

(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 18 日(18.12.2014)

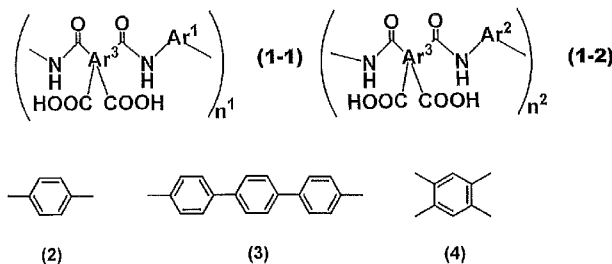


(10) 国際公開番号
WO 2014/199965 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 73/10 (2006.01) *G02F 1/1333* (2006.01)
C08L 79/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/065289
- (22) 国際出願日: 2014 年 6 月 10 日(10.06.2014)
- (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 2013-122082 2013 年 6 月 10 日(10.06.2013) JP
- (71) 出願人: 日産化学工業株式会社(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 田村 隆行(TAMURA, Takayuki); 〒2748507 千葉県船橋市坪井西二丁目 1 〇 番 1 号 日産化学工業株式会社 物質科学研究所内 Chiba (JP). 小出 泰之(KOIDE, Yasuyuki); 〒2748507 千葉県船橋市坪井西二丁目 1 〇 番 1 号 日産化学工業株式会社 物質科学研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 吉澤 敬夫, 外(YOSHIZAWA, Takao et al.); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目 7 番
- 1 号 有楽町電気ビルディング北館 8 階 8 1 〇 区 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: RESIN COMPOSITION FOR DISPLAY SUBSTRATES, RESIN THIN FILM FOR DISPLAY SUBSTRATES, AND METHOD FOR PRODUCING RESIN THIN FILM FOR DISPLAY SUBSTRATES

(54) 発明の名称: ディスプレイ基板用樹脂組成物、ディスプレイ基板用樹脂薄膜及びディスプレイ基板用樹脂薄膜の製造方法



(57) Abstract: The present invention provides a resin composition for display substrates, which is capable of forming a resin thin film for display substrates, said resin thin film having high heat resistance, adequate linear expansion coefficient and high tensile strength. The present invention solves the above-mentioned problem by a resin composition for display substrates, which contains a polyamic acid that contains structural units represented by formula (1-1) and formula (1-2) in an amount of at least 50% by mole and has a weight average molecular weight of 5,000 or more. (In the formulae, Ar¹ represents a group of formula (2); Ar² represents a group of formula (3); Ar³ represents a group of formula (4); and n¹ and n² represent the numbers of respective repeating units and satisfy the condition of n¹/n² = 1.7-8.2.)

(57) 要約: 本発明は、高い耐熱性と、適度な線膨張係数および高い引っ張り強度を有するディスプレイ機基板用樹脂薄膜を形成することができるディスプレイ基板用樹脂組成物を提供する。本発明は、式(1-1)及び式(1-2)〔式中、Ar¹は、式(2)の基を表し、Ar²は、式(3)の基を表し、Ar³は、式(4)の基を表し、かつn¹、n²は、各繰返し単位の数を示し、n¹/n²=1.7~8.2の条件を満たす〕で表される構造単位を少なくとも50モル%含有するポリアミック酸であって、重量平均分子量が5000以上であるポリアミック酸を含む、ディスプレイ基板用樹脂組成物により、上記課題を解決する。

WO 2014/199965 A1

明 細 書

発明の名称：

ディスプレイ基板用樹脂組成物、ディスプレイ基板用樹脂薄膜及びディスプレイ基板用樹脂薄膜の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ディスプレイ基板用樹脂組成物、ディスプレイ基板用樹脂薄膜及びディスプレイ基板用樹脂薄膜の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、有機エレクトロルミネッセンスディスプレイや液晶ディスプレイなどの表示装置の分野においては、高精細化に加え、軽量化、フレキシブル化等に対する要求がますます高まっている。そのような事情の下、製造が容易で、高い耐熱性を持つことが知られるポリイミド樹脂が、ガラスに代わるディスプレイ用基板材料として注目を集めている。

しかしながら、ポリイミドをディスプレイ基板の材料として用いるには、ガラスの線膨張係数（約 $3 \sim 8 \text{ ppm/K}$ 程度）に近い値が必要となるが、大半のポリイミドは $60 \sim 80 \text{ ppm/K}$ 程度の線膨張係数を有するため、ディスプレイの基板材料に適さない。

[0003] 高精細ディスプレイにはアクティブマトリックス駆動のパネルが使用されており、マトリックス状の画素電極に加えて薄膜アクティブ素子を含むアクティブマトリックス層を形成するには、 $300 \sim 500^\circ\text{C}$ 程度の高温処理が必要であることに加え、正確な位置合わせも必要となる。しかしながら、ポリイミドは線膨張係数特性の点でガラスに劣るため、高温下においてガラス基板より大きく収縮また膨張してしまうため、ポリイミドを基板材料として用いた場合、ディスプレイの製造プロセスで高い寸法安定性を維持することは困難となることが多い

