

(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
2011 年 10 月 13 日(13.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/126076 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 29/786 (2006.01) H01L 21/312 (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01) H01L 21/336 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/058822
- (22) 国際出願日: 2011 年 4 月 7 日(07.04.2011)
- (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 2010-090988 2010 年 4 月 9 日(09.04.2010) JP
特願 2010-090989 2010 年 4 月 9 日(09.04.2010) JP
特願 2010-090951 2010 年 4 月 9 日(09.04.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大日本印刷株式会社(DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福田 俊治(FUKUDA, Shunji) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 坂寄 勝哉(SAKAYORI,

Katsuya) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 在原 慶太(ARIHARA, Keita) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP).

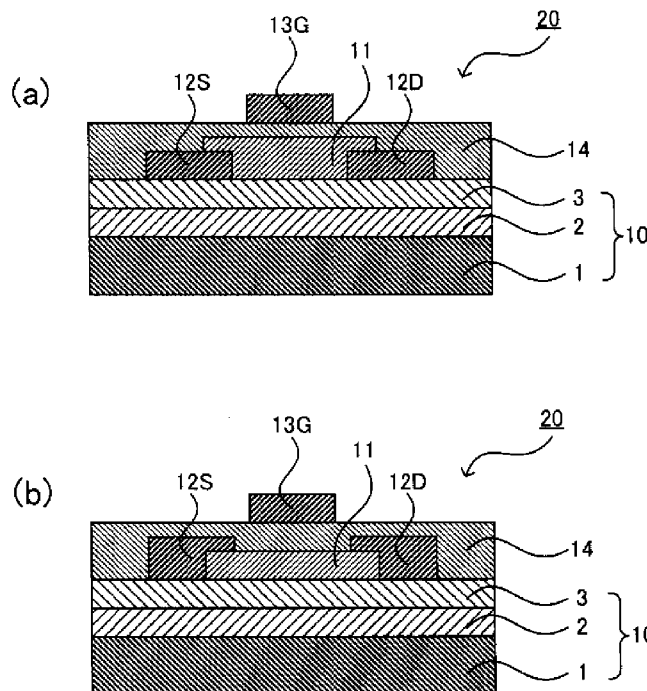
- (74) 代理人: 山下 昭彦, 外(YAMASHITA, Akihiko et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 1 6 番 1 0 号 オークビル京橋 3 階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア

[続葉有]

(54) Title: THIN-FILM TRANSISTOR SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 薄膜トランジスタ基板

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a thin-film transistor substrate with excellent switching characteristics. The thin-film transistor substrate is provided with a substrate and a thin-film transistor that is formed upon the abovementioned substrate and that has an oxide semiconductor layer comprising an oxide semiconductor and semiconductor layer-contacting insulation layers formed in a manner so as to be in contact with the abovementioned oxide semiconductor layer; and the thin-film transistor substrate is characterized in that at least one of the semiconductor layer-contacting insulation layers included in the abovementioned thin-film transistor is a photosensitive polyimide insulation layer formed using a photosensitive polyimide resin composition.

(57) 要約: 本発明は、スイッチング特性に優れた T F T 基板を提供することを主目的とする。本発明は、基板と、上記基板上に形成され、酸化物半導体からなる酸化物半導体層および上記酸化物半導体層と接するように形成された半導体層接触絶縁層を有する薄膜トランジスタと、を有し、上記薄膜トランジスタに含まれる半導体層接触絶縁層の少なくとも一つが、感光性ポリイミド樹脂組成物を用いて形成された感光性ポリイミド絶縁層であることを特徴とする薄膜トランジスタ基板を提供することにより、上記目的を達成する。



(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 薄膜トランジスタ基板

技術分野

[0001] 本発明は、スイッチング特性に優れた薄膜トランジスタ基板に関するものである。

背景技術

[0002] 薄膜トランジスタ（以下、TFTとする場合がある。）に代表される半導体トランジスタは、近年、ディスプレイ装置の発展に伴ってその用途を拡大する傾向にある。このような半導体トランジスタは、半導体材料を介して電極が接続されていることにより、スイッチング素子としての機能を果たすものである。

[0003] TFTに用いられるゲート絶縁層やパッシベーション層といった絶縁層としては、一般的には、酸化ケイ素等の無機化合物を用い、これらを蒸着法により形成されたものが用いられている（特許文献1等）。

しかしながら、このような蒸着法を用いて絶縁層を形成した場合には、蒸着に必要な真空設備や、パターン状の絶縁層を形成するために、レジストのパターニング、無機化合物のエッチング、レジストの剥離といった煩雑なプロセスが必要となり、コストが高くなるといった問題があった。また、無機化合物を用いた絶縁層は、フレキシブル基板用途に用いた場合に、クラックが入り易いといった問題があった。さらに、無機化合物を用いた絶縁層では、厚みを厚くすることが難しく、ゲート電極およびソース・ドレイン電極、または画素電極等にゴミ等の異物がある場合に短絡するおそれがあるといった問題があった。

[0004] このような問題に対して、樹脂を用いた樹脂製絶縁層を用いた場合には、無機化合物製絶縁層と比較し、簡便なプロセスで製造可能なものとしてすることができる。また、蒸着に必要な真空設備も不要とすることができることから、コストを低くすることができる。また、フレキシブル基板用途に用いた場

合に、クラックが入り難いものとすることができる。さらに、このような樹脂製の絶縁層とした場合には、上述の無機化合物からなる絶縁層と異なり、その厚みを容易に厚くすることができる。したがって、異物等が混入した場合であっても、短絡等の不具合の発生を抑制することができる。

[0005] また、感光性樹脂を用いた感光性樹脂製絶縁層が検討されている。感光性樹脂製絶縁層の場合、感光性樹脂を塗布、露光、現像を行うことにより絶縁層を形成することができ、無機化合物製絶縁層と比較し、プロセスを簡便なものとするすることができる。また、このような感光性樹脂のなかでも、ポリイミドは、耐熱性に優れることから好ましく用いられる。

[0006] このような感光性樹脂としてのポリイミド、すなわち、感光性ポリイミド樹脂組成物としては、ポリイミド成分としてポリイミド前駆体および重クロム酸塩からなる系が最初に提案された（特許文献2）。しかしながら、この材料は、実用的な光感度を有するとともに膜形成能が高いなどの長所を有する反面、保存安定性に欠け、また硬化後のポリイミド樹脂中にクロムイオンが残存することなどの欠点があり、実用には至らなかった。

さらに、ポリイミド前駆体（ポリイミド成分）であるポリアミック酸に感光性基をエステル結合で導入した化合物（特許文献3）や、ポリイミド前駆体（ポリイミド成分）にメタクリロイル基を持つアミン化合物をポリアミック酸に添加し、アミノ基とカルボキシル基をイオン結合させた化合物（特許文献4）が紹介されている。また、ポリアミック酸（ポリイミド成分）に、ナフトキノンジアジド（特許文献5）、光酸発生剤および酸架橋性モノマー（特許文献6）、光塩基発生剤（特許文献7および8）、光酸発生剤もしくは光塩基発生剤（特許文献9）ニフェジピン（特許文献10）をそれぞれ加えたものや、酸分解性の保護基によりカルボキシル基が保護されたポリアミック酸（ポリイミド成分）に、光酸発生剤を加えたもの（非特許文献1）、ポリアミック酸エステル（ポリイミド成分）に光塩基発生剤を加えたもの（特許文献11）、酸分解性の主鎖をもつポリイミド（ポリイミド成分）に光酸発生剤を混合したもの（特許文献12）が開示されている。

- [0007] しかしながら、このような樹脂製絶縁層を用いてTFTとした場合には、スイッチング特性が低下する等、TFTに要求される特性を十分に満たすことができないといった問題があった。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2000-324368公報
特許文献2：特公昭49-17374号公報
特許文献3：特公昭55-30207号公報
特許文献4：特開昭54-145794号公報
特許文献5：特開昭52-13315号高報
特許文献6：特開平10-307393号公報
特許文献7：特開平6-175364号公報
特許文献8：特開2006-189591号公報
特許文献9：特開2008-274234号公報
特許文献10：特開平6-75736号公報
特許文献11：特開平5-197148号公報
特許文献12：特開平11-315141号公報

非特許文献

- [0009] 非特許文献1：Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, Volume 43, Issue 22 (p 5520-5528)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] 本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、スイッチング特性に優れたTFT基板を提供することを主目的とする。

課題を解決するための手段

- [0011] 上記課題を解決するために、本発明は、基板と、上記基板上に形成され、酸化物半導体からなる酸化物半導体層および上記酸化物半導体層と接するよ

うに形成された半導体層接触絶縁層を有するＴＦＴと、を有し、上記ＴＦＴに含まれる半導体層接触絶縁層の少なくとも一つが、感光性ポリイミド樹脂組成物を用いて形成された感光性ポリイミド絶縁層であることを特徴とするＴＦＴ基板を提供する。

[0012] 本発明によれば、上記ＴＦＴに含まれる半導体層接触絶縁層の少なくとも一つが、上記感光性ポリイミド絶縁層であること、すなわち、感光性ポリイミド樹脂組成物を用いて形成されたものであることにより、加工性、耐熱性および絶縁性に優れたものとすることができ、簡便なプロセスで製造可能であり、スイッチング特性に優れたものとすることができる。

また、上記酸化物半導体は半導体材料のなかでも半導体特性に優れるものであることから、上記酸化物半導体層とすることにより、半導体特性に優れたものとすることができる。

さらに、上記感光性ポリイミド絶縁層が、ポリイミド前駆体を含む感光性ポリイミド樹脂組成物を用いて形成されてなるものである場合、アニール処理により上記ポリイミド前駆体を脱水閉環反応させイミド化する必要がある。また、このイミド化と同時に水が発生する。このような水存在下のアニール処理、すなわち、水蒸気アニール処理を行った場合には、上記ポリイミド前駆体をイミド化すると同時に上記酸化物半導体の半導体特性を向上させることができ、スイッチング特性により優れたものとすることができるからである。すなわち、上記酸化物半導体層と、上記感光性ポリイミド絶縁層との両者を有することにより、特に、簡便なプロセスで製造可能であり、スイッチング特性に優れたものとすることができる。

[0013] 本発明においては、上記感光性ポリイミド樹脂組成物が、ポリイミド成分および感光性成分を含有するものであり、上記ポリイミド成分が、ポリイミド前駆体を含むものであることが好ましい。上述のとおり、上記ポリイミド前駆体のイミド化と同時に上記酸化物半導体の水蒸気アニールを行うことができ、簡便なプロセスでスイッチング特性に優れたものとすることができるからである。

