造が含まれていても膜にクラックや発泡が発生しない。

[0057] 他のジアミン化合物としては、芳香族ジアミン化合物、脂環式ジアミン化合物、又は脂肪族ジアミン化合物が挙げられる。例えば、芳香族ジアミン化合物としては、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、3,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,4'-ジアミノジフェニルスルヒド、4,4'-ジアミノジフェニルスルヒド、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、ベンジジン、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン、3,3'-ビス(ト

リフルオロメチル) ベンジジン、2, 2' -ジメチルベンジジン、3, 3' -ジメチルベンジジン、2, 2' 3, 3' -テトラメチルベンジジン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1, 5-ナフタレンジアミン、2, 6-ナフタレンジアミン、ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェノキシ)ピフェニル、ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}エーテル、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、あるいはこれらの芳香族環にアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子などで置換したジアミン化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0058] 脂環式ジアミン化合物としては、シクロブタンジアミン、イソホロンジアミン、ビスクロ[2, 2, 1]ヘプタンビスメチルアミン、トリシクロ[3, 3, 1, 1 3, 7]デカン-1, 3-ジアミン、1, 2-シクロヘキシルジアミン、1, 3-シクロヘキシルジアミン、シス-1, 4-シクロヘキシルジアミン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、3, 5-ジエチル-3', 5'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルエーテル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルエーテル、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルエーテル、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルエーテル、3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルエーテル、3, 5-ジエチル-3', 5'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルエーテル、2, 2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、2, 2-ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)プロパン、2, 2-ビス(3

ーエチルー４ーアミノシクロヘキシル) プロパン、２、２ービス(３、５ージメチルー４ーアミノシクロヘキシル) プロパン、２、２ービス(３、５ージエチルー４ーアミノシクロヘキシル) プロパン、２、２ー(３、５ージエチルー３′、５′ージメチルー４、４′ージアミノジシクロヘキシル) プロパン、あるいはこれらの脂環にアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子などで置換したジアミン化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0059] 脂肪族ジアミン化合物としては、エチレンジアミン、１、３ージアミノプロパン、１、４ージアミノブタン、１、５ージアミノペンタン、１、６ージアミノヘキサン、１、７ージアミノヘプタン、１、８ージアミノオクタン、１、９ージアミノノナン、１、１０ージアミノデカンなどのアルキレンジアミン類、ビス(アミノメチル)エーテル、ビス(２ーアミノエチル)エーテル、ビス(３ーアミノプロピル)エーテルなどのエチレングリコールジアミン類、及び１、３ービス(３ーアミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、１、３ービス(４ーアミノブチル)テトラメチルジシロキサン、 α 、 ω ービス(３ーアミノプロピル)ポリジメチルシロキサンなどのシロキサンジアミン類が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0060] これらの芳香族ジアミン化合物、脂環式ジアミン化合物、又は脂肪族ジアミン化合物は、単独で又は２種以上を組み合わせ使用することができる。

[0061] これらのうち、市販され手に入れやすい観点、および光学特性の観点から、４、４′ージアミノジフェニルスルホンが好ましい。

[0062] 本発明のポリイミド前駆体の分子量は、特に限定されるものではないが、機械強度の観点、およびワニスの塗布性の観点から重量平均分子量で５０００～２０００００の範囲が好ましい。なお、ポリイミド前駆体の重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)測定により、測定することができる。

[0063] 本発明のポリイミド前駆体は、分子量を好ましい範囲に調整するために末端封止剤により末端を封止してもよい。酸二無水物と反応する末端封止剤と

しては、モノアミンや一価のアルコールなどが挙げられる。また、ジアミン化合物と反応する末端封止剤としては、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、二炭酸エステル類、ビニルエーテル類などが挙げられる。また、末端封止剤を反応させることにより、末端基として種々の有機基を導入することができる。

[0064] 酸無水物基末端の封止剤に用いられるモノアミンとしては、5-アミノ-8-ヒドロキシキノリン、4-アミノ-8-ヒドロキシキノリン、1-ヒドロキシ-8-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-6-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-5-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-4-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-3-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-2-アミノナフタレン、1-アミノ-7-ヒドロキシナフタレン、2-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-6-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-5-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-4-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-3-アミノナフタレン、1-アミノ-2-ヒドロキシナフタレン、1-カルボキシ-8-アミノナフタレン、1-カルボキシ-7-アミノナフタレン、1-カルボキシ-6-アミノナフタレン、1-カルボキシ-5-アミノナフタレン、1-カルボキシ-4-アミノナフタレン、1-カルボキシ-3-アミノナフタレン、1-カルボキシ-2-アミノナフタレン、1-アミノ-7-カルボキシナフタレン、2-カルボキシ-7-アミノナフタレン、2-カルボキシ-6-アミノナフタレン、2-カルボキシ-5-アミノナフタレン、2-カルボキシ-4-アミノナフタレン、2-カルボキシ-3-アミノナフタレン、1-アミノ-2-カルボキシナフタレン、2-アミノニコチン酸、4-アミノニコチン酸、5-アミノニコチン酸、6-アミノニコチン酸、4-アミノサリチル酸、5-アミノサリチル酸、6-アミノサリチル酸、アメライド、2-アミノ安息香酸、3-アミノ安息香酸、4-アミノ安息香酸、2-アミノベンゼンスルホン酸、3-アミノベンゼンスルホン酸、4-アミノベンゼンスルホン酸、3-アミノ-4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-アミノフ

エノール、3-アミノフェノール、4-アミノフェノール、5-アミノ-8-メルカプトキノリン、4-アミノ-8-メルカプトキノリン、1-メルカプト-8-アミノナフトレン、1-メルカプト-7-アミノナフトレン、1-メルカプト-6-アミノナフトレン、1-メルカプト-5-アミノナフトレン、1-メルカプト-4-アミノナフトレン、1-メルカプト-3-アミノナフトレン、1-メルカプト-2-アミノナフトレン、1-アミノ-7-メルカプトナフトレン、2-メルカプト-7-アミノナフトレン、2-メルカプト-6-アミノナフトレン、2-メルカプト-5-アミノナフトレン、2-メルカプト-4-アミノナフトレン、2-メルカプト-3-アミノナフトレン、1-アミノ-2-メルカプトナフトレン、3-アミノ-4, 6-ジメルカプトピリミジン、2-アミノチオフェノール、3-アミノチオフェノール、4-アミノチオフェノール、2-エチルアニリン、3-エチルアニリン、4-エチルアニリン、2, 4-ジエチルアニリン、2, 5-ジエチルアニリン、2, 6-ジエチルアニリン、3, 4-ジエチルアニリン、3, 5-ジエチルアニリン、1-エチル-2-アミノナフトレン、1-エチル-3-アミノナフトレン、1-エチル-4-アミノナフトレン、1-エチル-5-アミノナフトレン、1-エチル-6-アミノナフトレン、1-エチル-7-アミノナフトレン、1-エチル-8-アミノナフトレン、2-エチル-1-アミノナフトレン、2-エチル-3-アミノナフトレン、2-エチル-4-アミノナフトレン、2-エチル-5-アミノナフトレン、2-エチル-6-アミノナフトレン、2-エチル-7-アミノナフトレン、2-エチル-8-アミノナフトレン、3, 5-ジエチル-1-アミノナフトレン、3, 5-ジエチル-2-アミノナフトレン、3, 6-ジエチル-1-アミノナフトレン、3, 6-ジエチル-2-アミノナフトレン、3, 7-ジエチル-1-アミノナフトレン、3, 7-ジエチル-2-アミノナフトレン、4, 8-ジエチル-1-アミノナフトレン、4, 8-ジエチル-2-アミノナフトレン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0065] 酸無水物基末端の封止剤として用いられる一価のアルコールとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、1-オクタノール、2-オクタノール、3-オクタノール、1-ノナノール、2-ノナノール、1-デカノール、2-デカノール、1-ウンデカノール、2-ウンデカノール、1-ドデカノール、2-ドデカノール、1-トリデカノール、2-トリデカノール、1-テトラデカノール、2-テトラデカノール、1-ペンタデカノール、2-ペンタデカノール、1-ヘキサデカノール、2-ヘキサデカノール、1-ヘプタデカノール、2-ヘプタデカノール、1-オクタデカノール、2-オクタデカノール、1-ノナデカノール、2-ノナデカノール、1-イコサノール、2-メチル-1-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、2-メチル-2-ブタノール、3-メチル-2-ブタノール、2-プロピル-1-ペンタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、4-メチル-3-ヘプタノール、6-メチル-2-ヘプタノール、2, 4, 4-トリメチル-1-ヘキサノール、2, 6-ジメチル-4-ヘプタノール、イソノニルアルコール、3, 7ジメチル-3-オクタノール、2, 4ジメチル-1-ヘプタノール、2-ヘプチルウンデカノール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール1-メチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルシクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロペンタンモノメチロール、ジシクロペンタンモノメチロール、トリシクロデカンモノメチロール、ノルボネオール、テルピネオール等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0066] アミノ基末端の封止剤として用いられる酸無水物、モノカルボン酸、モノ

酸クロリド化合物およびモノ活性エステル化合物としては、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水ナジック酸、シクロヘキサンジカルボン酸無水物、3-ヒドロキシフタル酸無水物等の酸無水物、2-カルボキシフェノール、3-カルボキシフェノール、4-カルボキシフェノール、2-カルボキシチオフエノール、3-カルボキシチオフエノール、4-カルボキシチオフエノール、1-ヒドロキシ-8-カルボキシナフタレン、1-ヒドロキシ-7-カルボキシナフタレン、1-ヒドロキシ-6-カルボキシナフタレン、1-ヒドロキシ-5-カルボキシナフタレン、1-ヒドロキシ-4-カルボキシナフタレン、1-ヒドロキシ-3-カルボキシナフタレン、1-ヒドロキシ-2-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-8-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-7-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-6-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-5-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-4-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-3-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-2-カルボキシナフタレン、2-カルボキシベンゼンスルホン酸、3-カルボキシベンゼンスルホン酸、4-カルボキシベンゼンスルホン酸、2-エチニル安息香酸、3-エチニル安息香酸、4-エチニル安息香酸、2,4-ジエチニル安息香酸、2,5-ジエチニル安息香酸、2,6-ジエチニル安息香酸、3,4-ジエチニル安息香酸、3,5-ジエチニル安息香酸、2-エチニル-1-ナフトエ酸、3-エチニル-1-ナフトエ酸、4-エチニル-1-ナフトエ酸、5-エチニル-1-ナフトエ酸、6-エチニル-1-ナフトエ酸、7-エチニル-1-ナフトエ酸、8-エチニル-1-ナフトエ酸、2-エチニル-2-ナフトエ酸、3-エチニル-2-ナフトエ酸、4-エチニル-2-ナフトエ酸、5-エチニル-2-ナフトエ酸、6-エチニル-2-ナフトエ酸、7-エチニル-2-ナフトエ酸、8-エチニル-2-ナフトエ酸等のモノカルボン酸類およびこれらのカルボキシル基が酸クロリド化したモノ酸クロリド化合物、およびテレフタル酸、フタル酸、マレイン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、3-ヒドロキシフタル酸、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸、1,2-ジカルボキシナフ

タレン、1, 3-ジカルボキシナフタレン、1, 4-ジカルボキシナフタレン、1, 5-ジカルボキシナフタレン、1, 6-ジカルボキシナフタレン、1, 7-ジカルボキシナフタレン、1, 8-ジカルボキシナフタレン、2, 3-ジカルボキシナフタレン、2, 6-ジカルボキシナフタレン、2, 7-ジカルボキシナフタレン等のジカルボン酸類のモノカルボキシル基だけが酸クロリド化したモノ酸クロリド化合物、モノ酸クロリド化合物とN-ヒドロキシベンゾトリアゾールやN-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミドとの反応により得られる活性エステル化合物が挙げられる。

[0067] アミノ基末端の封止剤として用いられる二炭酸エステル化合物としては、二炭酸ジ-tert-ブチル、二炭酸ジベンジル、二炭酸ジメチル、二炭酸ジエチルが挙げられる。

[0068] アミノ基末端の封止剤として用いられるビニルエーテル化合物としては、クロロギ酸-tert-ブチル、クロロギ酸-n-ブチル、クロロギ酸イソブチル、クロロギ酸ベンジル、クロロギ酸アリル、クロロギ酸エチル、クロロギ酸イソプロピルなどのクロロギ酸エステル類、イソシアン酸ブチル、イソシアン酸1-ナフチル、イソシアン酸オクタデシル、イソシアン酸フェニルなどのイソシアネート化合物類、ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテルなどが挙げられる。

[0069] アミノ基末端の封止剤として用いられるその他の化合物としては、クロロギ酸ベンジル、ベンゾイルクロリド、クロロギ酸フルオレニルメチル、クロロギ酸2, 2, 2-トリクロロエチル、クロロギ酸アリル、メタンスルホン酸クロリド、p-トルエンスルホン酸クロリド、フェニルイソシアネートなどが挙げられる。

[0070] 酸無水物基末端の封止剤の導入割合は、酸二無水物成分に対して、0. 1

～60モル%の範囲が好ましく、特に好ましくは5～50モル%である。また、アミノ基末端の封止剤の導入割合は、ジアミン成分に対して、0.1～100モル%の範囲が好ましく、より好ましくは1～90モル%、特に好ましくは5～90モル%である。複数の末端封止剤を反応させることにより、複数の異なる末端基を導入してもよい。

[0071] ポリイミド前駆体に導入された末端封止剤は、以下の方法で容易に検出できる。例えば、末端封止剤が導入されたポリマーを酸性溶液に溶解し、ポリマーの構成単位であるアミン成分と酸無水成分に分解し、これをガスクロマトグラフィー（GC）や、NMR測定することにより、末端封止剤を容易に検出できる。その他に、末端封止剤が導入されたポリマーを直接、熱分解ガスクロマトグラフ（PGC）や赤外スペクトルおよび¹³C NMRスペクトル測定でも、容易に検出可能である。

[0072] 本発明のポリイミド前駆体は、溶剤を含有するポリイミド前駆体樹脂組成物とすることが好ましい。溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、ガンマブチロラクトン、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、ジオキサン、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトン、ジアセトンアルコールなどのケトン類、酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチルなどのエステル類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類などを単独、または2種以上使用することができる。

[0073] 溶剤の含有量は、ポリイミド前駆体100重量部に対して、好ましくは50重量部以上、より好ましくは100重量部以上であり、好ましくは2,000重量部以下、より好ましくは1,500重量部以下である。50～2,000重量部の範囲であれば、塗布に適した粘度となり、塗布後の厚さを容易に調節することができる。

[0074] 本発明のポリイミド前駆体樹脂組成物は、界面活性剤を含有していてもよ

い。界面活性剤としては、フロラード（商品名、住友3M（株）製）、メガファック（商品名、DIC（株）製）、スルフロン（商品名、旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤があげられる。また、KP341（商品名、信越化学工業（株）製）、DBE（商品名、チッソ（株）製）、ポリフロー、グラノール（商品名、共栄社化学（株）製）、BYK（ビック・ケミー（株）製）等の有機シロキサン界面活性剤が挙げられる。エマルミン（三洋化成工業（株）等のポリオキシアルキレンラウリエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテルおよびポリオキシエチレンセチルエーテル界面活性剤が挙げられる。さらに、ポリフロー（商品名、共栄社化学（株）製）等のアクリル重合体界面活性剤が挙げられる。

[0075] 界面活性剤は、ポリイミド前駆体樹脂組成物100重量部に対し、0.01～10重量部含有することが好ましい。

[0076] 本発明のポリイミド前駆体樹脂組成物は、内部離型剤を含有していてもよい。内部離型剤としては、ステアリン酸やラウリン酸などの長鎖脂肪酸等が挙げられる。

[0077] 本発明のポリイミド前駆体樹脂組成物は、熱架橋剤を含有していてもよい。熱架橋剤としては、エポキシ化合物やアルコキシメチル基またはメチロール基を少なくとも2つ有する化合物が好ましい。これらの基を少なくとも2つ有することで、樹脂および同種分子と縮合反応して架橋構造体が形成され、加熱処理後の硬化膜の機械強度や耐薬品性を向上させることができる。

[0078] エポキシ化合物の好ましい例としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリメチル（グリシジロキシプロピル）、シロキサン等のエポキシ基含有シリコンなどを挙げることができるが、本発明は何らこれらに限定されない。具体的には、エピクロン850-S、エピクロンHP-4032、エピクロンHP-7200、エピクロンHP-820、エピクロンHP-4700、エピクロンEXA-4710、エピクロンHP-4770、エピクロンEXA-

859CRP、エピクロンEXA-1514、エピクロンEXA-4880、エピクロンEXA-4850-150、エピクロンEXA-4850-1000、エピクロンEXA-4816、エピクロンEXA-4822（以上商品名、大日本インキ化学工業（株）製）、リカレジンBEO-60E、リカレジンBPO-20E、リカレジンHBE-100、リカレジンDME-100（以上商品名、新日本理化（株）製）、EP-4003S、EP-4000S（以上商品名、（株）アデカ製）、PG-100、CG-500、EG-200（以上商品名、大阪ガスケミカル（株）製）、NC-3000、NC-6000（以上商品名、日本化薬（株）製）、EPOX-MK R508、EPOX-MK R540、EPOX-MK R710、EPOX-MK R1710、VG3101L、VG3101M80（以上商品名、（株）プリンテック製）、セロキサイド2021P、セロキサイド2081、セロキサイド2083、セロキサイド2085（以上商品名、ダイセル化学工業（株）製）などが挙げられる。

[0079] アルコキシメチル基またはメチロール基を少なくとも2つ有する化合物としては、例えば、DML-PC、DML-PEP、DML-OC、DML-OEP、DML-34X、DML-PTBP、DML-PCHP、DML-OCHP、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、NI

