

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 9 月 1 日(01.09.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/136597 A1

- (51) 国際特許分類:
B05D 7/24 (2006.01) *H01L 27/12* (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01) *H05B 33/10* (2006.01)
G09F 9/00 (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/054761
- (22) 国際出願日: 2016 年 2 月 18 日(18.02.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-033597 2015 年 2 月 24 日(24.02.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目 3 番 18 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 宇野 真理(UNO, Mari); 〒5200104 滋賀県大津市比叡辻 2-1-1 株式会社カネカ内 Shiga (JP). 秋永 隆宏(AKINAGA, Takahiro); 〒5200104 滋賀県大津市比叡辻 2-1-1 株式会社カネカ内 Shiga (JP). 堀井 越生(HORII, Etsuo); 〒5200104 滋賀県大津市比叡辻 2-1-1 株式会社カネカ内 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 H A R A K E N Z O W O R L D P A T E N T & T R A D E M A R K (HARAKENZO WORLD PATENT & TRADE-

MARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋 2 丁目北 2 番 6 号 大和南森町ビル Osaka (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD OF MANUFACTURING POLYIMIDE LAMINATE AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: ポリイミド積層体の製造方法およびその利用

(57) Abstract: Provided is a method of manufacturing a polyimide laminate having a polyimide layer with a sufficiently smooth surface. Said manufacturing method comprises a step in which a polyamic acid solution containing a polyamic acid and a solvent is applied on a substrate, and a polyimide layer is formed on said substrate. Said solvent contains a least one solvent selected from a specified solvent group A, and contains N-methyl-2-pyrrolidone. The viscosity of said polyamic acid solution is 1.0 to 20.0 Pa·s, inclusive.

(57) 要約: 十分に表面が平滑なポリイミド層を有するポリイミド積層体の製造方法等を提供する。かかる製造方法では、ポリアミド酸および溶媒を含むポリアミド酸溶液を、基板上に塗布し、その基板上にポリイミド層を形成させる工程を含み、溶媒は、特定の溶媒群 A より選ばれる少なくとも 1 つと、N-メチル-2-ピロリドンとを含み、かつ、ポリアミド酸溶液の粘度が、1.0 Pa·s 以上 20.0 Pa·s 以下である。



WO 2016/136597 A1

明 細 書

発明の名称：ポリイミド積層体の製造方法およびその利用

技術分野

[0001] 本発明は、ポリイミド積層体の製造方法およびフレキシブルデバイスの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 現在、フラットパネルディスプレイおよび電子ペーパー等の電子デバイスの分野では、基板として、ガラス基板が主に用いられる。しかし、ガラス基板は、重く壊れやすいため、電子デバイスにとって、理想的な基板といえない。そこで、基板をガラスからポリマー材料へと置き換えたフレキシブルデバイスを実現しようとする検討が盛んに行われている。しかしながら、これらの技術の多くは、新しい生産技術および装置を必要とするため、ポリマー材料を用いたフレキシブルデバイスは大量生産されていない。

[0003] 一方で、最近、効率的にフレキシブルデバイスを大量生産する近道として、ガラス基板上にポリイミド樹脂層を形成した積層体を用いることで、通常のガラス基板用プロセスでフレキシブルデバイスを生産することが提案されている。この積層体を用いるプロセスでは、最終段階でポリイミド樹脂層をガラス基板から分離してフレキシブルデバイスが得られる。

[0004] かかるプロセスでは、積層体には、良好なハンドリングのための平滑性および低反りが求められる。すなわち、積層体のポリイミド層は、十分な表面の平滑性、および、ガラスと同程度の線膨張係数を有する必要がある。なお、ガラス基板として一般的に使用されるソーダライムガラスの線膨張係数は $8 \sim 9 \text{ ppm/K}$ 程度、無アルカリガラスの線膨張係数は $3 \sim 5 \text{ ppm/K}$ 程度である。

[0005] また、アモルファスシリコン薄膜トランジスタ製造時のプロセス温度は、最高で $300 \sim 350^\circ\text{C}$ に達する。一般的なポリイミドの線膨張係数は、ガラスよりも大きいため、かかるプロセスに好適な材料は自然と限られたもの

になる。

[0006] 例えば、特許文献1には、無機基板上に、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とパラフェニレンジアミン、及び4, 4''ジアミノパラテルフェニルとから得られるポリイミド前駆体の溶液を流延し、熱イミド化して積層体を得る方法が記載されている。

[0007] また、特許文献2には、半導体保護膜または層間絶縁膜等の電子材料の製造に有用な加工性に優れた感光性ポリイミド前駆体組成物が記載されている。このポリイミド前駆体溶液には、N-メチル-2-ピロリドンと4-メチル-2-ペンタノンとの混合溶媒が用いられている。

[0008] 特許文献3には、特定の式で表される繰り返し単位を含むポリイミド樹脂、及び、有機溶媒を含有するポリイミド樹脂溶液を基板上に塗布した後、有機溶媒を除去することを特徴とするポリイミド樹脂フィルムの製造方法であって、有機溶媒を除去する工程が少なくとも2段階の温度にて塗膜を乾燥する工程であることを特徴とするポリイミド樹脂フィルムの製造方法が記載されている。

[0009] 特許文献4には、酸成分とアミン成分との反応によって製造され、特定の構造式で示される繰り返し単位を有するポリアミド酸のホモポリマーまたはコポリマーであるポリイミド前駆体が、沸点が100℃未満の低沸点溶媒の1種または2種以上と、沸点が100℃以上の高沸点溶媒の1種または2種以上とからなる混合溶媒であって、上記高沸点溶媒が全溶媒の5～55質量%の範囲で含まれている混合溶媒に溶解していることを特徴とするポリイミド前駆体溶液が記載されている。

[0010] 特許文献5には、ポリマー0.1～40重量%と溶剤60～99.9重量%とからなるポリアミド酸系ワニスにおいて、溶剤が、第1成分として特定の化合物群(A)から選ばれる少なくとも1種の化合物の5～80重量%と、第2成分として特定の化合物群Bから選ばれる少なくとも1種の化合物の95～20重量%とを含有する混合溶剤であることを特徴とするポリアミド酸系ワニスに記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：日本国公開特許公報「特開2012-35583号（2012年2月23日公開）」

特許文献2：日本国公開特許公報「特開2001-89563号（2001年4月3日公開）」

特許文献3：日本国公開特許公報「特開2012-77130号（2012年4月19日公開）」

特許文献4：国際公開第03/074587号パンフレット（2003年9月12日公開）

特許文献5：日本国公開特許公報「特開平10-7985号（1998年1月13日公開）」

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 特許文献1では、低熱膨張性を示す特定構造のポリイミド前駆体について報告されているが、ポリイミド層の表面平滑性は一切議論されていない。また、特許文献2では、塗布均一性を得るために、用いるモノマーの比率で溶液特性をコントロールしており、混合溶媒による塗膜の表面性への効果は述べられていない。

[0013] また、特許文献3～5に記載の技術も表面平滑性の観点から改善の余地があった。

[0014] 本発明は、上記の背景を鑑みてなされたものである。そして、その目的は、十分に表面が平滑であるポリイミド層を有するポリイミド積層体等の製造方法である。

課題を解決するための手段

[0015] ポリイミド層と基板とを備えたポリイミド積層体の製造方法では、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとにより合成されるポリアミド酸、および、

溶媒を含むポリアミド酸溶液を、基板上に塗布し、その基板上にポリイミド層を形成させる工程を含む。

- [0016] そして、ポリアミド酸溶液に含まれる溶媒は、4-メチル-2-ペンタノン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、およびキシレンからなる溶媒群Aより選ばれる少なくとも1つと、N-メチル-2-ピロリドンとを含む。さらに、ポリアミド酸溶液の粘度が、 $1.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $20.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下である。

発明の効果

- [0017] 本発明によれば、溶媒が混合溶媒であるポリアミド酸溶液を用いることで、この溶液を無機基板上に流延し加熱してポリイミド積層体を製造した場合、そのポリイミド積層体から、表面の平滑性に優れたポリイミド層が得られる。

発明を実施するための形態

- [0018] 本発明の一実施形態について説明すると以下の通りであるが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、本明細書中、数値範囲に関して「A～B」と記載した場合、この記載は「A以上B以下」を意図する。

- [0019] [1. ポリアミド酸溶液]

＜ポリアミド酸溶液に用いられる溶媒＞

一般に、溶媒中で、ポリアミド酸の原料であるテトラカルボン酸二無水物とジアミンとを重合させることにより、かかる溶媒にポリアミド酸を溶解させているポリアミド酸溶液が得られる。

- [0020] また、一般に、ポリアミド酸の重合には、例えば、N-メチル-2-ピロリドン（以下、NMPと称することもある）、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、または、γ-ブチロラクトン、等の非プロトン性極性溶媒が好適に用いられる。なお、ポリアミド酸の重合に用いる溶媒として、ポリアミド酸を合成する原料およびポリアミド酸の溶解性に優れ、さらに、ポリアミド酸溶液の貯蔵安定性に優れることからNMPが好適ともいえる。