それゆえ、ポリイミドの耐熱性を活かしつつ、好適な線膨張係数特性を実現するためには、適切な分子設計が必要となる。

[0004] 低線膨張性を示すポリイミドとして、剛直性の高い酸二無水物とジアミンから成るポリイミドが提案されているが、ポリマーのガラス転移温度近傍の高温領域（300～500℃）において高線膨張性となることや、ポリマー骨格の剛直性が高すぎる場合、フィルムの強度や柔軟性が損なわれるなどの課題は多く（特許文献1、非特許文献1）、高度な要求を十分に満たすものは未だ知られていない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2010-202729号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：Journal of Applied Polymer Science, Vol.62, 2303-2310(1996)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 従って、ガラスに代わるディスプレイ用基板材料となり得るような、高い耐熱性と、適度な線膨張係数および高い引っ張り強度を有する、ポリイミド系のディスプレイ基板用樹脂薄膜を製造することが依然として、求められている。

[0008] 本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、高い耐熱性と、適度な線膨張係数および高い引っ張り強度を有するディスプレイ機基板用樹脂薄膜を形成することができるディスプレイ基板用樹脂組成物の提供をその目的とする。

[0009] 詳しくは、本発明は、汎用性のある酸二無水物とジアミンを主成分とし、ディスプレイの製造プロセスに耐え得る耐熱性、適度な柔軟性、及び適度な線膨張係数、特に400～500℃付近における適度な線膨張係数を有する樹脂薄膜を形成することができるディスプレイ基板用樹脂組成物を提供することを目的とする。

なお、ここでいう適度な柔軟性とは、樹脂薄膜が、自己支持性があり、かつ、90度若しくはそれに近い角度に曲げても割れない程度の高い柔軟性をいう。

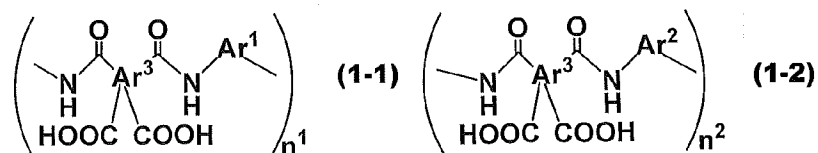
課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は今般、鋭意検討を重ねた結果、予想外にも、ピロメリット酸無水物（PMDA）と、p-フェニレンジアミン（pPDA）と、4,4'-ジアミノ-p-ターフェニル（TPDA）から誘導される、特定のポリアミック酸を含む樹脂組成物を使用することによって、ディスプレイ基板に必要な耐熱性、適度な柔軟性及び適度な線膨張係数を持つ樹脂薄膜が得られることを見出した。得られた樹脂薄膜はまた、高い引っ張り強度を有するものであり、これら特性からガラスに代わる特性を備えたすぐれたディスプレイ用基板材料となりうるものであることが分かった。本発明はこれらの知見に基づくものである。

[0011] よって本発明は、以下の通りの発明に関する。

<1> 下記の式（1-1）及び式（1-2）で表される構造単位を少なくとも50モル%含有するポリアミック酸であって、重量平均分子量が5000以上であるポリアミック酸を含む、ディスプレイ基板用樹脂組成物。

[化1]



[式中、

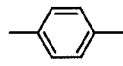
Ar¹は、下記式（2）の2価の基を表し、

Ar²は、下記式（3）の2価の基を表し、

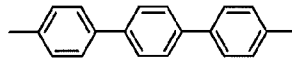
Ar³は、下記式（4）の4価の基を表し、かつ

n¹、n²は、各繰返し単位の数を示し、n¹/n²=1.7~8.2の条件を満たす]。

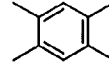
[化2]



(2)



(3)



(4)

[0012] <2> 前記<1>において、式(1-1)及び式(1-2)において、 n^1 および n^2 が、 $n^1/n^2=1.5\sim6.0$ の条件を満たすのがよい。

<3> 前記<1>または<2>において、前記ポリアミック酸が、式(1-1)及び式(1-2)で表される構造単位を少なくとも80モル%含有するのがよい。

[0013] <4> 前記<1>~<3>のいずれかにおいて、ディスプレイ基板用樹脂組成物が、溶剤に溶解されてなるのがよい。

[0014] <5> 前記<1>~<4>のいずれかのディスプレイ基板用樹脂組成物を用いて作製される、ディスプレイ基板用樹脂薄膜。

<6> 前記<5>のディスプレイ基板用樹脂薄膜を備える、画像表示装置。

[0015] <7> 前記<1>~<4>のいずれかのディスプレイ基板用樹脂組成物を用いることを特徴とする、ディスプレイ基板用樹脂薄膜の製造方法。一つの好ましい態様において、前記ディスプレイ基板用樹脂薄膜の製造方法は、前記ディスプレイ基板用樹脂組成物を基板へ塗布し、加熱する工程を含む。