KALAC 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。これらを2種以上含有してもよい。

[0080] 熱架橋剤は、ポリイミド前駆体樹脂100重量部に対し、0.01~50重量部含有することが好ましい。

[0081] 本発明のポリイミド前駆体樹脂組成物は、着色剤を含有していてもよい。着色剤を添加することで、ポリイミド前駆体樹脂組成物の熱処理膜の色味を調節することができる。

[0082] 着色剤としては、染料、有機顔料、無機顔料等を用いることができるが、耐熱性、透明性の面から有機顔料が好ましい。中でも透明性が高く、耐光性、耐熱性、耐薬品性に優れたものが好ましい。代表的な有機顔料の具体的な例をカラーインデックス（CI）ナンバーで示すと、次のようなものが好ましく使用されるが、いずれもこれらに限定されるものではない。

[0083] 黄色顔料の例としては、ピグメントイエロー（以下PYと略す）12、13、17、20、24、83、86、93、95、109、110、117、125、129、137、138、139、147、148、150、153、154、166、168、185などが使用される。また、オレンジ色顔料の例としては、ピグメントオレンジ（以下POと略す）13、36、38、43、51、55、59、61、64、65、71などが使用される。また、赤色顔料の例としては、ピグメントレッド（以下PRと略す）9、48、97、122、123、144、149、166、168、177、179、180、192、209、215、216、217、220、223、224、226、227、228、240、254などが使用される。また、紫色顔料の例としては、ピグメントバイオレット（以下PVと略す）19、23、29、30、32、37、40、50などが使用される。また、青色顔料の例としては、ピグメントブルー（以下PBと略す）15、15:3、15:4、15:6、22、60、64などが使用される。また、緑色顔料の例としては、ピグメントグリーン（以下PGと略す）7、10、3

6、58などが使用される。これらの顔料は、必要に応じて、ロジン処理、酸性基処理、塩基性処理などの表面処理をされていてもかまわない。

[0084] 本発明のポリイミド前駆体樹脂組成物は、無機フィラーを含有していてもよい。無機フィラーとしては、シリカ微粒子、アルミナ微粒子、チタニア微粒子、ジルコニア微粒子などが挙げられる。

[0085] 無機フィラーの形状は特に限定されず、球状、楕円形状、扁平状、ロット状、繊維状などが挙げられる。

[0086] 含有させた無機フィラーは光の散乱を防ぐため粒径が小さいことが好ましい。平均粒径は0.5~100nmであり、0.5~30nmの範囲が好ましい。

[0087] 無機フィラーの含有量は、ポリイミド前駆体に対し、好ましくは1~50重量%、より好ましくは10~30重量%である。含有量の増加に伴い、可とう性や耐折性が低下する。

[0088] ポリイミド前駆体樹脂組成物に無機フィラーを含有させる方法としては、種々公知の方法を用いることができる。例えば、オルガノ無機フィラーゾルをポリイミド前駆体と混合させることが挙げられる。オルガノ無機フィラーゾルは、有機溶剤に無機フィラーを30重量%程度の割合で分散させたもので、有機溶剤としては、メタノール、イソプロパノール、ノルマルブタノール、エチレングリコール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、プロピレングリコールモノメチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、ガンマブチラクトンなどが挙げられる。

[0089] 無機フィラーのポリイミド前駆体に対する分散性を向上させるために、オルガノ無機フィラーゾルをシランカップリング剤で処理してもよい。シランカップリング剤の末端官能基にエポキシ基やアミノ基を有していると、ポリイミド前駆体のカルボン酸と結合することで、ポリイミド前駆体との親和性が高まり、より効果的な分散を行うことができる。

- [0090] エポキシ基を有するものとしては、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。
- [0091] アミノ基を有するものとしては、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。
- [0092] オルガノ無機フィラーゾルのシランカップリング剤による処理方法としては、種々公知の方法を用いることができる。例えば、濃度を調整したオルガノ無機フィラーゾルにシランカップリング剤を添加し、室温～80℃で0.5～2時間、攪拌することにより処理することができる。
- [0093] 本発明のポリイミド前駆体樹脂組成物は、光酸発生剤を含有していてもよい。光酸発生剤を含有することにより、露光パターンが描かれたマスクを介して光を照射すると露光部に酸が発生し、露光部のアルカリ水溶液に対する溶解性が増大するため、ポジ型感光性樹脂組成物として用いることができる。
- [0094] 本発明に用いられる光酸発生剤としては、キノンジアジド化合物、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。中でも優れた溶解抑制効果を発現し、高感度かつ低膜減りのポジ型感光性樹脂組成物を得られるという点から、キノンジアジド化合物が好ましく用いられる。また、光酸発生剤を2種以上含有してもよい。これにより、露光部と未露光部の溶解速度の比をより大きくすることができ、高感度なポジ型感光性樹脂組成物を得ることができる。
- [0095] キノンジアジド化合物としては、ポリヒドロキシ化合物にキノンジアジド

のスルホン酸がエステルで結合したものの、ポリアミノ化合物にキノンジアジドのスルホン酸がスルホンアミド結合したものの、ポリヒドロキシポリアミノ化合物にキノンジアジドのスルホン酸がエステル結合および／またはスルホンアミド結合したものなどが挙げられる。これらポリヒドロキシ化合物やポリアミノ化合物の全ての官能基がキノンジアジドで置換されていなくても良いが、官能基全体の50モル%以上がキノンジアジドで置換されていることが好ましい。このようなキノンジアジド化合物を用いることで、一般的な紫外線である水銀灯のi線（波長365nm）、h線（波長405nm）、g線（波長436nm）により反応するポジ型感光性樹脂組成物を得ることができる。

[0096] 本発明において、キノンジアジド化合物は5-ナフトキノンジアジドスルホン基、4-ナフトキノンジアジドスルホン基のいずれも好ましく用いられる。同一分子中にこれらの基を両方有する化合物を用いてもよいし、異なる基を用いた化合物を併用してもよい。

[0097] 本発明に用いられるキノンジアジド化合物は、特定のフェノール化合物から、次の方法により合成される。例えば5-ナフトキノンジアジドスルホンクロライドとフェノール化合物をトリエチルアミン存在下で反応させる方法が挙げられる。フェノール化合物の合成方法は、酸触媒下で、 α -（ヒドロキシフェニル）スチレン誘導体を多価フェノール化合物と反応させる方法などが挙げられる。

[0098] 光酸発生剤の含有量は、ポリイミド前駆体100重量部に対して、好ましくは3～40重量部である。光酸発生剤の含有量をこの範囲とすることにより、より高感度化を図ることができる。さらに増感剤などを必要に応じて含有してもよい。

[0099] ポジ型感光性樹脂のパターンを形成するには、ポジ型感光性樹脂のワニス基板の上に塗布し、露光後、現像液を用いて露光部を除去する。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。また場合によっては、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、ガンマブチロラクトン、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単独あるいは数種を組み合わせたものを添加してもよい。現像後は水にてリンス処理をすることが好ましい。ここでもエタノール、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水に加えてリンス処理をしてもよい。

[0100] 以下では、一般式(1)で表される単位構造と、一般式(2)で表される単位構造とを有するポリイミド前駆体の製造方法について説明する。ポリアミド酸やポリアミド酸エステル、ポリアミド酸シリルエステルなどのポリイミド前駆体は、ジアミン化合物と酸二無水物又はその誘導体との反応により合成することができる。誘導体としては、該酸二無水物のテトラカルボン酸、そのテトラカルボン酸のモノ、ジ、トリ、又はテトラエステル、酸塩化物などが挙げられ、ポリアミド酸エステルの具体的にはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基などでエステル化された構造が挙げられる。重合反応の反応方法は、目的のポリイミド前駆体が製造できれば特に制限はなく、公知の反応方法を用いることができる。

[0101] 具体的な反応方法としては、所定量の全てのジアミン成分および反応溶媒を反応器に仕込み溶解させた後、所定量の酸二無水物成分を仕込み、室温～

80℃で0.5～30時間攪拌する方法などが挙げられる。目的のポリイミド前駆体が製造できれば酸二無水物の投入方法としては特に制限はなく、2種の酸二無水物を同時に投入してもよく、または複数回に分割して投入してもよい。

[0102] <ポリイミド樹脂膜>

以下では、本発明のポリイミド前駆体樹脂組成物を用いてポリイミドを含む樹脂膜（以下「ポリイミド樹脂膜」）を製造する方法について説明する。なお、ポリイミド樹脂膜には、前述の界面活性剤、内部離型剤、熱架橋剤、着色剤、無機フィラー、光酸発生剤等が含まれていてもよい。

[0103] まず、ポリイミド前駆体樹脂組成物を基板上に塗布する。基板としては例えばシリコンウエハ、金属類、セラミックス類、ガリウムヒ素、ソーダ石灰硝子、無アルカリ硝子などが用いられるが、これらに限定されない。塗布方法は、例えば、スリットダイコート法、スピンコート法、スプレーコート法、ロールコート法、バーコート法などの方法があり、これらの手法を組み合わせさせて塗布してもかまわない。

[0104] 次に、基板に塗布したポリイミド前駆体樹脂組成物を乾燥によって溶剤を除去して、ポリイミド前駆体樹脂組成物膜を得る。乾燥はホットプレート、オーブン、赤外線、真空チャンバーなどを使用する。ホットプレートを用いる場合、プレート上に直接、もしくは、プレート上に設置したプロキシピン等の治具上に被加熱体を保持して加熱する。プロキシピンの材質としては、アルミニウムやステレンレス等の金属材料、あるいはポリイミド樹脂や“テフロン”（登録商標）等の合成樹脂があり、いずれの材質のプロキシピンを用いてもかまわない。プロキシピンの高さは、基板のサイズ、被加熱体である樹脂層の種類、加熱の目的等により様々であるが、例えば300mm×350mm×0.7mmのガラス基板上に塗布した樹脂層を加熱する場合、プロキシピンの高さは2～12mm程度が好ましい。

[0105] 中でも、真空チャンバーを用いて真空乾燥させることが好ましく、真空乾燥後にさらに乾燥のための加熱を行ったり、真空乾燥しながら乾燥のための

加熱を行ったりすることがさらに好ましい。これにより、乾燥処理時間の短縮が可能となり、さらに、均一な塗布膜を得ることができる。乾燥のための加熱の温度は被加熱体の種類や目的により様々であり、室温から170℃の範囲で1分から数時間行うことが好ましい。室温とは通常20～30℃であるが好ましくは25℃である。さらに、乾燥工程は同一の条件、又は異なる条件で複数回行ってよい。

[0106] 次に、イミド化のための加熱を行う。ポリイミド前駆体樹脂組成物膜を180℃以上650℃以下の範囲で加熱してポリイミド樹脂膜に変換する。これを熱イミド化工程という。なお、熱イミド化工程は、上記乾燥工程の後に何らかの工程を経てから行われても構わない。

[0107] 熱イミド化工程の雰囲気は特に限定されず、空気でも窒素やアルゴン等の不活性ガスでもよい。ただし、本発明のポリイミド樹脂膜には無色透明性が求められるため、酸素濃度が5%以下の雰囲気中で加熱して熱イミド化を行うことが好ましい。一般的に、酸素濃度を低くすることで、加熱時のポリイミド膜の酸化着色を低減し、高い透明性を保つことができるが、一方で、ppmオーダーでの酸素濃度管理は、製造現場では困難であることが多い。本発明のポリイミド樹脂膜は、加熱硬化時の酸素濃度が5%以下であればより高い透明性を保つことができるため好ましい。

[0108] また、熱イミド化のための加熱温度に到達するまでに要する時間は特に限定されず、製造ラインの加熱形式にあわせた昇温方法を選択することができる。例えば、オープン内にて、基材上に形成されたポリイミド前駆体樹脂膜を室温から、熱イミド化のための加熱温度まで5～120分かけて昇温してもよいし、予め200℃以上650℃以下の範囲に加熱されたオープン内に基材上に形成されたポリイミド前駆体樹脂膜をいきなり投入して加熱処理を行ってもよい。一般的に、昇温速度が大きい場合に、膜の白化が顕著になる。これは、ポリイミド前駆体膜を急速に加熱する場合には、熱イミド化が進行する段階においても膜中に溶剤が残存し、その可塑化効果のため白化の原因となる結晶化や相分離が進行しやすいためと考えられる。本発明のポリイ

ミド前駆体では、焼成条件によらず透明ポリイミド樹脂膜を得ることができる。したがって、加熱工程に要する時間を短縮できる条件を選択することができる。

[0109] 上記のように得られたポリイミド樹脂膜は高透明性、高耐熱性、低CTE性、耐薬品性、可とう性を有しており、フレキシブル基板として好適に用いることができる。透明性樹脂膜としては、厚さ10 μ mの膜に対し波長400nmの光線透過率が80%以上であることが好ましく、85%以上であることがより好ましく、90%以上であることがさらに好ましい。CTEに関しては、50 $^{\circ}$ C \sim 200 $^{\circ}$ Cの平均値が50ppm/ $^{\circ}$ C以下であることが好ましく、45ppm/ $^{\circ}$ C以下であることがより好ましく、35ppm/ $^{\circ}$ C以下であることがより好ましく、30ppm/ $^{\circ}$ C以下であることがより好ましく、20ppm/ $^{\circ}$ C以下であることがさらに好ましい。

[0110] 耐薬品性に関しては、本発明のポリイミドは、アセトン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、N-メチル-2-ピロリドン、ガンマブチロラクトン、ジメチルスルホキシドなどの有機溶剤や、塩酸、硝酸、燐酸、酢酸、シュウ酸などの酸性溶液、水酸化テトラメチルアンモニウムなどの塩基性溶液に対して、優れた耐薬品性を示す。

[0111] 耐熱性に関しては、本発明のポリイミドは、焼成温度以下では顕著な重量減少が起きず、優れた耐熱性を示す。前述したように一般式(1)と一般式(2)で表される構成単位のリモル比が70/30以上であれば高温下でのガスバリア層形成工程において皺が生じないなど、特に優れた耐熱性を示す。

[0112] なお、これらの物性値は、ポリイミド樹脂膜に界面活性剤、内部離型剤、熱架橋剤、着色剤、無機フィラー、光酸発生剤等が含まれている場合には、それらも含んだ状態の樹脂膜としての物性値である。

[0113] 本発明のポリイミド樹脂膜は、表示デバイス、受光デバイス、回路基板、TF T基板などにおけるフレキシブル基板として好適に用いられる。このとき、表示デバイス、受光デバイス、回路、TF Tなどの製造は、支持基板上のポリイミド樹脂膜を支持基板から剥離した後でポリイミド樹脂膜上に実施

してもよく、支持基板から剥離せずにそのままポリイミド樹脂膜上に実施してもよい。

[0114] 後者の場合は、表示デバイス、受光デバイス、回路、TFTなどを製造した後に、支持基板を剥離する。この方法は従来の枚葉支持基板を加工するプロセス、設備を利用できる利点がある。また、ポリイミド樹脂膜が支持基板に固定されているため、位置精度よく表示デバイス、受光デバイス、回路、TFTなどを製造するために好適である。以下の説明では後者の方法を代表例として説明することが多いが、いずれも前者の方法であってもよい。

[0115] 表示デバイス、受光デバイス、回路、TFTなどを形成したポリイミド樹脂膜を基材から剥離する方法は特に限定されない。剥離方法の例としては、水に浸漬する方法、塩酸やフッ酸などの薬液に浸漬する方法、紫外光から赤外光の波長範囲のレーザ光をポリイミド樹脂膜と基板の界面に照射する方法などが挙げられる。なお、剥離を容易にするために、ポリイミド前駆体樹脂組成物を基材へ塗布する前に、基板に離型剤を塗布したり犠牲層を製膜したりしておいてもよい。離型剤としては、植物油系、アルキッド系、シリコーン系、フッ素系、芳香族高分子系、アルコキシシラン系等が挙げられる。犠牲層としては、金属膜、金属酸化物膜、アモルファスシリコン膜等が挙げられる。

[0116] 本発明のポリイミド樹脂膜には、無機膜を製膜しガスバリア層とすることができ、ガスバリア層付き基板、タッチパネル基板に好適に使用することができる。

[0117] ポリイミド樹脂膜上のガスバリア層は水蒸気や酸素等の透過を防ぐ役割を果たすものである。特に有機エレクトロルミネッセンス素子（有機EL素子）では、水分による素子の劣化が著しいので、基板にガスバリア性を付与することが必要である。

[0118] <フレキシブル基板>

本発明のポリイミドを含む樹脂膜からなるフレキシブル基板は少なくとも以下の（１）～（３）の工程を経て製造できる。また、ポリイミド樹脂膜上

に無機膜を有するフレキシブル基板は少なくとも以下の（１）～（４）の工程を経て製造することができる。

（１）本発明のポリイミド前駆体と溶剤を含む樹脂組成物を支持基板上に塗布する工程

（２）塗布された樹脂組成物から溶剤を除去する工程

（３）樹脂組成物中のポリイミド前駆体をイミド化してポリイミドを含む樹脂膜を得る工程

（４）ポリイミドを含む樹脂膜上にガスバリア層を形成する工程。

[0119] 支持基板上にポリイミド前駆体と溶剤を含む樹脂組成物を塗布する。次に、前述の乾燥方法によって塗布された樹脂組成物から溶剤を除去する。さらに、前述の熱イミド化によって樹脂組成物中のポリイミド前駆体をイミド化してポリイミドを含む樹脂膜を得る。ポリイミドを含む樹脂膜の少なくとも片面に、ガスバリア層を形成する。ポリイミドを含む樹脂膜を支持基板から剥離することによって、フレキシブル基板を製造することができる。