[0021] また、ポリアミド酸溶液には、NMPの他に、ポリイミド層の表面を平滑にするために、4-メチル-2-ペンタノン（以下、MIBKと称することがある）、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン（以下、THFと称することがある）、および、キシレンからなる溶媒群より選ばれる少なくとも1つの溶媒を混合することが好ましい。

[0022] これらの溶媒は、重合時にあらかじめNMPと混合し、混合溶媒中でポリアミド酸を重合してもよいし、NMP単体でポリアミド酸重合し、その後、上記の溶媒群から選ばれた溶媒を添加してもよい。上記の溶媒群より選ばれる溶媒は、ポリアミド酸溶液に含まれる全溶媒に対して、3重量%以上30重量%以下含まれることが好ましく、4重量%以上25重量%以下であることがより好ましく、5重量%以上15重量%以下であることがさらに好ましく、5重量%以上10重量%以下であることが特に好ましい。また、上記ポリアミド酸溶液に含まれる溶媒中で、N-メチル-2-ピロリドンと溶媒群Aに包含される溶媒との重量比が85：15～95：5であることが好ましく、90：10～95：5であることがさらに好ましい。溶媒の重量比が上記範囲であれば、ポリイミド層の表面の平滑化効果の観点から好ましい。なお、上記の溶媒群のうち、表面の平滑化効果の観点からMIBKを選択してもよい。

[0023] <ポリアミド酸の原料>

ポリアミド酸は、一般に、テトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分とより合成される。

[0024] <<テトラカルボン酸二無水物成分>>

テトラカルボン酸二無水物は、特に制限されないが、芳香族テトラカルボン酸二無水物が好ましい。例えば、テトラカルボン酸二無水物としては、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸

二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸無水物、9, 9'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)フルオレン二無水物、9, 9'-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]フルオレン二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5, 6-ピリジンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-スルホニルジフタル酸二無水物、パラテルフェニル-3, 4, 3', 4'-テトラカルボン酸二無水物、メタテルフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物等、または、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（以下、BPDAと略記することもある。）が挙げられる。

[0025] なお、上記のテトラカルボン酸二無水物の芳香環には、アルキル基置換およびハロゲン置換の少なくとも一方の置換がなされた部位が有ってもよい。また、上記芳香族テトラカルボン酸二無水物として、複数のテトラカルボン酸二無水物が用いられてもよい。

[0026] また、低熱膨張特性を有するポリイミド層をもつポリイミド積層体（構造については後述）を得るためには、BPDAおよびピロメリット酸無水物の少なくとも一方を主成分とすることが好ましく、特に、剛直な構造を有するBPDAを用いることが好ましい。なお、ポリアミド酸中の全テトラカルボン酸二無水物成分（すなわち、ポリアミド酸を構成するテトラカルボン酸二無水物）のうち、BPDAを50%以上用いることが好ましく、70%以上用いることがより好ましく、90%以上用いることがさらに好ましい。

[0027] 《ジアミン成分》

ジアミン成分は、特に制限されないが、例えば、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エーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、1, 5-(4-アミノフェノキシ)ペンタン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)-2, 2-ジメチルプロパン、2, 2

ービス（４－アミノフェノキシフェニル）プロパン、ビス〔４－（４－アミノフェノキシ）フェニル〕スルホン及びビス〔４－（３－アミノフェノキシ）フェニル〕スルホン、９，９－ビス（アミノフェニル）フルオレン、パラフェニレンジアミン、または、１，４－シクロヘキサンジアミン等が挙げられる。

[0028] また、複数のジアミンを用いてもよい。かかる場合、熱膨張を低くするという観点から、剛直な構造を有するパラフェニレンジアミンおよび１，４－シクロヘキサンジアミンの少なくとも一方を用いることが好ましい。なお、ポリアミド酸中の全ジアミン成分（すなわち、ポリアミド酸を構成するジアミン）のうち、パラフェニレンジアミンおよび１，４－シクロヘキサンジアミンの少なくとも一方を５０％以上用いることが好ましく、７０％以上用いることがより好ましく、９０％以上で用いることがさらに好ましい。また、上記ポリアミド酸を構成するジアミンのうち５０％以上が、パラフェニレンジアミンおよび１，４－シクロヘキサンジアミンから選ばれてもよい。

[0029] ＜ポリアミド酸の重合方法＞

ポリアミド酸は、上記の溶媒および原料を用いて一般的に知られる重合方法で得ることができる。テトラカルボン酸無水物とジアミンとの比率およびポリアミド酸末端は、特に制限されない。

[0030] なお、ポリアミド酸保管時に高い安定性が求められる場合、ポリアミド酸末端はアミノ基で占められる比率を高くすることが好ましい。すなわち、テトラカルボン酸二無水物の総モル数を、ジアミンの総モル数で除したモル比が、０．９８０以上１．０００未満であることが好ましく、０．９９５以上０．９９８以下であることがより好ましい。

[0031] なぜなら、テトラカルボン酸二無水物の総モル数を、ジアミンの総モル数で除したモル比を１．０００未満とすることで、ポリアミド酸末端がアミノ基で占められる割合が酸無水物基で占められる割合よりも高くなるためであり、その結果、ポリアミド酸の貯蔵安定性が改善する。

[0032] また、強靱なポリイミド層を得るためには、テトラカルボン酸二無水物の

総モル数を、ジアミンの総モル数で除したモル比を、1.000に近づけ、十分に分子量を高めることが好ましい。例えば、テトラカルボン酸二無水物の総モル数を、ジアミンの総モル数で除したモル比が、0.980以上であれば、丈夫なポリイミド層が得られる。

[0033] ところで、重合に使用する反応装置は、反応温度を制御するための温度調整装置を備えていると好ましい。そして、ポリアミド酸を重合する場合の反応温度として、0℃以上80℃以下が好ましい。特に、反応温度が20℃以上60℃以下であると、重合の逆反応であるアミド結合の解離を抑制し、しかもポリアミド酸の生成反応が進みやすく、粘度が上昇しやすいことから、さらに好ましい。

[0034] また、重合後に粘度、すなわち分子量調整を目的として、70～90℃程度で1～24時間の加熱処理が行われてもよい。加熱処理は、従来クッキングと称されている操作である。この加熱処理を行うことで、ポリアミド酸の解離、および、系中の水との反応による酸無水物の失活が促進され、ポリアミド酸溶液の分子量を所望の値に調整することが可能となる。

[0035] また、加熱処理によって、未反応のテトラカルボン酸二無水物が失活しやすくなる。そのため、重合反応とクッキングとは分けて行うことが好ましい。しかしながら、最初から反応温度を70～90℃にして、重合反応とクッキングとを一括して行うことも可能である。

[0036] なお、ポリアミド酸の重合時に溶解されているポリアミド酸の固形分濃度は、5～30重量%、好ましくは8～25重量%、さらに好ましくは、10～20重量%であることが好ましい。このような固形分濃度になっていると、未溶解原料の異常重合に起因するゲル化が抑制され、しかも、ポリアミド酸の生成反応が進みやすいためである。

[0037] ＜アルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液＞

ポリアミド酸としては、アルコキシシランによって変性したアルコキシシラン変性ポリアミド酸が用いられてもよい。アルコキシシラン変性ポリアミド酸であれば、ポリイミド層と基板との密着性に優れたポリイミド積層体が

得られる。

[0038] ここで、アルコキシシラン変性ポリアミド酸について説明する。アルコキシシラン変性ポリアミド酸は、アミノ基を含有するアルコキシシラン化合物とポリアミド酸とを溶液中で反応させることにより得られる。

[0039] アミノ基を有するアルコキシシラン化合物による変性は、ポリアミド酸が溶媒に溶解したポリアミド酸溶液に、アミノ基を有するアルコキシシラン化合物を添加し、反応させることで行われる。

[0040] アミノ基を有するアルコキシシラン化合物としては、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-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、3-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、2-アミノフェニルトリメトキシシラン、または、3-アミノフェニルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0041] これらのアルコキシシラン化合物のポリアミド酸100重量部に対する配合割合は、0.01~0.50重量部であることが好ましく、0.01~0.10重量部であることがより好ましく、0.01~0.05重量部であることがさらに好ましい。

[0042] アルコキシシラン化合物の配合割合が0.01重量部以上であると、ポリイミド積層体において、無機基板に対するポリイミド層の剥離抑制効果が十分に発揮される。また、アルコキシシラン化合物の配合割合が0.50重量部以下であると、ポリアミド酸の分子量が十分に保たれるため、ポリイミド層に、脆化等の問題が生じない。

[0043] ところで、末端の大部分をアミノ基とするポリアミド酸に、アミノ基を含むアルコキシシラン化合物が添加されると、ポリアミド酸溶液の粘度が下がる。これについて、発明者らは、ポリアミド酸中のアミド結合が解離した際に再生した酸二無水物基とアルコキシシラン化合物のアミノ基とが反応することによって、変性反応が進行するとともに、ポリアミド酸の分子量が低下