- [0014] 本発明においては、上記感光性ポリイミド樹脂組成物の5%重量減少温度が450℃以上であることが好ましい。上記感光性ポリイミド絶縁層をアウトガスの少ないものとすることができ、スイッチング特性に優れたものとすることができるからである。
- [0015] 本発明においては、上記感光性ポリイミド樹脂組成物が、ポリイミド成分および感光性成分を含有するものであり、上記感光性成分の含有量が、上記ポリイミド成分100重量部に対して、0.1重量部以上30重量部未満の範囲内であることが好ましい。上記感光性ポリイミド絶縁層をアウトガスのより少ないものとすることができ、スイッチング特性に優れたものとすることができるからである。
- [0016] 本発明においては、上記半導体層接触絶縁層のうち、トップゲート型の上記TFTにおけるゲート絶縁層、または、ボトムゲート型の上記TFTにおけるゲート絶縁層およびパッシベーション層の少なくとも一方が、少なくとも上記感光性ポリイミド絶縁層であることが好ましい。スイッチング特性により優れたものとすることができるからである。
- [0017] 本発明においては、上記半導体層接触絶縁層のうち、トップゲート型の上記TFTにおけるゲート絶縁層、または、ボトムゲート型の上記TFTにおけるパッシベーション層が、少なくとも上記感光性ポリイミド絶縁層であることが好ましい。

トップゲート型TFTにおけるゲート絶縁層およびボトムゲート型TFTにおけるパッシベーション層は、通常、上記酸化物半導体層を覆うように形成されるものである。このため、上記感光性ポリイミド樹脂組成物がポリイミド前駆体を含む場合、上記感光性ポリイミド絶縁層は、上記酸化物半導体層の形成後に上記感光性ポリイミド樹脂組成物を塗布し、次いで、イミド化されることにより形成される。したがって、上記酸化物半導体層の水蒸気アニール処理を別途実施することなく、イミド化と同時に上記酸化物半導体層の水蒸気アニール処理を行うことができ、簡便にスイッチング特性により優れたものとすることができるからである。

[0018] また、本発明者等は、上記課題を解決すべく研究を重ねた結果、従来の感光性ポリイミド樹脂組成物を用いて形成された絶縁層には上記感光性ポリイミド樹脂組成物に含まれる感光性成分等が多く残存しており、この残存した感光性成分等がその後の製造工程において高温雰囲気下や真空雰囲気下に曝されることにより、揮発しアウトガスとなること、および、このアウトガスが上記半導体層に不純物として取り込まれることにより、上記半導体層の半導体特性を低下させ、十分なスイッチング特性を発揮することができなくなることを見出し、本発明を完成させるに至ったのである。

[0019] すなわち、本発明は、基板と、上記基板上に形成された半導体層および上記半導体層と接するように形成された半導体層接触絶縁層を有する薄膜トランジスタと、を有し、上記半導体層接触絶縁層の少なくとも一つが、5%重量減少温度が450℃以上である低アウトガス感光性ポリイミド樹脂組成物を用いて形成された低アウトガス感光性ポリイミド絶縁層であることを特徴とする薄膜トランジスタ基板を提供する。

[0020] 本発明によれば、上記半導体層接触絶縁層の少なくとも一つが、上記半導体層等を形成する際の高温雰囲気下や真空雰囲気下において重量減少が少ないもの、すなわち、アウトガスの少ない低アウトガス感光性ポリイミド絶縁層であることにより、上記半導体層を上記半導体層接触絶縁層由来の不純物の少ないものとすることができる。その結果、優れたスイッチング特性を有するものとすることができる。

また、上記低アウトガス感光性ポリイミド絶縁層が上記低アウトガス感光性ポリイミド樹脂組成物を用いて形成されるものであることにより、簡便なプロセスで製造可能なものとすることができる。

[0021] 本発明においては、上記低アウトガス感光性ポリイミド樹脂組成物が、ポリイミド成分および感光性成分を含有するものであり、上記感光性成分の含有量が、上記ポリイミド成分100重量部に対して、0.1重量部以上30重量部未満の範囲内であることが好ましい。上記低アウトガス感光性ポリイミド絶縁層をよりアウトガスの少ないものとすることができ、スイッチング

特性に優れたものとすることができるからである。

[0022] 本発明においては、上記半導体層接触絶縁層のうち、トップゲート型の上記薄膜トランジスタにおけるゲート絶縁層、または、ボトムゲート型の上記薄膜トランジスタにおけるゲート絶縁層およびパッシベーション層の少なくとも一方が、上記低アウトガス感光性ポリイミド絶縁層であることが好ましい。スイッチング特性により優れたものとすることができるからである。

[0023] 上記半導体層が、蒸着法により形成されてなる蒸着型半導体層であることが好ましい。上記蒸着型半導体層は、通常、高温、真空雰囲気下で形成されるため、従来の感光性ポリイミド樹脂組成物を用いてなる半導体層接触絶縁層を有する場合、上記蒸着型半導体層の形成時に上記半導体層接触絶縁層から多量のアウトガスが発生しこれが不純物として上記蒸着型半導体層に取り込まれる可能性が高い。これに対して、上記半導体層接触絶縁層として低アウトガス感光性ポリイミド絶縁層を用いた場合には、高温、真空雰囲気下であってもアウトガスの発生が少ないため、上記蒸着型半導体層を上記不純物の少ないものとすることができ、本発明の効果をより効果的に発揮することができるからである。

[0024] 本発明においては、上記半導体層が酸化物半導体層であることが好ましい。

上記酸化物半導体は、半導体材料のなかでも半導体特性に優れることから、上記酸化物半導体層とすることにより、半導体特性に優れたものとすることができるからである。

また、上記低アウトガス感光性ポリイミド樹脂組成物が、ポリイミド成分としてポリイミド前駆体を含む場合には、アニール処理によりポリイミド前駆体を脱水閉環反応させイミド化する必要がある。また、このイミド化と同時に水が発生する。このような水存在下のアニール処理、すなわち、水蒸気アニール処理を行った場合には、上記ポリイミド前駆体をイミド化すると同時に上記酸化物半導体の半導体特性を向上させることができ、スイッチング特性により優れたものとすることができるからである。

さらに、上記酸化物半導体層はキュア温度が高いため、アウトガスの影響を受け易い傾向がある。しかしながら、上述のように、上記低アウトガス感光性ポリイミド絶縁層であることにより、上記酸化物半導体層がアウトガスの影響の少ないものとすることができ、本発明の効果をより効果的に発揮することができるからである。

このように、上記酸化物半導体層と、上記低アウトガス感光性ポリイミド絶縁層との両者を有することにより、特に、簡便なプロセスで製造可能であり、スイッチング特性に優れたものとすることができるからである。

[0025] 本発明においては、上記半導体層接触絶縁層のうち、少なくとも上記蒸着型半導体層が直に積層される半導体層接触絶縁層が、上記低アウトガス感光性ポリイミド絶縁層であることが好ましい。

一般的な感光性ポリイミド樹脂組成物を用いて形成された半導体層接触絶縁層上に、上記蒸着型半導体層が直に形成される場合、上記半導体層接触絶縁層からのアウトガスが上記蒸着型半導体層に特に取り込まれやすくなり、不純物の多いものとなる。

これに対して、このような蒸着型半導体層が直に形成される半導体層接触絶縁層として上記低アウトガス感光性ポリイミド樹脂組成物を用いて形成された低アウトガス感光性ポリイミド絶縁層を用いた場合にはアウトガスの発生を少ないものとすることができ、上記蒸着型半導体層に取り込まれるアウトガスを少ないものとすることができる。その結果、上記蒸着型半導体層の場合であっても、不純物の少ないものとすることができ、本発明の効果をより効果的に発揮することができるからである。

[0026] また、本発明は、基板と、上記基板上に形成された半導体層および上記半導体層と接するように形成された半導体層接触絶縁層を有するＴＦＴと、を有し、上記半導体層接触絶縁層の少なくとも一つが、非感光性ポリイミド樹脂からなる非感光性ポリイミド絶縁層であることを特徴とするＴＦＴ基板を提供する。

[0027] 本発明によれば、上記非感光性ポリイミド樹脂からなる非感光性ポリイミ

ド絶縁層であることにより、上記非感光性ポリイミド絶縁層を、上記半導体層等を形成する際の高温雰囲気下や真空雰囲気下においてアウトガスの主原因である感光性成分を含まないものとすることができ、アウトガスの発生の少ないものとすることができる。その結果、上記半導体層を、上記半導体層接触絶縁層由来の不純物の少ないものとすることができ、優れたスイッチング特性を有するものとすることができる。

[0028] 本発明においては、上記非感光性ポリイミド絶縁層に含まれるポリイミド樹脂の含有量が、80質量%以上であることが好ましい。絶縁性および絶縁性に優れたものとすることができるからである。

[0029] 本発明においては、上記非感光性ポリイミド絶縁層の5%重量減少温度が、470℃以上であることが好ましい。アウトガスの発生量のより少ないものとすることができ、スイッチング特性に優れたものとすることができるからである。

[0030] 本発明においては、上記半導体層が、酸化物半導体層であることが好ましい。上記酸化物半導体は半導体材料のなかでも半導体特性に優れるものであることから、上記酸化物半導体層とすることにより、半導体特性に優れたものとすることができるからである。また、上記酸化物半導体層はキュア温度が高いため、アウトガスの影響を受け易い傾向がある。このため、上記半導体接触絶縁層が上記非感光性ポリイミド絶縁層であることにより、上記酸化物半導体層がアウトガスの影響の少ないものとすることができ、本発明の効果をより効果的に発揮することができるからである。

[0031] 本発明においては、上記非感光性ポリイミド絶縁層が、ポリイミド成分としてポリイミド前駆体を少なくとも含む非感光性ポリイミド樹脂組成物を用いて形成されるものであることが好ましい。

上記非感光性ポリイミド絶縁層が、ポリイミド前駆体を含む非感光性ポリイミド樹脂組成物を用いて形成されてなるものである場合、アニール処理により上記ポリイミド前駆体を脱水閉環反応させイミド化する必要があるが、このイミド化と同時に水が発生する。このような水存在下のアニール処理、

すなわち、水蒸気アニール処理を行った場合には、上記ポリイミド前駆体をイミド化すると同時に上記酸化物半導体の半導体特性を向上させることができ、スイッチング特性により優れたものとすることができる。したがって、特に、簡便なプロセスでスイッチング特性に優れたものとすることができるからである。

[0032] 本発明においては、上記半導体層接触絶縁層のうち、トップゲート型の上記TFTにおけるゲート絶縁層、または、ボトムゲート型の上記TFTにおけるゲート絶縁層およびパッシベーション層の少なくとも一方が、上記非感光性ポリイミド絶縁層であることが好ましい。スイッチング特性により優れたものとすることができるからである。

[0033] 本発明においては、上記感光性成分が光酸発生剤もしくは光塩基発生剤を主成分とするものであることが好ましい。アウトガスのより少ないものとすることができるからである。

[0034] 本発明においては、上記感光性成分が光塩基発生剤であることが好ましい。本発明のTFT基板に含まれる金属等への影響が小さいものとすることができるからである。