[0120] なお、（４）の工程はポリイミドを含む樹脂膜の直上にガスバリア層を形成するものであってもよいし、間に別の層を介在させてガスバリア層を形成するものであってもよい。好ましくは、ポリイミドを含む樹脂膜の直上にガスバリア層を形成する方法である。

[0121] 支持基板は、自立性をもつ硬質なものであって、樹脂組成物を塗布する面が平滑であり、耐熱性のある基材が好ましい。特に制限されず、例えばガラス、シリコン、石英、アルミナやサファイアなどのセラミック、ガリウムヒ素、鉄、錫、亜鉛、銅、アルミニウム、ステンレスなどの金属、ポリイミドやポリベンゾオキサゾールなどの耐熱プラスチックフィルム、ポリテトラフルオロエチレンやポリフッ化ビニリデンなどのフッ素樹脂、エポキシ樹脂、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレートなどの基材が挙げられる。これらのうち、表面の平滑性、レーザー剥離が可能であること、安価な点などから、ガラスが好ましい。ガラスの種類に特に制約は無いが、金属不純物低減の観点から無アルカリガラスが好ましい。

- [0122] ガスバリア層を構成する材料としては、金属酸化物、金属窒化物および金属酸窒化物が好ましく用いることができる。例えば、アルミニウム（Al）、ケイ素（Si）、チタン（Ti）、錫（Sn）、亜鉛（Zn）、ジルコニウム（Zr）、インジウム（In）、ニオブ（Nb）、モリブデン（Mo）、タンタル（Ta）、カルシウム（Ca）などの金属酸化物、金属窒化物および金属酸窒化物を挙げることができる。特に少なくともZn、Sn、Inの金属酸化物、金属窒化物および金属酸窒化物を含むガスバリア層は、耐屈曲性が高く好ましい。さらに、Zn、Sn、Inの原子濃度が20～40%であるガスバリア層は耐屈曲性がより高く好ましい。ガスバリア層には二酸化ケイ素、酸化アルミニウムを共存させた組成も耐屈曲性が良好で好ましい。
- [0123] これら無機のガスバリア層は例えばスパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、プラズマCVD法等の気相中より材料を堆積させて膜を形成する気相堆積法により作製することができる。中でも、スパッタ法では、金属ターゲットを酸素含有雰囲気ですパッタする反応性スパッタをすることで製膜速度を向上させることができる。
- [0124] ガスバリア層の形成は、支持基板とポリイミドを含む樹脂膜からなる積層体上で行っても、支持基板から剥離された自立膜上で行ってもよい。
- [0125] 本発明のポリイミド樹脂は耐熱性が高いので、基板温度を上げてガスバリア層を作製することが可能である。ガスバリア層の製膜温度は80～400℃とすることが好ましい。ガスバリア性能の向上には高い製膜温度を選択することが有利である。製膜温度が高いと耐屈曲性が低下する場合があるため、耐屈曲性が重要な用途では、ガスバリア層の製膜温度は100～300℃であることが好ましい。前述したように、本発明のポリイミド樹脂膜は優れた耐熱性を有しているため、一般式（1）と一般式（2）で表される単位構造のモル比が70／30以上であれば高温下（例えば300℃）でガスバリア層を形成しても、膜に皺などの欠陥が生じることはない。
- [0126] ガスバリア層の層数に制限は無く、1層だけでも、2層以上の多層でもよ

い。多層膜の例としては、1層目がSiO₂、2層目がSiNから成るガスバリア層や、1層目がSiO₂/AlO₃/ZnO、2層目がSiO₂からなるガスバリア層が挙げられる。

- [0127] ガスバリア層上に発光素子や受光素子を作製する工程において各種有機溶媒が使用される。例えば、フレキシブルカラーフィルタ（以下、「フレキシブルCF」）では、ポリイミド樹脂膜上にガスバリア層を形成した上に着色画素やブラックマトリックス等を形成してフレキシブルCFとする。このとき、ガスバリア層の耐溶剤性が悪い場合は、ガスバリア性能が低下する。したがって、最上層のガスバリア層に耐溶剤性が付与されていることが好ましく、例えば最上層のガスバリア層は酸化ケイ素からなることが好ましい。
- [0128] ガスバリア層の組成分析は、X線光電子分光法（XPS法）を使用して各元素を定量分析することにより行うことができる。
- [0129] ガスバリア層の合計の厚さは、20～600nmであることが好ましく、30～300nmであることがさらに好ましい。
- [0130] ガスバリア層の厚さは、通常は透過型電子顕微鏡（TEM）による断面観察により測定することが可能である。
- [0131] ガスバリア層の上層と下層の境界領域の組成が傾斜的に変化している等の理由によりTEMで明確な界面が視認できない場合には、まず、厚さ方向の組成分析を行い厚さ方向の元素の濃度分布を求めた上で、濃度分布の情報を基に層の境界および、層の厚さを求めるものとする。厚さ方向の組成分析の手順および各層の層の境界ならびに層の厚さの定義を以下に記す。
- [0132] まず、透過型電子顕微鏡によりガスバリア層の断面を観察し、全体の厚さを測定する。次いで、深さ方向に元素の組成分析が可能な以下の測定を適用して、ガスバリア層の厚さ位置に対応する元素の濃度の分布（厚さ方向の濃度プロファイル）をえる。このときに適用する組成分析方法としては、電子エネルギー損失分光法（以降EELS分析と記す）、エネルギー分散型X線分光法（以降EDX分析と記す）、二次イオン質量分析法（以降SIMS分析と記す）、X線光電子分光法（XPS分析と記す）、オージェ電子分光法

(以降AES分析と記す)、が挙げられるが、感度および精度の観点から、EELS分析がもっとも好ましい。従って、まず、EELS分析を行い、以降先にあげた順(EELS分析→SIMS分析→AES分析→XPS分析→EDX分析)で分析を行って、より上位の分析で特定できない成分について、下位の分析のデータを適用するようにする。

[0133] 本発明のポリイミド樹脂膜の少なくとも片面に、透明導電層を形成することができる。透明導電層としては、公知の金属膜、金属酸化物膜等を適用できるが、中でも透明性、導電性および機械特性の観点から、金属酸化物膜を適用することが好ましい。前記金属酸化物膜としては、例えば、不純物としてスズ、テルル、カドミウム、モリブデン、タングステン、フッ素、亜鉛、ゲルマニウム等を添加した酸化インジウム、酸化カドミウムおよび酸化スズ；不純物としてアルミニウムを添加した酸化亜鉛、酸化チタン等の金属酸化物膜が挙げられる。中でも酸化スズまたは酸化亜鉛を2～15重量%含有した酸化インジウムの薄膜は、透明性および導電性が優れているため好ましく用いられる。

[0134] 上記透明導電層の成膜方法は、目的の薄膜を形成できる方法であれば、いかなる方法でもよいが、例えば、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、プラズマCVD法等の気相中より材料を堆積させて膜を形成する気相堆積法などが適している。中でも、特に優れた導電性・透明性が得られるという観点から、スパッタリング法を用いて成膜することが好ましい。また、透明導電層の厚さは20～500nmであることが好ましく、50～300nmであることがさらに好ましい。

[0135] <フレキシブルCF>

本発明のポリイミド樹脂膜を利用したフレキシブル基板上にブラックマトリックス、着色画素を設けることで、フレキシブルCFが得られる。ブラックマトリックス、着色画素層のうち少なくとも1つの層に使用されている樹

脂がポリイミド樹脂を含むことが好ましい。さらに、ブラックマトリックスが低光学濃度層と、該低光学濃度層上に形成された高光学濃度層からなり、かつ低光学濃度層と高光学濃度層の少なくとも1つの層に使用されている樹脂がポリイミド樹脂を含むことが好ましい。

[0136] 表示パネルの使用者はフレキシブルCFを透過してきた光を感知するため、白濁の見られる樹脂基板を用いると、表示画像がぼやけてしまう。一方、本発明のポリイミド樹脂膜を用いることで高透明のポリイミド基板が得られるため、ぼやけのない明瞭な表示画像を得ることができる。

[0137] 本発明のポリイミド樹脂膜は、ポリイミド前駆体の溶剤として一般的な極性非プロトン性溶媒に対して高い耐薬品性を有するため、ブラックマトリックス、着色画素層にポリイミド樹脂を使用できる。さらに、ブラックマトリックス、着色画素層上にガスバリア層を形成する場合においても、ブラックマトリックス、着色画素層のポリイミド樹脂は耐熱性が高いため、ガスバリア層の形成過程においてガス発生が少なく、ガスバリア性の高いガスバリア膜の製膜に有利である。また、ブラックマトリックス、着色画素層のパターン加工時には、アルカリ水溶液に可溶性ポリイミド前駆体として使用できるため微細なパターン形成に有利である。

[0138] フレキシブルCFの構成の例を図面により説明する。図1Aは支持基板上に形成された、本発明のポリイミド樹脂膜を含むフレキシブルCFの基本的な構成を示すものである。ここから前述の剥離方法によって支持基板1を剥離することで、本発明のポリイミド樹脂膜を基板とするフレキシブルCFが得られる。

[0139] 支持基板1上にポリイミド樹脂膜2が形成され、その上にブラックマトリックス4、赤の着色画素5R、緑の着色画素5Gおよび青の着色画素5Bが形成され、さらにオーバーコート層6を備えている。なお、オーバーコート層6は必須ではなく、形成されない例も可能である。また、図1B~図1Dは図1Aの変形例であり、無機膜であるガスバリア層3がさらに形成されている。ガスバリア層3を形成する場所は特に限定されず、例えば、ポリイミ

ド樹脂膜2上に形成しても（図1B参照）、ブラックマトリックス4や着色画素層5上に形成しても（図1C参照）、カラーフィルタの表面に存在する平坦化膜6上に形成しても、ポリイミド樹脂膜2上と平坦化膜6上の両方に形成してもよい（図1D参照）。また、ガスバリア層の層数に制限は無く、1層だけでも、2層以上の多層でもよい。多層膜の例としては、1層目がSiO₂、2層目がSiNから成るガスバリア層や、1層目がSiO₂/Al₂O₃/ZnO、2層目がSiO₂からなるガスバリア層が挙げられる。

[0140] <ブラックマトリックス>

ブラックマトリックスは、黒色顔料を樹脂に分散した樹脂ブラックマトリックスであることが好ましい。黒色顔料の例としては、カーボンブラック、チタンブラック、酸化チタン、酸化窒化チタン、窒化チタン又は四酸化鉄が挙げられる。特に、カーボンブラック、チタンブラックが好適である。また赤顔料、緑顔料、青顔料を混合して黒色顔料として用いることもできる。

[0141] 樹脂ブラックマトリックスに使用する樹脂としては、耐熱性の観点、微細パターンの形成のしやすさの観点から、ポリイミド樹脂が好ましい。ポリイミド樹脂は、酸無水物とジアミンとから合成されたポリアミック酸を、パターン加工後に熱硬化してポリイミド樹脂とすることが好ましい。酸無水物、ジアミンおよび溶剤の例としては、前述のポリイミド樹脂で挙げたものを用いることができる。

[0142] 樹脂ブラックマトリックスに使用する樹脂としては、感光性アクリル樹脂を用いることもできる。黒色顔料分散した、アルカリ可溶性のアクリル樹脂、光重合性モノマーおよび高分子分散剤および添加剤からなる。

[0143] アルカリ可溶性のアクリル樹脂の例としては、不飽和カルボン酸とエチレン性不飽和化合物との共重合体が挙げられる。不飽和カルボン酸の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル酢酸又は酸無水物が挙げられる。

[0144] 光重合性モノマーの例としては、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリアクリ

ルホルマール、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート又はジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0145] 光重合開始剤の例としては、ベンゾフェノン、N, N' -テトラエチルー4, 4' -ジアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4' -ジメチルアミノベンゾフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、 α -ヒドロキシイソブチルフェノン、チオキサントン又は2-クロロチオキサントンが挙げられる。

[0146] 感光性アクリル樹脂を溶解するための溶媒の例としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、アセト酢酸エチル、メチルー3-メトキシプロピオネート、エチルー3-エトキシプロピオネート、メトキシブチルアセテート又は3-メチルー3-メトキシブチルアセテートが挙げられる。

[0147] 外光反射に起因する視認性の低下を抑制するために、ブラックマトリックスは、低光学濃度層と、該低光学濃度層上に形成された高光学濃度層と、からなる積層樹脂ブラックマトリックスであることが好ましい。なお、低光学濃度層とは、光学濃度が0ではなく実質的に透明でない層構成のものであって、単位厚さ当たりの光学濃度の値が、高光学濃度層の単位厚さ当たりの光学濃度よりも小さいものをいう。前記積層樹脂ブラックマトリックスを構成する樹脂は特に制約されないが、低光学濃度層と高光学濃度層を一括パターンニングする観点から、低光学濃度層はポリイミド樹脂、高光学濃度層はアクリル樹脂であることが好ましい。さらに、反射率を低下させるために、前記樹脂ブラックマトリックスには微粒子が含まれることがより好ましい。

[0148] <着色画素>

ブラックマトリックスを形成した後に、着色画素を形成する。着色画素は、赤、緑、青の3色の着色画素からなる。また3色の着色画素に加えて、無色透明または、ごく薄く着色した第4色の画素を形成することで、表示装置の白色表示の明るさを向上させることもできる。

- [0149] カラーフィルタの着色画素は、着色剤として顔料または染料を含む樹脂が用いることができる。
- [0150] 赤の着色画素に使用する顔料の例としては、PR 254、PR 149、PR 166、PR 177、PR 209、PY 138、PY 150又はPYP 139が挙げられ、緑の着色画素に使用する顔料の例としては、PG 7、PG 36、PG 58、PG 37、PB 16、PY 129、PY 138、PY 139、PY 150又はPY 185が挙げられ、青の着色画素に使用する顔料の例としては、PB 15 : 6又はPV 23が挙げられる。
- [0151] 青色染料の例としては、C. I. ベイシックブルー (BB) 5、BB 7、BB 9又はBB 26が挙げられ、赤色染料の例としては、C. I. アシッドレッド (AR) 51、AR 87又はAR 289が挙げられる。
- [0152] 赤緑青の着色画素に使用する樹脂の例としては、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂又はポリイミド系樹脂が挙げられる。耐熱性の観点からはポリイミド樹脂が好ましく、CFの製造コストを安くするために、感光性アクリル系樹脂を使用してもよい。
- [0153] ポリイミド樹脂からなる着色画素を形成するためには、少なくともポリアミク酸、着色剤、溶剤からなる非感光性カラーペーストを、基板上に塗布した後、風乾、加熱乾燥、真空乾燥などにより乾燥し、非感光性ポリアミク酸着色被膜を形成し、ポジ型フォトレジストを用いて、所望パターンを形成後、フォトレジストをアルカリ剥離し、最後に200～300℃で1分～3時間加熱することにより着色層を硬化（ポリイミド化）させる方法が一般的である。
- [0154] 感光性アクリル系樹脂は、アルカリ可溶性のアクリル樹脂、光重合性モノマーおよび光重合開始剤を含有することが一般的である。
- [0155] アルカリ可溶性のアクリル樹脂の例としては、不飽和カルボン酸とエチレン性不飽和化合物との共重合体が挙げられる。不飽和カルボン酸の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル酢酸又は酸無水物が挙げられる。

[0156] 光重合性モノマーの例としては、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリアクリルホルマール、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート又はジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0157] 光重合開始剤の例としては、ベンゾフェノン、N, N' -テトラエチル-4, 4' -ジアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4' -ジメチルアミノベンゾフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、 α -ヒドロキシイソブチルフェノン、チオキサントン又は2-クロロチオキサントンが挙げられる。

[0158] 感光性アクリル系樹脂を溶解するための溶媒の例としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、アセト酢酸エチル、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、メトキシブチルアセテート又は3-メチル-3-メトキシブチルアセテートが挙げられる。

[0159] ブラックマトリックスおよび着色画素を形成したカラーフィルタの表面を平坦化するために、カラーフィルタ表面にさらにオーバーコート層を形成してもよい。オーバーコート層の形成に使用する樹脂の例としては、エポキシ樹脂、アクリルエポキシ樹脂、アクリル樹脂、シロキサン樹脂又はポリイミド樹脂が挙げられる。オーバーコート層の厚さとしては、表面が平坦になる厚さが好ましく、0.5~5.0 μm がより好ましく、1.0~3.0 μm がさらに好ましい。

[0160] <フレキシブルCFの製造方法>

本発明のポリイミド樹脂膜を利用したフレキシブルCFは少なくとも以下の工程を経て製造することができる。

- (1) 本発明の樹脂組成物を支持基板上に塗布する工程
- (2) 塗布された樹脂組成物から溶剤を除去する工程
- (3) 樹脂組成物中のポリイミド前駆体をイミド化してポリイミドを含む樹

脂膜を得る工程

(4) ポリイミドを含む樹脂膜上にブラックマトリックスおよび着色画素を形成する工程

(5) 支持基板からポリイミドを含む樹脂膜を剥離する工程

支持基板の上にポリイミド前駆体樹脂溶組成物を塗布する。次に、前述の乾燥方法によって塗布された樹脂組成物から溶剤を除去する。さらに、前述の熱イミド化によって樹脂組成物中のポリイミド前駆体をイミド化してポリイミド樹脂膜を得る。ポリイミド樹脂膜上にブラックマトリックス、着色画素を形成する。後述するように、ブラックマトリックスや着色画素のパターン形成にはフォトリソグラフィーが用いられる。現在、液晶パネルや有機ELパネルとしては300ppi以上の高精細が求められており、フレキシブルディスプレイパネルでも同等以上の性能が求められている。このような高解像度を実現するには高精度のパターン形成が必要である。支持基板の上に製膜されたポリイミド樹脂膜上にCFを作製する場合、現行のガラス基板上にカラーフィルタを作製する技術が適用でき、ポリイミド自立膜上にCFを作製する場合と比較して、高精細パターンの形成に有利である。