するためだと推定している。

[0044] なお、反応温度は、酸二無水物基と水との反応を抑制しつつアルコキシシラン変性反応を進行させやすくするために、 0°C 以上 80°C 以下であることが好ましく、 20°C 以上 60°C 以下であることがより好ましい。

[0045] <ポリアミド酸溶液の粘度について>

また、ポリアミド酸溶液の粘度は、 $1.0\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $20.0\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下であることが好ましく、 $1.5\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $15.0\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下であることがより好ましく、 $2.0\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上 $10.0\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下であることがさらに好ましい。

[0046] ポリアミド酸溶液の粘度が $1.0\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上であると、十分な膜厚精度が確保される。また、ポリアミド酸溶液の粘度が $20.0\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下であると、ゲル化が抑制され、異物除去のためのろ過工程に要する時間が短くなり、生産性も良好となる。ポリアミド酸溶液の粘度を $15.0\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下とすることでさらに生産性を向上させることが可能となる。

[0047] なお、粘度の測定条件は、粘度計 RE-215/U（東機産業株式会社製）を用い、JIS K7117-2:1999に記載の方法にて粘度を測定する。付属の恒温槽を 23.0°C に設定し、測定温度は常に一定となるように調整する。

[0048] <ポリアミド酸溶液に対する加工特性または各種機能性の付与>

ポリアミド酸溶液に対して、加工特性または各種機能性を付与するために、その他の様々な有機若しくは無機の低分子化合物、または、有機若しくは無機の高分子化合物を配合してもよい。

[0049] 例えば、染料、可塑剤、無機微粒子および／または増感剤等が用いられてもよい。無機微粒子としては、微粒子状の二酸化ケイ素（シリカ）粉末若しくは酸化アルミニウム粉末等の無機酸化物粉末、または、微粒子状の炭酸カルシウム粉末若しくはリン酸カルシウム粉末等の無機塩粉末を挙げることができる。ただし、これらの無機微粒子の粗大な粒は、次工程以降での欠陥の原因となる可能性がある。そのため、これらの無機微粒子は、均一に分散さ

れることが好ましい。また、これらの無機微粒子は、多孔質または中空構造であってもよい。そして、無機微粒子の機能としては、顔料またはフィラー等が挙げられる。また、その形態は繊維等であってもよい。

[0050] <ポリアミド酸溶液の後処理>

上述のようにして得られたポリアミド酸溶液には、必要に応じて、異物を低減するためにろ過処理を実施する。

[0051] ろ過に用いるフィルターは、ろ過する溶液がフィルターの材質を侵さないものであれば、特に制限されず、適したフィルター材料が適宜選択されればよい。フィルター孔径は目的に応じて選択することができ、特に制限されないが、 $0.01\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.1\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。なお、必要に応じて、繰り返してろ過が実施されてもよいし、2種類以上のフィルターを組み合わせ、多段ろ過が実施されてもよい。

[0052] そして、ポリアミド酸溶液がろ過されることで、ポリアミド酸溶液中の異物が減少し、異物の少ないポリイミド積層体を得られる。なお、ポリアミド酸溶液中の異物の個数としては、光散乱式液中パーティクルカウンター（詳細な測定装置は後述）を用いて測定した値が、 $0.5\mu\text{m}$ 以上の異物が100個/g以下であることが好ましく、50個/g以下であることがより好ましい。

[0053] <ポリアミド酸溶液の水分について>

上述のポリアミド溶液中の水分は容量滴定カールフィシャー水分計で測定することができる（詳細な測定装置および測定条件は後述）。ポリアミド酸溶液中の水分は500ppm以上、3000ppm以下であることが好ましい。水分が3000ppm以下であればモル比の調整による貯蔵安定性向上の効果が十分に発揮されるため好ましい。さらに1000ppm以下であれば、ポリアミド酸分子中のアミド結合の分解で生じた酸二無水物基と水とが反応して失活する確率を下げ、保管時の粘度変化を抑制できるためより好ましい。溶液中の水分は、原料由来と作業環境由来とに分けることができる。

水分を減らすために様々な方法があるが、余分な工程または過剰な設備を用いて必要以上に減らすことも、コストアップになるため好ましくない。例えば、市販のアミド系溶剤の水分は500ppm程度であるため、それ以下に水分を減らすためにはコストアップが伴うため好ましくない。

[0054] 水分を減らす方法としては、原料の保管を厳密に行って水分の混入を避け、反応雰囲気乾燥空気または乾燥窒素等で置換することが効果的である。更に減圧下で処理しても良い。

[0055] [2. ポリイミド積層体]

＜ポリイミド積層体の製造方法＞

ポリイミド層と基板とを備えた積層体（例えば、ポリイミド層と基板とからなる積層体）は、上述したポリアミド酸溶液を、基板上に流延し（塗布し）、加熱してイミド化することで製造される。

[0056] なお、ここでの基板は、支持体を意図する。具体的には、ガラス基板または各種金属基板が挙げられるが、ガラス基板が好適に用いられる。ガラス基板には、ソーダライムガラス、ホウ珪酸ガラス、または、無アルカリガラス等が使用される。特に、薄膜トランジスタの製造工程では、無アルカリガラスが一般的に使用されているため、基板としては無アルカリガラスがより好ましい。

[0057] ポリイミド積層体に用いる基板の厚みとしては、0.4～5.0mmが好ましい。基板が0.4mm以上であれば、基板のハンドリングが容易になるため、好ましい。また、基板が5.0mm以下であれば、基板の熱容量が大きくなり、加熱工程および／または冷却工程での生産性が向上するため好ましい。

[0058] ポリアミド酸溶液の基板への流延方法としては、公知の方法を用いることができる。例えば、グラビアコート法、スピンコート法、シルクスクリーン法、ディップコート法、バーコート法、ナイフコート法、ロールコート法、または、ダイコート法等の公知の流延方法が挙げられる。

[0059] ポリアミド酸溶液を加熱し、イミド化することによってポリイミド積層体

を得る場合の加熱温度、および、加熱時間は適宜決めることができ、特性に影響を与えない限り、特に制限されない。以下に一例を示す。

[0060] まず、アルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液が無機基板に流延される。そして、ポリアミド酸が塗布された無機基板は60～200℃の温度で3～120分加熱（乾燥）されると好ましい。この場合の加熱開始温度は、ポリイミド積層体の生産効率を上げる観点から、100℃以上であることが好ましく、さらに低熱膨張特性を発現させる観点から110～130℃の温度から加熱を開始し、この温度での加熱時間が10～60分であることが特に好ましい。また、例えば、100℃にて30分、続いて120℃にて30分のように、2段階の温度で乾燥してもよい。

[0061] 次に、イミド化を進めるため、上述のポリアミド酸が塗布された無機基板は、温度200～500℃で3分～300分加熱される。このとき低温から徐々に高温にし、最高温度まで昇温することが好ましい。昇温速度は2℃/分～10℃/分であることが好ましく、4℃/分～10℃/分であることがより好ましい。

[0062] また、イミド化における最高温度は300～500℃の温度範囲であることが好ましい。最高温度が300℃以上であれば、十分に熱イミド化が進行し、最高温度が500℃以下であれば、ポリイミドの熱劣化を抑制できる。また、最高温度に到達するまでに、任意の温度で任意の時間、保持してもよい。加熱雰囲気は、空気下、減圧下、または窒素等の不活性ガス中でのいずれであってもよい。また、加熱装置としては、熱風オーブン、赤外オーブン、真空オーブン、イナートオーブン、またはホットプレート等の公知の装置を用いてよい。

[0063] <イミド化触媒>

なお、イミド化の場合、必要に応じて、ポリアミド酸溶液に、イミド化触媒が加えられて、さらに加熱されてもよい。

[0064] イミド化触媒としては、3級アミンを用いることが好ましい。3級アミンは、複素環式の3級アミンであることがさらに好ましい。複素環式の3級ア

ミンの好ましい具体例としては、ピリジン、2,5-ジエチルピリジン、ピコリン、キノリン、または、イソキノリン等が挙げられる。

[0065] イミド化剤の使用量は、アルコキシシラン変性ポリアミド酸の反応部位に対して0.01～2.00当量、特に0.02～1.20当量であることが好ましい。イミド化触媒が0.01当量以上であれば、十分に触媒の効果が得られる。イミド化触媒が2.00当量以下であれば、反応に関与しない触媒の割合が少ないため好ましい。

[0066] <ポリイミド層の線膨張特性>

ポリイミド積層体のポリイミド層は、低線膨張特性を有する。例えば熱機械分析（TMA：Thermo Mechanical Analysis）によりこれらの値を測定する場合、まず、ポリイミド積層体よりポリイミド層が剥離される。そして、かかるポリイミド層の膜の膜厚が測定された後、その膜が10mm×3mmのサイズにカットされる。そして、このカットされた試料（フィルム試料）は、その長辺に荷重29.4mNを加えられ、窒素雰囲気下にて10℃/minで20℃から500℃まで一旦昇温させられた後、20℃まで冷却され、さらに500℃まで10℃/minで昇温される。この過程において、2回目の昇温時の100℃から300℃における単位温度あたりの試料の歪の変化量から線膨張係数が求められる。