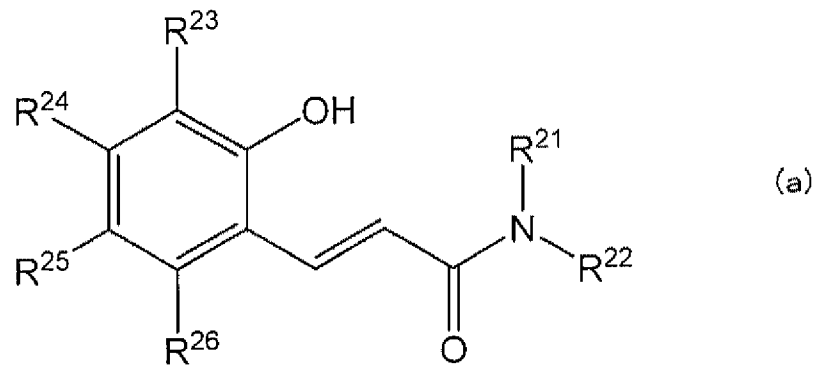
[0035] 本発明においては、上記光塩基発生剤において発生する塩基が脂肪族アミンまたはアミジンであることが好ましい。触媒効果等に優れたものとすることができるからである。

[0036] 本発明においては、上記光塩基発生剤の5%重量減少温度が150℃～300℃の範囲内であることが好ましい。上記感光性ポリイミド絶縁層および低アウトガス感光性ポリイミド絶縁層を形成容易なものとすることができ、アウトガス発生量の少ないものとすることができるからである。

[0037] 本発明においては、上記光塩基発生剤が下記式(a)で表されるものであることが好ましい。

[0038]

[化1]



[0039] (式(a)中、 R^{21} 及び R^{22} は、それぞれ独立に、水素又は1価の有機基であり、同一であっても異なっても良い。 R^{21} 及び R^{22} は、それらが結合して環状構造を形成していても良く、ヘテロ原子の結合を含んでいても良い。但し、 R^{21} 及び R^{22} の少なくとも1つは1価の有機基である。 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 及び R^{26} は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、スルフィノ基、スルホ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスホノ基、ホスホナト基、アミノ基、アンモニオ基又は1価の有機基であり、同一であっても異なっても良い。 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 及び R^{26} は、それらの2つ以上が結合して環状構造を形成していても良く、ヘテロ原子の結合を含んでいても良い。)

[0040] 本発明においては、上記基板が、金属箔と、上記金属箔上に形成され、ポリイミドを含む平坦化層とを有するフレキシブル基板であることが好ましい。

上記平坦化層を有することにより、金属箔上にポリイミドを含む平坦化層が形成されているので、金属箔表面の凹凸を平坦化することができ、TFTの電気的性能の低下を防ぐことができるからである。また、上記感光性ポリイミド絶縁層、低アウトガス感光性ポリイミド絶縁層、非感光性ポリイミド絶縁層は、無機物からなる絶縁層と異なり、上記基板をフレキシブル基板とした場合であってもクラックが入る等の不具合を生じないからである。

[0041] 本発明においては、上記フレキシブル基板が、上記平坦化層上に無機化合

物を含む密着層を有することが好ましい。

上記密着層を有することにより、ＴＦＴとの密着性に優れたものとしてことができ、ＴＦＴ基板の製造時に水分や熱が加わってポリイミドを含む平坦化層の寸法が変化した場合であっても、ＴＦＴを構成する電極や酸化物半導体層および半導体層に剥離やクラックが生じるのを防ぐことができるからである。

[0042] 本発明は、基板と、上記基板上に形成された半導体層および上記半導体層と接するように形成された半導体層接触絶縁層を有するＴＦＴと、を有し、上記半導体層接触絶縁層の少なくとも一つが、非感光性ポリイミド樹脂からなる非感光性ポリイミド絶縁層であるＴＦＴ基板の製造方法であって、上記基板上に非感光性ポリイミド樹脂からなる非感光性ポリイミド膜を形成する非感光性ポリイミド膜形成工程と、上記非感光性ポリイミド膜をパターンニングし、上記非感光性ポリイミド絶縁層を形成する非感光性ポリイミド膜パターンニング工程と、を有することを特徴とするＴＦＴ基板の製造方法を提供する。

[0043] 本発明によれば、上記非感光性ポリイミド膜パターンニング工程を有すること、すなわち、イミド化された非感光性ポリイミド膜をパターンニングすることにより、上記非感光性ポリイミド絶縁層により覆われる箇所の部材が、現像時の影響を受け難いものとしてすることができる。したがって、信頼性の高いＴＦＴとすることができる。

[0044] 本発明は、基板と、上記基板上に形成された半導体層および上記半導体層と接するように形成された半導体層接触絶縁層を有するＴＦＴと、を有し、上記半導体層接触絶縁層の少なくとも一つが、非感光性ポリイミド樹脂からなる非感光性ポリイミド絶縁層であるＴＦＴ基板の製造方法であって、上記基板上に、ポリイミド前駆体を含む非感光性ポリイミド前駆体膜を形成する非感光性ポリイミド前駆体膜形成工程と、上記非感光性ポリイミド前駆体膜をパターンニングし、上記非感光性ポリイミド前駆体パターンを形成する非感光性ポリイミド前駆体パターン形成工程と、上記非感光性ポリイミド前駆体

パターンに含まれる上記ポリイミド前駆体をイミド化し、上記非感光性ポリイミド絶縁層を形成するイミド化工程と、を有することを特徴とするＴＦＴ基板の製造方法を提供する。

- [0045] 本発明によれば、イミド化前のポリイミド前駆体はカルボキシル基を有しアルカリ現像が可能であり、また、ポリイミド樹脂よりは高い溶解性を有し溶剤現像も可能であることから、上記非感光性ポリイミド前駆体パターン形成工程を有することにより、パターンの形成を容易なものとすることができる。したがって、パターン精度良く非感光性ポリイミド絶縁層を形成することができ、品質に優れたＴＦＴ基板を得ることができる。

発明の効果

- [0046] 本発明は、スイッチング特性に優れたＴＦＴ基板を提供できるといった効果を奏する。

図面の簡単な説明

- [0047] [図1]本発明のＴＦＴ基板の一例を示す概略断面図である。
[図2]本発明のＴＦＴ基板の他の例を示す概略断面図である。
[図3]本発明のＴＦＴ基板の他の例を示す概略断面図である。
[図4]本発明に用いられるフレキシブル基板の一例を示す概略断面図である。
[図5]本発明に用いられるフレキシブル基板の他の例を示す概略断面図である。
。
[図6]本発明のＴＦＴ基板の製造方法の一例を示す工程図である。
[図7]本発明のＴＦＴ基板の製造方法の他の例を示す工程図である。

発明を実施するための形態

- [0048] 本発明は、ＴＦＴ基板およびその製造方法に関するものである。

以下、本発明のＴＦＴ基板およびＴＦＴ基板の製造方法について詳細に説明する。

- [0049] A. ＴＦＴ基板

まず、本発明のＴＦＴ基板について説明する。

本発明のＴＦＴ基板は、基板と、上記基板上に形成された半導体層および

上記半導体層と接するように形成された半導体層接触絶縁層を有するＴＦＴと、を有するものであり、上記半導体層が酸化物半導体からなる酸化物半導体層であり、上記ＴＦＴに含まれる半導体層接触絶縁層の少なくとも一つが、感光性ポリイミド樹脂組成物を用いて形成された感光性ポリイミド絶縁層である態様（第１態様）と、上記半導体層接触絶縁層の少なくとも一つが、５％重量減少温度が４５０℃以上である低アウトガス感光性ポリイミド樹脂組成物を用いて形成された低アウトガス感光性ポリイミド絶縁層である態様（第２態様）と、上記半導体層接触絶縁層の少なくとも一つが、非感光性ポリイミド樹脂からなる非感光性ポリイミド絶縁層である態様（第３態様）と、の３つの態様に分けることができる。

以下、各態様に分けて本発明のＴＦＴ基板について説明する。

[0050] I. 第１態様

本態様のＴＦＴ基板は、上述の基板と、上記基板上に形成された半導体層および上記半導体層と接するように形成された半導体層接触絶縁層を有するＴＦＴと、を有するものであり、上記半導体層が酸化物半導体からなる酸化物半導体層であり、上記ＴＦＴに含まれる半導体層接触絶縁層の少なくとも一つが、感光性ポリイミド樹脂組成物を用いて形成された感光性ポリイミド絶縁層であることを特徴とするものである。

[0051] このような本態様のＴＦＴ基板について図を参照して説明する。図１は、本態様のＴＦＴ基板の一例を示す概略断面図である。図１（ａ）に例示するように、本態様のＴＦＴ基板２０は、金属箔１、上記金属箔１上に形成され、ポリイミドを含む平坦化層２、および上記平坦化層２上に形成された無機化合物を含む密着層３を有するフレキシブル基板１０と、上記フレキシブル基板１０の密着層３上に形成されたソース電極１２Ｓおよびドレイン電極１２Ｄならびに酸化物半導体層１１と、上記ソース電極１２Ｓおよびドレイン電極１２Ｄならびに酸化物半導体層１１上に、上記感光性ポリイミド樹脂組成物を用いて形成されたゲート絶縁層１４と、上記ゲート絶縁層１４上に形成されたゲート電極１３Ｇとを有するものであり、トップゲート・ボトムコ

ンタクト構造を有するものである。

また、図 1 (b) に例示する T F T 基板 2 0 は、トップゲート・トップコンタクト構造を有する T F T を備えており、フレキシブル基板 1 0 の密着層 3 上に形成された酸化物半導体層 1 1 ならびにソース電極 1 2 S およびドレイン電極 1 2 D と、酸化物半導体層 1 1 ならびにソース電極 1 2 S およびドレイン電極 1 2 D 上に上記感光性ポリイミド樹脂組成物を用いて形成されたゲート絶縁層 1 4 と、ゲート絶縁層 1 4 上に形成されたゲート電極 1 3 G とを有している。

[0052] また、本態様の T F T 基板の他の例として、図 2 (a) に例示するように、T F T 基板 2 0 は、ボトムゲート・ボトムコンタクト構造を有する T F T を備えており、フレキシブル基板 1 0 の密着層 3 上に形成されたゲート電極 1 3 G と、ゲート電極 1 3 G を覆うように、上記感光性ポリイミド樹脂組成物を用いて形成されたゲート絶縁層 1 4 と、上記ゲート絶縁層 1 4 上に形成されたソース電極 1 2 S およびドレイン電極 1 2 D ならびに酸化物半導体層 1 1 と、ソース電極 1 2 S およびドレイン電極 1 2 D ならびに酸化物半導体層 1 1 上に、上記感光性ポリイミド樹脂組成物を用いて形成されたパッシベーション層 1 5 とを有している。