<8> 前記<5>のディスプレイ基板用樹脂薄膜を用いることを特徴とする、画像表示装置の製造方法。

発明の効果

[0016] 本発明のディスプレイ基板用樹脂組成物は、汎用性のある酸二無水物及び汎用性のあるジアミンを主成分として製造することができ、これを用いることで、ウェットプロセスによって、高い耐熱性、適度な柔軟性及び適度な線膨張係数、特に400~500℃付近における適度な線膨張係数、を有する樹脂薄膜を大面積で再現性よく得ることができる。

それゆえ、本発明のディスプレイ基板用樹脂組成物を用いることで、ディスプレイの軽量化やコンパクト化だけでなく、原材料費の低減や製造効率の向上によるディスプレイの低価格化等も図ることが可能となる。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明について詳細に説明する。

[0018] ディスプレイ基板用樹脂組成物

本発明のディスプレイ基板用樹脂組成物は、前記したように、式(1-1)及び式(1-2)で表される構造単位を少なくとも50モル%含有するポリアミック酸であって、その重量平均分子量が5000以上であるポリアミック酸を含むものである。

[0019] また前記したように、式(1-1)及び式(1-2)において、 Ar^1 は、式(2)で表される2価の基を表し、 Ar^2 は、式(3)で表される2価の基を表し、 Ar^3 は、式(4)で表される4価の基を表す。

[0020] 式(1-1)及び式(1-2)において、 n^1 、 n^2 は、各繰り返し単位の数を示し、 $n^1/n^2=1.7\sim 8.2$ の条件を満たす。ここで、前記の n^1/n^2 の数値範囲の下限值は、好ましくは2.1、さらに好ましくは3.2である。一方、 n^1/n^2 の数値範囲の上限値は、好ましくは7.5、より好ましくは6.8、より一層好ましくは6.0、さらに好ましくは5.1である。

[0021] 適度な線膨張係数、耐熱性、柔軟性（特に引張強度）を有する樹脂薄膜を再現性よく得ることを考慮すると、 n^1/n^2 は、2.1～7.5を満たすことが好ましく、2.1～6.8を満たすことがより好ましく、3.2～6.0を満たすことがより一層好ましく、3.2～5.1を満たすことがさらに好ましい。

[0022] 本発明で用いるポリアミック酸は、式(1-1)及び式(1-2)で表される繰り返し単位を、少なくとも50モル%、好ましくは少なくとも60モル%、より好ましくは少なくとも70モル%、より一層好ましくは少なくとも80モル%、さらに好ましくは少なくとも90モル%含有する。このような量で、ポリアミック酸を用いることで、ディスプレイ基板に適した特性を

持つ樹脂薄膜を再現性よく得ることができる。

[0023] 本発明の特に好ましい態様によれば、ポリアミック酸は、式（１－１）及び式（１－２）で表される繰返し単位のみからコポリマー、すなわち、これら繰返し単位が１００モル％で含有されるポリマーである。

[0024] 本発明で用いるポリアミック酸の重量平均分子量は、５０００以上である必要があり、好ましくは１０，０００以上、より好ましくは２０，０００以上、より一層好ましくは３０，０００以上である。一方、本発明で用いるポリアミック酸の重量平均分子量の上限値は、通常２，０００，０００以下であるが、樹脂組成物（ワニス）の粘度が過度に高くなることを抑制することや柔軟性の高い樹脂薄膜を再現性よく得ること等を考慮すると、好ましくは１，０００，０００以下、より好ましくは２００，０００以下である。

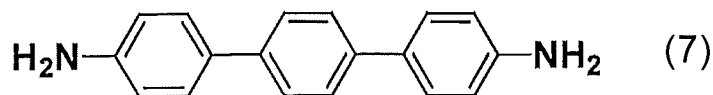
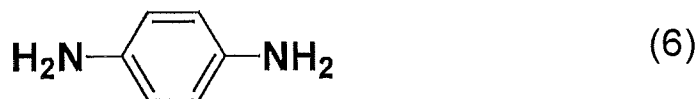
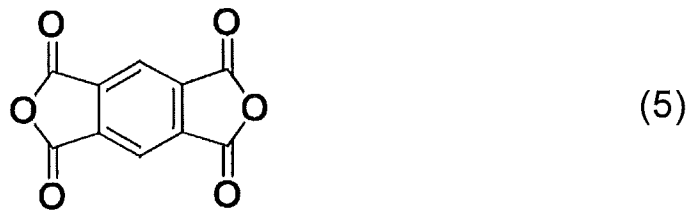
[0025] 本発明で用いるポリアミック酸は、式（１－１）及び式（１－２）で表される構造単位以外にも、他の構造単位（繰返し単位）を含んでもよい。このような他の構造単位の含有量は、５０モル％未満である必要があり、４０モル％未満であることが好ましく、３０モル％未満であることがより好ましく、２０モル％未満であることがより一層好ましく、１０モル％未満であることがさらに好ましい。