[0067] この測定方法により求めた線膨張係数が、無機基板と同等の線膨張係数を有するという観点から-10ppm/K以上20ppm/K以下であることが好ましく、基板材料として一般的に用いられる無機ガラスと同等であるという観点から1ppm/K以上15ppm/K以下であることがより好ましく、ディスプレイ用途に一般的に用いられている無アルカリガラスと同等であるという観点から3ppm/K以上10ppm/K以下であることがさらに好ましく、6ppm/K以上8ppm/K以下であることが特に好ましい。なお、本明細書における線膨張係数は、上記測定方法によって求めた100℃から300℃の範囲での線膨張係数を示すこととする。

[0068] <ポリイミド層の膜厚>

ポリイミド層の厚みは、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましい。ポリイミド層の厚みが $5 \mu\text{m}$ 以上であれば、基板として必要な機械強度が確保できる。また、ポリイミド層の厚みが $50 \mu\text{m}$ 以下であれば、ポリイミド層と基板との積層体を自然剥離せずに得ることができる。

[0069] <ポリイミド積層体の特性例>

以上のようにして得られたポリイミド積層体は、貯蔵安定性およびプロセス整合性に優れており、公知の液晶パネル用薄膜トランジスタプロセスによるフレキシブルデバイスの製造に好適に用いることができる。

[0070] 例えば、アルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液が無アルカリガラス基板上に流延され、加熱されてイミド化させた場合に、さらに、ポリアミド酸骨格に特定の構造が選択されると、線膨張係数が -10 ppm/K 以上 20 ppm/K 以下であるポリイミド層と無アルカリガラス基板とを備えた積層体を得られる。そして、この積層体を用いることで、優れた特性を有するフレキシブルデバイスが得られる。

[0071] また、ポリアミド酸溶液より製造されるポリイミド積層体は、ポリイミド層と基板との密着性に優れている。ポリイミド積層体において、ポリイミド層と基板との密着性は、 90° ピール強度で評価することができる。

[0072] なお、ピール強度の測定方法はASTM D1876-01規格に従う（詳細については後述）。そして、ピール強度は、 0.15 N/cm 以上であることが好ましい。ピール強度が 0.15 N/cm 以上であれば、電子素子形成時の剥離を抑制することができるためである。

[0073] [3. 電子素子形成および剥離]

以上のようなポリイミド積層体を用いることで、優れた特性を有するフレキシブルディスプレイ基板が得られる。すなわち、ポリイミド積層体のポリイミド層の上に、電子素子を形成し、その後、そのポリイミド層を基板から剥離することで、フレキシブルディスプレイ基板が得られる。

[0074] フレキシブルディスプレイ基板としては、例えば、TFT (Thin Film Transistor) 基板、ITO (Indium Tin Oxide) 等の透明導電膜基板、または、

太陽電池基板等が挙げられる。基板からポリイミド層を剥離する方法は、公知の方法を用いることができる。例えば、手で引き剥がしてもよいし、駆動ロールまたはロボット等の機械装置を用いて引き剥がしてもよい。さらには、基板とポリイミド層との間に剥離層を設ける方法でもよい。また、例えば、多数の溝を有する基板上に酸化シリコン膜を形成し、エッチング液を浸潤させることによって剥離する方法、または、基板上に非晶質シリコン層を設けレーザー光によって分離させる方法を挙げることでもある。

[0075] さらに、フレキシブルディスプレイ基板は、有機ELディスプレイ、液晶ディスプレイ、電子ペーパー、または、タッチパネルなどの電子デバイス（フレキシブルデバイス）に用いることができる。

[0076] [4. ポリイミド積層体の製造方法およびその利用に関する表現]

なお、以上のポリイミド層と基板とを備えたポリイミド積層体の製造方法およびその利用に関して、以下のように表現することもできる。

[0077] ポリイミド積層体の製造方法では、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとにより合成されるポリアミド酸、および、溶媒を含むポリアミド酸溶液を、基板上に塗布し、その基板上にポリイミド層を形成させる工程を含む。

[0078] そして、ポリアミド酸溶液に含まれる溶媒は、4-メチル-2-ペンタノン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、およびキシレンからなる溶媒群Aより選ばれる少なくとも1つと、N-メチル-2-ピロリドンとを含む。さらに、上記ポリアミド酸溶液の粘度が、 $1.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $20.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下である。

[0079] また、上記ポリアミド酸溶液におけるポリアミド酸の固形分濃度が10重量%以上20重量%以下であることが好ましい。

[0080] また、ポリアミド酸溶液に含まれる溶媒中で、溶媒群Aより選ばれる少なくとも1つが、ポリアミド酸溶液に含まれる全溶媒に対して、3重量%以上30重量%以下含まれると好ましい。

[0081] また、上記ポリアミド酸溶液に含まれる溶媒中で、N-メチル-2-ピロリドンと溶媒群Aに包含される溶媒との重量比が85:15~95:5であ

ることが好ましい。

[0082] また、上記ポリアミド酸溶液に含まれる溶媒中で、N-メチル-2-ピロリドンと溶媒群Aに包含される溶媒との重量比が90:10~95:5であることが好ましい。

[0083] また、溶媒群Aより選ばれる溶媒が、4-メチル-2-ペンタノンであると好ましい。

[0084] また、ポリアミド酸が、アルコキシシランによって変性されていると好ましい。

[0085] また、ポリアミド酸を構成するテトラカルボン酸二無水物のうち50%以上が、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物であると好ましい。

[0086] また、上記ポリアミド酸を構成するジアミンのうち50%以上が、パラフェニレンジアミンおよび1, 4-シクロヘキサレンジアミンから選ばれることが好ましい。

[0087] また、ポリイミド積層体のポリイミド層の線膨張係数が、 -10 ppm/K 以上 20 ppm/K 以下であると好ましい。

[0088] そして以上のようなポリイミド積層体の製造方法で得られたポリイミド積層体におけるポリイミド層に電子素子を形成する工程と、その電子素子を形成されたポリイミド層を基板から剥離する工程と、を含むフレキシブルディスプレイ基板の製造方法も、本発明といえる。

[0089] また、フレキシブルディスプレイ基板の製造方法で得られたフレキシブルディスプレイ基板を含むフレキシブルデバイスも、本発明といえる。

[0090] 本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。さらに、各実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を組み合わせることにより、新しい技術的特徴を形成することができる。

実施例

[0091] 以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。ただし、本発明は、これらの実施例によって限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で実施形態の変更が可能である。

[0092] 下記の表1に記載の条件にて、重量平均分子量（Mw）を求めた。

[0093] [表1]

項目	分子量測定装置条件
装置	CO-8020、SD-8022、DP-8020、 AS-8020、RI-8020 (いずれも東ソー社製)
カラム	Shodex : GPC KD-806M×2本
カラムサイズ	各8mmΦ×30cm、計60cm ガードカラム (GPC KD-G) 4.6mmΦ×1cm
カラム温度	40℃
溶離液	30mM-L i B r +30mM-リン酸/ DMF
流速	0.6mL/min
注入圧	約1.3~1.7 MPa
注入量	30μL (固形分濃度0.4重量%)
標準試料	ポリエチレンオキサイド (検量線作製用に使用)
検出器	RI
検量線次数	1次元

[異物測定]

あらかじめ異物量を測定したN-メチル-2-ピロリドン容量100mLのクリーンボトルに65g程度に計量し、このクリーンボトルにさらに実施例で得られた各溶液を15g程度計量する。このクリーンボトルを攪拌脱泡機（THINKY製：AR-250）にて回転数2000rpmで攪拌3分、脱泡27分処理し、測定用の希釈された溶液を調整した。

[0094] この調整した溶液を光散乱式パーティクルカウンター（スペクトリス製：SL1500、最小可測粒径：0.2μm）で測定した。1回の測定量は10mL（初めの1mLは破棄）とし6回の測定（合計54mL）を実施した。得られた測定値から、下記式に従い溶液1gあたりに含まれる0.5μm以上の異物の個数を算出した。

溶液 1 g あたりに含まれる異物の個数＝

$$(A - (B \times Wb / (Wa + Wb))) / 54 / (Wa / (Wa + Wb))$$

ただし、式に用いた記号は以下のことを表す。

A : 0.5 μm 以上の異物の個数の測定値

B : 希釈に用いた N-メチル-2-ピロリドンの 0.5 μm 以上の異物の個数の測定値

Wa : 実施例で得られた溶液を計量した重量 (g)

Wb : 希釈に用いた N-メチル-2-ピロリドンを計量した重量 (g)

なお、本測定に用いたパーティクルカウンターには、使用前に JIS B 9925 の規格に従い校正を実施した。

[0095] [水分]