[0161] なお、(4)の工程はポリイミドを含む樹脂膜の直上にブラックマトリックスや着色画素を形成するものであってもよいし、間に別の層を介在させてこれらを形成するものであってもよい。

[0162] 上記フレキシブルCFの製造工程には、さらに無機膜を製膜する工程が含まれていてもよい。無機膜であるガスバリア層を形成する場所は特に限定されない。例えば、ポリイミド樹脂膜上に形成しても、ブラックマトリックスや着色画素層上に形成しても、カラーフィルタの表面に存在する平坦化膜上に形成しても、ポリイミド樹脂膜上と平坦化膜上の両方に形成してもよい。また、ガスバリア層の層数に制限は無く、1層だけでも、2層以上の多層でもよい。多層膜の例としては、1層目がSiO₂、2層目がSiNから成るガスバリア層や、1層目がSiO₂/AlO₃/ZnO、2層目がSiO₂からなるガスバリア層が挙げられる。

[0163] 次に、本発明のフレキシブルCFの製造方法の一例をより具体的に説明する。支持基板上にポリイミド樹脂膜および無機膜であるガスバリア層を上記の方法で作成する。その上に、カーボンブラックまたはチタンブラックからなる黒色顔料を分散したポリアミック酸からなるブラックマトリックス用ペーस्टをスピンコーター又はダイコーター等の方法でキュア後の厚さが1 μ mになるように塗布し、60 Pa以下まで減圧乾燥した後に、110~140°Cの熱風オーブン又はホットプレートでセミキュアを行う。

[0164] ポジ型レジストをスピンコーター又はダイコーター等の方法で、プリベーク後の厚さが1.2 μ mになるように塗布後、80 Paまで減圧乾燥を行い、80~110°Cの熱風オーブン又はホットプレートでプリベークを行い、レジスト膜を形成する。その後、プロキシミティ露光機又はプロジェクション露光機等により、フォトマスクを介して紫外線により選択的に露光を行った後、1.5~3重量%の水酸化カリウム又はテトラメチルアンモニウムヒドロキシド等のアルカリ現像液に20~300秒浸漬することにより露光部を除去する。剥離液を用いてポジレジストを剥離後、200~300°Cの熱風オーブン又はホットプレートで10~60分加熱することで、ポリアミック酸をポリイミドに転換させることで樹脂ブラックマトリックスを形成する。

[0165] 着色画素は、着色剤と樹脂とを用いて作製する。着色剤として顔料を使用する場合には、顔料に高分子分散剤および溶媒を混合して分散処理を行った分散液に、ポリアミック酸を添加して作製する。一方、着色剤として染料を使用する場合には、染料に溶媒、ポリアミック酸を添加して作製する。この場合の全固形分は、樹脂成分である高分子分散剤、ポリアミック酸と、着色剤との合計である。

[0166] 得られた着色剤組成物を、樹脂ブラックマトリックスが形成されたポリイミド樹脂膜上に、スピンコーター又はダイコーター等の方法で加熱処理後の厚さが0.8~3.0 μ mの目的の厚さになるように塗布後、80 Paまで減圧乾燥を行い、80~110°Cの熱風オーブン又はホットプレートでプリ

ベークを行い、着色剤の塗膜を形成する。

[0167] 次に、ポジ型レジストをスピコーター又はダイコーター等の方法で、プリベーク後の厚さが1.2 μm になるように塗布後、80 Paまで減圧乾燥を行い、80~110℃の熱風オーブン又はホットプレートでプリベークを行い、レジスト膜を形成する。その後、プロキシミティ露光機又はプロジェクション露光機等により、フォトマスクを介して紫外線により選択的に露光を行った後、1.5~3重量%の水酸化カリウム又はテトラメチルアンモニウムヒドロキシド等のアルカリ現像液に20~300秒浸漬することにより露光部を除去する。剥離液を用いてポジレジストを剥離後、200~300℃の熱風オーブン又はホットプレートで10~60分加熱することで、ポリアミック酸をポリイミドに転換させることで着色画素を形成する。着色画素の色毎に作製した着色剤組成物を使用して、上記のようなパターンニング工程を赤の着色画素、緑の着色画素および青の着色画素について順次行う。なお、着色画素のパターンニングの順序は特に限定されない。

[0168] その後、ポリシロキサン樹脂をスピコーター又はダイコーター等の方法で塗布後、真空乾燥し、80~110℃の熱風オーブン又はホットプレートでプリベークを行い、150~250℃の熱風オーブン又はホットプレートで5~40分加熱することでオーバーコート層を形成することで、本発明のフレキシブルCFの画素が作製できる。

[0169] <TF T基板>

本発明のポリイミド樹脂膜は、TF T基板の基材に好適に使用することができる。すなわち、本発明のポリイミド樹脂膜上にTF Tを備えたTF T基板を得ることができる。

[0170] 本発明のポリイミド樹脂膜を利用したTF T基板は少なくとも以下の工程を経て製造することができる。

(1) 本発明のポリイミド前駆体と溶剤を含む樹脂組成物を基板上に塗布する工程

(2) 塗布された樹脂組成物から溶剤を除去する工程

(3) 樹脂組成物中のポリイミド前駆体をイミド化してポリイミドを含む樹脂膜を得る工程

(4) ポリイミドを含む樹脂膜上にガスバリア層を形成する工程

(5) ポリイミドを含む樹脂膜上にTFTを形成する工程。

[0171] 支持基板上にポリイミド前駆体と溶剤を含む樹脂組成物を塗布する。次に、前記の乾燥方法によって塗布された樹脂組成物から溶剤を除去する。さらに、前記の熱イミド化によって樹脂組成物中のポリイミド前駆体をイミド化してポリイミドを含む樹脂膜を得る。ポリイミドを含む樹脂膜の上に、ガスバリア層を形成し、また、TFTを形成する。

[0172] なお、(4)や(5)の工程はポリイミドを含む樹脂膜の直上にガスバリア層やTFTを形成するものであってもよいし、間に別の層を介在させてこれらを形成するものであってもよい。好ましくは、ポリイミドを含む樹脂膜の直上にガスバリア層を形成し、その上にTFTを形成する方法である。

[0173] ポリイミド膜としては、ガスバリア層やTFT作製が可能であれば特に制限はなく、本発明のポリイミド樹脂膜でも、公知のポリイミド樹脂膜でも構わない。TFTを形成するための半導体層としては、アモルファスシリコン半導体、多結晶シリコン半導体、 $In-Ga-ZnO_4$ に代表される酸化物半導体、ペンタセンやポリチオフェンに代表される有機物半導体が挙げられる。例えば、本発明のポリイミドを含む樹脂膜を基材として、ガスバリア膜、ゲート電極、ゲート絶縁膜、半導体層、エッチングストップ膜、ソース・ドレイン電極を公知の方法によって順次形成してボトムゲート型TFTを作製する。上記の工程を経てポリイミドを含む樹脂膜を利用したTFT基板を製造することができる。このようなTFT基板は、液晶デバイスや有機EL素子の駆動基板として用いることができる。

[0174] 例えばボトムエミッション型有機ELパネルの使用者はTFT基板を透過してきた光を感知するため、基板に白濁が見られると、表示画像がぼやけてしまう。一方、本発明のポリイミドを用いることで透明性が高いポリイミド基板が得られるため、はっきりとした表示画像を得ることができる。また、

TFT基板の製造において、ゲート電極、ゲート絶縁膜、半導体層、エッチングストップ膜、ソース・ドレイン電極の形成に際しての各パターンの位置合わせで使用する支持基板上のアライメントマークの視認性が良好であり、TFTを高い精度で作製できる。その結果、駆動性能の良好なTFT基板が得られる。

[0175] <回路基板>

本発明のポリイミド樹脂膜を利用したフレキシブル基板は、回路基板に使用することができる。回路基板としては特に限定はなく、本発明のポリイミド樹脂膜をベースフィルムとしてその上に何らかの回路を形成したものが挙げられる。例えば、本発明のポリイミド樹脂膜をベースフィルムとし、その片面又は両面に接着剤層を介して銅箔を設けた銅張りポリイミドフィルム（CCL）にフォトレジスト膜形成、露光/現像、エッチング、レジスト剥離、ソルダーレジスト膜形成、電解金メッキを行ない、この上に保護層となるカバーレイフィルムが張り付けることで回路基板が得られる。

[0176] <表示デバイス、受光デバイス>

本発明のポリイミドを利用したフレキシブル基板は、液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ、タッチパネル、電子ペーパーといった表示デバイス、太陽電池、CMOSなどの受光デバイス等に使用することができる。特にこれらの表示デバイスや受光デバイスを、折り曲げ可能なフレキシブルデバイスとして活用する上で、本発明のフレキシブル基板が好ましく用いられる。

[0177] フレキシブルデバイスの製造工程の一例としては、基板上に形成したポリイミドを含む樹脂膜の上に、表示デバイスや受光デバイスに必要な回路を形成し、レーザー照射等の公知の方法を用いてポリイミドを含む樹脂膜を基板から剥離することが挙げられる。

[0178] 例えばフレキシブル表示デバイスの一例であるフレキシブル有機EL素子アレイは、フレキシブル基板に発光素子を備えたものである。例えば、図2にフレキシブル有機EL素子からなるアレイの一例（トップエミッション方

式、白色発光有機EL)を示す。支持基板7上にポリイミド樹脂膜8が形成され、その上に無機膜であるガスバリア層9がさらに形成されている。その上にアモルファス、シリコン、低温ポリシリコン、酸化物半導体などからなるTF T10、および平坦化層11を備える。さらに、Al/ITOなどからなる第一電極12、第一電極12の端部を被覆する絶縁膜13を有し、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層からなる白色有機EL発光層14Wが設けられ、ITOなどからなる第二電極15が形成され、ガスバリア層16で封止されている。ここからレーザー照射等の公知の方法を用いてポリイミド樹脂膜8を支持基板7から剥離することによって、フレキシブル有機EL素子アレイとして使用できる。

[0179] なお、光取り出し方式は、TF T基板側に光を取り出すボトムエミッション方式でも、封止基板側に光を取り出すトップエミッション方式のどちらでもよい。前述したように、本発明のポリイミドを用いることで透明性が高いポリイミド基板が得られる。したがって、ボトムエミッション方式の有機ELパネルでも、はっきりとした表示画像を得ることができる。また、TF T基板の製造において、ゲート電極、ゲート絶縁膜、半導体層、エッチングストップ膜、ソース・ドレイン電極の形成に際しての各パターンの位置合わせで使用する支持基板上のアライメントマークの視認性が良好であり、TF Tを高い精度で作製できる。その結果、駆動性能の良好なTF T基板が得られる。さらに、本発明のポリイミド樹脂膜上には高温下でもガスバリア層を形成できるため、パネルのガス透過率を低減することができる。したがって、ダークスポットなどの欠陥等が少なく、また色度が変わらない、表示品位／表示信頼性が高い、フレキシブル有機ELディスプレイを得ることができる。

[0180] <フレキシブルCFを利用したデバイス>

また、前記表示デバイスや受光デバイスは、本発明のフレキシブルCFを備えたものとすることもできる。例えば、本発明のフレキシブルCFを、フレキシブル基板を利用した発光素子と組み合わせることにより、フルカラー

表示のフレキシブル表示デバイスを得ることができる。これは、フレキシブルCFに発光素子を貼り合わせてなる表示デバイスの一例である。特に、白色発光機能を備えた発光素子、例えば白色発光型の有機EL素子と、本発明のフレキシブルCFを組み合わせることが好ましい。

[0181] 本発明のフレキシブルCFと白色発光型の有機EL素子を貼り合わせてなるフレキシブル表示デバイスの一例を図3に示す。その製造工程の一例としては、以下の方法が挙げられる。前述の製造方法によって第1支持基板（図示せず）上に本発明のフレキシブルCF20を形成する。別途、前述の方法によって第2支持基板（図示せず）上にポリイミド樹脂膜を基板とするフレキシブル有機EL素子30を形成する。その後、粘着層17を介してフレキシブルCF20とフレキシブル有機EL素子30とを貼り合わせる。その後、第1、第2支持基板にそれぞれ支持基板側からレーザを照射することで第1、第2支持基板をそれぞれ剥離する。

[0182] 粘着層は特に制限されず、例えば、粘着剤、粘接着剤、接着剤を光や熱により硬化させたものが挙げられる。粘着層の樹脂は特に制限されず、例えば、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、シリコン樹脂などが挙げられる。

[0183] 第2基板上に形成するポリイミド樹脂膜に特に制限はなく、本発明のポリイミド樹脂膜でも、公知のポリイミド樹脂膜でも構わない。公知のポリイミドとしては、例えば、ピロメリット酸二無水物や3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を酸成分に、パラフェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 2'-ジメチルベンジジン、2, 2'-ジトリフルオロメチル-4, 4'-ジアミノビフェニルをジアミン成分とする全芳香族ポリイミドが挙げられる。

[0184] 第1、第2支持基板の剥離に用いるレーザの種類は、剥離が可能であれば特に制限はなく、例えば、エキシマーレーザ（波長248、308、351nm）、YAGレーザ（波長1064、532、355nm）、He-Neレーザ（633nm）、炭酸ガスレーザ（波長1060nm）などが挙げら

れる。

実施例

[0185] 以下実施例等をあ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。

[0186] (1) ポリイミド樹脂膜 (10 μ m厚) の作製

6インチのミラーシリコンウェハ上に、東京エレクトロン (株) 製の塗布現像装置 Mark-7を用いて、140°C×4分のプリベーク後の厚さが15 \pm 0.5 μ mになるようにワニス进行スピン塗布した。その後、同じくMark-7のホットプレートを用いて140°C×4分のプリベーク処理を行った。プリベーク処理後の塗膜をイナートオーブン (光洋サーモシステム (株) 製 INH-21CD) を用いて窒素気流下 (酸素濃度20ppm以下)、3.5°C/minで300°Cまで昇温し、30分間保持し、5°C/minで50°Cまで冷却しポリイミド樹脂膜を作製した。続いてフッ酸に1~4分間浸漬してポリイミド樹脂膜を基板から剥離し、風乾した。得られたポリイミド樹脂膜の厚さは10 μ mであった。

[0187] (2) ポリイミド樹脂膜 (ガラス基板上) の作製 (ホットプレートキュア)

50mm×50mm×1.1mm厚のガラス基板 (テンパックス) に、ミカサ (株) 製のスピコーターMS-A200を用いて140°C×4分のプリベーク後の厚さが15 \pm 0.5 μ mになるようにワニス进行スピン塗布した。その後、大日本スクリーン (株) 製ホットプレートD-SPINを用いて140°C×4分のプリベーク処理を行った。プリベーク処理後の塗膜をホットプレート (アズワン (株) 製 HP-1SA) に、300°Cで10分間保持 (大気下) しポリイミド樹脂膜 (ガラス基板上) を作製した。得られたポリイミド樹脂膜の厚さは10 μ mであった。

[0188] (3) ポリイミド樹脂膜 (ガラス基板上) の作製 (イナートオーブンキュア)

50mm×50mm×1.1mm厚のガラス基板 (テンパックス) に、ミ

カサ（株）製のスピコーターMS-A200を用いて140℃×4分のプリベーク後の厚さが $15 \pm 0.5 \mu\text{m}$ になるようにワニスをスピン塗布した。その後、大日本スクリーン（株）製ホットプレートD-SPINを用いて140℃×4分のプリベーク処理を行った。プリベーク処理後の塗膜をイナートオープン（光洋サーモシステム（株）製INH-21CD）を用いて窒素気流下（酸素濃度20ppm以下）、 $3.5^\circ\text{C}/\text{min}$ で300℃まで昇温し、30分間保持し、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で50℃まで冷却しポリイミド樹脂膜（ガラス基板上）を作製した。得られたポリイミド樹脂膜の厚さは $10 \mu\text{m}$ であった。

[0189] （4）外観検査

目視によりガラス基板上ポリイミド樹脂膜を検査し、白化、クラック、発泡がそれぞれ認められたものは「有」、認められない場合は「無」とした。なお、検査には（2）で作製したガラス基板上ポリイミド樹脂膜（ホットプレートキュア）を用いた。

[0190] （5）光透過率（T）の測定

紫外可視分光光度計（（株）島津製作所製 MultiSpec1500）を用い、400nmにおける光透過率を測定した。なお、測定には（3）で作製したガラス基板上ポリイミド樹脂膜（イナートオープンキュア）を用いた。

[0191] （6）線熱膨張係数（CTE）の測定

熱機械分析装置（エスアイアイ・ナノテクノロジー（株）製 EXSTAR6000 TMA/SS6000）を用いて、窒素気流下で測定を行った。昇温方法は、以下の条件にて行った。第1段階で昇温レート $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で150℃まで昇温して試料の吸着水を除去し、第2段階で降温レート $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で室温まで空冷した。第3段階で、昇温レート $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で本測定を行い、CTEを求めた。また実施例に記載のCTEは、第3段階における50℃～200℃のCTEの平均値である。なお、測定には（1）で作製したポリイミド樹脂膜を用いた。

[0192] (7) 耐薬品性試験

25℃のNMPに10分間浸漬させ、膜が溶解しないものを良好(O)、溶解したものを不良(X)とした。なお、試験には(1)で作製したポリイミド樹脂膜を用いた。

[0193] (8) ガスバリア層形成時の耐熱性試験

酸化ケイ素からなるターゲットを用いて、アルゴン雰囲気下でスパッタリングを行い、厚さ50nmの酸化ケイ素膜からなるガスバリア層を形成した。このときの圧力は 2×10^{-1} Pa、13.56MHzの交流電源を用いてスパッタリングを行った。スパッタリング時の基板温度は250℃、300℃の2条件で行った。基板温度300℃でもポリイミド膜に皺が発生しないものを良好(O)、250℃では皺が発生せず、300℃では皺が発生したものを劣る(Δ)とした。なお、試験には(3)で作製したガラス基板上ポリイミド樹脂膜(イナートオープンキュア)を用いた。