[0026] このような他の構造単位としては、*o*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、２-メチル-１，４-フェニレンジアミン、５-メチル-１，３-フェニレンジアミン、４-メチル-１，３-フェニレンジアミン、２-（トリフルオロメチル)-１，４-フェニレンジアミン、２-（トリフルオロメチル)-１，３-フェニレンジアミン及び４-（トリフルオロメチル)-１，３-フェニレンジアミン、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、２，３'-ジメチルベンジジン、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、２，３'-ビス（トリフルオロメチル)ベンジジン、４，４'-ジフェニルエーテル、４，４'-ビス（４-アミノフェノキシ)ビフェニル、４，４'-ジアミノベンズア

ニリド、5-アミノ-2-(3-アミノフェニル)-1H-ベンゾイミダゾール、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレンといったジアミンと、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニル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、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物といった酸二無水物とから誘導される構造などが挙げられる。

[0027] 本発明で用いるポリアミック酸は、酸二無水物としてのピロメリット酸無水物(PMDA)(式(5))と、ジアミンとしての、p-フェニレンジアミン(pPDA)(式(6))及び4,4''-ジアミノ-p-ターフェニル(TPDA)(式(7))とを反応させることで得ることができる。

[0028] [化3]



[0029] 上記反応において、ピロメリット酸無水物(PMDA)と、p-フェニレンジアミン(pPDA)及び4,4''-ジアミノ-p-ターフェニル(TPDA)からなるジアミンの仕込み比(モル比)は、所望するポリアミック酸

の分子量や構造単位の割合等を勘案して適宜設定することができるが、アミン成分1に対して、通常、酸無水物成分であるPMDA 0.7～1.3程度とすることができ、好ましく0.8～1.2程度である。

[0030] 一方、ジアミンであるpPDAとTPDAの仕込み比は、TPDAの物質質量(m^2)を1とした場合に、pPDAの物質質量(m^1)を、通常1.7～8.2程度とすることができ、好ましくは2.1～7.5、より好ましくは2.1～6.8、より一層好ましくは3.2～6.0、さらに好ましくは3.2～5.1、である。すなわち、 m^1 と m^2 は、通常、 $m^1/m^2=1.7\sim 8.2$ であり、好ましくは2.1～7.5であり、より好ましくは2.1～6.8であり、より一層好ましくは3.2～6.0であり、さらに好ましくは3.2～5.1である。

[0031] 上記反応は溶媒中で行うことが好ましく、溶媒を使用する場合、その種類は、反応に悪影響を及ぼさないものであれば、各種溶剤を用いることができる。

具体例としては、 m -クレゾール、2-ピロリドン、 N -メチル-2-ピロリドン、 N -エチル-2-ピロリドン、 N -ビニル-2-ピロリドン、 N ， N -ジメチルアセトアミド、 N ， N -ジメチルホルムアミド、3-メトキシ- N ， N -ジメチルプロピルアミド、3-エトキシ- N ， N -ジメチルプロピルアミド、3-プロポキシ- N ， N -ジメチルプロピルアミド、3-イソプロポキシ- N ， N -ジメチルプロピルアミド、3-ブトキシ- N ， N -ジメチルプロピルアミド、3-*sec*-ブトキシ- N ， N -ジメチルプロピルアミド、3-*tert*-ブトキシ- N ， N -ジメチルプロピルアミド、 γ -ブチロラクトン等のプロトン性溶剤等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0032] 反応温度は、用いる溶媒の融点から沸点までの範囲で適宜設定すればよく、通常0～100℃程度であるが、得られるポリアミック酸のイミド化を防いでポリアミック酸単位の高含有量を維持するためには、好ましくは0～70℃程度であり、より好ましくは0～60℃程度であり、より一層好ましく

は0～50℃程度である。

反応時間は、反応温度や原料物質の反応性に依存するため一概に規定できないが、通常1～100時間程度である。

[0033] 以上説明した方法によって、目的とするポリアミック酸を含む反応溶液を得ることができる。

[0034] 本発明においては、通常、上記反応溶液をろ過した後、そのろ液をそのまま、又は、希釈若しくは濃縮し、ディスプレイ基板用樹脂組成物（ワニス）として用いる。このようにすることで、得られる樹脂薄膜の耐熱性、柔軟性あるいは線膨張係数特性の悪化の原因となり得る不純物の混入を低減できるだけでなく、効率よく組成物を得ることができる。

希釈や濃縮に用いる溶媒は、特に限定されるものではなく、例えば、上記反応の反応溶媒の具体例と同様のものが挙げられ、それらは単独で又は2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0035] これらの中でも、平坦性の高い樹脂薄膜を再現性よく得ることを考慮すると、用いる溶剤としては、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトンが好ましい。