容量滴定カールフィッシャー水分計 890 タイランド (メトロームジャパン株式会社製) を用いて、JIS K0068 の容量滴定法に記載の方法にてアルコキシシラン変性ポリアミド酸溶液中の水分を測定した。ただし、アクアミクロン GEX (三菱化学株式会社製) と N-メチルピロリドンとの 1 : 4 の混合溶液を滴定溶剤として用いた。

[0096] [粘度]

粘度計 RE-215/U (東機産業株式会社製) を用い、JIS K7117-2 : 1999 に記載の方法にて粘度を測定した。付属の恒温槽を 23.0℃ に設定し、測定温度は常に一定にした。

[0097] [ポリイミド層の表面性の評価]

下記の実施例および比較例に記載の方法にて、ポリイミド積層体を作成し、その表面の平滑性を目視にて観察し、評価した。評価基準は以下のようにした。

[0098] A : ポリイミド層の表面に目視にて観察できる凹凸がない

B : ポリイミド層の端部に目視にて確認できる凹凸がある

C : ポリイミド層の端部および端部以外の一部に目視にて確認できる凹凸がある

D：ポリイミド層の表面全体に目視にて確認できる凹凸がある

なお、本評価方法にて、AまたはBであれば表面が十分に平滑であるとする。

[0099] [線膨張係数]

線膨張係数は、エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製TMA／SS7100を用い、引張荷重法による熱機械分析で評価した。実施例のポリイミド積層体からポリイミド層を剥がして、10mm×3mmの試料を作製し、長辺に29.4mNの荷重を加え、10℃/minで20℃から500℃まで一旦昇温させた後、20℃まで冷却し、さらに500℃まで10℃/minで昇温したときの、2回目の昇温時の100℃～300℃の範囲における単位温度あたりの試料の歪の変化量を線膨張係数とした。

[0100] [ピール強度]

ASTM D1876-01規格に従い、カッターナイフにてポリイミド積層体を10mm幅に切断し、東洋精機製引張試験機（ストログラフVES1D）を用いて、23℃55%RH条件下、引張速度50mm/minにて50mm引き剥がした場合の90°剥離強度の平均値をピール強度として評価した。

[0101] [合成例1]

<ポリアミド酸溶液の製造>

ポリテトラフルオロエチレン製シール栓付き攪拌器、攪拌翼、および、窒素導入管を備えた容積2Lのガラス製セパラブルフラスコに、N-メチル-2-ピロリドン（以下、NMPと称することがある）を850.0g入れ、パラフェニレンジアミン（以下、PDAと称することがある）を40.1g、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル（以下、ODAと称することがある）を0.6g加え、溶液を油浴で50.0℃に加熱しながら窒素雰囲気下で30分間攪拌した。

[0102] 原料が均一に溶解したことを確認した後、BPDA109.3gを加え、原料が完全に溶解するまで窒素雰囲気下で10分間攪拌しながら、溶液の温

度を約90℃に調整した。さらに一定の温度で加熱しながら攪拌を続けて粘度を下げ、23℃で粘度190ポイズを示す粘調なポリアミド酸溶液を得た。

[0103] なお、このポリアミド酸溶液におけるジアミン化合物およびテトラカルボン酸二無水物の仕込み濃度は全反応液に対して15重量%であり、テトラカルボン酸二無水物の総モル数を、ジアミンの総モル数で除したモル比は、0.995である。ポリアミド酸の分子量を測定したところ $M_w = 67000$ であった。

[0104] <アルコキシシラン化合物による変性>

この反応溶液を水浴で速やかに冷却し、溶液の温度を約50℃に調整した。次に、3-アミノプロピルトリエトキシシラン（以下、 γ -APSと称することがある）の1%NMP溶液を7.5g加え、2時間攪拌した。

[0105] [実施例1]

合成例1で得られたポリアミド酸溶液を固形分濃度が13.0重量%となり、かつ、溶液中の溶媒の比率がNMP/MIBK=90/10となるように、NMPおよびMIBKを添加して希釈し、23℃で粘度が7.3Pa・sで、水分が1700ppmを示すポリアミド酸溶液を得た。

[0106] 得られたポリアミド酸溶液を孔径が0.5 μ mのフィルターと0.2 μ mのフィルターとを用いて多段ろ過した。異物の評価結果については、下記表2に示す。

[0107] <ポリイミド積層体の製造>

得られたポリアミド酸溶液を、両辺150mm、厚さ0.7mmの正方形の無アルカリガラス板（コーニング社製 イーグルXG）上にバーコーターで乾燥後の厚みが20 μ mになるように流延し、熱風オーブン内で120℃にて30分乾燥した。その後、かかる無アルカリガラス板を、窒素雰囲気下で20℃から180℃まで4℃/分で昇温し、30分保持し、さらに450℃まで4℃/分で昇温し、450℃で10分間加熱した。これにより、ポリイミド層の厚みが20 μ mのポリイミド積層体を得た。なお、無アルカリガ

ラス板の線膨張係数は $3 \sim 4 \text{ ppm/K}$ である。

[0108] [実施例 2]

合成例 1 で得られたポリアミド酸溶液を、固形分濃度が 13.0 重量%となり、かつ、溶液中の溶媒の比率が $\text{NMP/MIBK} = 95/5$ となるように、NMP および MIBK を添加して希釈し、 23°C で粘度が $7.3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ で、水分が 2200 ppm を示すポリアミド酸溶液を得た。そして、得られたポリアミド酸溶液を用いて、実施例 1 と同様にしてポリイミド積層体を得た。

[0109] [実施例 3]

合成例 1 で得られたポリアミド酸溶液を、固形分濃度が 11.5 重量%となり、かつ、溶液中の溶媒の比率が $\text{NMP/THF} = 75/25$ となるように、NMP および THF を添加して希釈し、 23°C で粘度が $4.0 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ で、水分が 2000 ppm を示すポリアミド酸溶液を得た。そして、得られたポリアミド酸溶液を用いて、実施例 1 と同様にしてポリイミド積層体を得た。

[0110] [実施例 4]

合成例 1 で得られたポリアミド酸溶液を、固形分濃度が 13.0 重量%となり、かつ、溶液中の溶媒の比率が $\text{NMP/キシレン} = 90/10$ となるように、NMP およびキシレンを添加して希釈し、 23°C で粘度が $7.8 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ で、水分が 2500 ppm を示すポリアミド酸溶液を得た。そして、得られたポリアミド酸溶液を用いて、実施例 1 と同様にしてポリイミド積層体を得た。

[0111] [実施例 5]

合成例 1 で得られたポリアミド酸溶液を、固形分濃度が 13.0 重量%となり、かつ、溶液中の溶媒の比率が $\text{NMP/シクロヘキサノン} = 90/10$ となるように、NMP およびシクロヘキサノンを添加して希釈し、 23°C で粘度が $7.0 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ で、水分が 1800 ppm を示すポリアミド酸溶液を得た。そして、得られたポリアミド酸溶液を用いて、実施例 1 と同様にしてポ

リイミド積層体を得た。

[0112] [合成例 2]

<ポリアミド酸溶液の製造>

ポリテトラフルオロエチレン製シール栓付き攪拌器、攪拌翼、および、窒素導入管を備えた容積 2 L のガラス製セパラブルフラスコに NMP を 850 . 0 g 入れ、1, 4-シクロヘキサジアミン 41. 4 g を加え、溶液を窒素雰囲気下で 30 分間攪拌した。

[0113] 原料が均一に溶解したことを確認した後、BPDA 103. 6 g を加え、さらに 9, 9-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) フルオレン二無水物 5. 0 g を加え、反応初期に生成する塩が溶解し始め、重合反応が開始するまで窒素雰囲気下で、溶液の温度を約 80℃ に調整し、30 分間攪拌した。その後室温まで冷却し、さらに 5 時間攪拌し、23℃ で粘度が 226. 0 Pa · s を示す粘調なポリアミド酸溶液を得た。

[0114] なお、このポリアミド酸溶液におけるジアミン化合物およびテトラカルボン酸二無水物の仕込み濃度は、全反応液に対して 15 重量% であり、テトラカルボン酸二無水物の総モル数を、ジアミンの総モル数で除したモル比は、1. 000 である。ポリアミド酸の分子量を測定したところ $M_w = 64000$ であった。

[0115] [実施例 6]

合成例 2 で得られたポリアミド酸溶液を、固形分濃度が 9. 5 重量% となり、かつ溶液中の溶媒の比率が NMP / MIBK = 90 / 10 となるように、NMP および MIBK を添加して希釈し、23℃ で粘度が 7. 0 Pa · s で、水分が 1300 ppm を示すポリアミド酸溶液を得た。

[0116] <ポリイミド積層体の製造>

得られたポリアミド酸溶液を、両辺 150 mm、厚さ 0. 7 mm の正方形の無アルカリガラス板 (コーニング社製 イーグル XG) 上にバーコーターで乾燥後の厚みが 10 μ m になるように流延し、熱風オーブン内で 120℃ にて 20 分乾燥した。その後、かかる無アルカリガラス板を、窒素雰囲気下

