

(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 7 月 24 日(24.07.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/112558 A1

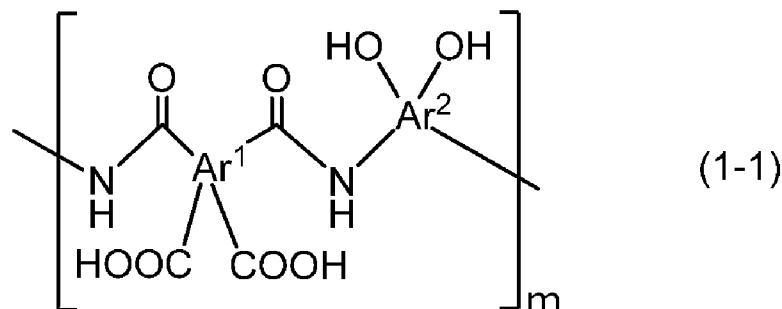
- (51) 国際特許分類:
C08G 73/10 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
C08G 73/22 (2006.01) *H05B 33/02* (2006.01)
G09F 9/30 (2006.01) *H05B 33/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/050679
- (22) 国際出願日: 2014 年 1 月 16 日(16.01.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-005332 2013 年 1 月 16 日(16.01.2013) 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三丁目 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).
- (74) 代理人: 萼 経夫, 外(HANABUSA, Tsuneo et al.); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台 3 丁目 2 番地 新御茶ノ水アーバントリニティ 萼特許事務所内 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))

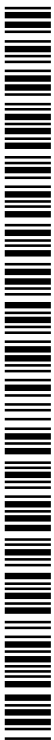
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING RESIN THIN FILM FOR DISPLAY SUBSTRATES AND COMPOSITION FOR FORMING RESIN THIN FILM FOR DISPLAY SUBSTRATES

(54) 発明の名称: ディスプレイ基板用樹脂薄膜の製造方法及びディスプレイ基板用樹脂薄膜形成用組成物



(57) Abstract: [Problem] To provide a production method which provides a resin thin film that is suitable for a substrate for flexible displays, said resin thin film having high heat resistance, good flexibility and good separability from glass. [Solution] A method for producing a resin thin film for display substrates, which is characterized by comprising a step wherein a composition for forming a resin thin film, said composition containing a polyamic acid that is represented by formula (1-1) and has a weight average molecular weight of 5,000 or more, is applied to a base and heated thereon. (In the formula, each of Ar¹ and Ar² represents, for example, a biphenyl-3,3',4,4'-tetrayl group; and m represents the number of repeating units, which is a positive integer.)

(57) 要約: 【課題】高い耐熱性及び良好な柔軟性を有し、ガラスとの良好な剥離性を示す、フレキシブルディスプレイの基板に好適な樹脂薄膜を与える製造方法を提供すること。【解決手段】下記式(1-1)で表される重量平均分子量が5,000以上であるポリアミック酸を含む樹脂薄膜形成用組成物を基体に塗布し、加熱する段階を含む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。(式中、Ar¹およびAr²は、例えば、ビフェニル-3,3',4,4'-テトライル基を表し、mは繰り返し単位の数を表し正の整数である。)



WO 2014/112558 A1

明 細 書

発明の名称：

ディスプレイ基板用樹脂薄膜の製造方法及びディスプレイ基板用樹脂薄膜形成用組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ディスプレイ基板用樹脂薄膜の製造方法及びディスプレイ基板用樹脂薄膜形成用組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年、有機エレクトロルミネッセンス（以下、有機ＥＬともいう。）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、超薄化、軽量化、フレキシブル化といった要求がますます高まり、基板材料として柔軟な樹脂材料が注目されている。

一方、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、その製造プロセスにおいて、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、 200°C 以上、場合によっては 300°C 以上もの高温処理が必要となる。

それゆえ、ディスプレイの基板材料としてガラスの代わりに樹脂材料を用いるにあたり、該樹脂材料には高い耐熱性が求められる。

この点、ポリベンゾオキサゾールが高い耐熱性を有することが知られており、基板材料への適用を検討したポリベンゾオキサゾールからなるフィルムやその製造方法についての報告がなされている（特許文献１～４）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：国際公開２００１／３４６７９号パンフレット

特許文献２：特開２００１－３４８４２８号公報

特許文献３：国際公開２００６／１２６４５４号パンフレット

特許文献４：特開２００４－２３１８７５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかし、特に、フレキシブルディスプレイの量産プロセスに適した、簡便に調製できる原料を用いるディスプレイの基材向けのフィルム等の製造方法や、そのような原料については十分な報告がなされていなかった。

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、簡便に調製できる樹脂薄膜形成用組成物を用いて、フレキシブルディスプレイの製造プロセスにおける高温処理に耐え得る耐熱性、適度な柔軟性及びガラス基板からの良好な剥離性を有する樹脂薄膜を与える製造方法と、そのような樹脂薄膜形成用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、自己支持性があり且つ90度に曲げても割れない程度の高い柔軟性をいう。また、剥離性とは、樹脂薄膜が形成された基体から樹脂薄膜自身が自然に脱落することがなく、但し外部からの力によって容易に剥離できる程度の、量産プロセスに用いるのに十分な基体との密着性を有することを意味する。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、特定の芳香族二無水物と、特定の芳香族ジアミンとから誘導される骨格を少なくとも60モル%以上含むポリアミック酸を含む樹脂薄膜形成用組成物を、ガラス基板上に塗布して加熱することによって、ディスプレイの基板として用いるのに特に適した樹脂薄膜を製造し得ることを見出し、本発明を完成させた。

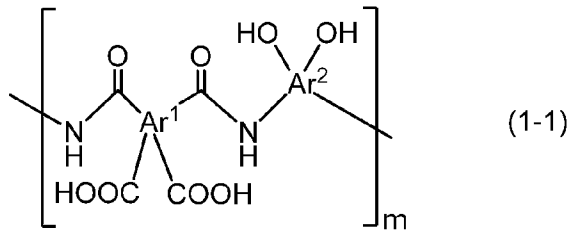
なお、特許文献4には、ポリイミドを用いたフィルムの製造方法は開示されているが、本発明の所定のポリアミック酸を含むディスプレイ基板用樹脂薄膜形成用組成物やこれを用いた製造方法、その製造方法から得られる樹脂薄膜が特にディスプレイ基板に用いるのに適した特性を有することについては一切開示されていない。

すなわち、本発明は、

1. 下記式(1-1)で表される重量平均分子量が5,000以上であるポ

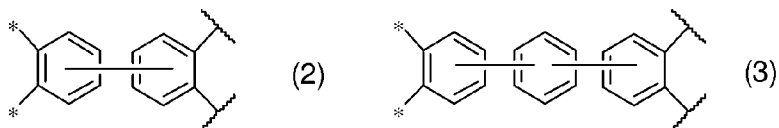
リアミック酸を含む樹脂薄膜形成用組成物を基体に塗布し、加熱する段階を含むことを特徴とするディスプレイ基板用樹脂薄膜の製造方法、

[化1]



〔式（１－１）中、 Ar^1 は、下記式（２）又は式（３）

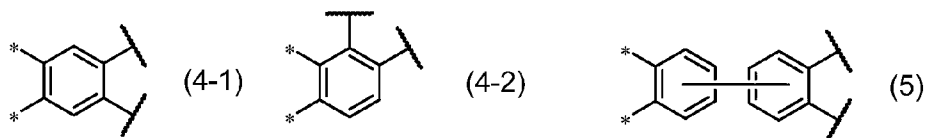
[化2]



（式（２）及び式（３）中、星印及び波線印は結合手を示し、星印が付された２つの結合手のうちの１つ及び波線印が付された２つの結合手のうちの１つはカルボキシ基と結合する。）で表される４価の基を表し、