[0194] 以下、実施例で使用する化合物の略号を記載する。

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

BSAA : 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

CHDA : トランス-1, 4-ジアミノシクロヘキサン

ODPA : 3, 3', 4, 4' -オキシジフタル酸二無水物

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

i-BPDA : 2, 2', 3, 3' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

3, 3' -DDS : 3, 3' -ジアミノジフェニルスルホン

4, 4' -DDS : 4, 4' -ジアミノジフェニルスルホン

DCHM : 4, 4' -ジアミノジシクロヘキシルメタン

TFMB : 2, 2' -ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン

PDA : パラフェニレンジアミン

DAE : 4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル

S i D A : ビス (3 - アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン

NMP : N - メチル - 2 - ピロリドン

G B L : ガンマブチロラクトン

調製例 1 ; ポリイミド前駆体ワニスの調製

乾燥窒素気流下、2000 mL 4つ口フラスコにBPDA 129.0416 g (0.438 mol)、PDA 47.4290 g (0.438 mol)、NMP 1000 gを入れて65°Cで加熱攪拌した。6時間後、冷却してポリアミック酸樹脂溶液 (樹脂の濃度15 wt%)を得た。

[0195] 調製例 2 ; ポリイミド前駆体ワニスの調製

DAE 60.07 g (0.30 mol)、PDA 70.29 g (0.65 mol) およびS i D A 12.43 g (0.05 mol)を、850 gのG B Lおよび850 gのNMPと共に仕込み、ODPA 309.43 g (0.9975 mol)を添加し、80°Cで3時間反応させた。無水マレイン酸1.96 g (0.02 mol)を添加し、更に80°Cで1時間反応させ、ポリアミック酸樹脂溶液 (樹脂の濃度20 wt%)を得た。

[0196] 調製例 3 ; ブラックマトリックスを形成するための黒色遮光剤組成物の作製

調製例 1 のポリイミド前駆体ワニス250 gに、50 gのカーボンブラック (MA 100 ; 三菱化学 (株) 製) および200 gのNMPを混合し、ダイノールKDL-Aを用いて、直径0.3 mmのジルコニアビーズを使用して、3200 rpmで3時間の分散処理を行い、遮光剤分散液1を得た。

[0197] この遮光剤分散液1を50 gに、49.9 gのNMPおよび0.1 gの界面活性剤 (LC 951 ; 楠本化学 (株) 製) を添加して、非感光性の遮光剤組成物を得た。

[0198] 調製例 4 ; 赤の着色画素を形成するための感光性赤色着色剤組成物の作製
着色剤として、50 gのPR 177 (クロモファイン (登録商標) レッド 6125 EC ; 大日精化製) および50 gのPR 254 (イルガフォア (登録商標) レッドBK-CF ; チバ・スペシャルティケミカルズ (株) 製) を

混合した。この着色剤中に、100gの高分子分散剤（BYK2000；樹脂濃度40wt%；ビックミージャパン（株）製）、67gのアルカリ可溶性樹脂（サイクロマー（登録商標）ACA250；樹脂濃度45wt%；ダイセル化学製）、83gのプロピレングリコールモノメチルエーテルおよび650gのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを混合して、スラリーを作製した。スラリーを入れたビーカーを循環式ビーズミル分散機（ダイノーミルKDL-A；ウイリー・エ・バッコフエン社製）とチューブでつなぎ、メディアとして直径0.3mmのジルコニアビーズを使用して、3200rpm、4時間の分散処理を行い、着色剤分散液を得た。

[0199] この着色剤分散液45.7gに、7.8gのサイクロマーACA250、3.3gの光重合性モノマー（カヤラッド（登録商標）DPHA；日本化薬製）、0.2gの光重合開始剤（イルガキュア（登録商標）907；チバ・スペシャルティケミカルズ製）、0.1gの光重合開始剤（カヤキュアー（登録商標）DETX-S；日本化薬製）、0.03gの界面活性剤（BYK333；ビックケミージャパン（株）製）および42.9gのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを添加し、着色剤組成物を得た。着色剤組成物における全固形分中の着色剤の濃度は、31wt%であり、各着色剤の重量混合比は、PR177：PR254=50：50であった。

[0200] 調製例5；緑の着色画素を形成するための感光性緑色着色剤組成物の作製
着色剤として、65gのPG7（ホスタパーム（登録商標）グリーンGNX；クラリアントジャパン社製）および35gのPY150（E4GNGT；ランクセス（株）製）を混合した。この着色剤に、100gのBYK2000、67gのサイクロマーACA250、83gのプロピレングリコールモノメチルエーテルおよび650gのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを混合し、ダイノーミルKDL-Aを用いて、直径0.3mmのジルコニアビーズを使用して、3200rpm、6時間の分散処理を行い、着色剤分散液を得た。

[0201] この着色剤分散液51.7gに、6.3gのサイクロマーACA250、

2. 9 g のカヤラッドDPHA、0. 2 g のイルガキュア907、0. 1 g のカヤキュア-DETX-S、0. 03 g のBYK333および38. 8 g のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを添加し、着色剤組成物を得た。着色剤組成物における全固形分中の着色剤の濃度は35 wt % であり、着色剤はPG7 : PY150 = 65 : 35 (重量比) であった。

[0202] 調製例6 ; 青の着色画素を形成するための感光性青色着色剤組成物の作製
着色剤として、100 g のPB15 : 6 (リオノール (登録商標) ブルー7602 ; 東洋インキ社製) を使用し、この着色剤中に100 g のBYK2000、67 g のサイクロマーACA250、83 g のプロピレングリコールモノメチルエーテルおよび650 g のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを混合して、スラリーを作製した。スラリーを分散機ダイノーミルKDL-Aを用いて、直径0. 3 mm のジルコニアビーズを使用して、3200 rpm、3時間の分散処理を行い、着色剤分散液を得た。

[0203] この着色剤分散液41. 3 g に、8. 9 g のサイクロマーACA250、3. 5 g のカヤラッドDPHA、0. 2 g のイルガキュア907、0. 1 g のカヤキュア-DETX-S、0. 03 g のBYK333および46 g のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを添加し、着色剤組成物を得た。着色剤組成物における全固形分中の着色剤の濃度は28 wt % であり、着色剤はPB15 : 6 単独であった。

[0204] 調製例7 ; 赤の着色画素を形成するための非感光性赤色着色剤組成物の作製

ピグメントレッドPR254、3. 6 g (80 wt %)、ピグメントレッドPR177、0. 9 g (20 wt %) とポリマー分散剤 (PD) 22. 5 g 及びNMP63 g を混合して、スラリーを作製した。スラリーを分散機ダイノーミルKDL-Aを用いて、直径0. 3 mm のジルコニアビーズを使用して、3200 rpm、3時間の分散処理を行い、着色剤分散液を得た。

[0205] この着色剤分散液45. 6 g に調製例1で作製したポリイミド前駆体ワニス18. 2 g、密着改良剤として3-アミノプロピルトリエトキシシランを

0.1 g、界面活性剤としてアクリル系界面活性剤を0.03 g、および適量のNMPを添加混合し、顔料／樹脂比率が25／75 (wt／wt)、固形分濃度が6%で溶剤としてNMPを94 wt %含む赤色カラーペースト (PR-1) を得た。

[0206] 調製例8；緑の着色画素を形成するための非感光性緑色着色剤組成物の作製

ピグメントグリーンPG36、2.7 g (60 wt %)、ピグメントイエローPY150、1.8 g (40 wt %) とポリマー分散剤 (PD) 22.5 g 及びNMP 63 g を混合して、スラリーを作製した。スラリーを分散機ダイノーミルKDL-Aを用いて、直径0.3 mmのジルコニアビーズを使用して、3200 rpm、3時間の分散処理を行い、着色剤分散液を得た。

[0207] この着色剤分散液45.6 g に調製例1で作製したポリイミド前駆体ワニス18.2 g、密着改良剤として3-アミノプロピルトリエトキシシランを0.1 g、界面活性剤としてアクリル系界面活性剤を0.03 g、および適量のNMPを添加混合し、顔料／樹脂比率が25／75 (wt／wt)、固形分濃度が6%で溶剤としてNMPを94 wt %含む赤色カラーペースト (PG-1) を得た。

[0208] 調製例9；青の着色画素を形成するための非感光性青色着色剤組成物の作製

ピグメントブルーPB15:6、4.5 g とポリマー分散剤 (PD) 22.5 g 及びN-メチルピロリドン63 g を混合して、スラリーを作製した。スラリーを分散機ダイノーミルKDL-Aを用いて、直径0.3 mmのジルコニアビーズを使用して、3200 rpm、3時間の分散処理を行い、着色剤分散液を得た。

[0209] この着色剤分散液45.6 g に調製例1で作製したポリイミド前駆体ワニス18.2 g、密着改良剤として3-アミノプロピルトリエトキシシランを0.1 g、界面活性剤としてアクリル系界面活性剤を0.03 g、および適量のNMPを添加混合し、顔料／樹脂比率が25／75 (wt／wt)、固

形分濃度が6 wt %で溶剤としてNMPを94 wt %含む赤色カラーペースト (PB-1) を得た。

[0210] 調製例10 ; 透明保護膜を形成するための樹脂組成物の作製

65.05 gのトリメリット酸に、280 gのGBLおよび74.95 gの γ -アミノプロピルトリエトキシシランを添加し、120°Cで2時間加熱した。得られた溶液20 gに、7 gのビスフェノキシエタノールフルオレンジグリシジルエーテルおよび15 gのジエチレングリコールジメチルエーテルを添加し、樹脂組成物を得た。

[0211] 調製例11 ; ポリシロキサン溶液の合成

500 mlの三口フラスコにメチルトリメトキシシランを81.72 g (0.60 mol)、フェニルトリメトキシシランを59.49 g (0.30 mol)、(2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランを24.64 g (0.10 mol)、ジアセトンアルコールを163.1 g仕込み、室温で攪拌しながら水55.8 gにリン酸0.54 g (仕込みモノマーに対して0.3 wt %) を溶かしたリン酸水溶液を10分かけて添加した。その後、フラスコを40°Cのオイルバスに浸けて30分攪拌した後、オイルバスを30分かけて115°Cまで昇温した。昇温開始1時間後に溶液の内温が100°Cに到達し、そこから1.5時間加熱攪拌し (内温は100~110°C)、ポリシロキサン溶液を得た。なお、加熱攪拌中、窒素を0.05 l (リットル) /min流した。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計131 g留出した。

[0212] 得られたポリシロキサン溶液の固形分濃度は43 wt %、ポリシロキサンの重量平均分子量は4200であった。なお、ポリシロキサン中のフェニル基置換シランの含有比はSi原子モル比で30 mol %であった。

[0213] 調製例12 : 感光性ポジ型透明レジストの作製

上記合成で得られたポリシロキサン溶液15.43 g、キノンジアジド化合物0.59 g、溶剤としてジアセトンアルコール3.73 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート9.84 gを黄色灯下で混合、攪

拌して均一溶液とした後、 $0.45\ \mu\text{m}$ のフィルターで濾過して感光性ポジ型透明レジストを調製した。

[0214] 実施例 1

乾燥窒素気流下、 $200\ \text{mL}$ 4つ口フラスコにBPDA 15.2078 g (51.7 mmol)、BSAA 0.6898 g (1.3 mmol)、CHDA 6.0536 g (53.0 mmol)、NMP 100 gを入れて 65°C で加熱攪拌した。6時間後、冷却してワニスとした。

[0215] 実施例 2

乾燥窒素気流下、 $200\ \text{mL}$ 4つ口フラスコにBPDA 14.6181 g (49.7 mmol)、BSAA 1.3611 g (2.6 mmol)、CHDA 5.9721 g (52.3 mmol)、NMP 100 gを入れて 65°C で加熱攪拌した。6時間後、冷却してワニスとした。

[0216] 実施例 3

乾燥窒素気流下、 $200\ \text{mL}$ 4つ口フラスコにBPDA 13.4852 g (45.8 mmol)、BSAA 2.6507 g (5.1 mmol)、CHDA 5.8153 g (50.9 mmol)、NMP 100 gを入れて 65°C で加熱攪拌した。6時間後、冷却してワニスとした。

[0217] 実施例 4

乾燥窒素気流下、 $200\ \text{mL}$ 4つ口フラスコにBPDA 11.3890 g (38.7 mmol)、BSAA 5.0369 g (9.7 mmol)、CHDA 5.8153 g (48.4 mmol)、NMP 100 gを入れて 65°C で加熱攪拌した。6時間後、冷却してワニスとした。

[0218] 実施例 5

乾燥窒素気流下、 $200\ \text{mL}$ 4つ口フラスコにBPDA 9.4920 g (32.3 mmol)、BSAA 7.1965 g (13.8 mmol)、CHDA 5.2628 g (46.1 mmol)、NMP 100 gを入れて 65°C で加熱攪拌した。6時間後、冷却してワニスとした。

[0219] 実施例 6

乾燥窒素気流下、200 mL 4つ口フラスコにBPDA 7.767 g (26.4 mmol)、BSAA 9.1601 g (17.6 mmol)、CHDA 5.0241 g (44.0 mmol)、NMP 100 gを入れて65°Cで加熱攪拌した。6時間後、冷却してワニスとした。

[0220] 実施例 7

乾燥窒素気流下、200 mL 4つ口フラスコにBPDA 6.1917 g (21.0 mmol)、BSAA 10.9534 g (21.0 mmol)、CHDA 4.8061 g (42.0 mmol)、NMP 100 gを入れて65°Cで加熱攪拌した。6時間後、冷却してワニスとした。

[0221] 実施例 8

乾燥窒素気流下、200 mL 4つ口フラスコにBPDA 4.7474 g (16.1 mmol)、BSAA 12.5976 g (24.2 mmol)、CHDA 4.6063 g (40.3 mmol)、NMP 100 gを入れて65°Cで加熱攪拌した。6時間後、冷却してワニスとした。

[0222] 実施例 9

乾燥窒素気流下、200 mL 4つ口フラスコにBPDA 12.8128 g (43.5 mmol)、BSAA 1.2592 g (2.4 mmol)、6FDA 1.0748 g (2.4 mmol)、CHDA 5.5253 g (48.3 mmol)、NMP 88 gを入れて65°Cで加熱攪拌した。6時間後、冷却してワニスとした。

[0223] 実施例 10

乾燥窒素気流下、200 mL 4つ口フラスコにBPDA 13.9135 g (47.3 mmol)、BSAA 0.6837 g (1.3 mmol)、6FDA 1.7507 g (3.9 mmol)、CHDA 6.0 g (52.5 mmol)、NMP 100 gを入れて65°Cで加熱攪拌した。6時間後、冷却してワニスとした。

[0224] 実施例 11

乾燥窒素気流下、200 mL 4つ口フラスコにBPDA 14.8411 g

(50.4 mmol)、BSAA 2.1879 g (4.2 mmol)、6FDA 0.6225 g (14.0 mmol)、CHDA 6.0 g (52.5 mmol)、NMP 99 gを入れて65℃で加熱攪拌した。6時間後、冷却してワニスとした。

[0225] 実施例12

乾燥窒素気流下、200 mL 4つ口フラスコにBPDA 13.0783 g (44.5 mmol)、BSAA 2.5707 g (4.4 mmol)、CHDA 5.0758 g (44.5 mmol)、4,4'-DDS 1.2263 g (4.9 mmol)、NMP 100 gを入れて65℃で加熱攪拌した。6時間後、冷却してワニスとした。

[0226] 比較例1

乾燥窒素気流下、200 mL 4つ口フラスコにBPDA 15.8137 g (53.7 mmol)、CHDA 6.1375 g (53.7 mmol)、NMP 100 gを入れて65℃で加熱攪拌した。6時間後、冷却してワニスとした。

[0227] 比較例2

乾燥窒素気流下、200 mL 4つ口フラスコにBPDA 14.1769 g (48.2 mmol)、ODPA 1.6608 g (5.4 mmol)、CHDA 6.1135 g (53.5 mmol)、NMP 100 gを入れて65℃で加熱攪拌した。6時間後、冷却してワニスとした。

[0228] 比較例3

乾燥窒素気流下、200 mL 4つ口フラスコにBPDA 12.5527 g (42.7 mmol)、ODPA 3.3087 g (10.7 mmol)、CHDA 6.0898 g (53.4 mmol)、NMP 100 gを入れて65℃で加熱攪拌した。6時間後、冷却してワニスとした。

[0229] 比較例4

乾燥窒素気流下、200 mL 4つ口フラスコにBPDA 10.9411 g (37.2 mmol)、ODPA 4.9439 g (15.9 mmol)、C

HDA 6.0662 g (53.1 mmol)、NMP 100 gを入れて65°Cで加熱攪拌した。6時間後、冷却してワニスとした。

[0230] 比較例 5

乾燥窒素気流下、200 mL 4つ口フラスコにBPDA 14.7521 g (50.1 mmol)、6FDA 1.1723 g (2.6 mmol)、CHDA 6.0268 g (52.7 mmol)、NMP 100 gを入れて65°Cで加熱攪拌した。6時間後、冷却してワニスとした。

[0231] 比較例 6

乾燥窒素気流下、200 mL 4つ口フラスコにBPDA 13.7281 g (46.7 mmol)、6FDA 2.3031 g (5.2 mmol)、CHDA 5.9200 g (51.9 mmol)、NMP 100 gを入れて65°Cで加熱攪拌した。6時間後、冷却してワニスとした。