で20℃から350℃まで5℃/分で昇温し、350℃で1時間加熱し、ポリイミド層の厚みが10μmのポリイミド積層体を得た。

[0117] [合成例3]

＜ポリアミド酸溶液の製造＞

ポリテトラフルオロエチレン製シール栓付き攪拌器、攪拌翼、および、窒素導入管を備えた容積2Lのガラス製セパラブルフラスコに、NMPを830.0g入れ、PDAを45.4g、ODAを0.7g加え、溶液を油浴で50.0℃に加熱しながら窒素雰囲気下で30分間攪拌した。

[0118] 原料が均一に溶解したことを確認した後、BPDA123.9gを加え、原料が完全に溶解するまで窒素雰囲気下で10分間攪拌しながら、溶液の温度を約90℃に調整した。さらに一定の温度で加熱しながら攪拌を続けて粘度を下げ、23℃で粘度735ポイズを示す粘調なポリアミド酸溶液を得た。

[0119] なお、このポリアミド酸溶液におけるジアミン化合物およびテトラカルボン酸二無水物の仕込み濃度は全反応液に対して17重量%であり、テトラカルボン酸二無水物の総モル数を、ジアミンの総モル数で除したモル比は、0.995である。ポリアミド酸の分子量を測定したところ $M_w = 70000$ であった。

[0120] ＜アルコキシシラン化合物による変性＞

この反応溶液を水浴で速やかに冷却し、溶液の温度を約50℃に調整した。次に、 γ -APSの1%NMP溶液を8.4g加え、2時間攪拌した。

[0121] [実施例7]

合成例3で得られたポリアミド酸溶液を、固形分濃度が12.8重量%となり、かつ、溶液中の溶媒の比率がNMP/THF=75/25となるように、NMPおよびMIBKを添加して希釈し、23℃で粘度が8.0Pa・sで、水分が2500ppmを示すポリアミド酸溶液を得た。そして、得られたポリアミド酸溶液を用いて、実施例1と同様にしてポリイミド積層体を得た。

[0122] [実施例 8]

合成例 3 で得られたポリアミド酸溶液を、固形分濃度が 12.8 重量%となり、かつ、溶液中の溶媒の比率が $\text{NMP}/\text{THF} = 75/25$ となるように、NMP および THF を添加して希釈し、23℃で粘度が $5.6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ で、水分が 2500 ppm を示すポリアミド酸溶液を得た。そして、得られたポリアミド酸溶液を用いて、実施例 1 と同様にしてポリイミド積層体を得た。

[0123] [実施例 9]

合成例 3 で得られたポリアミド酸溶液を、固形分濃度が 12.8 重量%となり、かつ、溶液中の溶媒の比率が $\text{NMP}/\text{キシレン} = 75/25$ となるように、NMP およびキシレン」を添加して希釈し、23℃で粘度が $8.1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ で、水分が 2500 ppm を示すポリアミド酸溶液を得た。そして、得られたポリアミド酸溶液を用いて、実施例 1 と同様にしてポリイミド積層体を得た。

[0124] [実施例 10]

合成例 3 で得られたポリアミド酸溶液を、固形分濃度が 12.8 重量%となり、かつ、溶液中の溶媒の比率が $\text{NMP}/\text{シクロヘキサノン} = 75/25$ となるように、NMP およびシクロヘキサノンを添加して希釈し、23℃で粘度が $8.3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ で、水分が 2500 ppm を示すポリアミド酸溶液を得た。そして、得られたポリアミド酸溶液を用いて、実施例 1 と同様にしてポリイミド積層体を得た。

[0125] [実施例 1～10 に関する観察]

実施例 1～10 の得られた積層体を観察すると、ポリイミド層と無アルカリガラス板との間に気泡および浮きは観察されず、加熱中に自然に剥離することはなかった。そして、無アルカリガラス板からポリイミド層を引き剥がすことが可能であった。なお、ポリイミド層の表面性の評価については、表 2 に示す。

[0126] [比較例 1]

合成例 1 で得られたポリアミド酸溶液を、固形分濃度が 13.0 重量%となるように NMP を加えて希釈し、23℃で粘度が 7.0 Pa・s で、水分が 1900 ppm を示すポリアミド酸溶液を得た。

[0127] 得られたポリアミド酸溶液を孔径が 0.5 μm のフィルターと 0.2 μm のフィルターとを用いて多段ろ過した。異物の評価結果については、表 2 に示す。

[0128] ろ過後のポリアミド酸溶液を、実施例 1 と同様に、ポリイミド積層体を製造しようとした。しかしながら、かかるポリアミド酸溶液を、無アルカリガラス板に塗工後、熱風オーブン内で 120℃にて 30 分乾燥したところで、フィルム表面にゆず肌状の凹凸ができた。

[0129] その後、窒素雰囲気下で 20℃から 180℃まで 4℃/分で昇温し、30 分保持し、さらに 450℃まで 4℃/分で昇温し、450℃で 10 分間加熱し、ポリイミド層の厚みが 20 μm のポリイミド積層体を得た。

[0130] [比較例 2]

合成例 1 で得られたポリアミド酸溶液を希釈せずに、実施例 1 と同様にしてポリイミド積層体を製造しようとした（なお、ポリアミド酸溶液の粘度は 23℃で 13.5 Pa・s であった）。しかしながら、かかるポリアミド酸溶液を、無アルカリガラス板に塗工後、熱風オーブン内で 120℃にて 30 分乾燥したところで、フィルム表面にゆず肌状の凹凸ができた。その後、比較例 1 と同様にして、ポリイミド層の厚みが 20 μm のポリイミド積層体を得た。

[0131] [比較例 3]

合成例 1 で得られたポリアミド酸溶液を、固形分濃度が 11.2 重量%となり、かつ溶液中の溶媒の比率が、NMP/プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート=90/10 となるように、NMP および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て希釈し、23℃で粘度が 7.5 Pa・s で、水分が 2000 ppm を示すポリアミド酸溶液を得た。

[0132] 得られたポリアミド酸溶液を実施例1と同様に、ポリイミド積層体を製造しようとした。しかしながら、かかるポリアミド酸溶液を、無アルカリガラス板に塗工後、熱風オーブン内で120℃にて30分乾燥したところで、フィルム表面にゆず肌状の凹凸ができた。その後、比較例1と同様にして、ポリイミド層の厚みが20μmのポリイミド積層体を得た。

[0133] [比較例4]

合成例1で得られたポリアミド酸溶液を、固形分濃度が11.2重量%となり、かつ溶液中の溶媒の比率が、NMP／ブチルセロソルブ＝90／10となるように、NMPおよびブチルセロソルブを添加して希釈し、23℃で粘度が9.0Pa・sで、水分が2000ppmを示すポリアミド酸溶液を得た。

[0134] 得られたポリアミド酸溶液を実施例1と同様に、ポリイミド積層体を製造しようとした。しかしながら、かかるポリアミド酸溶液を、無アルカリガラス板に塗工後、熱風オーブン内で120℃にて30分乾燥したところで、フィルム表面にゆず肌状の凹凸ができた。その後、比較例1と同様にして、ポリイミド層の厚みが20μmのポリイミド積層体を得た。

[0135] [比較例5]

合成例1で得られたポリアミド酸溶液を、固形分濃度が11.2重量%となり、かつ溶液中の溶媒の比率が、NMP／γ-ブチロラクトン＝90／10となるように、NMPおよびγ-ブチロラクトンを添加して希釈し、23℃で粘度が6.8Pa・sで、水分が2000ppmを示すポリアミド酸溶液を得た。

[0136] 得られたポリアミド酸溶液を実施例1と同様に、ポリイミド積層体を製造しようとした。しかしながら、かかるポリアミド酸溶液を、無アルカリガラス板に塗工後、熱風オーブン内で120℃にて30分乾燥したところで、フィルム表面にゆず肌状の凹凸ができた。その後、比較例1と同様にして、ポリイミド層の厚みが20μmのポリイミド積層体を得た。

[0137] [比較例6]

合成例 1 で得られたポリアミド酸溶液を、固形分濃度が 12.8 重量%となり、かつ溶液中の溶媒の比率が、NMP/ジイソブチルケトン=90/10 となるように、NMP およびジイソブチルケトンを添加して希釈し、23℃で粘度が 8.0 Pa・s で、水分が 2000 ppm を示すポリアミド酸溶液を得た。

[0138] 得られたポリアミド酸溶液を実施例 1 と同様に、ポリイミド積層体を製造しようとした。しかしながら、かかるポリアミド酸溶液を、無アルカリガラス板に塗工後、熱風オーブン内で 120℃にて 30 分乾燥したところで、フィルム表面にゆず肌状の凹凸ができた。その後、比較例 1 と同様にして、ポリイミド層の厚みが 20 μm のポリイミド積層体を得た。

[0139] [比較例 1 ～ 6 に関する観察]