また、図 2 (b) に例示する T F T 基板 2 0 は、ボトムゲート・トップコンタクト構造を有する T F T を備えており、フレキシブル基板 1 0 の密着層 3 上に形成されたゲート電極 1 3 G と、ゲート電極 1 3 G を覆うように、上記感光性ポリイミド樹脂組成物を用いて形成されたゲート絶縁層 1 4 と、ゲート絶縁層 1 4 上に形成された酸化物半導体層 1 1 ならびにソース電極 1 2 S およびドレイン電極 1 2 D と、酸化物半導体層 1 1 ならびにソース電極 1 2 S およびドレイン電極 1 2 D 上に、上記感光性ポリイミド樹脂組成物を用いて形成されたパッシベーション層 1 5 と、を有している。

[0053] さらに本態様の T F T 基板の他の例として、図 3 (a) に例示するように、T F T 基板 2 0 は、トップゲート型のコプレーナ型構造を有する T F T を備えており、フレキシブル基板 1 0 の密着層 3 上に形成された酸化物半導体

層 1 1 と、酸化物半導体層 1 1 上に形成されたソース電極 1 2 S およびドレイン電極 1 2 D と、酸化物半導体層 1 1 上に、上記感光性ポリイミド樹脂組成物を用いて形成されたゲート絶縁層 1 4 と、上記ゲート絶縁層 1 4 上に形成されたゲート電極 1 3 G とを有している。

また、図 3 (b) に例示する T F T 基板 2 0 は、ボトムゲート型のコプレーナ型構造を有する T F T を備えており、フレキシブル基板 1 0 の密着層 3 上に形成されたゲート電極 1 3 G と、ゲート電極 1 3 G 上に、上記感光性ポリイミド樹脂組成物を用いて形成されたゲート絶縁層 1 4 と、上記ゲート絶縁層 1 4 上に形成された酸化物半導体層 1 1 と、上記酸化物半導体層 1 1 上に形成されたソース電極 1 2 S およびドレイン電極 1 2 D と、酸化物半導体層 1 1 上に、上記感光性ポリイミド樹脂組成物を用いて形成されたパッシベーション層 1 5 と、を有している。

また、図 1 および図 3 (a) に例示されるトップゲート型 T F T における半導体層接触絶縁層はゲート絶縁層であり、図 2 および図 3 (b) に例示されるボトムゲート型 T F T における半導体層接触絶縁層はゲート絶縁層およびパッシベーション層 (図 2) であり、この例においては、これら全ての半導体層接触絶縁層が上記感光性ポリイミド絶縁層である。

[0054] 本態様によれば、上記 T F T に含まれる半導体層接触絶縁層の少なくとも一つが、上記感光性ポリイミド樹脂組成物を用いて形成された感光性ポリイミド絶縁層であること、すなわち、感光性ポリイミド樹脂組成物を用いて形成されたものであることにより、無機化合物からなる絶縁層形成に必要とされる真空設備を用いた蒸着工程を行うことなく、上記感光性ポリイミド樹脂組成物を塗布・パターニングすることにより絶縁層を形成することができるため、簡便なプロセスとすることができる。

また、上記感光性ポリイミド絶縁層が、ポリイミドを含むものであることにより耐熱性に優れた絶縁層とすることができ、上記酸化物半導体層や他の部材の製造時に高温雰囲気下に曝された場合であっても絶縁性能の低下の少ないものとすることができることから、スイッチング特性に優れたものとする

ることができる。また、樹脂製であるため、例えば、上記基板としてフレキシブル基板を用い、フレキシブルＴＦＴ基板とした場合であっても、上記感光性ポリイミド絶縁層にクラックが生じにくいものとすることができる。

さらに、上記酸化物半導体が半導体材料のなかでも半導体特性に優れるものであることから、上記酸化物半導体層とすることにより、本態様のＴＦＴ基板を半導体特性に優れたものとすることができる。

ここで、上記酸化物半導体は、水の存在下でのアニール処理（水蒸気アニール処理）することにより、その半導体特性をさらに向上させることができることが知られている（Appl. Phys. Lett. 93, 192107 (2008)等）。

一方、上記感光性ポリイミド絶縁層を、ポリイミド成分としてポリイミド前駆体を含む感光性ポリイミド樹脂組成物を用いて形成する場合には、アニール処理により上記ポリイミド前駆体を脱水閉環反応させイミド化する必要がある。また、このイミド化と同時に水が発生する。このような水存在下のアニール処理、すなわち、水蒸気アニール処理を行った場合には、上記ポリイミド前駆体をイミド化すると同時に上記酸化物半導体の半導体特性を向上させることができ、スイッチング特性により優れたものとすることができるからである。したがって、別途水蒸気アニール工程を追加することなく、上記酸化物半導体層の半導体特性を向上させることができる。

このように、上記酸化物半導体層と、上記感光性ポリイミド絶縁層との両者を有することにより、特に、簡便なプロセスで製造可能であり、スイッチング特性に優れたものとすることができるのである。

[0055] 本態様のＴＦＴ基板は、基板およびＴＦＴを少なくとも有するものである。

以下、本態様のＴＦＴ基板の各構成について詳細に説明する。

[0056] １．ＴＦＴ

本態様に用いられるＴＦＴは、上記酸化物半導体層および半導体層接触絶縁層を少なくとも有するものである。

[0057] （１）半導体層接触絶縁層

本態様に用いられ半導体層接触絶縁層は、上記酸化物半導体層と接触するものであり、そのうちの少なくとも一つが上記感光性ポリイミド絶縁層である。

[0058] (a) 感光性ポリイミド絶縁層

本態様に用いられる感光性ポリイミド絶縁層は、感光性ポリイミド樹脂組成物を用いて形成されたものである。

[0059] (i) 感光性ポリイミド樹脂組成物

本態様に用いられる感光性ポリイミド樹脂組成物は、所望の絶縁性を有する感光性ポリイミド絶縁層を精度良く形成することができるものであれば特に限定されるものではないが、例えば、a) ポリイミド成分、b) 感光性成分、c) 溶媒、d) その他を含むものを挙げることができる。

[0060] 具体的には、ポリイミド成分であるポリアミック酸のカルボキシル基に、感光性成分として上記ポリイミド成分にエステル結合やイオン結合でエチレン性二重結合を導入し、さらに光ラジカル開始剤を混合した溶剤現像ネガ型感光性ポリイミド樹脂組成物、ポリイミド成分であるポリアミック酸やその部分エステル化物に、感光性成分としてナフトキノンジアジド化合物を添加したアルカリ現像ポジ型感光性ポリイミド樹脂組成物、ポリイミド成分である酸架橋性の置換基を導入したポリイミドもしくはポリイミド前駆体に、感光性成分として光酸発生剤を添加したネガ型の感光性ポリイミド樹脂組成物、ポリイミド成分である酸分解性の置換基を導入したポリイミドもしくはポリイミド前駆体に、感光性成分として光酸発生剤を添加したポジ型の感光性ポリイミド樹脂組成物、ポリイミド成分であるポリアミック酸に、感光性成分として光酸発生剤を添加したアルカリ現像ネガ型感光性ポリイミド樹脂組成物あるいは、ポリイミド成分であるポリアミック酸に、感光性成分としてニフェジピン系化合物等を添加したアルカリ現像ネガ型感光性ポリイミド樹脂組成物ならびに、ポリイミド成分であるポリアミック酸に感光性成分として光塩基発生剤を添加したアルカリ現像ネガ型感光性ポリイミド樹脂組成物などが挙げられる。

[0061] 本態様に用いられる感光性ポリイミド樹脂組成物は、5%重量減少温度が450℃以上であることが好ましい。

ここで、5%重量減少温度が450℃以上の感光性ポリイミド樹脂組成物とは、上記感光性ポリイミド樹脂組成物のキュア後のポリイミド樹脂を含むポリイミド膜について、熱重量分析装置を用いて重量減少を測定する際に、窒素雰囲気下で、昇温速度10℃/minで100℃まで上昇させた後、100℃で60分加熱した後、15分以上窒素雰囲気下で放冷した後、昇温速度10℃/minで測定した際の放冷後の重量を基準として測定した5%重量減少温度が450℃以上のものをいう。

なお、5%重量減少温度とは、熱重量分析装置を用いて重量減少を測定した場合に、サンプルの重量が初期重量から5%減少した時点（すなわち、サンプル重量が初期の95%となった時点）の温度である。

[0062] 本態様においては、なかでも、上記感光性ポリイミド樹脂組成物の5%重量減少温度が480℃以上であることが好ましく、特に、500℃以上であることが好ましい。上記5%重量減少温度が上述の範囲内であることにより、上記酸化物半導体層や他の部材を形成する際の高温雰囲気下や真空雰囲気下にける重量減少の少ないもの、すなわち、アウトガスの少ないものとすることができ、スイッチング特性に優れたTFT基板とすることができるからである。特に、上記酸化物半導体層は、通常、高温、真空雰囲気下で形成されるため、多量のアウトガスが発生し得る環境下で上記酸化物半導体層を形成した場合には、上記アウトガスが不純物として上記酸化物半導体層に取り込まれる可能性が高い。これに対して、上述の5%重量減少温度の感光性ポリイミド樹脂組成物を用いて感光性ポリイミド絶縁層を形成した場合には、高温、真空雰囲気下であっても上記感光性ポリイミド絶縁層からのアウトガスの発生が少ないため、上記酸化物半導体層を上記不純物の少ないものとすることができるからである。

また、このような感光性ポリイミド樹脂組成物を用いて形成された感光性ポリイミド絶縁層に含まれるアウトガス成分は、通常、一般的なTFTの製

造条件やTFTの使用環境では、大幅に増加することはない。したがって、上記感光性ポリイミド絶縁層の5%重量減少温度は、上記感光性ポリイミド樹脂組成物の5%重量減少温度と同程度となる。

[0063] a. ポリイミド成分

本態様に用いられるポリイミド成分とは、感光性ポリイミド樹脂組成物のうち、キュア（硬化）後にポリイミド樹脂となる成分のことをいう。

具体的には、下記式（1）で表される構造を有するポリイミド、および下記式（2）、（3）で表される構造を有するポリイミド前駆体が挙げられる。

[0064] 本態様におけるポリイミド成分としては、上記式（1）、式（2）および式（3）のそれぞれの構造のみを有するポリマーのみ用いても、上記式（1）、式（2）および式（3）のそれぞれの構造のみを有するポリマーを混ぜて使っても、1つのポリマー分子鎖中に上記式（1）、式（2）および式（3）の構造が混ざったものを用いることもできる。

本態様においては、上記ポリイミド成分が上記ポリイミド前駆体を少なくとも含むものであることが好ましい。イミド化のためのアニール処理時に水を発生するため、イミド化と同時に上記酸化物半導体層に対して水蒸気アニールを行うことができ、半導体特性を向上させることができるからである。