[0036] また、本発明においては、上記反応溶液を常法に従って後処理してポリアミック酸を単離した後、単離したポリアミック酸を溶媒に溶解又は分散させることで得られるワニスを、ディスプレイ基板用樹脂組成物として用いてもよい。この場合、平坦性の高い薄膜を再現性よく得ることを考慮すると、ポリアミック酸は溶媒に溶解していることが好ましい。溶解や分散に用いる溶媒は、特に限定されるものではなく、例えば、上記反応の反応溶媒の具体例と同様のものが挙げられ、それらは単独で又は2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0037] ポリアミック酸のワニス総質量に対する濃度は、作製する薄膜の厚みやワニス粘度等を勘案して適宜設定するものではあるが、通常0.5～30質量

%程度、好ましくは5～25質量%程度である。

[0038] また、ワニスの粘度も、作製する薄膜の厚み等勘案し適宜設定するものではあるが、特に5～50 μm 程度の厚さの樹脂薄膜を再現性よく得ること目的とする場合、通常、25℃で500～50,000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 程度、好ましくは1,000～20,000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 程度である。

ここで、ワニスの粘度は、市販の液体の粘度測定用粘度計を使用して、例えば、JIS K7117-2に記載の手順を参照して、ワニス温度25℃の条件にて測定することができる。好ましくは、粘度計としては、円錐平板型（コーンプレート型）回転粘度計を使用し、好ましくは同型の粘度計で標準コーンロータとして1°34'×R24を使用して、ワニス温度25℃の条件にて測定することができる。このような回転粘度計としては、例えば、東機産業株式会社製TVE-25Hが挙げられる。

[0039] 以上説明した本発明のディスプレイ基板用樹脂組成物を基体に塗布して加熱することで、高い耐熱性と、適度な柔軟性と、適度な線膨張係数とを有するポリイミドからなる樹脂薄膜を得ることができる。

[0040] 基体（基材）としては、例えば、プラスチック（ポリカーボネート、ポリメタクリレート、ポリスチレン、ポリエステル、ポリオレフィン、エポキシ、メラミン、トリアセチルセルロース、ABS、AS、ノルボルネン系樹脂等）、金属（シリコンウエハ等）、木材、紙、ガラス、スレート等が挙げられる。

[0041] 塗布する方法は、特に限定されるものではないが、例えば、キャストコート法、スピンコート法、ブレードコート法、ディップコート法、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法、インクジェット法、印刷法（凸版、凹版、平版、スクリーン印刷等）等が挙げられる。

[0042] また本発明のディスプレイ基板用樹脂組成物中に含むポリアミック酸をイミド化させる方法としては、基板上に塗布した樹脂組成物をそのまま加熱する熱イミド化、及び、樹脂組成物中に触媒を添加し加熱する触媒イミド化が挙げられる。

[0043] ポリアミック酸の触媒イミド化は、本発明の樹脂組成物中に触媒を添加し、攪拌することにより触媒添加樹脂組成物を調整した後、基板へ塗布、加熱することで樹脂薄膜が得られる。触媒の量はアミド酸基の0.1から30モル倍、好ましくは1から20モル倍である。また触媒添加樹脂組成物中に脱水剤として無水酢酸等を加えることもでき、その量はアミド酸基の1から50モル倍、好ましくは3から30モル倍である。

[0044] イミド化触媒としては三級アミンを用いることが好ましい。三級アミンとしては、ピリジン、置換ピリジン類、イミダゾール、置換イミダゾール類、ピコリン、キノリン、イソキノリンなどが好ましい。

[0045] 熱イミド化、及び触媒イミド化時の加熱温度は、450℃以下が好ましい。450℃を超えると、得られる樹脂薄膜が脆くなり、ディスプレイ基板用途に適した樹脂薄膜を得ることができない場合がある。

また、得られる樹脂薄膜の耐熱性と線膨張係数特性を考慮すると、塗布した樹脂組成物を50℃～100℃で5分間～2時間加熱した後に、そのまま段階的に加熱温度を上昇させて最終的に375℃超～450℃で30分～4時間加熱することが望ましい。

特に、塗布した樹脂組成物は、50℃～100℃で5分間～2時間加熱した後に、100℃超～200℃で5分間～2時間、次いで、200℃超～375℃で5分間～2時間、最後に375℃超～450℃で30分～4時間加熱することが好ましい。

加熱に用いる器具は、例えばホットプレート、オーブン等が挙げられる。加熱雰囲気は、空気下であっても不活性ガス下であってもよく、また、常圧下であっても減圧下であってもよい。

[0046] 樹脂薄膜の厚さは、特にフレキシブルディスプレイ用の基板として用いる場合、通常1～60μm程度、好ましくは5～50μm程度であり、加熱前の塗膜の厚さを調整して所望の厚さの樹脂薄膜を形成する。