Ar^2 は、下記式（４－１）、式（４－２）又は式（５）

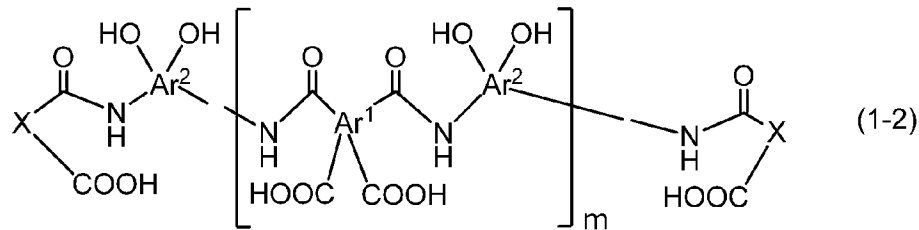
[化3]



（式（４－１）、式（４－２）及び式（５）中、星印及び波線印は結合手を示し、星印が付された２つの結合手のうちの１つ及び波線印が付された２つの結合手のうちの１つはヒドロキシ基と結合する。）で表される４価の基を表し、 m は、繰り返し単位の数を表し、正の整数である。〕

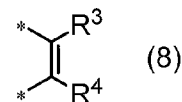
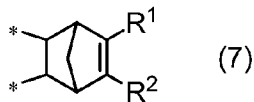
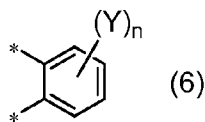
２．前記ポリリアミック酸が、下記式（１－２）で表される、１．に記載の製造方法、

[化4]



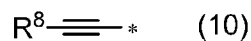
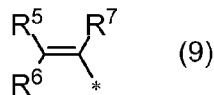
{式(1-2)中、Xは、下記式(6)乃至式(8)のいずれかで表される2価の基を表し、Ar¹、Ar²及びmは、前記と同じ意味を表す。

[化5]



〔式(6)乃至式(8)中、R¹～R⁴は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素原子数1～20のアルキル基を表し、Yは、下記式(9)又は式(10)で表される1価の基を表し、nは、芳香環に結合するYの数を表し、1～3の整数であり、星印は結合手を示す。

[化6]



(式(9)及び式(10)中、R⁵～R⁸は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素原子数6～20のアリール基を表し、星印は結合手を示す。)〕}

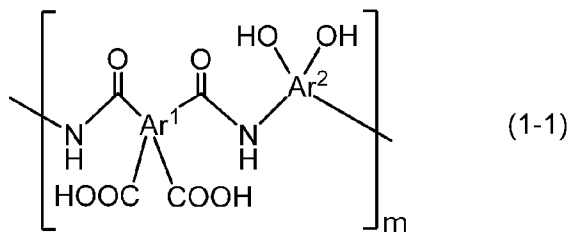
3. 前記基体が、ガラス基体である、1. 又は2. に記載の製造方法、
4. 前記加熱が、段階的に加熱温度を上昇させて行われることを特徴とする、1. ～3. のいずれかに記載の製造方法、
5. 段階的に加熱温度を上昇させる手順が、50℃～100℃で5分間～2時間加熱、100℃超～200℃で5分間～2時間加熱、200℃超～375℃で5分間～2時間加熱、そして375℃超～500℃で30分～4時間加熱の順に行われる、4. に記載の製造方法、
6. 1. ～5. のいずれかに記載の製造方法から得られるディスプレイ基板

用樹脂薄膜、

7. 6. のディスプレイ基板用樹脂薄膜からなるフレキシブルディスプレイ基板、

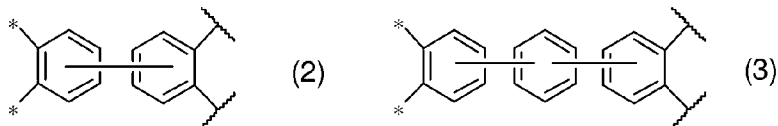
8. 下記式（1-1）で表される重量平均分子量が5,000以上であるポリアミク酸を含むディスプレイ基板用樹脂薄膜形成用組成物、

[化7]



〔式（1-1）中、Ar¹は、下記式（2）又は式（3）

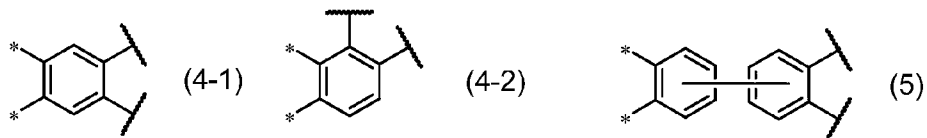
[化8]



（式（2）及び式（3）中、星印及び波線印は結合手を示し、星印が付された2つの結合手のうちの1つ及び波線印が付された2つの結合手のうちの1つはカルボキシ基と結合する。）で表される4価の基を表し、

Ar²は、下記式（4-1）、式（4-2）又は式（5）

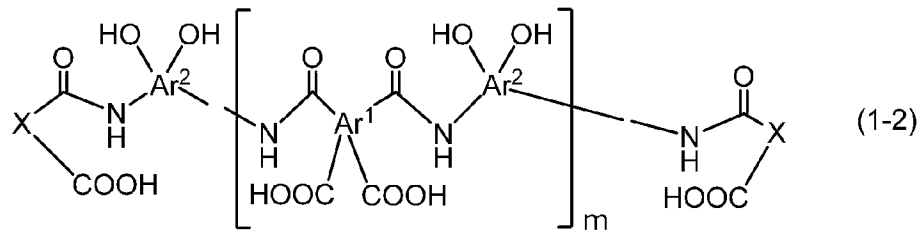
[化9]



（式（4-1）、式（4-2）及び式（5）中、星印及び波線印は結合手を示し、星印が付された2つの結合手のうちの1つ及び波線印が付された2つの結合手のうちの1つはヒドロキシ基と結合する。）で表される4価の基を表し、mは、繰り返し単位の数を表し、正の整数である。〕

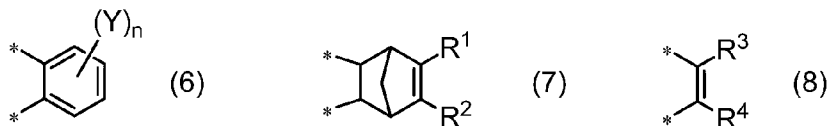
9. 前記ポリアミク酸が、下記式（1-2）で表される、8. に記載のディスプレイ基板用樹脂薄膜形成用組成物

[化10]



{式(1-2)中、Xは、下記式(6)乃至式(8)のいずれかで表される2価の基を表し、Ar¹、Ar²及びmは、前記と同じ意味を表す。

[化11]



{式(6)乃至式(8)中、R¹~R⁴は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素原子数1~20のアルキル基を表し、Yは、下記式(9)又は式(10)で表される1価の基を表し、nは、芳香環に結合するYの数を表し、1~3の整数であり、星印は結合手を示す。

[化12]



(式(9)及び式(10)中、R⁵~R⁸は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素原子数6~20のアリール基を表し、星印は結合手を示す。))

発明の効果

[0006] 樹脂薄膜を基板として用いたフレキシブルディスプレイは、耐熱性の点で優れた材料であるガラス基体の上に樹脂薄膜を形成する工程、該樹脂薄膜の上にアクティブマトリックス層等を高温下で順次形成する工程、その後、そのアクティブマトリックス層等が形成された樹脂薄膜をガラス基体から剥離する工程によって製造される。