本態様においては、なかでも、酸無水物由来のカルボキシル基（もしくはそのエステル化物などの誘導体）が全体の50%以上あることが望ましく、75%以上であることがさらに好ましく、全て、下記式（2）で示されるポリアミック酸およびその誘導体であることが好ましい。上述の水蒸気アニールを効果的に行うことができるからである。

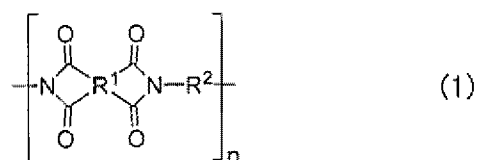
また、式（2）からなるポリアミック酸（および）その誘導体については、合成の容易さおよびアルカリ現像液に対する溶解性の高さから、R³が全て水素原子であるポリアミック酸であることが特に好ましい。

なお、酸無水物由来のカルボキシル基（もしくはそのエステル）の含有率は、100%－イミド化率（%）で求めることができる。したがって、酸無

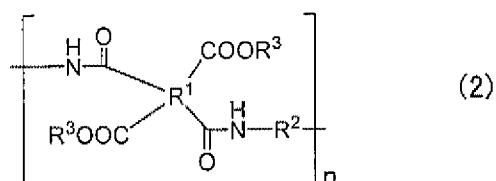
水物由来のカルボキシル基（もしくはそのエステル）が全体の50%である場合には、イミド化率が50%であることを示す。

なお、イミド化率は、例えば、赤外線吸収スペクトルを用いて確認することができる。具体的には、上記ポリイミド樹脂に含まれるイミド結合由来のC=O二重結合のピーク面積から定量することにより求めることができる。

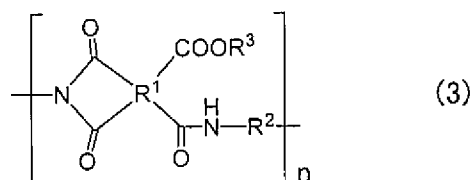
[0065] [化2]



[0066] [化3]



[0067] [化4]



[0068] （式（1）から（3）中、R¹は4価の有機基、R²は2価の有機基であり、R³は水素原子もしくは1価の有機基繰り返されるR¹同士およびR²同士、R³同士はそれぞれ同じであってもよく異なってもよい。nは1以上の自然数である。）

[0069] また、式（3）については、左右非対称であるが、1つのポリマー分子鎖中に左右の向きが異なるものが含まれていてもよい。

[0070] また、ポリアミック酸のカルボキシル基にエステル結合でエチレン性二重結合を導入し、さらに光ラジカル開始剤を混合した溶剤現像ネガ型感光性ポリイミド樹脂組成物のように、ポリアミック酸のカルボキシル基を介して、共有結合により感光性部位を導入した化合物に関しては、ポリアミック酸の

カルボキシル基のC(=O)－Oまでをポリイミド成分とみなし、その先の導入された感光性部位を含む置換基部分を感光性成分とみなす。

[0071] また、ポリアミック酸のカルボキシル基にイオン結合でエチレン性二重結合を導入し、さらに光ラジカル開始剤を混合した溶剤現像ネガ型感光性ポリイミド樹脂組成物においては、ポリアミック酸をポリイミド成分とし、イオン結合により結合しているエチレン性二重結合を有するアミンは感光性成分とする。

[0072] 上記式(1)から(3)において、一般に、R¹はテトラカルボン酸二無水物由来の構造であり、R²はジアミン由来の構造である。

[0073] 本態様に用いられるポリイミド成分を製造する方法としては、従来公知の手法を適用することができる。例えば、上記(2)で表される構造を有するポリイミド前駆体の形成方法としては、(i)酸二無水物とジアミンからポリアミック酸を合成する手法や、(ii)酸二無水物に1価のアルコールやアミノ化合物、エポキシ化合物等を反応させ合成したエステル酸やアミド酸モノマーのカルボン酸に、ジアミノ化合物やその誘導体を反応させて形成する手法などが挙げられるがこれに限定されない。

また、上記(3)で表される構造を有するポリイミド前駆体または上記(1)で表されるポリイミドの形成方法としては、上記(2)で表されるポリイミド前駆体を加熱によりイミド化する方法が挙げられる。

[0074] 本態様において上記ポリイミド成分に適用可能なテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、エチレントトラカルボン酸二無水物、ブタントトラカルボン酸二無水物、シクロブタントトラカルボン酸二無水物、メチルシクロブタントトラカルボン酸二無水物、シクロペントトラカルボン酸二無水物などの脂肪族テトラカルボン酸二無水物；ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノントトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノントトラカルボン酸二無水物、2, 3', 3, 4'-ベンゾフェノントトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルトトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルトトラカル

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、2, 2', 6, 6'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、1, 3-ビス[(3, 4-ジカルボキシ)ベンゾイル]ベンゼン二無水物、1, 4-ビス[(3, 4-ジカルボキシ)ベンゾイル]ベンゼン二無水物、2, 2-ビス[4-[4-(1, 2-ジカルボキシ)フェノキシ]フェニル]プロパン二無水物、2, 2-ビス[4-[3-(1, 2-ジカルボキシ)フェノキシ]フェニル]プロパン二無水物、ビス[4-[4-(1, 2-ジカルボキシ)フェノキシ]フェニル]ケトン二無水物、ビス[4-[3-(1, 2-ジカルボキシ)フェノキシ]フェニル]ケトン二無水物、4, 4'-ビス[4-(1, 2-ジカルボキシ)フェノキシ]ビフェニル二無水物、4, 4'-ビス[3-(1, 2-ジカルボキシ)フェノキシ]ビフェニル二無水物、ビス[4-[4-(1, 2-ジカルボキシ)フェノキシ]フェニル]ケトン二無水物、ビス[4-[3-(1, 2-ジカルボキシ)フェノキシ]フェニル]ケトン二無水物、ビス[4-[4-(1, 2-ジカルボキシ)フェノキシ]フェニル]スルホン二無水物、ビス[4-[3-(1, 2-ジカルボキシ)フェノキシ]フェニル]スルホン二無水物、ビス[4-[4-(1, 2-ジカルボキシ)フェノキシ]フェニル]スルフィド二無水物、ビス[4-[3-(1, 2-ジカルボキシ)フェノキシ]フェニル]スルフィド二無水物、2, 2-ビス[4-[4-(1, 2-ジカルボキシ)フェノキシ]フェニル]-1,

1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2-ビス {4- [3- (1, 2-ジカルボキシ) フェノキシ] フェニル} -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス (2, 3-又は3, 4-ジカルボキシフェニル) プロパン二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ベンゼ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、2, 3, 6, 7-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 7, 8-フェナントレンテトラカルボン酸二無水物、ピリジンテトラカルボン酸二無水物、スルホニルジフタル酸無水物、m-ターフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、p-ターフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、9, 9-ビス- (トリフルオロメチル) キサンテンテトラカルボン酸二無水物、9-フェニル-9- (トリフルオロメチル) キサンテンテトラカルボン酸二無水物、12, 14-ジフェニル-12, 14-ビス (トリフルオロメチル) -12H, 14H-5, 7-ジオキサペンタセン-2, 3, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物、1, 4-ビス (3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ) テトラフルオロベンゼン二無水物、1, 4-ビス (トリフルオロメチル) -2, 3, 5, 6-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、1- (トリフルオロメチル) -2, 3, 5, 6-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、p-フェニレンビストリメリット酸モノエステル酸二無水物、p-ビフェニレンビストリメリット酸モノエステル酸二無水物などの芳香族テトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。

これらは単独あるいは2種以上混合して用いられる。

[0075] 一方、上記ポリイミド成分に適用可能なジアミン成分も、1種類のジアミン単独で、または2種類以上のジアミンを併用して用いることができる。用いられるジアミン成分は、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、3, 3'-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エー
 テル、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 4'-ジアミノジフ
 エニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-
 ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4
 , 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン
 、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン
 、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメ
 タン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2-ジ(3-アミノフェ
 ニル)プロパン、2, 2-ジ(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-
 アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ジ(3-
 アミノフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、
 2, 2-ジ(4-アミノフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフル
 オロプロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)
 -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、1, 1-ジ(3-ア
 ミノフェニル)-1-フェニルエタン、1, 1-ジ(4-アミノフェニル)
 -1-フェニルエタン、1-(3-アミノフェニル)-1-(4-アミノフ
 エニル)-1-フェニルエタン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベ
 ンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-
 アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)
 ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノベンゾイル)ベンゼン、1, 3-ビス
 (4-アミノベンゾイル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノベンゾイル)
)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノベンゾイル)ベンゼン、1, 3-ビス
 (3-アミノ- α , α -ジメチルベンジル)ベンゼン、1, 3-ビス(4-
 アミノ- α , α -ジメチルベンジル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミ
 ノ- α , α -ジメチルベンジル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノ- α
 , α -ジメチルベンジル)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノ- α , α -
 ジトリフルオロメチルベンジル)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノ- α
 , α -ジトリフルオロメチルベンジル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミ

ノ- α , α -ジトリフルオロメチルベンジル) ベンゼン、1, 4-ビス (4-アミノ- α , α -ジトリフルオロメチルベンジル) ベンゼン、2, 6-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゾニトリル、2, 6-ビス (3-アミノフェノキシ) ピリジン、4, 4'-ビス (3-アミノフェノキシ) ビフェニル、4, 4'-ビス (4-アミノフェノキシ) ビフェニル、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] ケトン、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ケトン、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] スルフィド、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] スルフィド、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、2, 2-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [3- (3-アミノフェノキシ) フェニル] -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン、1, 3-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン、1, 4-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン、1, 4-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ベンゼン、1, 3-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) - α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 3-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) - α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 4-ビス [4- (3-アミノフェノキシ) - α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、1, 4-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) - α , α -ジメチルベンジル] ベンゼン、4, 4'-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) ベンゾイル] ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス [4- (4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル) フェノキシ] ベンゾフェノン、4, 4'-ビス [4- (4-アミノ- α , α -ジメチルベンジル) フェノキシ] ジフェニル