比較例 1 ～ 6 の得られた積層体を観察すると、表面状態が悪く、均一な厚みのポリイミド層が得られなかったため、物性の測定は不可であった。なお、ポリイミド層の表面性の評価については、表 2 に示す。

[0140] [参考例 1]

合成例 1 で得られたポリアミド酸溶液を、固形分濃度が 13.0 重量%となるように NMP を加えて希釈し、23℃で粘度が 7.0 Pa・s で、水分が 2000 ppm を示すポリアミド酸溶液を得た。

[0141] 得られたポリアミド酸溶液を両辺 150 mm、厚さ 0.7 mm の正方形の無アルカリガラス板（コーニング社製 イーグル X G）上にバーコーターで乾燥後の厚みが 20 μm になるように流延し、熱風オーブン内で 60℃にて 20 分乾燥した。その後、かかる無アルカリガラス板を、窒素雰囲気下で 20℃から 150℃まで 4℃/分で昇温し、150℃で 20 分保持し、続いて 350℃まで 4℃/分で昇温し、350℃で 20 分間加熱し、さらに続いて 450℃まで 4℃/分で昇温し、450℃で 10 分保持した。これにより、ポリイミド層の厚みが 20 μm のポリイミド積層体を得た。

[0142] [比較例 7]

合成例 1 で得られたポリアミド酸溶液を固形分濃度が 13.0 重量%とな

るようにNMPを加えて希釈した、 23°C で粘度 $7.0\text{Pa}\cdot\text{s}$ で、水分が 2000ppm を示すポリアミド酸溶液を得た。

[0143] 得られたポリアミド酸溶液を両辺 150mm 、厚さ 0.7mm の正方形の無アルカリガラス板（コーニング社製 イーグルXG）上にバーコーターで乾燥後の厚みが $20\mu\text{m}$ になるように流延し、熱風オーブン内で 80°C にて20分乾燥した。その後、かかる無アルカリガラス板を、窒素雰囲気下で 20°C から 150°C まで $4^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温し、 150°C で20分保持し、続いて 350°C まで $4^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温し、 350°C で20分間加熱し、さらに続いて 450°C まで $4^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温し、 450°C で10分保持した。これにより、ポリイミド層の厚みが $20\mu\text{m}$ のポリイミド積層体を得た。

[0144] [比較例1と参考例1および比較例7とに関する観察、並びに初期乾燥温度について]

参考例1および比較例7の得られた積層体を観察すると、ポリイミド層と無アルカリガラスとの間に気泡および浮きは観察されず、加熱中に自然に剥離することはなかった。そして、無アルカリガラス板からポリイミド層を引き剥がすことが可能であった。

[0145] 言い換えれば、比較例1での乾燥開始温度 120°C から、参考例1および比較例7での乾燥開始温度を 60°C または 80°C へと低下させることで、表面性はDからBまたはCへと改善する。しかしながら、このような 100°C 以下の乾燥開始温度では加熱時間と冷却時間とが長くなるため、生産性が低下する。さらに参考例1および比較例7では線膨張係数が $15\text{ppm}/\text{K}$ および $17\text{ppm}/\text{K}$ となり、ガラス基板との線膨張係数の差が $5\text{ppm}/\text{K}$ 以上になっている。

[0146] [合成例4]

<ポリアミド酸溶液の製造>

ポリテトラフルオロエチレン製シール栓付き攪拌器、攪拌翼、および、窒素導入管を備えた容積 2L のガラス製セパラブルフラスコに、NMPを 780.0g 入れ、PDAを 59.2g 、ODAを 0.9g 加え、溶液を油浴で

50. 0℃に加熱しながら窒素雰囲気下で30分間攪拌した。

[0147] 原料が均一に溶解したことを確認した後、BPDA 151. 8 gを加え、原料が完全に溶解するまで窒素雰囲気下で10分間攪拌しながら、溶液の温度を約90℃に調整した。さらに一定の温度で加熱しながら攪拌を続けて粘度を下げ、23℃で粘度41ポイズを示す粘調なポリアミド酸溶液を得た。

[0148] なお、このポリアミド酸溶液におけるジアミン化合物およびテトラカルボン酸二無水物の仕込み濃度は全反応液に対して22重量%であり、テトラカルボン酸二無水物の総モル数を、ジアミンの総モル数で除したモル比は、0. 935である。ポリアミド酸の分子量を測定したところ $M_w = 20000$ であった。

[0149] <アルコキシシラン化合物による変性>

この反応溶液を水浴で速やかに冷却し、溶液の温度を約50℃に調整した。次に、 γ -APSの1%NMP溶液を11. 0 g加え、2時間攪拌した。

[0150] [実施例11]

合成例4で得られたポリアミド酸溶液を、固形分濃度が20. 5重量%となり、かつ、溶液中の溶媒の比率がNMP/MIBK=95/5となるように、NMPおよびMIBKを添加して希釈し、23℃で粘度が2. 5 Pa·sで、水分が1500 ppmを示すポリアミド酸溶液を得た。そして、得られたポリアミド酸溶液を用いて、実施例1と同様にしてポリイミド積層体を得た。

[0151] [実施例12]

合成例4で得られたポリアミド酸溶液を、固形分濃度が20. 5重量%となり、かつ、溶液中の溶媒の比率がNMP/THF=95/5となるように、NMPおよびTHFを添加して希釈し、23℃で粘度が2. 4 Pa·sで、水分が1500 ppmを示すポリアミド酸溶液を得た。そして、得られたポリアミド酸溶液を用いて、実施例1と同様にしてポリイミド積層体を得た。

[0152] [実施例11および12に関する観察]

実施例11および12の得られた積層体を観察すると表面性は良好であつ

たが、均一な厚みのポリイミド層が脆く引き剥がすことが出来なかったため、物性の測定は不可であった。なお、ポリイミド層の表面性の評価については、表2に示す。

[0153] [表2]

	使用 合成例	溶媒1	溶媒2	溶媒1／溶媒2 (重量対比)	溶媒1／溶媒1+2 (重量%)	固形分濃度 (重量%)	
実施例1	合成例1	NMP	MIBK	90/10	10	13.0	
実施例2	合成例1	NMP	MIBK	95/5	5	13.0	
実施例3	合成例1	NMP	THF	75/25	25	11.5	
実施例4	合成例1	NMP	キシレン	90/10	10	13.0	
実施例5	合成例1	NMP	シクロヘキサノン	90/10	10	13.0	
実施例6	合成例2	NMP	MIBK	90/10	10	9.5	
実施例7	合成例3	NMP	MIBK	75/25	25	12.8	
実施例8	合成例3	NMP	THF	75/25	25	12.8	
実施例9	合成例3	NMP	キシレン	75/25	25	12.8	
実施例10	合成例3	NMP	シクロヘキサノン	75/25	25	12.8	
比較例1	合成例1	NMP	—	100/0	—	13.0	
比較例2	合成例1	NMP	—	100/0	—	14.7	
比較例3	合成例1	NMP	プロピレングリコール モノメチルエーテルアセテート	90/10	10	11.2	
比較例4	合成例1	NMP	ブチルセロソルブ	90/10	10	11.2	
比較例5	合成例1	NMP	γ-ブチロラクトン	90/10	10	11.2	
比較例6	合成例1	NMP	ジイソブチルケトン	90/10	10	12.8	
参考例1	合成例1	NMP	—	100/0	—	13.0	
実施例11	合成例4	NMP	MIBK	95/5	5	20.5	
実施例12	合成例4	NMP	THF	95/5	5	20.5	
比較例7	合成例1	NMP	—	100/0	—	13.0	
	粘度 (Pa・s)	水分 (ppm)	異物量 (個／g)	ポリイミド層の 表面性の評価	乾燥開始温度 (℃)	線膨張係数 (ppm／K)	ピール強度 (N／cm)
実施例1	7.3	1700	15	A	120	6	0.30
実施例2	7.3	2200	15	A	120	6	0.30
実施例3	4.0	2000	—	B	120	7	0.20
実施例4	7.8	2500	—	A	120	8	0.20
実施例5	7.0	1800	—	B	120	8	0.20
実施例6	7.0	1300	0	A	120	12	0.05
実施例7	8.0	2500	—	B	120	6	0.26
実施例8	5.6	2500	—	A	120	5	0.24
実施例9	8.1	2500	—	B	120	6	0.32
実施例10	8.3	2500	—	B	120	7	0.24
比較例1	7.0	1900	10	D	120	—	—
比較例2	13.5	—	—	D	120	—	—
比較例3	7.5	2000	—	D	120	—	—
比較例4	9.0	2000	—	D	120	—	—
比較例5	6.8	2000	—	D	120	—	—
比較例6	8.0	2000	—	D	120	—	—
参考例1	7.0	2000	—	B	60	15	0.12
実施例11	2.5	1500	—	A	120	—	—
実施例12	2.4	1500	—	A	120	—	—
比較例7	7.0	2000	—	C	80	17	0.12

[表2に関する総評]