[0232] 比較例 7

乾燥窒素気流下、200 mL 4つ口フラスコにBPDA 11.7852 g (40.1 mmol)、6FDA 4.4486 g (10.0 mmol)、CHDA 5.7174 g (50.1 mmol)、NMP 100 gを入れて65°Cで加熱攪拌した。6時間後、冷却してワニスとした。

[0233] 比較例 8

乾燥窒素気流下、200 mL 4つ口フラスコにBPDA 9.9708 g (33.9 mmol)、6FDA 6.4521 g (14.5 mmol)、CHDA 5.5283 g (48.4 mmol)、NMP 100 gを入れて65°Cで加熱攪拌した。6時間後、冷却してワニスとした。

[0234] 比較例 9

乾燥窒素気流下、200 mL 4つ口フラスコにBPDA 14.2324 g (48.4 mmol)、i-BPDA 1.5814 g (5.4 mmol)、CHDA 6.1375 g (53.8 mmol)、NMP 100 gを入れて65°Cで加熱攪拌した。6時間後、冷却してワニスとした。

[0235] 比較例 10

乾燥窒素気流下、200 mL 4つ口フラスコにBPDA 13.7278 g (46.7 mmol)、ODPA 1.6082 g (5.2 mmol)、CHDA 5.3279 g (46.7 mmol)、3,3'-DDS 1.2873 g (5.2 mmol)、NMP 100 gを入れて65℃で加熱攪拌した。6時間後、冷却してワニスとした。

[0236] 比較例 11

乾燥窒素気流下、200 mL 4つ口フラスコにBPDA 13.7278 g (46.7 mmol)、ODPA 1.6082 g (5.2 mmol)、CHDA 5.3279 g (46.7 mmol)、4,4'-DDS 1.2873 g (5.2 mmol)、NMP 100 gを入れて65℃で加熱攪拌した。6時間後、冷却してワニスとした。

[0237] 比較例 12

乾燥窒素気流下、200 mL 4つ口フラスコにBPDA 13.4985 g (45.9 mmol)、ODPA 1.5813 g (5.1 mmol)、CHDA 5.2389 g (45.9 mmol)、TFMB 1.6324 g (5.1 mmol)、NMP 100 gを入れて65℃で加熱攪拌した。6時間後、冷却してワニスとした。

[0238] 比較例 13

乾燥窒素気流下、200 mL 4つ口フラスコにBPDA 13.8520 g (47.1 mmol)、ODPA 1.6228 g (5.2 mmol)、CHDA 5.3761 g (47.1 mmol)、DCHM 1.1004 g (5.2 mmol)、NMP 100 gを入れて65℃で加熱攪拌した。6時間後、冷却してワニスとした。

[0239] 比較例 14

乾燥窒素気流下、200 mL 4つ口フラスコに6FDA 12.7560 g (28.7 mmol)、TFMB 9.1952 g (28.7 mmol)、NMP 100 gを入れて65℃で加熱攪拌した。6時間後、冷却してワニスとした。

[0240] 実施例 1～12、および比較例 1～13 で合成したワニスの組成を表 1 に示す。また、それらのワニスを用いて、(2)の方法によって得たガラス基板上ポリイミド樹脂膜の外観を表 1 に示す。また、実施例 1～12、および比較例 14 のワニスを用いて、(3)の方法によって得たガラス基板上ポリイミド樹脂膜(10 μ m厚)の透過率、および(1)の方法によって得たポリイミド樹脂膜の、CTEを測定した結果、耐薬品性試験の結果、ガスバリア層形成時の耐熱性試験の結果を表 2 に示す。

[0241]

[表1]

	酸二無水物 (mol%)	ジアミン (mol%)	外観		
			白化	クラック	発泡
実施例1	BPDA : 97.5 BSAA : 2.5	CHDA : 100	無	無	無
実施例2	BPDA : 95 BSAA : 5		無	無	無
実施例3	BPDA : 90 BSAA : 10		無	無	無
実施例4	BPDA : 80 BSAA : 20		無	無	無
実施例5	BPDA : 70 BSAA : 30		無	無	無
実施例6	BPDA : 60 BSAA : 40		無	無	無
実施例7	BPDA : 50 BSAA : 50		無	無	無
実施例8	BPDA : 40 BSAA : 60		無	無	無
実施例9	BPDA : 90 BSAA : 5 6FDA : 5		無	無	無
実施例10	BPDA : 90 BSAA : 2.5 6FDA : 7.5		無	無	無
実施例11	BPDA : 90 BSAA : 7.5 6FDA : 2.5		無	無	無
実施例12	BPDA : 90 BSAA : 10	CHDA : 90 4,4'-DDS : 10	無	無	無
比較例1	BPDA	CHDA : 100	有	無	無
比較例2	BPDA : 90 ODPA : 10		有	無	無
比較例3	BPDA : 80 ODPA : 20		有	無	無
比較例4	BPDA : 70 ODPA : 30		有	無	無
比較例5	BPDA : 95 6FDA : 5		有	無	無
比較例6	BPDA : 90 6FDA : 10		無	有	有
比較例7	BPDA : 80 6FDA : 20		無	有	有
比較例8	BPDA : 70 6FDA : 30		無	有	有
比較例9	BPDA : 90 i-BPDA : 10		有	有	無
比較例10	BPDA : 90 ODPA : 10		CHDA : 90 3,3'-DDS : 10	有	無
比較例11		CHDA : 90 4,4'-DDS : 10	有	無	無
比較例12		CHDA : 90 TFMB : 10	有	無	無
比較例13		CHDA : 90 DCHM : 10	有	無	無

[0242]

[表2]

【表2】

	酸二無水物 (mol%)	ジアミン (mol%)	光学特性	熱特性	耐薬品性 (NMP)	耐熱性
			光透過率 %	CTE ppm/°C		
実施例1	BPDA : 97.5 BSAA : 2.5	CHDA : 100	90.2	14.5	○	○
実施例2	BPDA : 95 BSAA : 5		88.9	17.3	○	○
実施例3	BPDA : 90 BSAA : 10		89.0	22.4	○	○
実施例4	BPDA : 80 BSAA : 20		90.9	31.9	○	○
実施例5	BPDA : 70 BSAA : 30		91.0	41.6	○	○
実施例6	BPDA : 60 BSAA : 40		91.8	48.8	○	△
実施例7	BPDA : 50 BSAA : 50		92.0	50.5	○	△
実施例8	BPDA : 40 BSAA : 60		92.8	53.4	○	△
実施例9	BPDA : 90 BSAA : 5 6FDA : 5		91.9	21.9	○	○
実施例10	BPDA : 90 BSAA : 2.5 6FDA : 7.5		92.3	21.7	○	○
実施例11	BPDA : 90 BSAA : 7.5 6FDA : 2.5		90.6	20.9	○	○
実施例12	BPDA : 90 BSAA : 10	CHDA : 90 4,4'-DDS : 10	88.0	29.6	○	○
比較例14	6FDA	TFMB	93.7	53.2	×	△

[0243] 実施例13 ポリイミド基板カラーフィルタの作製 (図4)

[1] ポリイミド樹脂膜の作製

300mm×400mm×0.7mm厚のガラス基板 (AN100 (旭硝子 (株))) (図示せず) に、140℃×20分のプリベーク後の厚さが15±0.5μmになるように実施例2で合成したワニス进行スピン塗布した。その後、ホットプレートを用いて140℃×4分のプリベーク処理を行った。プリベーク処理後の塗膜をイナートオープンを用いて窒素気流下 (酸素濃度20ppm以下)、3.5℃/minで300℃まで昇温し、30分間保持し、5℃/minで50℃まで冷却しポリイミド樹脂膜2 (ガラス基板上) を作製した。

[0244] [2] 樹脂ブラックマトリクスの作製

上記の方法で作製したガラス基板上ポリイミド樹脂膜に調製例3で作製し

たブラックペーストをスピン塗布し、ホットプレートで130℃、10分間乾燥し、黒色の樹脂塗膜を形成した。ポジ型フォトレジスト（シプレー社製、“SRC-100”）をスピン塗布、ホットプレートで120℃、5分間プリベークした。次に、マスクを介して超高圧水銀灯を用いて100mJ/cm²で紫外線照射した後、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて、フォトレジストの現像と樹脂塗膜のエッチングを同時に行い、パターンを形成した。さらに、メチルセロソルブアセテートでレジスト剥離した後、ホットプレートで280℃、10分間加熱させることでイミド化させ、ブラックマトリクス4を形成した。ブラックマトリクスの厚さを測定したところ、1.4μmであった。

[0245] [3] 着色層の作製

ブラックマトリクスがパターン加工されたガラス基板上ポリイミド樹脂膜上に熱処理後のブラックマトリクス開口部での厚さが2.0μmになるようにスピナーの回転数を調整し、調整例4で作製した感光性赤レジストをポリイミド膜上に塗布した。次に、ホットプレートで100℃、10分間プリベークすることにより、赤色着色層を得た。次に、キャノン（株）製、紫外線露光機“PLA-5011”を用い、ブラックマトリクス開口部とブラックマトリクス上の一部の領域についてアイランド状に光が透過するクロム製フォトマスクを介して、100mJ/cm²（365nmでの紫外線強度）で露光した。露光後に0.2wt%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液からなる現像液に浸漬して現像し、続いて純水で洗浄した。その後、230℃のオーブンで30分間加熱処理し、赤色画素5Rを作製した。

[0246] 同様にして、調製例5で作製した感光性緑レジストからなる緑色画素5G、調製例6で作製した感光性青レジストからなる青色画素5Bを作製した。続いて、熱処理後の着色層部での厚さが2.5μmになるようにスピナーの回転数を調整し、調整例10で作製した樹脂組成物を塗布した。その後、230℃のオーブンで30分間加熱処理し、オーバーコート層6を作製した。

[0247] [4] ポリイミド基板カラーフィルタのガラス基板からの剥離

上記の方法でガラス基板上に作製したポリイミド基板カラーフィルタの周辺に切り込みを入れ、水に12時間浸漬させることで、ポリイミド基板カラーフィルタをガラス基板から剥離した。なお、光学顕微鏡を用いて画素パターン形状を確認したところ、剥離前後でパターン形状に変化はなかった。また、カラーフィルタに濁りは見られず、外観について、ガラス基板カラーフィルタと比較して、遜色の無いものであった。また、得られたポリイミド基板カラーフィルタのCTEを(6)の方法に準じて測定したところ、 $21 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ であった。

[0248] 実施例14 ポリイミド基板カラーフィルタの作製

着色層の作製に、調製例7から9に記載の非感光性着色剤組成物を用いて、下記記載の方法で着色層を作製したこと以外は、実施例13と同様にしてポリイミド基板カラーフィルタを作製した。

[0249] ブラックマトリクス4がパターン加工されたガラス基板上ポリイミド樹脂膜2上に熱処理後のブラックマトリクス開口部での厚さが $2.0 \mu\text{m}$ になるようにスピナーの回転数を調整し、調整例7で作製した非感光性着色剤組成物をポリイミド膜上に塗布した。次に、ホットプレートで 130°C 、10分間乾燥し、赤色の樹脂塗膜を形成した。赤色の樹脂塗膜の上にポジ型フォトレジスト(シプレー社製、“SRC-100”)をスピン塗布し、ホットプレートで 120°C 、5分間プリベークした。次に、超高压水銀灯を用いて $100 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 紫外線照射してマスク露光した後、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて、フォトレジストの現像と樹脂塗膜のエッチングを同時に行い、パターンを形成した。メチルセロソルブアセテートでレジストを剥離し、ホットプレートで 280°C 、10分間加熱させることでイミド化させ、赤色画素5Rを形成した。

[0250] 同様にして、調製例8で作製した非感光性緑色着色剤組成物からなる緑色画素5G、調製例9で作製した非感光性青色着色剤組成物からなる青色画素5Bを作製した。続いて、熱処理後の着色層部での厚さが $2.5 \mu\text{m}$ になるようにスピナーの回転数を調整し、調整例10で作製した樹脂組成物を塗布

した。その後、230℃のオーブンで30分間加熱処理し、オーバーコート層6を作製した。

[0251] 光学顕微鏡を用いて、得られたポリイミド基板カラーフィルタの画素パターン形状を確認したところ、剥離前後でパターン形状に変化はなかった。また、カラーフィルタに濁りは見られず、外観について、ガラス基板カラーフィルタと比較して、遜色の無いものであった。また、得られたポリイミド基板カラーフィルタのCTEを(6)の方法に準じて測定したところ、20 ppm/℃であった。

[0252] 実施例15 ポリイミド基板カラーフィルタの作製(図5)

酸化ケイ素からなるターゲットを用いて、アルゴン雰囲気下でスパッタリングを行い、厚さ300nmの酸化ケイ素膜からなるガスバリア層3をポリイミド樹脂膜2上に形成し、その積層膜上に樹脂ブラックマトリクス4、着色層5R、5G、5B、オーバーコート層6を形成したこと以外は実施例14と同様にしてポリイミド基板カラーフィルタを作製した。ガスバリア層形成は、圧力 2×10^{-1} Pa、基板温度300℃、交流電源13.56MHzの条件でスパッタリングにて行った。光学顕微鏡を用いて画素パターン形状を確認したところ、剥離前後でパターン形状に変化はなかった。また、カラーフィルタに濁りは見られず、外観について、ガラス基板カラーフィルタと比較して、遜色の無いものであった。また、得られたポリイミド基板カラーフィルタのCTEを(6)の方法に準じて測定したところ、18 ppm/℃であった。

[0253] 実施例16 ポリイミド基板カラーフィルタの作製(図6)

酸化亜鉛と二酸化ケイ素と酸化アルミの比率が62/35/3(mol)の混合焼結ターゲットを用いて、10vol%酸素を含むアルゴン雰囲気下でスパッタリングを行い、厚さ200nmの酸化ケイ素/酸化亜鉛/酸化アルミ膜からなるガスバリア層(下層)3'をポリイミド樹脂膜2上に形成し、その後、真空を維持したまま、酸化ケイ素からなるターゲットを用いて、アルゴン雰囲気下でスパッタリングを行い、厚さ100nmの酸化ケイ素膜

からなるガスバリア層（上層）3' 'を得た。その積層膜上に樹脂ブラックマトリクス4、着色層5 R、5 G、5 B、オーバーコート層6を形成したこと以外は実施例14と同様にしてポリイミド基板カラーフィルタを作製した。ガスバリア膜（下層）の形成は、圧力 3×10^{-1} Pa、基板温度300度、直流電源3 kWの条件でスパッタリングにて行った。ガスバリア層（上層）形成は、圧力 2×10^{-1} Pa、基板温度300°C、交流電源13.56 MHzの条件でスパッタリングにて行った。光学顕微鏡を用いて画素パターン形状を確認したところ、剥離前後でパターン形状に変化はなかった。また、カラーフィルタに濁りは見られず、外観について、ガラス基板カラーフィルタと比較して、遜色の無いものであった。また、得られたポリイミド基板カラーフィルタのCTEを（6）の方法に準じて測定したところ、 $19 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ であった。

[0254] 実施例17 ポリイミド基板アクティブマトリクス型有機EL素子の作製（図7）

[1] ポリイミド樹脂膜の作製

300 mm×400 mm×0.7 mm厚のガラス基板（AN100（旭硝子（株）））（図示せず）に、140°C×10分のプリベーク後の厚さが $15 \pm 0.5 \mu\text{m}$ になるように実施例2で調製したワニス进行スピン塗布した。その後、送風乾燥器を用いて140°C×10分のプリベーク処理を行った。プリベーク処理後の塗膜を350°Cに加熱したイナートオーブンに直接投入し、窒素気流下（酸素濃度20 ppm以下）で30分間保持し、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で50°Cまで冷却しポリイミド樹脂膜2（ガラス基板上）を作製した。

[0255] [2] TFT基板の作製

上記の方法で作製したポリイミド樹脂膜（ガラス基板上）に、プラズマCVD法を用いてSiOから成る無機ガスバリア膜9を製膜した。その後、ボトムゲート型のTFT10を形成し、このTFTを覆う状態で Si_3N_4 から成る絶縁膜（図示せず）を形成した。次に、この絶縁膜に、コンタクトホールを形成した後、このコンタクトホールを介してTFTに接続される配線（

高さ1.0 μm 、図示せず)を絶縁膜上に形成した。この配線は、TFT間または、後の工程で形成される有機EL素子とTFTとを接続するためのものである。

[0256] さらに、配線の形成による凹凸を平坦化するために、配線による凹凸を埋め込む状態で絶縁膜上へ平坦化層11を形成した。平坦化層の形成は、感光性ポリイミドワニス(ポリイミドワニス)を基板上にスピコートし、ホットプレート上でプリベーク(120°C×3分間)した後、所望のパターンのマスクを介して露光、現像し、空気フロー下において230°Cで60分間加熱処理することにより行った。ワニスを塗布する際の塗布性は良好で、露光、現像、加熱処理の後に得られた平坦化層にはしわやクラックの発生は認められなかった。さらに、配線の平均段差は500 nm、作製した平坦化膜には5 μm 四方のコンタクトホールが形成され、厚さは約2 μm であった。

[0257] [3] ボトムエミッション型有機EL素子の作製

得られた平坦化層11上に、ボトムエミッション型の有機EL素子を形成した。まず、平坦化層上に、ITOからなる第一電極12を、コンタクトホールを介して配線(図示せず)に接続させて形成した。その後、レジストを塗布、プリベークし、所望のパターンのマスクを介して露光し、現像した。このレジストパターンをマスクとして、ITOエッチャント用いたウエットエッチングにより第一電極のパターン加工を行った。その後、レジスト剥離液(モノエタノールアミンとジエチレングリコールモノブチルエーテルの混合液)を用いて該レジストパターンを剥離した。剥離後の基板を水洗し、200°Cで30分間加熱脱水して平坦化膜付き電極基板を得た。平坦化層の厚さ寸法変化は、剥離液処理前に対して加熱脱水後で1%未満であった。こうして得られた第一電極は、有機EL素子の陽極に相当する。