ルスルホン、4, 4'-ビス [4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ]
ジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジフェノキシベンゾ
フェノン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジビフェノキシベンゾフェノン
、3, 3'-ジアミノ-4-フェノキシベンゾフェノン、3, 3'-ジアミ
ノ-4-ビフェノキシベンゾフェノン、6, 6'-ビス (3-アミノフェノ
キシ) -3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビインダン
、6, 6'-ビス (4-アミノフェノキシ) -3, 3, 3', 3'-テトラ
メチル-1, 1'-スピロビインダンのような芳香族アミン; 1, 3-ビス
(3-アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス (4-ア
ミノブチル) テトラメチルジシロキサン、 α , ω -ビス (3-アミノプロピ
ル) ポリジメチルシロキサン、 α , ω -ビス (3-アミノブチル) ポリジメ
チルシロキサン、ビス (アミノメチル) エーテル、ビス (2-アミノエチル
) エーテル、ビス (3-アミノプロピル) エーテル、ビス (2-アミノメト
キシ) エチル] エーテル、ビス [2-(2-アミノエトキシ) エチル] エー
テル、ビス [2-(3-アミノプロトキシ) エチル] エーテル、1, 2-ビ
ス (アミノメトキシ) エタン、1, 2-ビス (2-アミノエトキシ) エタン
、1, 2-ビス [2-(アミノメトキシ) エトキシ] エタン、1, 2-ビス
[2-(2-アミノエトキシ) エトキシ] エタン、エチレングリコールビス
(3-アミノプロピル) エーテル、ジエチレングリコールビス (3-アミノ
プロピル) エーテル、トリエチレングリコールビス (3-アミノプロピル)
エーテル、エチレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミ
ノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7
-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン
、1, 10-ジアミノデカン、1, 11-ジアミノウンデカン、1, 12-
ジアミノドデカンのような脂肪族アミン; 1, 2-ジアミノシクロヘキサン
、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1
、2-ジ (2-アミノエチル) シクロヘキサン、1, 3-ジ (2-アミノエ
チル) シクロヘキサン、1, 4-ジ (2-アミノエチル) シクロヘキサン、

ビス（４－アミノシクロヘキシル）メタン、２，６－ビス（アミノメチル）ビスシクロ〔２，２，１〕ヘプタン、２，５－ビス（アミノメチル）ビスシクロ〔２，２，１〕ヘプタンのような脂環式ジアミンなどが挙げられる。グアナミン類としては、アセトグアナミン、ベンゾグアナミンなどを挙げることができ、また、上記ジアミンの芳香環上水素原子の一部若しくは全てをフルオロ基、メチル基、メトキシ基、トリフルオロメチル基、又はトリフルオロメトキシ基から選ばれた置換基で置換したジアミンも使用することができる。

さらに目的に応じ、架橋点となるエチニル基、ベンゾシクロブテン－４’－イル基、ビニル基、アリル基、シアノ基、イソシアネート基、及びイソプロペニル基のいずれか１種又は２種以上を、上記ジアミンの芳香環上水素原子の一部若しくは全てに置換基として導入しても使用することができる。

[0076] 本態様における感光性ポリイミド樹脂組成物としては、絶縁層の５％重量減少温度を所定の範囲とし、絶縁層の５％重量減少温度を本態様のＴＦＴ基板に好適なものとする観点から、上記ポリイミド成分が、芳香族骨格を含むことが好ましい。芳香族骨格を含有するポリイミド成分を加熱硬化することにより得られるポリイミド樹脂は、その剛直で平面性の高い骨格に由来して、耐熱性や薄膜での絶縁性に優れ、５％重量減少温度が高く、低アウトガスであることから、本態様のＴＦＴ基板の絶縁層に好ましく用いられるからである。

また、５％重量減少温度が高く、低アウトガスである感光性ポリイミド樹脂組成物のポリイミド成分は、酸二無水物由来の部分が芳香族構造を有し、さらにジアミン由来の部分も芳香族構造を含むことが望ましい。それゆえジアミン成分由来の構造も芳香族ジアミンから誘導される構造であることが好ましい。特に、酸二無水物由来の部分およびジアミン由来の部分のすべてが芳香族構造を含む全芳香族ポリイミドもしくは全芳香族ポリイミド前駆体であることが好ましい。

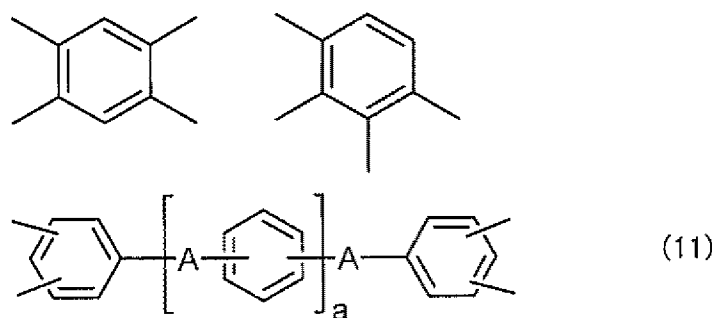
[0077] ここで、全芳香族ポリイミド前駆体とは、芳香族酸成分と芳香族アミン成分の共重合、又は、芳香族酸／アミノ成分の重合により得られるポリイミド

前駆体及びその誘導体である。また、芳香族酸成分とは、ポリイミド骨格を形成する4つの酸基が全て芳香族環上に置換している化合物であり、芳香族アミン成分とは、ポリイミド骨格を形成する2つのアミノ基が両方とも芳香族環上に置換している化合物であり、芳香族酸／アミノ成分とはポリイミド骨格を形成する酸基とアミノ基がいずれも芳香族環上に置換している化合物である。ただし、前述した原料の芳香族酸二無水物および芳香族ジアミンの具体例から明らかなように、全ての酸基又はアミノ基が同じ芳香環上に存在する必要はない。

以上の理由から、ポリイミド前駆体は、最終的に得られるポリイミド樹脂に耐熱性及び寸法安定性を求める場合には、芳香族酸成分及び／又は芳香族アミン成分の共重合割合ができるだけ大きいことが好ましい。具体的には、イミド構造の繰り返し単位を構成する酸成分に占める芳香族酸成分の割合が50モル%以上、特に70モル%以上であることが好ましく、イミド構造の繰り返し単位を構成するアミン成分に占める芳香族アミン成分の割合が40モル%以上、特に60モル%以上であることが好ましく、全芳香族ポリイミドもしくは全芳香族ポリイミド前駆体であることが好ましい。

[0078] 本態様においては、なかでも、上記(1)～(3)で表される構造を有するポリイミド成分におけるR¹のうち33モル%以上が、下記式で表わされるいずれかの構造であることが好ましい。耐熱性に優れ、低線熱膨張係数を示すポリイミド樹脂となるというメリットがあるからである。

[0079] [化5]



[0080] (式(11)中、aは0または1以上の自然数、Aは単結合(ビフェニル構造)、酸素原子(エーテル結合)、エステル結合のいずれかであり、全てが

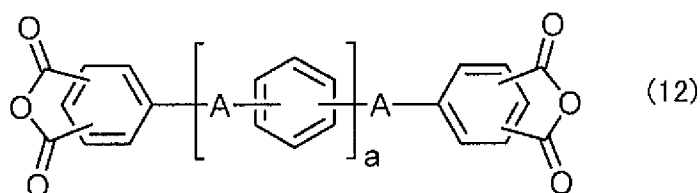
同じであっても、各々異なってもよい。結合基は、芳香環の結合部位から見て、芳香環の2, 3位もしくは3, 4位に結合する。)

[0081] 本態様においては、特に、上記(1)～(3)で表される構造を有するポリイミド成分が上記式(11)で表される構造を含むと、上記ポリイミド樹脂が低吸湿膨張を示す。さらには、市販で入手が容易であり、低コストであるというメリットもある。

[0082] 上記のような構造を有するポリイミド成分は、高耐熱性、低線熱膨張係数を示すポリイミド樹脂を形成可能である。そのため、上記式で表わされる構造の含有量は上記式(1)～(3)中のR¹のうち100モル%に近ければ近いほど好ましいが、少なくとも上記式(1)～(3)中のR¹のうち33%以上含有すればよい。中でも、上記式で表わされる構造の含有量は上記式(1)～(3)中のR¹のうち50モル%以上であることが好ましく、さらに70モル%以上であることが好ましい。

[0083] 本態様において、ポリイミド樹脂を低吸湿にする酸二無水物の構造としては、下記式(12)で表わされるものが挙げられる。

[0084] [化6]



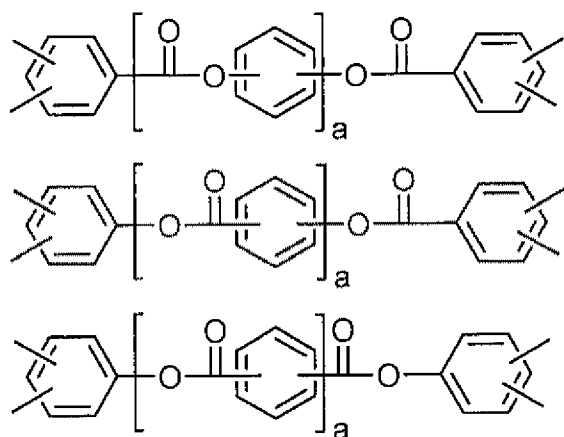
[0085] (式(12)中、aは0または1以上の自然数、Aは単結合(ビフェニル構造)、酸素原子(エーテル結合)、エステル結合のいずれかであり、全てが同じであっても、各々異なってもよい。酸無水物骨格(—CO—O—CO—)は、隣接する芳香環の結合部位から見て、芳香環の2, 3位もしくは、3, 4位に結合する。)

[0086] 上記式(12)において、Aが単結合(ビフェニル構造)、酸素原子(エーテル結合)である酸二無水物としては、3, 3', 4, 4'-ビフェニル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、2, 3, 2', 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

、ビス（3，4－ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物などが挙げられる。これらは、吸湿膨張係数を低減させる観点ならびに、ジアミンの選択性を広げる観点から、好ましい。

[0087] 上記式（12）において、Aがエステル結合であるフェニルエステル系の酸二無水物は、ポリイミド樹脂を低吸湿にする観点から、特に好ましい。例えば、下記式で表わされる酸二無水物が挙げられる。具体的には、p－フェニレンビストリメリット酸モノエステル酸二無水物、p－ビフェニレンビストリメリット酸モノエステル酸二無水物などが挙げられる。これらは、吸湿膨張係数を低減させる観点ならびに、ジアミンの選択性を広げる観点から、特に好ましい。

[0088] [化7]