本発明の製造方法によれば、高い耐熱性及び良好な柔軟性を有し、ガラス

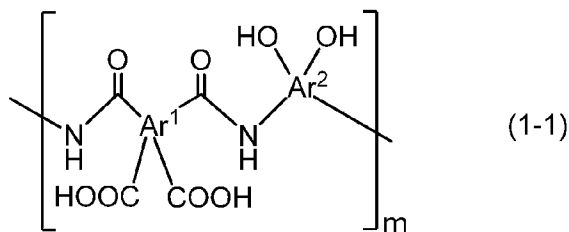
との良好な剥離性を示す樹脂薄膜を製造でき、また該製造方法で使用する本発明の樹脂薄膜形成用組成物は、フレキシブルディスプレイの製造における低コスト化や製造プロセスの簡略化、歩留向上等に寄与し得る。

発明を実施するための形態

[0007] 以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の製造方法では、下記式（１－１）で表される重量平均分子量が５，０００以上であるポリアミック酸を含む樹脂薄膜形成用組成物を使用する。

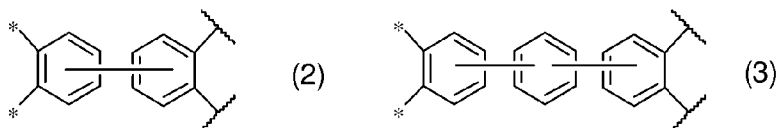
[0008] [化13]



[0009] 前記式（１－１）中、 m は、繰り返し単位の数を表し、正の整数である。

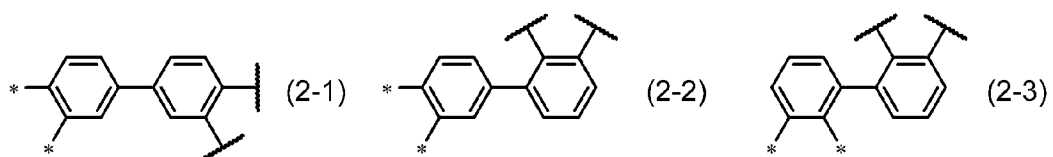
また Ar^1 は、下記式（２）又は式（３）で表される４価の基を表す。

[化14]



[0010] 式（２）及び式（３）中、星印及び波線印は結合手を示し、各ベンゼン環の間にある単結合は、ベンゼン環の任意の位置にあることを意味する。例えば、式（２）で表される４価の基は、２つのベンゼン環が式（２－１）乃至式（２－３）のいずれかの態様で結合してなる基を含む。

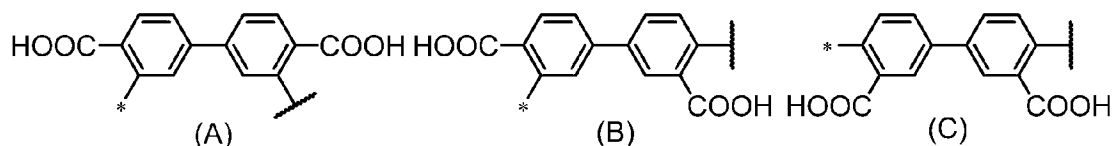
[化15]



[0011] また、式（２）及び式（３）中、星印が付された２つの結合手のうちの１

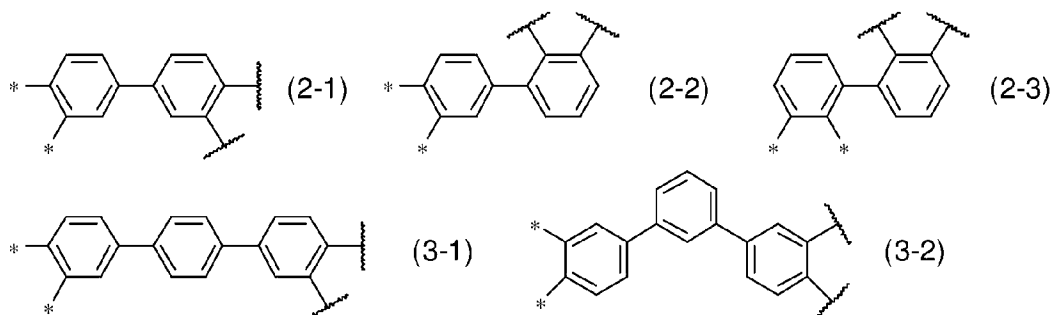
つ及び波線印が付された2つの結合手のうちの1つは、式(1-1)中の Ar^1 に結合するカルボキシ基と結合する。例えば、 Ar^1 が、式(2-1)で表される基である場合、式(1-1)中のカルボキシ基は、式(A)乃至式(C)のいずれかの態様で Ar^1 に結合する。

[化16]



[0012] 式(2)又は式(3)で表される基の例としては、式(2-1)乃至式(2-3)、式(3-1)又は式(3-2)で表される基等が挙げられる。

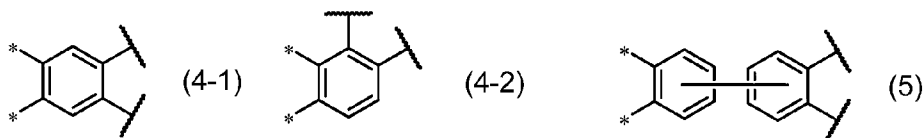
[化17]



[0013] とりわけ、高い柔軟性を有する樹脂薄膜を再現性よく製造することを考慮すると、 Ar^1 は式(2-1)又は式(3-1)で表される基が好ましく、原料である酸二無水物の入手容易性を考慮すると、式(2-1)で表される基がより好ましい。

[0014] 前記式(1-1)中、 Ar^2 は、下記式(4-1)、式(4-2)又は式(5)で表される4価の基を表す。

[化18]

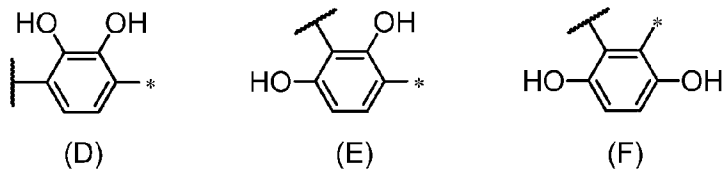


[0015] 式(4-1)、式(4-2)及び式(5)中、星印及び波線印は結合手を示し、式(5)中、2つのベンゼン環の間にある単結合は、上述と同じよう

に、ベンゼン環の任意の位置にあることを意味する。

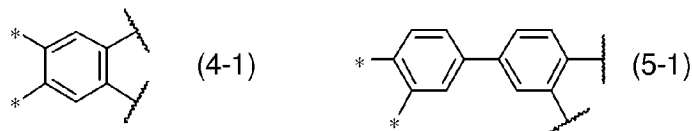
[0016] 式(4-1)、式(4-2)及び式(5)中、星印が付された2つの結合手のうちの1つ及び波線印が付された2つの結合手のうちの1つは、式(1-1)中の Ar^2 に結合するヒドロキシ基と結合する。例えば、 Ar^2 が、式(4-2)で表される基である場合、式(1-1)のヒドロキシ基は、式(D)乃至式(F)のいずれかの態様で Ar^2 に結合する。

[化19]



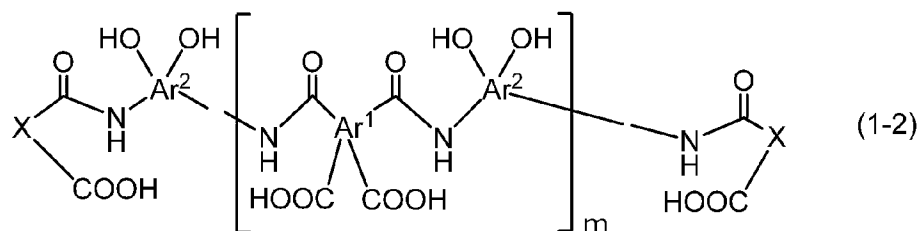
[0017] とりわけ、原料であるジアミンの入手容易性を考慮すると、 Ar^2 は下記式(4-1)で表される基又は下記式(5-1)で表される基が好ましく、高い柔軟性を有する樹脂薄膜を再現性よく製造することを考慮すると、式(5-1)で表される基がより好ましい。