[0047] 以上説明した樹脂薄膜は、フレキシブルディスプレイ基板のベースフィルムとして必要な各条件を満たすことから、フレキシブルディスプレイ基板の

ベースフィルムとして使用するのに最適である。

実施例

[0048] 以下、実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

[0049] [1] 実施例で用いる略記号

本実施例で使用する略号は以下のとおりである。

<無水物>

PMDA : ピロメリット酸無水物

<アミン>

pPDA : p-フェニレンジアミン

TPDA : 4,4"-ジアミノ-p-ターフェニル

<溶剤>

NMP : N-メチル-2-ピロリドン

[0050] [2] ディスプレイ基板用樹脂組成物の調整（ポリアミック酸の合成）

<実施例1>

pPDA 0.825 g (0.00763モル) と TPDA 0.271 g (0.00104モル) を NMP 22.05 g に溶解し、PMDA 1.854 g (0.00850モル) を添加した後、窒素雰囲気下、23℃で24時間反応させた。

得られたポリマーの重量平均分子量 (Mw) は89,000、分子量分布 (Mw/Mn) は9.3であった。この溶液をディスプレイ基板用樹脂組成物とした。

[0051] なお、重量分子量 (Mw) 及び分子量分布の測定は、日本分光株式会社製GPC装置（カラム：Shodex製 OHpak SB803-HQ、及び OHpak SB804-HQ；溶離液：ジメチルホルムアミド/LiBr・H₂O (29.6 mM) /H₃PO₄ (29.6 mM) /THF (0.1 wt %)；流量：1.0 mL/分；カラム温度：40℃；Mw：標準ポリスチレン換算値）を用いて行った（以下の実施例及び比較例において、同じ）。

また、ワニス溶液の粘度は、東機産業株式会社製コーンプレート型回転粘度計TVE-25Hを用いて測定した（ワニス温度25℃）。

[0052] <実施例2>

pPDA 0.799 g (0.00739モル) とTPDA 0.313 g (0.00120モル) をNMP 22.05 gに溶解し、PMDA 1.837 g (0.00842モル) を添加した後、窒素雰囲気下、23℃で24時間反応させた。

得られたポリマーのM_wは86,600、分子量分布は9.4であった。
この溶液をディスプレイ基板用樹脂組成物とした。

[0053] <実施例3>

pPDA 0.724 g (0.00670モル) とTPDA 0.436 g (0.00167モル) をNMP 22.05 gに溶解し、PMDA 1.790 g (0.00821モル) を添加した後、窒素雰囲気下、23℃で24時間反応させた。

得られたポリマーのM_wは82,600、分子量分布は9.7であった。
この溶液をディスプレイ基板用樹脂組成物とした。

[0054] <実施例4>

pPDA 0.665 g (0.00615モル) とTPDA 0.533 g (0.00205モル) をNMP 22.05 gに溶解し、PMDA 1.752 g (0.00803モル) を添加した後、窒素雰囲気下、23℃で24時間反応させた。

得られたポリマーのM_wは93,300、分子量分布は8.7であった。
この溶液をディスプレイ基板用樹脂組成物とした。

[0055] <実施例5>

pPDA 0.608 g (0.00562モル) とTPDA 0.627 g (0.00241モル) をNMP 22.05 gに溶解し、PMDA 1.716 g (0.00787モル) を添加した後、窒素雰囲気下、23℃で24時間反応させた。

得られたポリマーのM_wは85,700、分子量分布は9.6であった。
この溶液をディスプレイ基板用樹脂組成物とした。

[0056] <実施例6>

pPDA 0.553 g (0.00511モル)とTPDA 0.716 g (0.00275モル)をNMP 22.05 gに溶解し、PMDA 1.681 g (0.00771モル)を添加した後、窒素雰囲気下、23℃で24時間反応させた。

得られたポリマーのM_wは91,100、分子量分布は9.5であった。
この溶液をディスプレイ基板用樹脂組成物とした。

[0057] <比較例1>

pPDA 0.852 g (0.00788モル)とTPDA 0.228 g (0.00088モル)をNMP 22.05 gに溶解し、PMDA 1.871 g (0.00858モル)を添加した後、窒素雰囲気下、23℃で24時間反応させた。

得られたポリマーのM_wは92,100、分子量分布は9.7であった。
この溶液をディスプレイ基板用樹脂組成物とした。

[0058] <比較例2>

pPDA 0.500 g (0.00462モル)とTPDA 0.803 g (0.00308モル)をNMP 22.05 gに溶解し、PMDA 1.647 g (0.00755モル)を添加した後、窒素雰囲気下、23℃で24時間反応させた。

得られたポリマーのM_wは112,000、分子量分布は9.1であった。
この溶液をディスプレイ基板用樹脂組成物とした。

[0059] <比較例3> (PMDA (98) // PDA (100))

pPDA 0.991 g (0.00916モル)をNMP 22.05 gに溶解し、PMDA 1.959 g (0.00898モル)を添加した後、窒素雰囲気下、23℃で24時間反応させた。

得られたポリマーのM_wは79,100、分子量分布は9.9であった。

この溶液をディスプレイ基板用樹脂組成物とした。

[0060] 以上の実施例及び比較例の各ディスプレイ基板用樹脂組成物を組成比、物性をまとめると下記の表 1 の通りであった。

[0061] [表1]