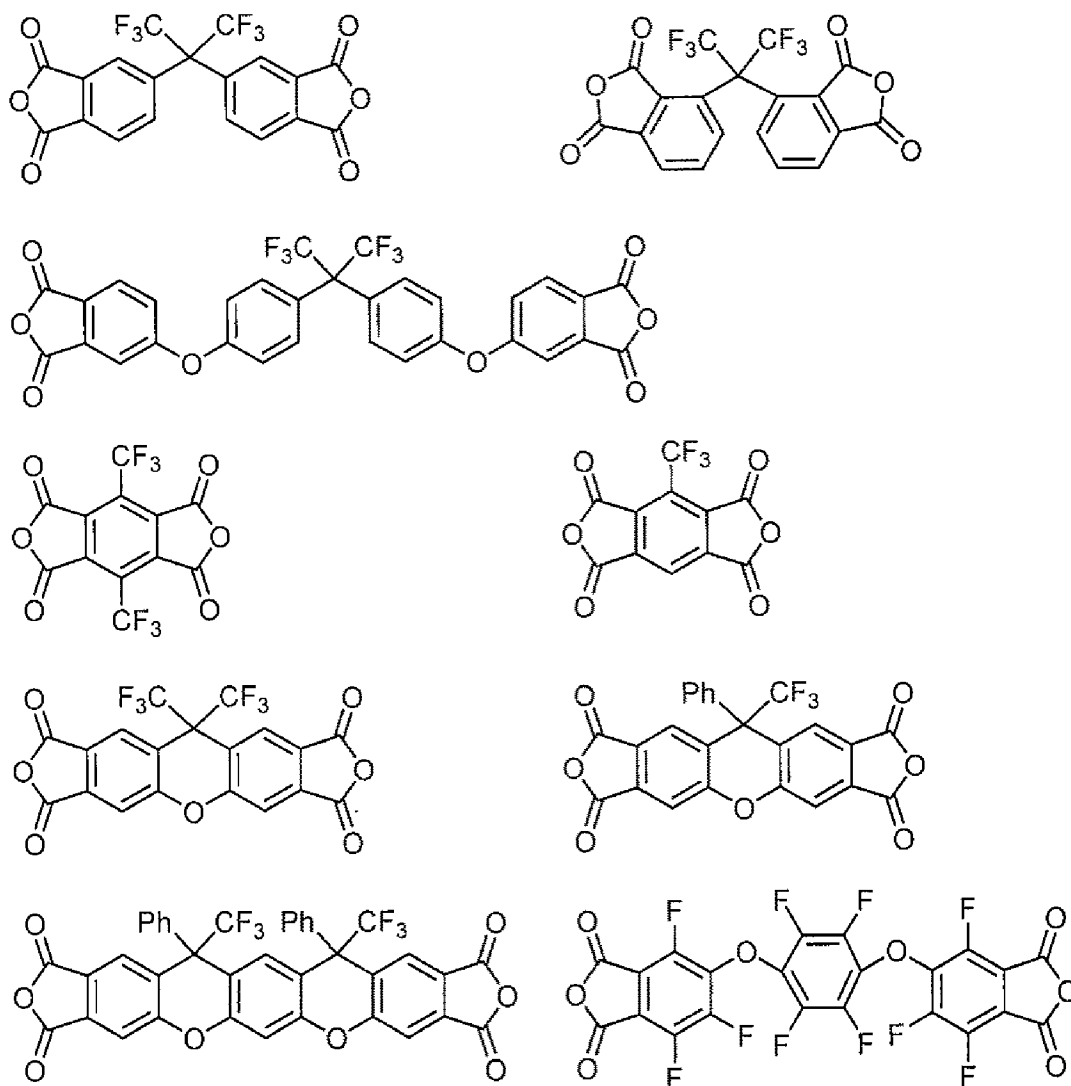
[0089] （式中、aは0または1以上の自然数である。酸無水物骨格（—C O—O—C O—）は、隣接する芳香環の結合部位から見て、芳香環の2，3位もしくは3，4位に結合する。）

[0090] 上述の吸湿膨張係数が小さいテトラカルボン酸二無水物の場合、後述するジアミンとしては幅広く選択することができる。

[0091] 併用するテトラカルボン酸二無水物として、下記式で表わされるような少なくとも1つのフッ素原子を有するテトラカルボン酸二無水物を用いることができる。フッ素が導入されたテトラカルボン酸二無水物を用いると、最終的に得られるポリイミド樹脂の吸湿膨張係数が低下する。少なくとも1つのフッ素原子を有するテトラカルボン酸二無水物としては、中でも、フルオロ

基、トリフルオロメチル基、またはトリフルオロメトキシ基を有することが好ましい。具体的には、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物などが挙げられる。しかしながら、上記ポリイミド成分として含まれるポリイミド前駆体がフッ素を含んだ骨格を有する場合、上記ポリイミド前駆体が、塩基性水溶液に溶解しづらい傾向にあり、上記ポリイミド前駆体の状態で、レジスト等を用いてパターンニングを行う際には、アルコール等の有機溶媒と塩基性水溶液との混合溶液によって現像を行う必要がある場合がある。

[0092] [化8]

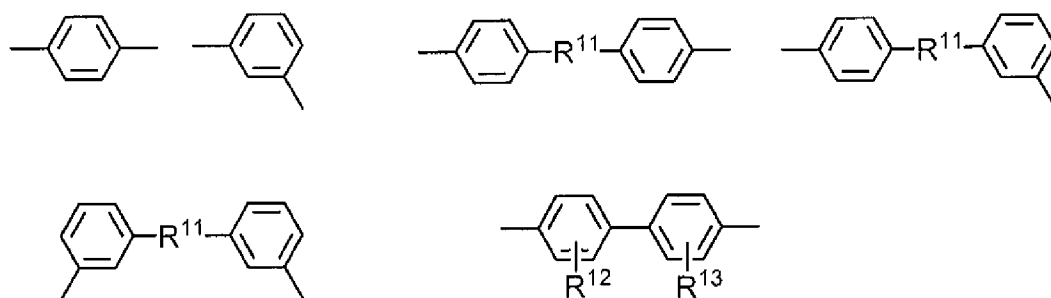


[0093] ここで、選択されるジアミンは耐熱性、すなわち、低アウトガス化の観点より芳香族ジアミンが好ましいが、目的の物性に応じてジアミンの全体の6

0モル%、好ましくは40モル%を超えない範囲で、脂肪族ジアミンやシロキサン系ジアミン等の芳香族以外のジアミンを用いてもよい。

[0094] また、上記ポリイミド成分においては、上記式(1)～(3)中の R^2 のうち33モル%以上が下記式で表わされるいずれかの構造であることが好ましい。

[0095] [化9]



[0096] (R^{11} は2価の有機基、酸素原子、硫黄原子、またはスルホン基であり、 R^{12} および R^{13} は1価の有機基、またはハロゲン原子である。)

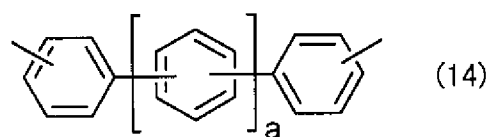
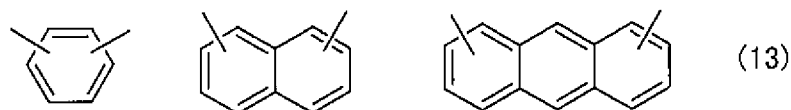
[0097] 上記ポリイミド成分が上記式のいずれかの構造を含むと、これら剛直な骨格に由来し、低線熱膨張および低吸湿膨張を示す。さらには、市販で入手が容易であり、低コストであるというメリットもある。

上記のような構造を有する場合、上記ポリイミド樹脂の耐熱性が向上し、線熱膨張係数が小さくなる。そのため、上記式(1)～(3)中の R^2 のうち100モル%に近ければ近いほど好ましいが、上記式(1)～(3)中の R^2 のうち少なくとも33%以上含有すればよい。中でも上記式で表わされる構造の含有量は上記式(1)中の R^2 のうち50モル%以上であることが好ましく、さらに70モル%以上であることが好ましい。

[0098] 上記ポリイミド樹脂をより低吸湿膨張とする観点からは、ジアミンの構造としては、下記式(13)、(14)で表わされるものが好ましい。

[0099]

[化10]



[0100] (式(13)中、同一の芳香環に2つアミノ基が結合していてもよい。

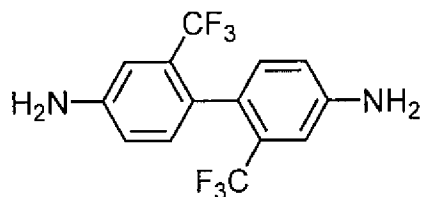
式(14)中、 a は0または1以上の自然数、アミノ基はベンゼン環同士の結合に対して、メタ位またはパラ位に結合する。また、芳香環上の水素原子の一部若しくは全てをフルオロ基、メチル基、メトキシ基、トリフルオロメチル基、またはトリフルオロメトキシ基から選ばれた置換基で置換されていてもよい。)

[0101] 上記式(13)で表されるジアミンとしては、具体的には、*p*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、1,4-ジアミノナフタレン、1,5-ジアミノナフタレン、2,6-ジアミノナフタレン、2,7-ジアミノナフタレン、1,4-ジアミノアントラセンなどが挙げられる。

[0102] 上記式(14)で表わされるジアミンとしては、具体的には、2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジトリフルオロメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル等が挙げられる。

[0103] また、芳香環の置換基としてフッ素を導入すると、上記ポリイミド樹脂の吸湿膨張係数を低減させることができる。例えば、上記式(14)で表わされるジアミンの中でフッ素が導入された構造としては、下記式で表わされるものが挙げられる。しかしながら、フッ素を含むポリイミド前駆体、特にポリアミック酸は、塩基性水溶液に溶解しにくく、基板上に感光性ポリイミド絶縁層を部分的に形成する場合には、上記絶縁層の加工の際に、アルコールなどの有機溶媒との混合溶液で現像する必要がある場合がある。

[0104] [化11]



[0105] 本態様に用いられるポリイミド成分は、上記感光性ポリイミド樹脂組成物とした際の感度を高め、マスクパターンを正確に再現するパターン形状を得るために、 $1\text{ }\mu\text{m}$ の膜厚のときに、露光波長に対して少なくとも5%以上の透過率を示すことが好ましく、15%以上の透過率を示すことが更に好ましい。

[0106] また、一般的な露光光源である高圧水銀灯を用いて露光を行う場合には、少なくとも436nm、405nm、365nmの波長の電磁波のうち1つの波長の電磁波に対する透過率が、厚み $1\text{ }\mu\text{m}$ のフィルムに成膜した時で好ましくは5%以上、更に好ましくは15%、より更に好ましくは50%以上である。

露光波長に対してポリイミド成分の透過率が高いということは、それだけ、光のロスが少ないということであり、高感度の感光性ポリイミド樹脂組成物を得ることができる。

[0107] ポリイミド成分として、透過率をあげるためには、酸二無水物としてフッ素が導入された酸二無水物や、脂環骨格を有する酸二無水物を用いることが望ましい。しかし、脂環骨格を有する酸二無水物を用いると、耐熱性が低下し、低アウトガス性を損なう恐れがあるので、共重合割合に注意しながら併用してもよい。

本態様においては、透過率をあげるためには酸二無水物としてフッ素が導入された芳香族の酸二無水物を用いることが、耐熱性を維持しつつ（芳香族なので）、吸湿膨張も低減することが可能である点からさらに好ましい。

[0108] 本態様において用いられる少なくとも1つのフッ素原子を有するテトラカルボン酸二無水物としては、上述のフッ素原子を有するテトラカルボン酸二無水物を用いることができ、なかでも、フルオロ基、トリフルオロメチル基

、またはトリフルオロメトキシ基を有することが好ましい。具体的には、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物などが挙げられる。

しかしながら、フッ素を含んだ骨格を有するポリイミド前駆体は、塩基性水溶液に溶解しづらい傾向にあり、ポリイミド前駆体の状態で、レジスト等を用いてパターニングを行う際には、アルコール等の有機溶媒と塩基性水溶液との混合溶液によって現像を行う必要がある場合がある。