[化20]



[0018] 本発明では、前記式(1-1)で表されるポリアミック酸として、両末端に不飽和結合を有する、下記式(1-2)で表されるポリアミック酸を用いることで、より高い柔軟性とより高い耐熱性を有する樹脂薄膜を製造できる。

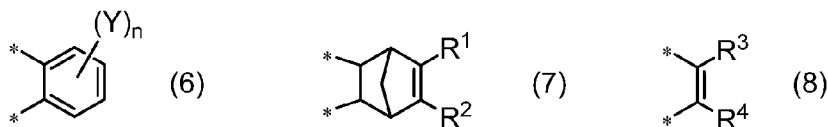
[化21]



[0019] 式(1-2)中、Xは、下記式(6)乃至式(8)のいずれかで表される

2価の基を表し、 $A r^1$ 、 $A r^2$ 及び m は、前記と同じ意味を示す。

[化22]



[0020] 式(6)中、 Y は、下記式(9)又は式(10)で表される1価の基を表し、星印は結合手を示す。

[化23]



[0021] 式(9)及び式(10)中、 $R^5 \sim R^8$ は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素原子数6～20のアリール基を表す。

[0022] 炭素原子数6～20のアリール基としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基等が挙げられる。

[0023] $R^5 \sim R^8$ は、ポリアミク酸の有機溶媒への溶解性を高めることを考慮すると、水素原子又は炭素原子数14以下のアリール基であることが好ましく、水素原子又は炭素原子数10以下のアリール基であることがより好ましく、水素原子又はフェニル基であることがより一層好ましい。また、 $R^5 \sim R^7$ のうち少なくとも1つが水素原子であることが好ましく、2つの基が水素原子であることがより好ましい。

[0024] 式(6)中、 n は、芳香環に結合する Y の数を表し、1～3の整数であるが、1又は2であることが好ましい。なお、 n が2以上である場合、複数ある Y は、全て同一であってもよく異なってもよい。

[0025] 式(7)及び式(8)中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素原子数1～20のアルキル基を表す。

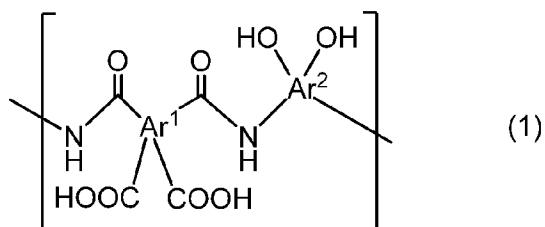
[0026] 炭素原子数1～20のアルキル基としては、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよく、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピ

ル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基等の炭素原子数1～20の直鎖又は分岐鎖状アルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、ビスシクロブチル基、ビスシクロペンチル基、ビスシクロヘキシル基、ビスシクロヘプチル基、ビスシクロオクチル基、ビスシクロノニル基、ビスシクロデシル基等の炭素原子数3～20の環状アルキル基等が挙げられる。

[0027] $R^1 \sim R^4$ は、ポリアミック酸の有機溶媒への溶解性を高めることを考慮すると、水素原子又は炭素原子数10以下のアルキル基であることが好ましく、水素原子又は炭素原子数4以下のアルキル基であることがより好ましく、水素原子又はメチル基であることがより一層好ましい。また、 R^1 及び R^2 と、 R^3 及び R^4 のうちそれぞれ1つの基は水素原子であることが好ましい。

[0028] 本発明で用いるポリアミック酸は、下記式(1)で表される繰り返し単位を、ポリアミック酸を構成する繰り返し単位の全体に基いて、少なくとも60モル%、好ましくは70モル%以上、より好ましくは80モル%以上、より一層好ましくは90モル%、含有する。このような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高耐熱性を有する樹脂薄膜を再現性よく製造できる。

[化24]



(式中、 Ar^1 、 Ar^2 及び m は、前記と同じ意味を表す。)

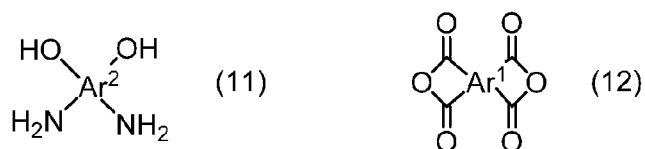
ポリアミック酸の重量平均分子量の下限値は、得られる薄膜の耐熱性を維持することを考慮すると、5,000以上、好ましくは10,000以上、より好ましくは15,000以上、より一層好ましくは20,000以上、

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、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製造す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。

[0029] 本発明で用いるポリアミック酸は、前記式(1)で表される繰り返し単位以外にも、他の繰り返し単位を含んでもよいが、そのような繰り返し単位の含有量は、ポリアミック酸を構成する繰り返し単位の全体に基いて40モル%未満である必要があり、30モル%未満であることが好ましく、20モル%未満であることがより好ましく、10モル%未満であることがより一層好ましい。

[0030] 本発明において使用する前記式(1-1)で表されるポリアミック酸は、下記式(11)で表されるジアミンと、下記式(12)で表される酸二無水物とを反応させることで、得ることができる。

[化25]



(式中、 Ar^1 及び Ar^2 は、前記と同じ意味を示す。)

[0031] 式(11)で表されるジアミン及び式(12)で表される酸二無水物は、市販品を用いてもよく、公知の方法によって合成したものを用いてもよい。

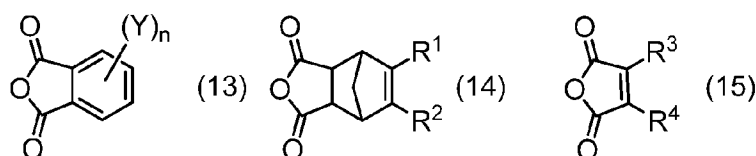
式(11)で表されるジアミンとしては、4,6-ジアミノレソルシノール、3,3'-ジヒドロキシベンジジン、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル等が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

式(12)で表される酸二無水物としては、4,4'-ビフタル酸無水物、3,3'-ビフタル酸無水物、3,4'-ビフタル酸無水物、1,1':4',1''-テルベンゼン-3,3'',4,4''-テトラカルボン酸二無水

物、1, 1' : 3', 1''-テルベンゼン-3, 4, 3'', 4''-テトラカルボン酸二無水物等が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

[0032] また、本発明で使用する前記式(1-2)で表されるポリアミック酸は、前記式(1-1)で表されるジアミンと、前記式(1-2)で表される酸二無水物と、前記式(1-3)乃至式(1-5)のいずれかで表される酸無水物(以下、末端封止材ともいう)とを反応させることで、得ることができる。

[化26]



(式中、 $R^1 \sim R^4$ 、 Y 及び n は、前記と同じ意味を示す。)

[0033] 式(1-3)乃至式(1-5)で表される酸無水物は、市販品を用いてもよく、公知の方法によって合成したものを用いてもよい。

式(1-3)で表される酸無水物としては、3-ビニルフタル酸無水物、4-ビニルフタル酸無水物、4-フェニルエチニルフタル酸無水物、4-エチニルフタル酸無水物が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

式(1-4)で表される酸無水物としては、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物、メチル-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

式(1-5)で表される酸無水物としては、無水マレイン酸、シトラコン酸無水物等が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