	仕込み比 (mol%)			pPDA/TPDA (n^1/n^2 相当)	ワニス物性		
	PMDA	pPDA	TPDA		ワニス(反応終了後) 粘度 (mPa・s, 25℃)	GPC	
						Mw	Mw/Mn
比較例1	98.0	90	10	9.0	4,090	92,100	9.7
実施例1	98.0	88	12	7.3	5,980	89,000	9.3
実施例2	98.0	86	14	6.1	6,070	86,600	9.4
実施例3	98.0	80	20	4.0	5,520	82,600	9.7
実施例4	98.0	75	25	3.0	7,200	93,300	8.7
実施例5	98.0	70	30	2.3	6,990	85,700	9.6
実施例6	98.0	65	35	1.9	9,440	91,100	9.5
比較例2	98.0	60	40	1.5	15,280	112,000	9.1
比較例3	98.0	100	0	-	2,870	79,100	9.9

[0062] [3] ディスプレイ基板用樹脂薄膜の作製（ポリイミドフィルムの作製）

＜樹脂薄膜 1（実施例）＞

実施例 1 で得られたディスプレイ基板用樹脂組成物をワニスとして使用し、塗布厚 300 μ m のドクターブレードを用いてシリコンウエハ基板上に塗布し、空気下、90℃で、20 分間ベークした後、窒素雰囲気下にて、オーブン内で 120℃、30 分間、続いて 180℃、20 分間、続いて 240℃、20 分間、続いて 300℃、20 分間、続いて 400℃、20 分間、続いて 450℃、60 分間、ベークを行って樹脂薄膜を作製した。

[0063] ＜樹脂薄膜 2～6（実施例）及び樹脂薄膜 C 1～C 3（比較例）＞

実施例 1 で得られたディスプレイ基板用樹脂組成物の代わりに、それぞれ樹脂薄膜 2～6（実施例）及び比較例 1～3 で得られたディスプレイ基板用樹脂組成物をワニスとして用いた以外は、樹脂薄膜 1 と同様の方法によって、各樹脂薄膜を作製した。

[0064] [4] 樹脂薄膜の評価

得られた樹脂薄膜の評価を、以下の方法に従って行った。なお、薄膜は、各評価試験のためにそれぞれ作製した。

[0065] <膜厚の測定>

樹脂薄膜の膜厚を、株式会社ミットヨ製マイクロメータを用いて測定した。

[0066] <耐熱性評価>

樹脂被膜の耐熱性評価のために、樹脂薄膜の1%質量減少温度 ($T_d 1\%$ ($^{\circ}\text{C}$)) と5%質量減少温度 ($T_d 5\%$ ($^{\circ}\text{C}$))を測定した。測定は、ブルカー・エイエックスエス株式会社製TG/DTA2000SAを用いて行った(昇温レート: 毎分 10°C で 50°C から 800°C まで)。

[0067] <線膨張係数の測定>

樹脂薄膜の線膨張係数の測定は、株式会社島津製作所製TMA-60(昇温レート: 毎分 5°C で 50°C から 560°C まで)を用いて測定した(試験片: 幅4mm、長さ12mm、荷重: 3.0g)。なお、線膨張係数は、 100°C ~ 400°C と 400°C ~ 500°C の各温度領域での平均値を示した。

[0068] <引張試験>

樹脂薄膜の引張強度を測定した。測定は、株式会社島津製作所製AUTOGRAPH/AGS-Xを用いて、室温下($25 \pm 2^{\circ}\text{C}$)で引張試験を行った(試験片サイズ: $50\text{mm} \times 10\text{mm} \times 0.013\text{--}0.016\text{mm}$ 、チャック間隔: 20mm、引張速度: $5\text{mm}/\text{min}$)。なお、結果における各値は、測定4回の平均値を示した。

[0069] 結果は表2に示した通りであった。

[0070]

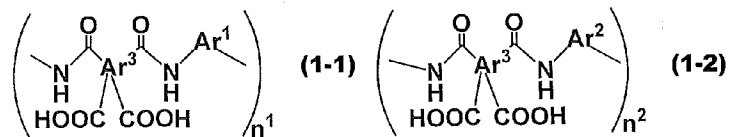
[表2]

	ワニス	膜厚 [μm]	質量減少温度 [$^{\circ}\text{C}$]		線膨張係数 [ppm/K]		引張強度 [MPa]
			Td 1%	Td 5%	100-400 $^{\circ}\text{C}$	400-500 $^{\circ}\text{C}$	
樹脂薄膜C1	比較例1	13	576	607	-1.0	-6.1	214
樹脂薄膜1	実施例1	13	573	604	-1.7	-7.2	254
樹脂薄膜2	実施例2	13	560	602	1.2	-5.0	289
樹脂薄膜3	実施例3	14	569	603	-0.4	-7.4	301
樹脂薄膜4	実施例4	14	567	603	-1.8	-10.5	274
樹脂薄膜5	実施例5	13	562	602	-2.2	-10.5	282
樹脂薄膜6	実施例6	13	575	604	1.0	-10.6	254
樹脂薄膜C2	比較例2	14	574	604	-1.0	-13.0	222
樹脂薄膜C3	比較例3	16	545	607	4.1	-0.7	74