実施例1～12のポリイミド積層体におけるポリイミド層は、20 μm程

度の厚みでも表面が平滑であった。また、ポリイミド積層体では、ポリイミド層と無アルカリガラス板との間に気泡が発生しなかった。これに対して、比較例 1～7 のポリイミド積層体におけるポリイミド層は、表面平滑性が悪く、ディスプレイ基板用途に適応させられなかった。

[0154] また、実施例 1～12 のポリイミド層は、無アルカリガラス板から剥離した後も、カールしたり反ったりすることはなかった。これは、ポリイミド層の線膨張係数が 20 ppm/K 以下であり、ポリイミド層直下の基板の線膨張係数と近いためである（基板とポリイミド層との線膨張係数の差が、 10 ppm/K 以下である）。

[0155] なお、実施例 1～12、比較例 1～7 および参考例 1 のすべてにおけるポリアミド酸溶液の水分は 500 ppm 以上、 3000 ppm 以下であり貯蔵時の粘度変化はこれらの結果に影響しなかった。

産業上の利用可能性

[0156] 本発明は、例えば、フラットパネルディスプレイおよび電子ペーパー等の電子デバイスの分野において好適に利用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] ポリイミド層と基板とを備えたポリイミド積層体の製造方法であって、
- テトラカルボン酸二無水物とジアミンとにより合成されるポリアミド酸、および、溶媒を含むポリアミド酸溶液を、基板上に塗布し、その基板上にポリイミド層を形成させる工程を含み、
- 上記ポリアミド酸溶液に含まれる溶媒が、4－メチルー2－ペンタノン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、およびキシレンからなる溶媒群Aより選ばれる少なくとも1つと、N－メチルー2－ピロリドンとを含み、
- かつ、上記ポリアミド酸溶液の粘度が、 $1.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $20.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下である、ポリイミド積層体の製造方法。
- [請求項2] 上記ポリアミド酸溶液におけるポリアミド酸の固形分濃度が10重量%以上20重量%以下である、請求項1に記載のポリイミド積層体の製造方法。
- [請求項3] 上記ポリアミド酸溶液に含まれる溶媒中で、溶媒群Aより選ばれる少なくとも1つが、ポリアミド酸溶液に含まれる全溶媒に対して、3重量%以上30重量%以下含まれる、請求項1または2に記載のポリイミド積層体の製造方法。
- [請求項4] 上記ポリアミド酸溶液に含まれる溶媒中で、N－メチルー2－ピロリドンと溶媒群Aに包含される溶媒との重量比が85：15～95：5である、請求項1～3のいずれか1項に記載のポリイミド積層体の製造方法。
- [請求項5] 上記ポリアミド酸溶液に含まれる溶媒中で、N－メチルー2－ピロリドンと溶媒群Aに包含される溶媒との重量比が90：10～95：5である、請求項4に記載のポリイミド積層体の製造方法。
- [請求項6] 上記溶媒群Aより選ばれる溶媒が、4－メチルー2－ペンタノンである、請求項1～5のいずれか1項に記載のポリイミド積層体の製造

方法。

- [請求項7] 上記ポリアミド酸が、アルコキシシランによって変性されている請求項1～6のいずれか1項に記載のポリイミド積層体の製造方法。
- [請求項8] 上記ポリアミド酸を構成するテトラカルボン酸二無水物のうち50%以上が、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物である、請求項1～7のいずれか1項に記載のポリイミド積層体の製造方法。
- [請求項9] 上記ポリアミド酸を構成するジアミンのうち50%以上が、パラフェニレンジアミンおよび1, 4-シクロヘキサレンジアミンから選ばれる、請求項1～8のいずれか1項に記載のポリイミド積層体の製造方法。
- [請求項10] 上記ポリイミド積層体のポリイミド層の線膨張係数が、 -10 ppm/K 以上 20 ppm/K 以下である請求項1～9のいずれか1項に記載のポリイミド積層体の製造方法。
- [請求項11] 請求項1～10のいずれか1項に記載のポリイミド積層体の製造方法で得られたポリイミド積層体におけるポリイミド層に電子素子を形成する工程と、
上記電子素子を形成された上記ポリイミド層を上記基板から剥離する工程と、
を含むフレキシブルディスプレイ基板の製造方法。
- [請求項12] 請求項11に記載の製造方法で得られたフレキシブルディスプレイ基板を含むフレキシブルデバイス。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/054761

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B05D7/24(2006.01)i, B32B27/34(2006.01)i, G09F9/00(2006.01)i, H01L27/12(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B05D1/00-B05D7/26, B32B1/00-B32B43/00, C08G73/10, C09D1/00-C09D201/10, G02F1/00-G02F1/39, G09F9/00-G09F9/46, H01L51/00-H01L51/56, H05B33/00-H05B33/28, H05K1/00-H05K3/46

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 59-196319 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 07 November 1984 (07.11.1984), claims; page 2, upper left; page 3, lower right; page 4, upper right; examples (Family: none)	1-12
Y	JP 2013-14703 A (Daikin Industries, Ltd.), 24 January 2013 (24.01.2013), claims; 0043, 0044 (Family: none)	1-12

☒ 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
13 May 2016 (13.05.16)

Date of mailing of the international search report
24 May 2016 (24.05.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/054761

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-525561 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 11 December 2001 (11.12.2001), claims; table 1; examples & WO 1999/028787 A2 pages 11, 17 to 26, 29 to 31 & US 5998090 A & KR 2001032644 A	1-12
Y	JP 3-243625 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 30 October 1991 (30.10.1991), claims; page 3, upper left to page 4, upper right; examples (Family: none)	1-12
Y	JP 2009-154538 A (Asahi Kasei E-materials Corp.), 16 July 2009 (16.07.2009), claims; 0042, 0036, 0038, 0049; examples (Family: none)	1-12
Y	JP 2011-213798 A (Toyobo Co., Ltd.), 27 October 2011 (27.10.2011), claims; 0039, 0042 (Family: none)	1-12
Y	JP 3-50235 A (Chisso Corp.), 04 March 1991 (04.03.1991), claims; page 2, upper right; page 5, lower left to page 6, lower left; page 7, lower right to page 8, upper left (Family: none)	1-12
Y	JP 2013-79344 A (Hitachi Chemical DuPont MicroSystems, Ltd.), 02 May 2013 (02.05.2013), claims; 0014 (Family: none)	1-12
Y	WO 2014/007112 A1 (Kaneka Corp.), 09 January 2014 (09.01.2014), 0083, 0084; claims & US 2015/0183931 A1 0060, 0061; claims & CN 104395376 A & KR 2015031434 A	11-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B05D7/24(2006.01)i, B32B27/34(2006.01)i, G09F9/00(2006.01)i, H01L27/12(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B05D1/00～B05D7/26, B32B1/00～B32B43/00, C08G73/10, C09D1/00～C09D201/10, G02F1/00～G02F1/39, G09F9/00～G09F9/46, H01L51/00～H01L51/56, H05B33/00～H05B33/28, H05K1/00～H05K3/46

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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

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	J P 5 9 - 1 9 6 3 1 9 A (日立化成工業株式会社) 1 9 8 4 . 1 1 . 0 7 , 特許請求の範囲, P. 2 左上, P. 3 右下, P. 4 右上, 実施例 (ファミリーなし)	1 ~ 1 2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 3 . 0 5 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 5 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

安 藤 達 也

4 S

9 2 8 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

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
Y	J P 2013-14703 A (ダイキン工業株式会社) 2013. 01. 24, 特許請求の範囲, 0043, 0044 (ファミリーなし)	1 ~ 12
Y	J P 2001-525561 A (日産化学工業株式会社) 2001. 12. 11, 特許請求の範囲, 表1, 実施例 & WO 1999/028787 A2, P. 11, 17~26, 29~31 & US 5998090 A & KR 2001032644 A	1 ~ 12
Y	J P 3-243625 A (日立化成工業株式会社) 1991. 10. 30, 特許請求の範囲, P. 3 左上~P. 4 右上, 実施例 (ファミリーなし)	1 ~ 12
Y	J P 2009-154538 A (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 2009. 07. 16, 特許請求の範囲, 0042, 0036, 0038, 0049, 実施例 (ファミリーなし)	1 ~ 12
Y	J P 2011-213798 A (東洋紡績株式会社) 2011. 10. 27, 特許請求の範囲, 0039, 0042 (ファミリーなし)	1 ~ 12
Y	J P 3-50235 A (チッソ株式会社) 1991. 03. 04, 特許請求の範囲, P. 2 右上, P. 5 左下~P. 6 左下, P. 7 右下~P. 8 左上 (ファミリーなし)	1 ~ 12

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
Y	J P 2013-79344 A (日立化成デュポンマイクロシステムズ株式会社) 2013.05.02, 特許請求の範囲, 0014 (ファミリーなし)	1 ~ 12
Y	WO 2014/007112 A1 (株式会社カネカ) 2014.01.09, 0083, 0084, 請求の範囲 & US 2015/0183931 A1, 0060, 0061, Claims & CN 104395376 A & KR 2015031434 A	11 ~ 12