[0034] 上記反応において、前記式(1-1)で表されるジアミンと前記式(1-2)乃至式(1-5)で表される酸無水物(酸二無水物及び酸無水物)の仕込み比(モル比)は、合成しようとするポリアミック酸の分子量等を勘案して適宜設定するものではあるが、ジアミン1に対して、通常、酸無水物0.6~1.4程度とすることができ、好ましくは0.8~1.2程度である。

[0035] 上記反応は溶媒中で行うことが好ましく、使用する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、各種溶媒を用いるこ

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種類以上を組み合わせ使用してもよい。

[0036] 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。

反応終了後は、常法に従って後処理をし、目的とするポリアミック酸を単離する。

[0037] 本発明の製造方法では、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、樹脂薄膜形成用組成物として使用する。特に、平坦性の高い薄膜を再現性よく製造す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。

[0038] また、上記反応で得られたポリアミック酸を含む反応溶液は、そのまま、又は、希釈若しくは濃縮して、ワニスである樹脂薄膜形成用組成物として本発明の製造方法に用いることもできる。

希釈、溶解又は分散に用いる溶媒は、ポリアミック酸を溶解又は分散させ

るものであれば特に限定されない。そのような溶媒としては、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。

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、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-イミダゾリジノンが好ましい。

[0039] ワニス（樹脂薄膜形成用組成物）の総質量に対するポリアミック酸の濃度（固形分濃度）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。

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。

[0040] 本発明の製造方法で用いる樹脂薄膜形成用組成物は、架橋剤（以下、架橋性化合物ともいう。）を含むことができる。架橋剤の含有量は、通常、ポリアミック酸100質量部に対して、20質量部程度以下である。

前記架橋性化合物としては、例えばエポキシ基を2個以上含有する化合物、アミノ基の水素原子がメチロール基、アルコキシメチル基又はその両方で置換された基を有する、メラミン誘導体、ベンゾグアナミン誘導体又はグリコールウリルなどが挙げられるが、これらに限定されない。

[0041] 以下に、架橋性化合物の具体例を挙げるが、これに限定されない。

エポキシ基を2個以上含有する化合物としては、エポリドGT-401、エポリドGT-403、エポリドGT-301、エポリドGT-302、セロキサイド2021、セロキサイド3000（以上、（株）ダイセル製）等のシクロヘキセン構造を有するエポキシ化合物；エピコート1001、エピコート1002、エピコート1003、エピコート1004、エピ

コート1007、エピコート1009、エピコート1010、エピコート828（以上、ジャパンエポキシレジン（株）製（現：三菱化学（株）製、jER（登録商標）シリーズ））等のビスフェノールA型エポキシ化合物；エピコート807（ジャパンエポキシレジン（株）製）等のビスフェノールF型エポキシ化合物；エピコート152、エピコート154（以上、ジャパンエポキシレジン（株）製（現：三菱化学（株）製、jER（登録商標）シリーズ））、EPPN201、EPPN202（以上、日本化薬（株）製）等のフェノールノボラック型エポキシ化合物；ECON-102、ECON-103S、ECON-104S、ECON-1020、ECON-1025、ECON-1027（以上、日本化薬（株）製）、エピコート180S75（ジャパンエポキシレジン（株）（現：三菱化学（株）製、jER（登録商標）シリーズ）製）等のクレゾールノボラック型エポキシ化合物；V8000-C7（DIC（株）製）等のナフタレン型エポキシ化合物；デナコールEX-252（ナガセケムテックス（株）製）、CY175、CY177、CY179、アラルダイトCY-182、アラルダイトCY-192、アラルダイトCY-184（以上、BASF社製）、エピクロン200、エピクロン400（以上、DIC（株）製）、エピコート871、エピコート872（以上、ジャパンエポキシレジン（株）製（現：三菱化学（株）製、jER（登録商標）シリーズ））、ED-5661、ED-5662（以上、セラニーズコーティング（株）製）等の脂環式エポキシ化合物；デナコールEX-611、デナコールEX-612、デナコールEX-614、デナコールEX-622、デナコールEX-411、デナコールEX-512、デナコールEX-522、デナコールEX-421、デナコールEX-313、デナコールEX-314、デナコールEX-312（以上、ナガセケムテックス（株）製）等の脂肪族ポリグリシジルエーテル化合物が挙げられる。

[0042] アミノ基の水素原子がメチロール基、アルコキシメチル基又はその両方で置換された基を有する、メラミン誘導体、ベンゾグアナミン誘導体又はグリコールウリルとしては、トリアジン環1個当たりメトキシメチル基が平均3

、 7 個置換されているMX-750、トリアジン環 1 個当たりメトキシメチル基が平均 5.8 個置換されているMW-30（以上、（株）三和ケミカル製）；サイメル300、サイメル301、サイメル303、サイメル350、サイメル370、サイメル771、サイメル325、サイメル327、サイメル703、サイメル712等のメトキシメチル化メラミン；サイメル235、サイメル236、サイメル238、サイメル212、サイメル253、サイメル254等のメトキシメチル化ブトキシメチル化メラミン；サイメル506、サイメル508等のブトキシメチル化メラミン；サイメル1141のようなカルボキシ基含有メトキシメチル化イソブトキシメチル化メラミン；サイメル1123のようなメトキシメチル化エトキシメチル化ベンゾグアナミン；サイメル1123-10のようなメトキシメチル化ブトキシメチル化ベンゾグアナミン；サイメル1128のようなブトキシメチル化ベンゾグアナミン；サイメル1125-80のようなカルボキシ基含有メトキシメチル化エトキシメチル化ベンゾグアナミン；サイメル1170のようなブトキシメチル化グリコールウリル；サイメル1172のようなメチロール化グリコールウリル（以上、三井サイアナミッド（株）製（現：日本サイテックインダストリーズ（株））等が挙げられる。

[0043] なお、前記式（1-1）で表されるポリアミック酸を含む樹脂薄膜形成用組成物は、ディスプレイ基板として用いる樹脂薄膜を製造するのに特に適しており、この樹脂薄膜形成用組成物も本発明の対象である。

[0044] 本発明の製造方法では、上記説明した樹脂薄膜形成用組成物を基体に塗布する。

基体としては、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、木材、紙、ガラス、スレート等が挙げられるが、得られる樹脂薄膜が良好な剥離性を示すことから、ガラス基体が最適である。

[0045] 用いるガラス基体は、樹脂薄膜形成用組成物を塗布する面の全部又は一部

がガラスであればよいが、得られる薄膜が良好な剥離性を示すことから、塗布面全部がガラスであるガラス基板等のガラス基体を用いることが好ましい。

[0046] 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。

[0047] 本発明の製造方法では、基体に塗布した樹脂薄膜形成用組成物を加熱する段階を含む。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。

[0048] 加熱温度は、500℃以下であることが必要である。加熱温度が500℃以上となると、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製造することができない

また、得られる樹脂薄膜の耐熱性を高めることを考慮すると、塗布した樹脂薄膜形成用組成物の加熱温度を、段階的に温度を上昇させて行うこと、例えば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～500℃で30分～4時間加熱することが望ましい

[0049] 特に、塗布した樹脂薄膜形成用組成物を50℃～100℃で5分間～2時間加熱した後に、100℃超～200℃で5分間～2時間加熱、次いで200℃超～375℃で5分間～2時間加熱、最後に375℃超～500℃で30分～4時間加熱の順に、段階的に加熱温度を上昇させることが好ましく、50℃～100℃で5分間～2時間加熱した後に、100℃超～200℃で5分間～2時間加熱、次いで200℃超～375℃で5分間～2時間加熱、更に375℃超～425℃で15分～2時間加熱、最後に425℃超～500℃で15分～2時間加熱の順に、段階的に加熱温度を上昇させる手順により、加熱することがより好ましい。