[0258] 次に、第一電極の端部を覆う形状の絶縁層13を形成した。絶縁層には、同じく感光性ポリイミドワニスを用いた。この絶縁層を設けることによって、第一電極とこの後の工程で形成する第二電極15との間のショートを防止することができる。

[0259] さらに、真空蒸着装置内で所望のパターンマスクを介して、正孔輸送層、有機発光層、電子輸送層を順次蒸着して、赤色有機EL発光層14R、緑色有機EL発光層14G、青色有機EL発光層14Bを設けた。次いで、基板上方の全面にAl/Mg (Al:反射電極) からなる第二電極15を形成した。さらにCVD成膜によりSiON封止膜16を形成した。得られた上記基板を蒸着機から取り出し、エキシマレーザー (波長308nm) をガラス基板側から照射することにより、ガラス基板から有機EL素子を剥離した。得られたアクティブマトリックス型の有機EL素子に駆動回路を介して電圧を印加したところ、良好な発光を示した。また、得られた有機EL素子の表示部に濁りは見られず、外観について、ガラス基板を用いて作成した有機EL素子と比較して、遜色の無いものであった。

[0260] 実施例18 ポリイミド基板アクティブマトリックス型有機EL素子の作製 (図8)

[1] ポリイミド樹脂膜の作製

300mm×400mm×0.7mm厚のガラス基板 (AN100 (旭硝子 (株))) に、140℃×10分のプリベーク後の厚さが15±0.5μmになるように実施例2で調製したワニス进行スピン塗布した。その後、送風乾燥器を用いて140℃×10分のプリベーク処理を行った。プリベーク処理後の塗膜を350℃に加熱したイナートオープンに直接投入し、窒素気流下 (酸素濃度20ppm以下) で30分間保持し、5℃/minで50℃まで冷却しポリイミド樹脂膜2 (ガラス基板上) を作製した。

[0261] [2] TFT基板の作製

上記の方法で作製したポリイミド樹脂膜 (ガラス基板上) に、プラズマCVD法を用いてSiOから成る無機ガスバリア膜9を製膜した。その後、ボトムゲート型のTFT10を形成し、このTFT10を覆う状態でSi₃N₄から成る絶縁膜 (図示せず) を形成した。次に、この絶縁膜に、コンタクトホールを形成した後、このコンタクトホールを介してTFTに接続される配線 (高さ1.0μm、図示せず) を絶縁膜上に形成した。この配線は、TFT

T間または、後の工程で形成される有機EL素子とTFTとを接続するためのものである。

[0262] さらに、配線の形成による凹凸を平坦化するために、配線による凹凸を埋め込む状態で絶縁膜上へ平坦化層11を形成した。平坦化層の形成は、感光性ポリイミドワニスを経基板上にスピコートし、ホットプレート上でプリベーク（120℃×3分間）した後、所望のパターンのマスクを介して露光、現像し、空気フロー下において230℃で60分間加熱処理することにより行った。ワニスを塗布する際の塗布性は良好で、露光、現像、加熱処理の後に得られた平坦化層にはしわやクラックの発生は認められなかった。さらに、配線の平均段差は500nm、作製した平坦化層には5μm四方のコンタクトホールが形成され、厚さは約2μmであった。

[0263] [3] カラーフィルタ層の作製

前記平坦化層11上に、熱処理後の厚さが1.9μmになるようにスピナーの回転数を調整し、調製例7で作製した非感光カラーペーストPR-1を塗布し、120℃のホットプレートで、10分間加熱することにより赤色着色層を得た。ポジ型フォトレジスト（ロームアンドハース電子材料社製、“LC-100A”）をスリットコーターでプリベーク後の厚さが1.0μmになるように塗布し、100℃のホットプレートで、5分間乾燥し、プリベークを行った。キャノン株式会社製紫外線露光機PLA-501Fを用い、フォトマスクを介して100mJ/cm²（365nmの紫外線強度）でマスク露光した。次に、2.0%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて、フォトレジストの現像と樹脂塗膜のエッチングを同時に行い、パターンを形成した。続いてメチルセロソルブアセテートでレジストを剥離した。次に270℃のオーブンで、30分間熱処理することでキュアを行い、厚さ1.9μmの赤色画素5Rを作製した。

[0264] 同様にして調製例8で作製した非感光緑色カラーペーストPG-1を用いて緑色画素5Gを、調製例9で作製した非感光青色カラーペーストPB-1を用いて青色画素5Bを形成した。

[0265] [3] オーバーコート層の作製

調製例 12 で作製した感光性ポジ型透明レジストをカラーフィルタ層を形成した基板にスピコート（ミカサ（株）製 1H-360S）を用いて任意の回転数でスピコートした後、ホットプレート（大日本スクリーン製造（株）製 SCW-636）を用いて 90℃ で 2 分間プリベークし、厚さ 3 μm の膜を作製した。作製した膜をパラレルライトマスクアライナー（以下、PLA と略する）（キャノン（株）製 PLA-501F）を用いて、超高圧水銀灯を感度測定用のグレースケールマスクを介してパターン露光した後、自動現像装置（滝沢産業（株）製 AD-2000）を用いて 2.38 重量% 水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液である ELM-D（商品名、三菱ガス化学（株）製）で 60 秒間シャワー現像し、次いで水で 30 秒間リンスした。その後、ブリーチング露光として、PLA（キャノン（株）製 PLA-501F）を用いて、膜全面に超高圧水銀灯を 3000 J/m²（波長 365 nm 露光量換算）露光した。

[0266] その後、ホットプレートを用いて 110℃ で 2 分間ソフトベークし、次いでオープン（タバイエスペック（株）製 IHPS-222）を用いて空気中 230℃ で 1 時間キュアしてオーバーコート層（図示せず）を作製した。

[0267] [4] ボトムエミッション型有機 EL 素子の作製

得られたオーバーコート層上に、ボトムエミッション型の有機 EL 素子を形成した。まず、オーバーコート層上に、ITO からなる第一電極 12 を、コンタクトホールを介して配線（図示せず）に接続させて形成した。その後、レジストを塗布、プリベークし、所望のパターンのマスクを介して露光し、現像した。このレジストパターンをマスクとして、ITO エッチャント用いたウエットエッチングにより第一電極 12 のパターン加工を行った。その後、レジスト剥離液（モノエタノールアミンとジエチレングリコールモノブチルエーテルの混合液）を用いて該レジストパターンを剥離した。剥離後の基板を水洗し、200℃ で 30 分間加熱脱水してカラーフィルタ層付き電極基板を得た。カラーフィルタ層の厚さ寸法変化は、剥離液処理前に対して加

熱脱水後で1%未満であった。こうして得られた第一電極は、有機EL素子の陽極に相当する。

[0268] 次に、第一電極12の端部を覆う形状の絶縁層13を形成した。絶縁層13には、同じく感光性ポリイミドワニスを用いた。この絶縁層13を設けることによって、第一電極とこの後の工程で形成する第二電極15との間のショートを防止することができる。

[0269] さらに、真空蒸着装置内で所望のパターンマスクを介して、正孔輸送層、有機発光層、電子輸送層を順次蒸着して、白色有機EL発光層14Wを設けた。次いで、基板上方の全面にAl/Mg (Al:反射電極) からなる第二電極15を形成した。さらにCVD成膜によりSiON封止膜16を形成した。得られた上記基板を蒸着機から取り出し、エキシマレーザー (波長308nm) をガラス基板側から照射することにより、ガラス基板から有機EL素子を剥離した。得られたアクティブマトリクス型の有機EL素子に駆動回路を介して電圧を印加したところ、良好な発光を示した。また、得られた有機EL素子の表示部に濁りは見られず、外観について、ガラス基板を用いて作成した有機EL素子と比較して、遜色の無いものであった。

[0270] 実施例19

ポリイミド基板アクティブマトリクス型有機EL素子の作製 (図9)

[1] ポリイミド樹脂膜の作製

300mm×400mm×0.7mm厚のガラス基板 (AN100 (旭硝子 (株))) に、140℃×10分のプリベーク後の厚さが15±0.5μmになるように実施例2で調製したワニスをスピン塗布した。その後、送風乾燥器を用いて140℃×10分のプリベーク処理を行った。プリベーク処理後の塗膜を350℃に加熱したイナートオープンに直接投入し、窒素気流下 (酸素濃度20ppm以下) で30分間保持し、5℃/minで50℃まで冷却しポリイミド樹脂膜2 (ガラス基板上) を作製した。

[0271] [2] TFT基板の作製

上記の方法で作製したポリイミド樹脂膜2 (ガラス基板上) に、プラズマ

CVD法を用いてSiOから成る無機ガスバリア膜9を製膜した。その後、ボトムゲート型のTF T 10を形成し、このTF Tを覆う状態でSi₃N₄から成る絶縁膜（図示せず）を形成した。次に、この絶縁膜に、コンタクトホールを形成した後、このコンタクトホールを介してTF Tに接続される配線（高さ1.0 μm、図示せず）を絶縁膜上に形成した。この配線は、TF T間または、後の工程で形成される有機EL素子とTF Tとを接続するためのものである。

[0272] さらに、配線の形成による凹凸を平坦化するために、配線による凹凸を埋め込む状態で絶縁膜上へ平坦化層11を形成した。平坦化層の形成は、感光性ポリイミドワニス（Wanis）を基板上にスピコートし、ホットプレート上でプリベーク（120℃×3分間）した後、所望のパターンのマスクを介して露光、現像し、空気フロー下において230℃で60分間加熱処理することにより行った。ワニス（Wanis）を塗布する際の塗布性は良好で、露光、現像、加熱処理の後に得られた平坦化層にはしわやクラックの発生は認められなかった。さらに、配線の平均段差は500 nm、作製した平坦化層には5 μm四方のコンタクトホールが形成され、厚さは約2 μmであった。

[0273] [3] トップエミッション型有機EL素子の作製

上記の方法で得られたポリイミド基板TF Tの平坦化層11上に、トップエミッション型の有機EL素子を形成した。まず、平坦化層11上に、Al/ITO（Al：反射電極）からなる第一電極12を、コンタクトホールを介して配線に接続させて形成した。その後、レジストを塗布、プリベークし、所望のパターンのマスクを介して露光し、現像した。このレジストパターンをマスクとして、ITOエッチャント用いたウエットエッチングにより第一電極のパターン加工を行った。その後、レジスト剥離液（モノエタノールアミンとジエチレングリコールモノブチルエーテルの混合液）を用いて該レジストパターンを剥離した。剥離後の基板を水洗し、200℃で30分間加熱脱水して平坦化層付き電極基板を得た。平坦化層の厚さの変化は、剥離液処理前に対して加熱脱水後で1%未満であった。こうして得られた第一電極

12は、有機EL素子の陽極に相当する。

[0274] 次に、第一電極12の端部を覆う形状の絶縁層13を形成した。絶縁層には、同じく感光性ポリイミドワニスを用いた。この絶縁層を設けることによって、第一電極12とこの後の工程で形成する第二電極15との間のショートを防止することができる。

[0275] さらに、真空蒸着装置内で所望のパターンマスクを介して、正孔輸送層、有機発光層、電子輸送層を順次蒸着して、赤色有機EL発光層14R、緑色有機EL発光層14G、青色有機EL発光層14Bを設けた。次いで、基板上方の全面にMg/ITOからなる第二電極15を形成した。さらにCVD成膜によりSiON封止膜16を形成した。得られた上記基板を蒸着機から取り出し、エキシマレーザー（波長308nm）をガラス基板側から照射することにより、ガラス基板から有機EL素子を剥離した。得られたアクティブマトリクス型の有機EL素子に駆動回路を介して電圧を印加したところ、良好な発光を示した。また、得られた有機EL素子の表示部に濁りは見られず、外観について、ガラス基板を用いて作成した有機EL素子と比較して、遜色の無いものであった。

[0276] 実施例20 ポリイミド基板アクティブマトリクス型有機ELパネルの作製（図3）

[1] ガラス基板付きポリイミド基板カラーフィルタの作製

実施例14に記載の方法で、ガラス基板上にポリイミド基板カラーフィルタを作製した。

[0277] [2] ガラス基板付きポリイミド基板TFTの作製

調製例1で作製したポリイミド前駆体ワニスを用いたこと以外は、実施例17に記載の方法で、ポリイミド樹脂膜8、ガスバリア層9、TFT10、平坦化層11を順次作製した。

[0278] [3] トップエミッション型有機EL素子の作製

上記の方法で得られたポリイミド基板TFTの平坦化層11上に、トップエミッション型の有機EL素子を形成した。まず、平坦化層11上に、Al

／ITO（Al：反射電極）からなる第一電極12を、コンタクトホールを介して配線に接続させて形成した。その後、レジストを塗布、プリベークし、所望のパターンのマスクを介して露光し、現像した。このレジストパターンをマスクとして、ITOエッチャント用いたウエットエッチングにより第一電極12のパターン加工を行った。その後、レジスト剥離液（モノエタノールアミンとジエチレングリコールモノブチルエーテルの混合液）を用いて該レジストパターンを剥離した。剥離後の基板を水洗し、200℃で30分間加熱脱水して平坦化層付き電極基板を得た。平坦化層の厚さの変化は、剥離液処理前に対して加熱脱水後で1%未満であった。こうして得られた第一電極12は、有機EL素子の陽極に相当する。

[0279] 次に、第一電極12の端部を覆う形状の絶縁層13を形成した。絶縁層には、同じく感光性ポリイミドワニスを用いた。この絶縁層を設けることによって、第一電極とこの後の工程で形成する第二電極15との間のショートを防止することができる。

[0280] さらに、真空蒸着装置内で所望のパターンマスクを介して、正孔輸送層、有機発光層、電子輸送層を順次蒸着して、白色有機EL発光層14Wを設けた。次いで、基板上方の全面にMg／ITOからなる第二電極15を形成した。さらにCVD成膜によりSiON封止膜16を形成した。

[0281] [4] 有機ELパネルの作製

上記[1]で得られたガラス基板付きポリイミド基板カラーフィルタと[3]で得られたガラス基板付きトップエミッション型有機EL素子を、粘着層17を介して貼り合わせた。続いて、エキシマレーザー（波長308nm）をガラス基板側から照射することにより、ガラス基板からポリイミド基板カラーフィルタと有機EL素子を剥離し、有機ELパネルを作製した。得られたアクティブマトリックス型の有機ELパネルに駆動回路を介して電圧を印加したところ、良好な発光を示した。また、得られた有機EL素子の表示部に濁りは見られず、外観について、ガラス基板を用いて作成した有機EL素子と比較して、遜色の無いものであった。

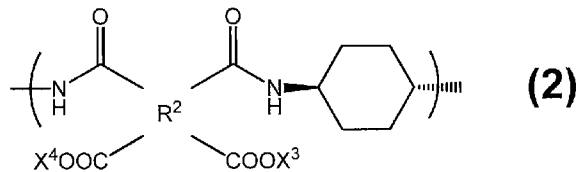
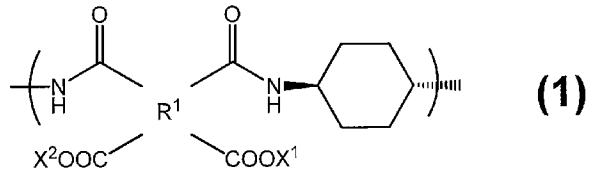
符号の説明

- [0282]
- 1 ガラス基板
 - 2 ポリイミド膜
 - 3 ガスバリア層
 - 3' ガスバリア層（下層）
 - 3' ' ガスバリア層（上層）
 - 4 ブラックマトリックス
 - 5 R 赤色画素
 - 5 G 緑色画素
 - 5 B 青色画素
 - 6 オーバーコート層
 - 7 ガラス基板
 - 8 ポリイミド樹脂膜
 - 9 ガスバリア層
 - 10 TFT層
 - 11 平坦化層
 - 12 第一電極
 - 13 絶縁層
 - 14 W 白色有機EL発光層
 - 14 R 赤色有機EL発光層
 - 14 G 緑色有機EL発光層
 - 14 B 青色有機EL発光層
 - 15 第二電極
 - 16 封止膜
 - 17 粘着層
 - 20 フレキシブルCF
 - 30 フレキシブル有機ELアレイ

請求の範囲

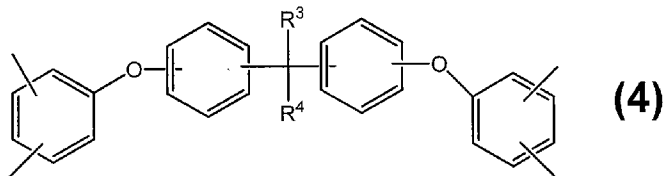
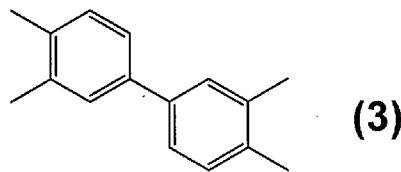
[請求項1] 一般式（１）で表される単位構造と、一般式（２）で表される単位構造とを有するポリイミド前駆体。

[化1]



（一般式（１）、（２）中、 $X^1 \sim X^4$ は各々独立に水素原子、炭素数１～１０の１価の有機基または炭素数１～１０の１価のアルキルシリル基を示す。 R^1 は一般式（３）で示され、 R^2 は一般式（４）で示される。）

[化2]