請求の範囲

[請求項1] 下記の式（１－１）及び式（１－２）で表される構造単位を少なくとも５０モル％含有するポリアミック酸であって、重量平均分子量が５０００以上であるポリアミック酸を含む、ディスプレイ基板用樹脂組成物。

[化1]



[式中、

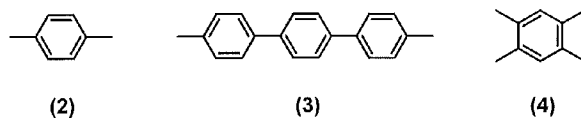
Ar^1 は、下記式（２）の２価の基を表し、

Ar^2 は、下記式（３）の２価の基を表し、

Ar^3 は、下記式（４）の４価の基を表し、かつ

n^1 、 n^2 は、各繰り返し単位の数を示し、 $n^1/n^2=1.7 \sim 8.2$ の条件を満たす]。

[化2]



[請求項2] 前記式（１－１）及び式（１－２）において、 n^1 および n^2 が、 $n^1/n^2=1.5 \sim 6.0$ の条件を満たす、請求項１に記載のディスプレイ基板用樹脂組成物。

[請求項3] 前記ポリアミック酸が、式（１－１）及び式（１－２）で表される構造単位を少なくとも８０モル％含有する、請求項１または２に記載のディスプレイ基板用樹脂組成物。

[請求項4] 溶剤に溶解されてなる、請求項１～３のいずれか一項に記載のディ

スプレイ基板用樹脂組成物。

[請求項5] 請求項1～4のいずれか一項に記載のディスプレイ基板用樹脂組成物を用いて作製される、ディスプレイ基板用樹脂薄膜。

[請求項6] 請求項5に記載のディスプレイ基板用樹脂薄膜を備える、画像表示装置。

[請求項7] 請求項1～4のいずれか一項に記載のディスプレイ基板用樹脂組成物を用いることを特徴とする、ディスプレイ基板用樹脂薄膜の製造方法。

[請求項8] 請求項5に記載のディスプレイ基板用樹脂薄膜を用いることを特徴とする、画像表示装置の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/065289

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G73/10(2006.01)i, C08L79/08(2006.01)i, G02F1/1333(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)

C08G73/10-73/16, C08L79/08, G02F1/1333

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 1-214840 A (Hitachi, Ltd., Hitachi Chemical Co., Ltd.), 29 August 1989 (29.08.1989), claims; page 2, lower left column, lines 1 to 3; example 4 (Family: none)	1-8
A	JP 2002-287121 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 03 October 2002 (03.10.2002), claims; examples (Family: none)	1-8
A	JP 2007-46045 A (Teijin Ltd.), 22 February 2007 (22.02.2007), claims; paragraph [0005]; examples (Family: none)	1-8

☒ 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
21 August, 2014 (21.08.14)

Date of mailing of the international search report
02 September, 2014 (02.09.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/065289

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 8-217877 A (Kaneka Corp.), 27 August 1996 (27.08.1996), claims; paragraph [0011]; examples (Family: none)	1-8
A	JP 2006-267823 A (Chisso Corp., Chisso Petrochemical Corp.), 05 October 2006 (05.10.2006), claims; paragraph [0013]; examples (Family: none)	1-8
A	US 5310863 A (International Business Machines Corp.), 10 May 1994 (10.05.1994), entire text (Family: none)	1-8
P,A	WO 2013/133168 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 12 September 2013 (12.09.2013), claims; examples & TW 201348334 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G73/10(2006.01)i, C08L79/08(2006.01)i, G02F1/1333(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（I P C））

Int.Cl. C08G73/10-73/16, C08L79/08, G02F1/1333

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 1-214840 A（株式会社日立製作所，日立化成工業株式会社） 1989.08.29，特許請求の範囲，第2頁左下欄第1行～第3行，実施 例4 （ファミリーなし）	1-8
A	JP 2002-287121 A（住友ベークライト株式会社）2002.10.03，特許 請求の範囲，実施例 （ファミリーなし）	1-8
A	JP 2007-46045 A（帝人株式会社）2007.02.22，特許請求の範囲，[O O O 5]，実施例 （ファミリーなし）	1-8

☒ 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

2 1 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 2 . 0 9 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

内田 靖恵

4 J

9 5 5 3

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 8-217877 A (鐘淵化学工業株式会社) 1996.08.27, 特許請求の範囲, [0011], 実施例 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2006-267823 A (チッソ株式会社, チッソ石油化学株式会社) 2006.10.05, 特許請求の範囲, [0013], 実施例 (ファミリーなし)	1-8
A	US 5310863 A (International Business Machines Corporation) 1994.05.10, 全文 (ファミリーなし)	1-8
P, A	WO 2013/133168 A1 (日産化学工業株式会社) 2013.09.12, 特許請求の範囲, 実施例 & TW 201348334 A	1-8