[0050] 加熱をする際の雰囲気は、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。

[0051] 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。

[0052] 以上説明した製造方法は、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樹脂薄膜を製造するのに特に適しており、その方法で得られた樹脂薄膜は、ディスプレイ基板のベースフィルム（すなわち、フレキシブルディスプレイ基板）として使用するのに最適である。

実施例

[0053] 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。なお、酸二無水物、ジアミンおよび末端封止材（無水物）は、全て東京化成工業（株）製のものをを用いた。

[1] 実施例で用いる略記号

<酸二無水物>

PMDA：ピロメリット酸無水物

BPDA：4，4′-ビフタル酸無水物

BzDA：3，3′，4，4′-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物

ODPA：4，4′-オキシジフタル酸無水物

PSDA：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

<ジアミン>

HAB：3，3′-ジヒドロキシベンジジン

PDA：p-フェニレンジアミン

<末端封止剤>

PEPA：4-フェニルエチニルフタル酸無水物

4EPA：4-エチニルフタル酸無水物

<溶剤>

NMP：N-メチル-2-ピロリドン

[0054] [2] 数平均分子量及び重量平均分子量の測定

ポリマーの重量平均分子量（以下、 M_w と略す。）と分子量分布は、日本分光（株）製GPC装置（Shodex〔登録商標〕カラムSB803HQ及びSB804HQ）を用い、溶出溶媒としてジメチルホルムアミドを流量0.9 mL／分、カラム温度40℃の条件で測定した。なお、 M_w はポリスチレン換算値とした。

[0055] [3] 樹脂薄膜形成用組成物の製造

<実施例1>

HAB 34.3 g（0.16モル）をNMP 720 gに溶解し、BPDA 45.7 g（0.16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151,800、分子量分布は2.5であった。この反応溶液をそのまま樹脂薄膜形成用組成物として樹脂薄膜の製造に用いた。

[0056] <実施例2>

HAB 1.58 g（0.0073モル）をNMP 21.3 gに溶解し、BPDA 2.10 g（0.0071モル）を添加した後、窒素雰囲気下、23℃で1時間攪拌後、PEPA 0.0724 g（0.00029モル）を添加し、さらに23時間反応させた。得られたポリマーの M_w は94,800、分子量分布は2.1であった。この反応溶液をそのまま樹脂薄膜形成用組成物として樹脂薄膜の製造に用いた。

[0057] <実施例3>

HAB 2.08 g（0.0096モル）をNMP 20.0 gに溶解し、BPDA 2.69 g（0.0091モル）を添加した後、窒素雰囲気下、23℃で1時間攪拌後、PEPA 0.238 g（0.00096モル）を添加し、さらに23時間反応させた。得られたポリマーの M_w は38,500、分子量分布は1.9であった。この反応溶液をそのまま樹脂薄膜形成用組成物として樹脂薄膜の製造に用いた。

[0058] <実施例4>

HAB 2.11 g (0.0097 mol) を NMP 20.0 g に溶解し、BPDA 2.72 g (0.0093 mol) を添加した後、窒素雰囲気下、23℃で1時間攪拌後、4EPA 0.168 g (0.00097 mol) を添加し、さらに23時間反応させた。得られたポリマーのMwは38,100、分子量分布は1.9であった。この反応溶液をそのまま樹脂薄膜形成用組成物として樹脂薄膜の製造に用いた。

[0059] <比較例1>

PDA 0.955 g (0.0088 mol) を NMP 21.5 g に溶解し、BPDA 2.55 g (0.0086 mol) 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Mwは37,000、分子量分布は2.8であった。この反応溶液をそのまま樹脂薄膜形成用組成物として樹脂薄膜の製造に用いた。

[0060] <比較例2>

HAB 1.26 g (0.0058 mol) を NMP 22.5 g に溶解し、PMDA 1.24 g (0.0057 mol) 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Mwは146,300、分子量分布は2.7であった。この反応溶液をそのまま樹脂薄膜形成用組成物として樹脂薄膜の製造に用いた。

[0061] <比較例3>

HAB 1.52 g (0.0070 mol) を NMP 21.3 g に溶解し、BzDA 2.23 g (0.0069 mol) 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Mwは126,000、分子量分布は2.6であった。この反応溶液をそのまま樹脂薄膜形成用組成物として樹脂薄膜の製造に用いた。

[0062] <比較例4>

HAB 1.56 g (0.0072 mol) を NMP 21.3 g に溶解し、ODPA 2.19 g (0.0071 mol) 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Mwは54,800、

分子量分布は3.5であった。この反応溶液をそのまま樹脂薄膜形成用組成物として樹脂薄膜の製造に用いた。

[0063] <比較例5>

HAB 1.43 g (0.0066 mol) を NMP 21.3 g に溶解し、PSDA 2.32 g (0.0065 mol) 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Mwは65,400、分子量分布は2.8であった。この反応溶液をそのまま樹脂薄膜形成用組成物として樹脂薄膜の製造に用いた。

[0064] <比較例6>

実施例1で得られた樹脂薄膜形成用組成物（ワニス）を、窒素雰囲気下、170℃で3時間加熱したところ、不溶物が析出してしまい、平坦性の高い薄膜を得るのに適した均一なワニスを得ることはできなかった。

[0065] [4] 樹脂薄膜の製造

<実施例5>

実施例1で得られた樹脂薄膜形成用組成物をドクターブレードでガラス基板上に塗布し、90℃で20分間、空気中でベークを行い、続いて120℃で20分間、続いて180℃で20分間、続いて240℃で20分間、続いて300℃で20分間、続いて400℃で60分間、窒素雰囲気下で順次段階的に温度を上昇させながらベークを行って樹脂薄膜を作製した。

[0066] <実施例6～8>

実施例1で得られた樹脂薄膜形成用組成物の代わりに、実施例2～4で得られた樹脂薄膜形成用組成物を用いた以外は、実施例5と同様の方法で樹脂薄膜を作製した。

[0067] <実施例9～12>

400℃60分間の加熱処理の後に、更に450℃で60分間の加熱処理をした以外は、実施例5～8と同様の方法で樹脂薄膜を作製した。

[0068] <比較例7～11>

実施例1で得られた樹脂薄膜形成用組成物の代わりに、比較例1～5で得

られた樹脂薄膜形成用組成物を用いた以外は、実施例 5 と同様の方法で樹脂薄膜を作製した。

[0069] <比較例 1 2>

4 0 0℃ 6 0 分間の加熱処理の後に、更に 4 5 0℃で 6 0 分間の加熱処理をした以外は、比較例 7 と同様の方法で樹脂薄膜を作製した。

[0070] [5] 樹脂薄膜の耐熱性、剥離性及び柔軟性の評価

実施例 5 ～ 1 2 および比較例 7 ～ 1 2 の樹脂薄膜の評価を、以下の方法で行った。薄膜は、各評価のためにそれぞれ作製した。

結果を表 1 に示す。なお、膜厚は、剥離性及び柔軟性評価に用いた樹脂薄膜のものである。また、比較例 8 の樹脂薄膜については、剥離性評価及び柔軟性の評価のみを行った。

[0071] <剥離性及び柔軟性評価>

各樹脂薄膜をガラス基板から剥離する際の剥がし易さを評価した。剥離性の評価は、ガラス基板上に形成した樹脂薄膜にカッターナイフを用いて短冊状に切り込みを入れ、その短冊状のフィルムがガラス基板から容易に剥離できるか否かを確認することで行い、フィルムとガラス基板との間にナイフを挿入すること引っかかりなくファイルを剥離できた場合を良好、それ以外の場合を不良とした。

また、剥離した樹脂薄膜の柔軟性を評価した。柔軟性の評価は、剥離した樹脂薄膜を手で曲げたり引っ張ったりしたときの薄膜の壊れやすさ（クラック、ひび、破れ等）を目視で確認することで行い、手で 9 0 度に曲げて引っ張っても破壊されなかった場合を良好、それ以外の場合を不良とした。