（一般式（４）中、 R^3 および R^4 は各々独立に炭素数１～１０の１価の有機基を示す。）

[請求項2] 一般式（１）で表される単位構造と一般式（２）で表される単位構造との比率〔一般式（１）で表される単位構造のモル数／一般式（２）

で表される単位構造のモル数] が $70/30 \sim 99.5/0.5$ である請求項 1 に記載のポリイミド前駆体。

[請求項3] 請求項 1 または 2 に記載のポリイミド前駆体から得られるポリイミド。

[請求項4] 請求項 3 に記載のポリイミドを含む樹脂膜からなるフレキシブル基板。

[請求項5] 請求項 3 に記載のポリイミドを含む樹脂膜上に無機膜を有するフレキシブル基板。

[請求項6] 請求項 3 に記載のポリイミドを含む樹脂膜上にブラックマトリクスおよび着色画素を備えたカラーフィルタ。

[請求項7] 前記ブラックマトリクス、着色画素層のうち少なくとも 1 つの層に使用されている樹脂がポリイミド樹脂を含むことを特徴とする請求項 6 に記載のカラーフィルタ。

[請求項8] 前記ブラックマトリクスが低光学濃度層と、該低光学濃度層上に形成された高光学濃度層からなり、かつ低光学濃度層と高光学濃度層の少なくとも 1 つの層に使用されている樹脂がポリイミド樹脂を含むことを特徴とする請求項 6 または 7 のいずれかに記載のカラーフィルタ。

[請求項9] 無機膜を有する請求項 6 から 8 のいずれかに記載のカラーフィルタ。

[請求項10] 以下の工程を含むことを特徴とする請求項 6 から 9 のいずれかに記載のカラーフィルタの製造方法。

(1) 請求項 1 または 2 に記載のポリイミド前駆体と溶剤を含む樹脂組成物を支持基板上に塗布する工程

(2) 塗布された樹脂組成物から溶剤を除去する工程

(3) 樹脂組成物中のポリイミド前駆体をイミド化してポリイミドを含む樹脂膜を得る工程

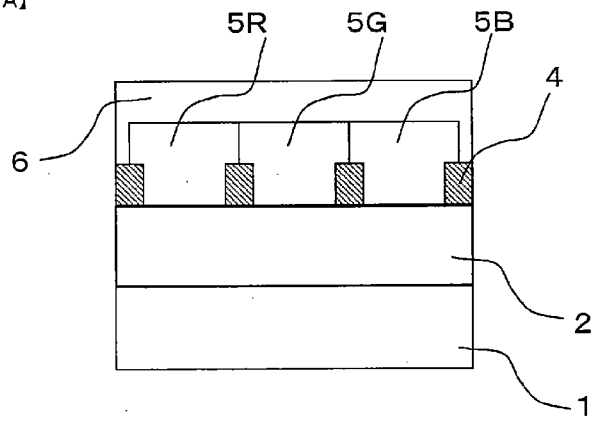
(4) ポリイミドを含む樹脂膜上にブラックマトリクスおよび着色画素を形成する工程

(5) 支持基板からポリイミドを含む樹脂膜を剥離する工程

- [請求項11] 無機膜を製膜する工程を含む請求項10に記載のカラーフィルタの製造方法。
- [請求項12] 請求項6から9のいずれかに記載のカラーフィルタに発光素子を貼り合わせてなるフレキシブル表示デバイス。
- [請求項13] 請求項4または5に記載のフレキシブル基板の上に発光素子を備えたフレキシブル表示デバイス。
- [請求項14] 前記発光素子が有機EL素子である請求項12または13のいずれかに記載のフレキシブル表示デバイス。

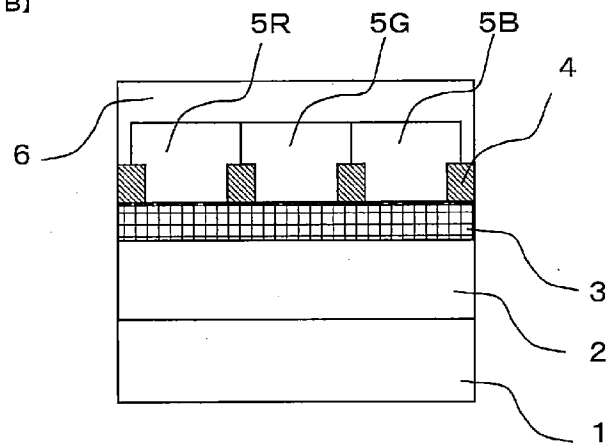
[図1A]

[図1A]



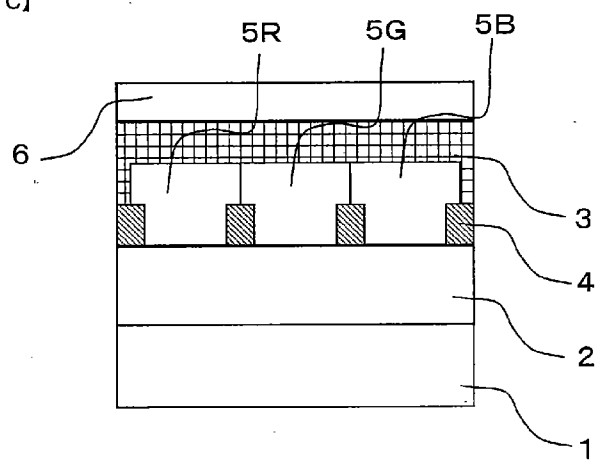
[図1B]

[図1B]



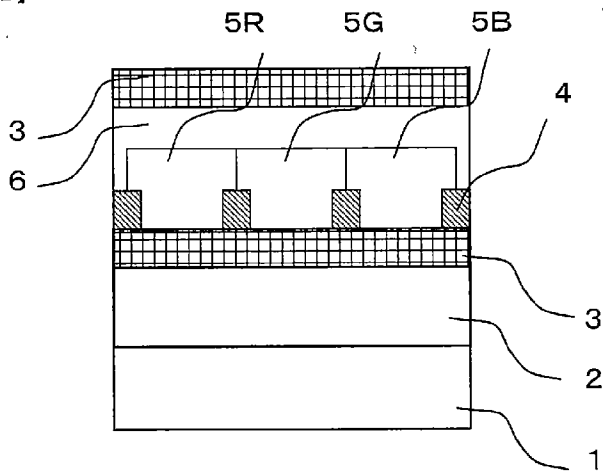
[図1C]

[図1C]



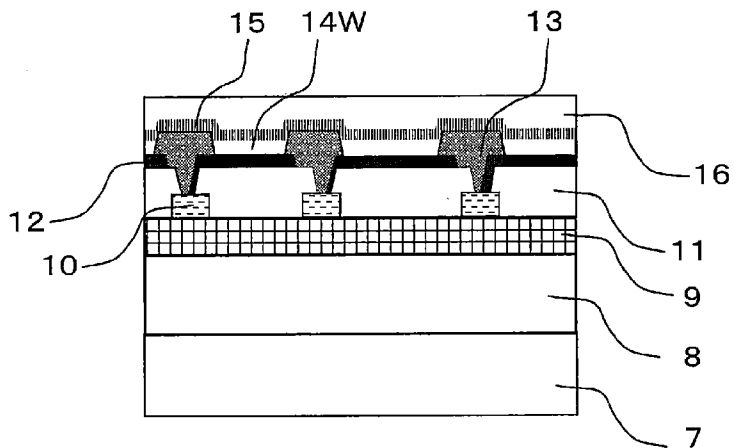
[図1D]

【図1D】



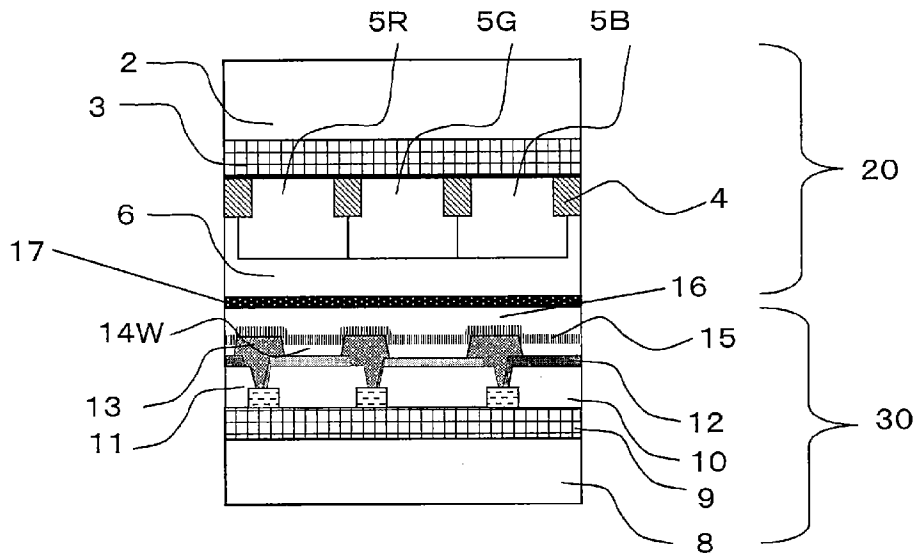
[図2]

【図2】



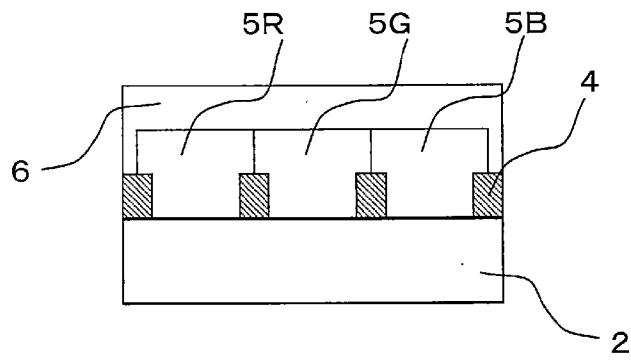
[図3]

【図3】



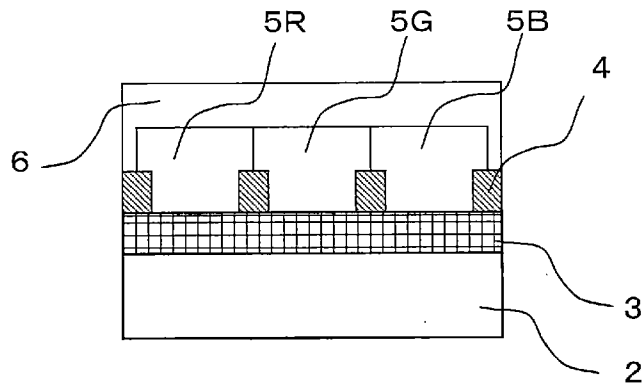
[図4]

【図4】



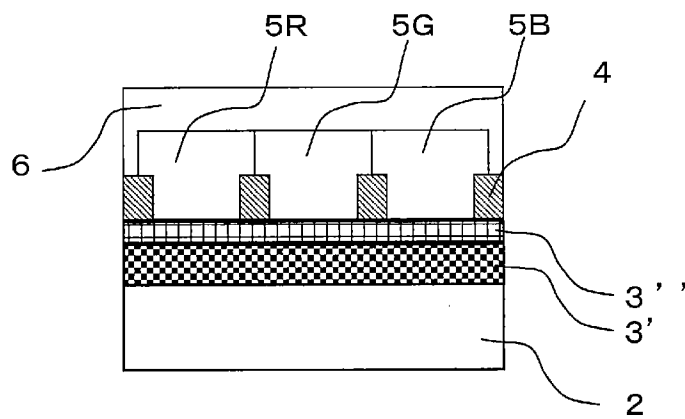
[図5]

【図5】



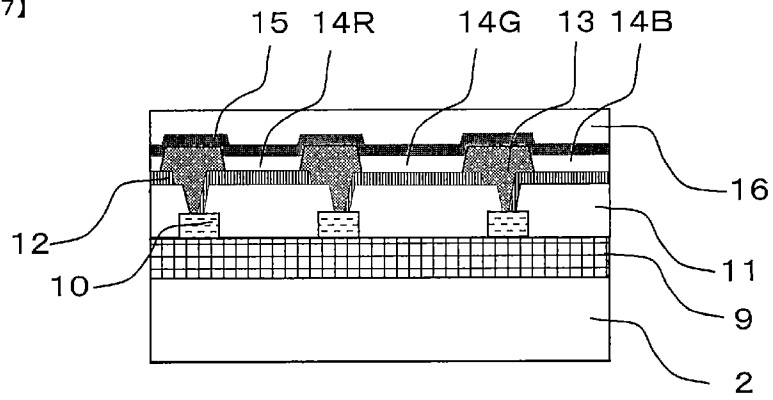
[図6]

【図6】



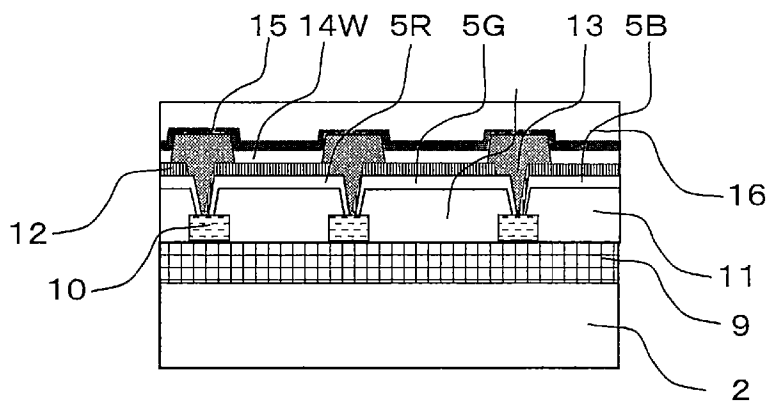
【図7】

【図7】



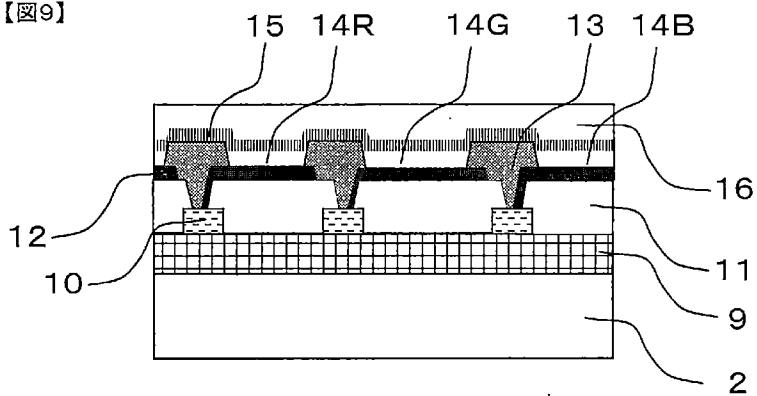
【図8】

【図8】



【図9】

【図9】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/084857

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G73/10(2006.01)i, B32B27/34(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(2006.01)i, H05B33/10(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)
C08G73/10, B32B27/34, G02B5/20, H01L51/50, H05B33/02, H05B33/10

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
A	JP 05-281553 A (Hitachi Chemical Co., Ltd., Hitachi, Ltd.), 29 October 1993 (29.10.1993), claim 1; paragraphs [0012], [0013], [0023], [0027], [0028] (Family: none)	1-14
A	JP 2007-046054 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 22 February 2007 (22.02.2007), claim 1; paragraphs [0015], [0057] & US 2008/0138537 A1 & US 2009/0226642 A1 & EP 1749850 A1	1-14

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 18 March, 2014 (18.03.14)	Date of mailing of the international search report 01 April, 2014 (01.04.14)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/084857

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-052604 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 21 March 2013 (21.03.2013), paragraphs [0035], [0096], [0097], [0102] (Family: none)	1-14

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C08G73/10(2006.01)i, B32B27/34(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i</p>											
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C08G73/10, B32B27/34, G02B5/20, H01L51/50, H05B33/02, H05B33/10</p>											
<p>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</p> <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>1971-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2014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	1971-2014年	日本国実用新案登録公報	1996-2014年	日本国登録実用新案公報	1994-2014年	
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2014年										
日本国実用新案登録公報	1996-2014年										
日本国登録実用新案公報	1994-2014年										
<p>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)</p> <p>CAplus/REGISTRY(STN)</p>											
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 05-281553 A (日立化成工業株式会社、株式会社日立製作所) 1993. 10. 29 請求項 1、【0012】、【0013】、【0023】、【0027】、【0028】 (ファミリーなし)</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2007-046054 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2007. 02. 22 請求項 1、【0015】、【0057】 & US 2008/0138537 A1 & US 2009/0226642 A1 & EP 1749850 A1</td> <td>1-14</td> </tr> </tbody> </table>			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	A	JP 05-281553 A (日立化成工業株式会社、株式会社日立製作所) 1993. 10. 29 請求項 1、【0012】、【0013】、【0023】、【0027】、【0028】 (ファミリーなし)	1-14	A	JP 2007-046054 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2007. 02. 22 請求項 1、【0015】、【0057】 & US 2008/0138537 A1 & US 2009/0226642 A1 & EP 1749850 A1	1-14
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									
A	JP 05-281553 A (日立化成工業株式会社、株式会社日立製作所) 1993. 10. 29 請求項 1、【0012】、【0013】、【0023】、【0027】、【0028】 (ファミリーなし)	1-14									
A	JP 2007-046054 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2007. 02. 22 請求項 1、【0015】、【0057】 & US 2008/0138537 A1 & US 2009/0226642 A1 & EP 1749850 A1	1-14									
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>											
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>											
<p>国際調査を完了した日</p> <p>18. 03. 2014</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>01. 04. 2014</p>										
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/J P)</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>中村 英司</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>	<table border="1"> <tr> <td>4 J</td> <td>4 7 7 2</td> </tr> </table>	4 J	4 7 7 2							
4 J	4 7 7 2										

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
A	JP 2013-052604 A (三井化学株式会社) 2013. 03. 21 【0035】、【0096】、【0097】、【0102】 (ファミリーなし)	1-14