[0072] <耐熱性評価>

各樹脂薄膜の 5 %質量減少温度（T d 5 % (℃) ）を測定した。測定は、T G - D T A（ブルカーエイエックスエス社製、T G / D T A 2 0 0 0 S A）を用いて行った（昇温レート：毎分 1 0℃で 5 0℃から 8 0 0℃まで）。

[0073]

[表1]

[表 1]

	剥離性評価	柔軟性評価	Td5%[°C]
実施例5	良好	良好	609
実施例6	良好	良好	609
実施例7	良好	良好	607
実施例8	良好	良好	603
実施例9	良好	良好	618
実施例10	良好	良好	619
実施例11	良好	良好	621
実施例12	良好	良好	620
比較例7	不良	良好	590
比較例8	良好	不良	—
比較例9	良好	不良	566
比較例10	良好	不良	569
比較例11	良好	不良	537
比較例12	不良	不良	582

[0074] 表1に示される通り、比較例7及び12の樹脂薄膜はガラス基板との適度な密着性を有しておらず、剥離性評価において良好な結果が得られなかった。特に、比較例7の樹脂薄膜は、ガラス基板から自然に剥がれてしまい、ディスプレイの製造プロセスにおける基板用樹脂薄膜として適していなかった。

また、比較例8～11の樹脂薄膜は、良好な剥離性を示したものの、手で折り曲げることで容易に壊れてしまい、また比較例7、9～12の樹脂薄膜は、実施例5～12の樹脂薄膜と比較して、耐熱性が劣った。

一方、実施例5～12の樹脂薄膜は、良好な剥離性と適度な柔軟性を示すだけでなく、高い耐熱性を有していた。特に、実施例9～12の樹脂薄膜の5%重量減少温度は620℃付近であり、これらの薄膜が極めて高い耐熱性を有するという結果が得られた。

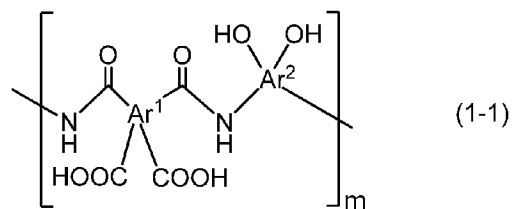
[0075] 以上の実施例の結果より、前記式(1-1)で表される重量平均分子量が5,000以上であるポリアミック酸を含む樹脂薄膜形成用組成物を用いた本発明の製造方法によれば、ディスプレイ基板に用いるのに特に適した樹脂薄膜を得ることが可能となり、また、そのような樹脂薄膜形成用組成物が、ディスプレイ基板として用いる樹脂薄膜の製造に特に適していることがわか

る。

請求の範囲

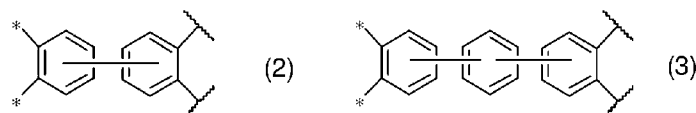
[請求項1] 下記式（１－１）で表される重量平均分子量が５，０００以上であるポリアミック酸を含む樹脂薄膜形成用組成物を基体に塗布し、加熱する段階を含むことを特徴とするディスプレイ基板用樹脂薄膜の製造方法。

[化1]



〔式（１－１）中、 $A r^1$ は、下記式（２）又は式（３）

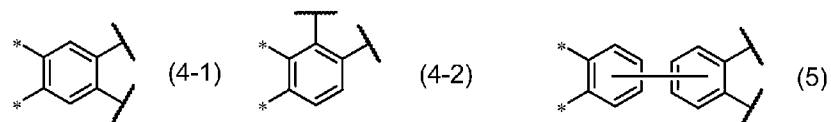
[化2]



（式（２）及び式（３）中、星印及び波線印は結合手を示し、星印が付された２つの結合手のうちの１つ及び波線印が付された２つの結合手のうちの１つはカルボキシ基と結合する。）で表される４価の基を表し、

$A r^2$ は、下記式（４－１）、式（４－２）又は式（５）

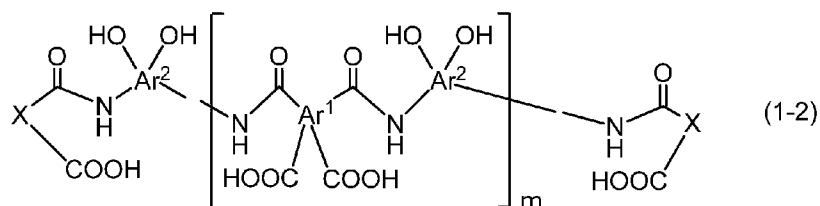
[化3]



（式（４－１）、式（４－２）及び式（５）中、星印及び波線印は結合手を示し、星印が付された２つの結合手のうちの１つ及び波線印が付された２つの結合手のうちの１つはヒドロキシ基と結合する。）で表される４価の基を表し、 m は、繰返し単位の数を表し、正の整数である。〕

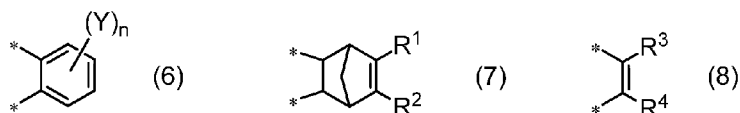
【請求項2】 前記ポリアミック酸が、下記式（1-2）で表される、請求項1に記載の製造方法。

[化4]



{式(1-2)中、Xは、下記式(6)乃至式(8)のいずれかで表される2価の基を表し、Ar¹、Ar²及びmは、前記と同じ意味を表す。

[化,5]



〔式（６）乃至式（８）中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素原子数１～２０のアルキル基を表し、 Y は、下記式（９）又は式（１０）で表される１価の基を表し、 n は、芳香環に結合する Y の数を表し、１～３の整数であり、星印は結合手を示す。

[化,6]



(式(9)及び式(10)中、 $R^5 \sim R^8$ は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素原子数6～20のアリール基を表し、星印は結合手を示す。)] }

[請求項3] 前記基体が、ガラス基体である、請求項1又は請求項2に記載の製造方法。

【請求項4】 前記加熱が、段階的に加熱温度を上昇させて行われることを特徴とする、請求項1乃至請求項3のうち何れか一項に記載の製造方法。

【請求項5】 段階的に加熱温度を上昇させる手順が、50℃～100℃で5分間～

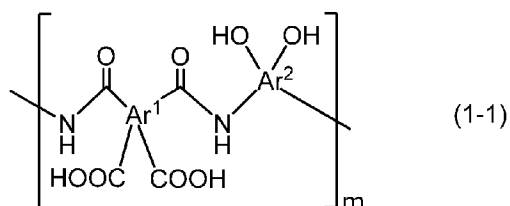
2時間加熱、100℃超～200℃で5分間～2時間加熱、200℃超～375℃で5分間～2時間加熱、そして375℃超～500℃で30分～4時間加熱の順に行われる、請求項4に記載の製造方法。

[請求項6] 請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載の製造方法から得られるディスプレイ基板用樹脂薄膜。

[請求項7] 請求項6に記載のディスプレイ基板用樹脂薄膜からなるフレキシブルディスプレイ基板。

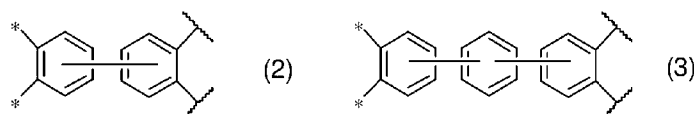
[請求項8] 下記式(1-1)で表される重量平均分子量が5,000以上であるポリアミック酸を含む、ディスプレイ基板用樹脂薄膜形成用組成物。

[化7]



〔式(1-1)中、Ar¹は、下記式(2)又は式(3)

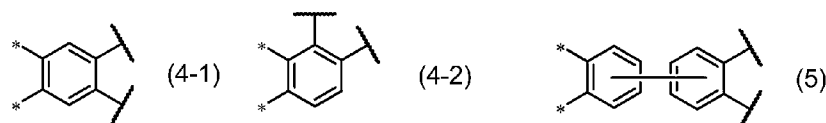
[化8]



(式(2)及び式(3)中、星印及び波線印は結合手を示し、星印が付された2つの結合手のうちの1つ及び波線印が付された2つの結合手のうちの1つはカルボキシ基と結合する。)で表される4価の基を表し、

Ar²は、下記式(4-1)、式(4-2)又は式(5)

[化9]

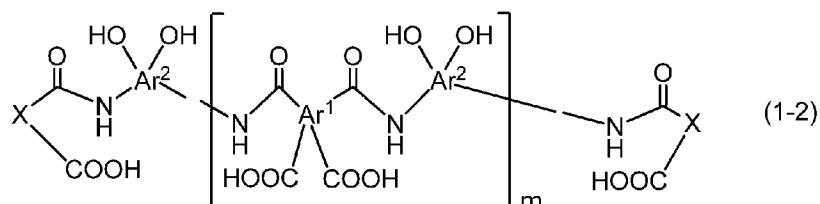


(式(4-1)、式(4-2)及び式(5)中、星印及び波線印は結合手を示し、星印が付された2つの結合手のうちの1つ及び波線印が

付された2つの結合手のうちの1つはヒドロキシ基と結合する。)で表される4価の基を表し、 m は、繰り返し単位の数を表し、正の整数である。]

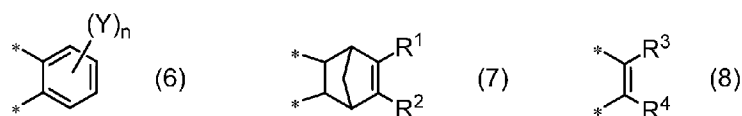
[請求項9] 前記ポリアミック酸が、下記式(1-2)で表される、請求項8に記載のディスプレイ基板用樹脂薄膜形成用組成物。

[化10]



{式(1-2)中、 X は、下記式(6)乃至式(8)のいずれかで表される2価の基を表し、 Ar^1 、 Ar^2 及び m は、前記と同じ意味を表す。

[化11]



[式(6)乃至式(8)中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素原子数1~20のアルキル基を表し、 Y は、下記式(9)又は式(10)で表される1価の基を表し、 n は、芳香環に結合する Y の数を表し、1~3の整数であり、星印は結合手を示す。

[化12]



(式(9)及び式(10)中、 $R^5 \sim R^8$ は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素原子数6~20のアリール基を表し、星印は結合手を示す。)] }

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/050679

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G73/10(2006.01)i, C08G73/22(2006.01)i, G09F9/30(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)

C08G73/10-73/16, C08G73/22, G09F9/30, 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.
X Y	US 2011/0196109 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.), 11 August 2011 (11.08.2011), claims; paragraphs [0003] to [0006]; example 1 & KR 10-2011-0093177 A	1, 3-8 2, 9
Y A	JP 2012-140561 A (Toyobo Co., Ltd.), 26 July 2012 (26.07.2012), claims; paragraphs [0001], [0038] (Family: none)	2, 9 1, 3-8
A	Gordon L. Tullos, et al., Thermal Conversion of Hydroxy-Containing Imides to Benzoxazoles: Polymer and Model Compound Study, Macromolecules, 1999, vol.32, p.3598-3612	1-9

☒ 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
07 April, 2014 (07.04.14)

Date of mailing of the international search report
22 April, 2014 (22.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/050679

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/027866 A1 (JSR Corp.), 10 March 2011 (10.03.2011), claims; paragraphs [0066] to [0070], [0115]; examples 1 to 9 & TW 201124449 A & KR 10-2012-0073267 A	1-9
A	JP 2012-62344 A (Kaneka Corp.), 29 March 2012 (29.03.2012), claims (Family: none)	1-9
A	JP 2012-146905 A (Kaneka Corp.), 02 August 2012 (02.08.2012), claims (Family: none)	1-9
A	JP 2001-33963 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 09 February 2001 (09.02.2001), claims; paragraphs [0019] to [0032]; examples 1 to 4 (Family: none)	1-9
A	JP 2007-332369 A (Ube Industries, Ltd.), 27 December 2007 (27.12.2007), claims; paragraphs [0015] to [0031]; examples 1 to 7 & US 2010/0291377 A1 & EP 2022815 A1 & WO 2007/135982 A1 & KR 10-2009-0023385 A & CN 101448879 A & TW 200806720 A	1-9
A	JP 5-230419 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 07 September 1993 (07.09.1993), claims; paragraphs [0012] to [0016], [0032]; examples 1 to 4 (Family: none)	1-9
A	JP 5-310933 A (Toshiba Corp.), 22 November 1993 (22.11.1993), claims; paragraph [0063]; example 4 (Family: none)	1-9
P, A	WO 2013/077365 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 30 May 2013 (30.05.2013), claims; paragraphs [0013] to [0033], [0047] to [0062] (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G73/10(2006.01)i, C08G73/22(2006.01)i, G09F9/30(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(2006.01)i, H05B33/10(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. C08G73/10-73/16, C08G73/22, G09F9/30, H01L51/50, H05B33/02, H05B33/10

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	1971-2014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

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	US 2011/0196109 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD) 2011.08.11, Claims, [0003]-[0006], Example 1 & KR 10-2011-0093177 A	1, 3-8 2, 9
Y A	JP 2012-140561 A (東洋紡績株式会社) 2012.07.26, 特許請求の範囲, [0001], [0038] (ファミリーなし)	2, 9 1, 3-8
A	Gordon L. Tullos, et al., Thermal Conversion of Hydroxy-Containing Imides to Benzoxazoles: Polymer and Model Compound Study, Macromolecules, 1999, vol.32, p.3598-3612	1-9

☒ 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

07.04.2014

国際調査報告の発送日

22.04.2014

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

内田 靖恵

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9553

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	WO 2011/027866 A1 (J S R株式会社) 2011. 03. 10, 特許請求の範囲, [0066]-[0070], [0115], 実施例 1-9 & TW 201124449 A & KR 10-2012-0073267 A	1-9
A	JP 2012-62344 A (株式会社カネカ) 2012. 03. 29, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2012-146905 A (株式会社カネカ) 2012. 08. 02, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2001-33963 A (旭化成工業株式会社) 2001. 02. 09, 特許請求の範囲, [0019]-[0032], 実施例 1-4 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2007-332369 A (宇部興産株式会社) 2007. 12. 27, 特許請求の範囲, [0015]-[0031], 実施例 1-7 & US 2010/0291377 A1 & EP 2022815 A1 & WO 2007/135982 A1 & KR 10-2009-0023385 A & CN 101448879 A & TW 200806720 A	1-9
A	JP 5-230419 A (住友電気工業株式会社) 1993. 09. 07, 特許請求の範囲, [0012]-[0016], [0032], 実施例 1-4 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 5-310933 A (株式会社東芝) 1993. 11. 22, 特許請求の範囲, [0063], 実施例 4 (ファミリーなし)	1-9
P, A	WO 2013/077365 A1 (日産化学工業株式会社) 2013. 05. 30, 特許請求 の範囲, [0013]-[0033], [0047]-[0062] (ファミリーなし)	1-9