[0109] また、ピロメリット酸無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニル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などの剛直な酸二無水物を用いると、最終的に得られるポリイミド樹脂の線熱膨張係数が小さくなるが、透明性の向上を阻害する傾向があるので、共重合割合に注意しながら併用してもよい。

[0110] ポリイミド成分として、透過率をあげるためには、ジアミンとしてフッ素が導入されたジアミンや、脂環骨格を有するジアミンを用いることが望ましい。しかし、脂環骨格を有するジアミンを用いると、耐熱性が低下し、低アウトガス性を損なう恐れがあるので、共重合割合に注意しながら併用してもよい。

透過率をあげるためにはジアミンとしてフッ素が導入された芳香族のジアミンを用いることが、耐熱性を維持しつつ（芳香族なので）、吸湿膨張も低減することが可能である点からさらに好ましい。

[0111] フッ素が導入された芳香族のジアミンとしては、具体的には、上述のフッ素が導入された構造を有するものを挙げることができ、より具体的には、2, 2'-ジトリフルオロメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジ(3-アミノフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ジ(4-アミノフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス(3-アミノ- α , α -ジトリフルオロメチルベンジル)ベンゼン、1, 3

ービス（４－アミノ－ α ， α －ジトリフルオロメチルベンジル）ベンゼン、
１，４－ビス（３－アミノ－ α ， α －ジトリフルオロメチルベンジル）ベン
ゼン、１，４－ビス（４－アミノ－ α ， α －ジトリフルオロメチルベンジル
）ベンゼン、２，２－ビス〔３－（３－アミノフェノキシ）フェニル〕－１
，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス〔４－（４
－アミノフェノキシ）フェニル〕－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオ
ロプロパン等が挙げられる。

しかしながら、フッ素を含むポリイミド前駆体、特にポリアミック酸は、
塩基性水溶液に溶解しにくく、基板上に感光性ポリイミド絶縁層を部分的に
形成する場合には、上記絶縁層の加工の際に、アルコールなどの有機溶媒と
の混合溶液で現像する必要がある場合がある。

[0112] また、上記式（１）および（３）に含まれるイミド化後の環構造の割合は
、それぞれ、上記式（３）および（２）で示されるポリイミド前駆体に含ま
れるイミド化前のカルボン酸部分よりも、透過率が低い傾向にあるため、イ
ミド化前の構造を多く含む、透明性が高いポリイミド前駆体を用いることが
望ましい。酸無水物由来のカルボキシル基（もしくはそのエステル）が全体
の５０％以上あることが望ましく、７５％以上であることがさらに好ましく
、全て、上記式（２）で示されるポリイミド前駆体、すなわち、ポリアミッ
ク酸（および）その誘導体であることが好ましい。

また、アルカリ現像液を用いて現像する際には、上記式（２）および（３）
に含まれるイミド化前のカルボン酸部分の残存量によりアルカリ現像液に
対する溶解性を変えることができる。現像速度を速める観点からは、イミド
化前の構造を多く含む、溶解性が高いポリイミド前駆体を用いることが望ま
しく、上記式（２）および（３）における R^3 が全て水素原子であるポリアミ
ック酸であることが好ましい。しかし、現像速度が速すぎて、パターン残存
部の溶解性が高すぎる場合には、イミド化が進行したものを用いるもしくは
、上記（２）および（３）における R^3 に１価の有機基を導入して溶解速度を
下げることができる。

[0113] 一方、ジアミンとして、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサンなどのシロキサン骨格を有するジアミンを用いると、基板との密着性を改善したり、上記ポリイミド樹脂の弾性率が低下し、ガラス転移温度を低下させたりすることができる。

[0114] 本態様に用いられるポリイミド成分の重量平均分子量は、その用途にもよるが、3,000~1,000,000の範囲であることが好ましく、5,000~500,000の範囲であることがさらに好ましく、10,000~500,000の範囲であることがさらに好ましい。重量平均分子量が3,000未満であると、塗膜又はフィルムとした場合に十分な強度が得られにくい。また、加熱処理等を施しポリイミド樹脂などの高分子とした際の膜の強度も低くなる。一方、重量平均分子量が1,000,000を超えると粘度が上昇し、溶解性も落ちてくるため、表面が平滑で膜厚が均一な塗膜又はフィルムが得られにくい。

ここで用いている分子量とは、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算の値のことをいい、ポリイミド前駆体そのものの分子量でも良いし、無水酢酸等で化学的イミド化処理を行った後のものでも良い。

[0115] 本態様に用いられるポリイミド成分の含有量としては、得られるパターンの膜物性、特に膜強度や耐熱性の点から、上記感光性ポリイミド樹脂組成物の固形分全体に対し、50重量%以上であることが好ましく、なかでも、70重量%以上であることが好ましい。

なお、感光性ポリイミド樹脂組成物の固形分とは溶剤以外の全成分であり、液状のモノマー成分も固形分に含まれる。

[0116] b. 感光性成分

本態様における感光性成分は、上記ポリイミド成分を硬化させるために含まれるものであり、上述した感光性ポリイミド樹脂組成物に含まれる光ラジカル発生剤、光酸発生剤、光塩基発生剤のような光開始剤、ナフトキノンジアジド化合物のような光照射にともない、化合物自体の溶解性が変化するよ

うな成分とともに、ポリアミック酸のカルボキシル基にエステル結合やイオン結合で導入されたエチレン性二重結合部位のように、ラジカルによって架橋するような成分や、ラジカル架橋性のモノマー、酸架橋性のモノマー、ポリアミック酸のカルボキシル基に導入された酸分解性の置換基等の感光性主成分や、このような感光性主成分と共に用いられる増感剤等の感光性補助成分などが挙げられる。

[0117] より具体的には、ポリアミック酸のカルボキシル基にエステル結合やイオン結合でエチレン性二重結合を導入し、さらに光ラジカル開始剤を混合した溶剤現像ネガ型感光性ポリイミド樹脂組成物においては、二重結合部位と光ラジカル発生剤、ポリアミック酸やその部分エステル化物にナフトキノンジアジド化合物を添加したアルカリ現像ポジ型感光性ポリイミド樹脂組成物においてはナフトキノンジアジド化合物、酸架橋性の置換基を導入したポリイミドもしくはポリイミド前駆体に光酸発生剤を添加したネガ型の感光性ポリイミド樹脂組成物では、光酸発生剤と酸架橋性の置換基、酸分解性の置換基を導入したポリイミドもしくはポリイミド前駆体に光酸発生剤を添加したポジ型の感光性ポリイミド樹脂組成物においては、光酸発生剤と酸分解性の置換基、ポリアミック酸に光酸発生剤を添加したアルカリ現像ネガ型感光性ポリイミド樹脂組成物においては光酸発生剤が、あるいは、ポリアミック酸にニフェジピン系化合物等を添加したアルカリ現像ネガ型感光性ポリイミド樹脂組成物においてはニフェジピン系化合物が、ならびに、ポリアミック酸に光塩基発生剤を添加したアルカリ現像ネガ型感光性ポリイミド樹脂組成物においては、光塩基発生剤が感光性成分に相当する。

[0118] 本態様に用いられる感光性成分の含有量としては、所望のパターンの感光性ポリイミド絶縁層を形成できるものであれば特に限定されるものではなく、一般的な含有量とすることができる。

一般的にポリイミド樹脂は高耐熱性の樹脂として知られており、高い耐熱性を有することから、ポリイミド成分よりも、感光性成分の方が耐熱性が低い傾向にあるので、ポリイミド成分に対する感光性成分の割合を減らした方

が、低アウトガス性となる。

このようなことから上記感光性成分の含有量は少ない方が好ましく、本態様においては、上記感光性成分が、上記ポリイミド成分 100 重量部に対して、0.1 重量部以上 30 重量部未満の範囲内であることが好ましく、なかでも、0.5 重量部～20 重量部の範囲内であることが好ましく、特に、0.5 重量部～15 重量部の範囲内であることが好ましい。

[0119] 本態様に用いられる感光性成分のなかでも、光酸発生剤もしくは光塩基発生剤を主成分とするものであることが好ましい。上記光酸発生剤もしくは光塩基発生剤は、発生化学種が触媒的に働き、ポリイミド樹脂の構成成分となるポリイミド成分および溶剤以外の添加剤の含有量の削減が可能であることから好ましく用いることができるからである。

特に、ポリアミック酸などのポリイミド前駆体に光酸発生剤もしくは光塩基発生剤を添加し、光照射において、発生する酸もしくは塩基によりイミド化反応を触媒的に促進し、露光部を選択的に不溶化する系では、光酸発生剤もしくは光塩基発生剤のみの添加でパターンニング可能であり。架橋成分や分解性の置換基を導入する必要がないため、添加剤量をさらに削減することが可能であるからである。

このようなことから、一般的な感光性ポリイミド樹脂組成物に含まれる感光性成分の含有量が、上記ポリイミド成分 100 重量部に対して 30 重量部以上のものが多いのに対して、上記酸発生剤または光塩基発生剤は、上述のように発生化学種が触媒的に働くため、上記含有量を上述した範囲内とした場合であっても十分に硬化可能な露光感度を有するからである。また、上記感光性成分は、ポリイミド成分に比べて耐熱性が低く、アウトガスの主成分であると考えられることから、上記含有量を上述した範囲内とすることにより、上記感光性ポリイミド絶縁層の重量減少の少ないもの、すなわち、アウトガス発生量が十分に少ないものとすることができるからである。

本態様においては、特に、上記感光性成分が上記光塩基発生剤を主成分とするものであることが好ましく、なかでも特に、上記光塩基発生剤であるこ

と、すなわち、上記感光性成分が上記光塩基発生剤のみを含むものであることが好ましい。発生化学種である塩基が酸と比較し、金属等への影響が小さいことから望ましい。

なお、主成分とするとは、上記感光性成分中の上記光塩基発生剤等の含有量が、50質量%以上であることをいうものである。

[0120] 本態様に用いられる光塩基発生剤としては、常温常圧の通常の条件下では活性を示さないが、外部刺激として電磁波の照射と加熱が行なわれると、塩基（塩基性物質）を発生するものであれば特に限定されるものではない。

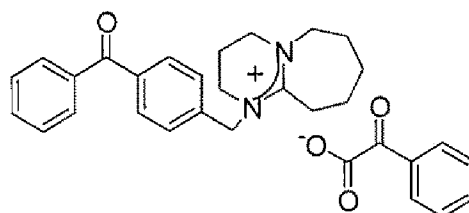
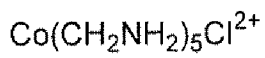
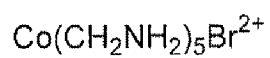
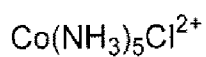
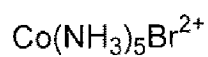
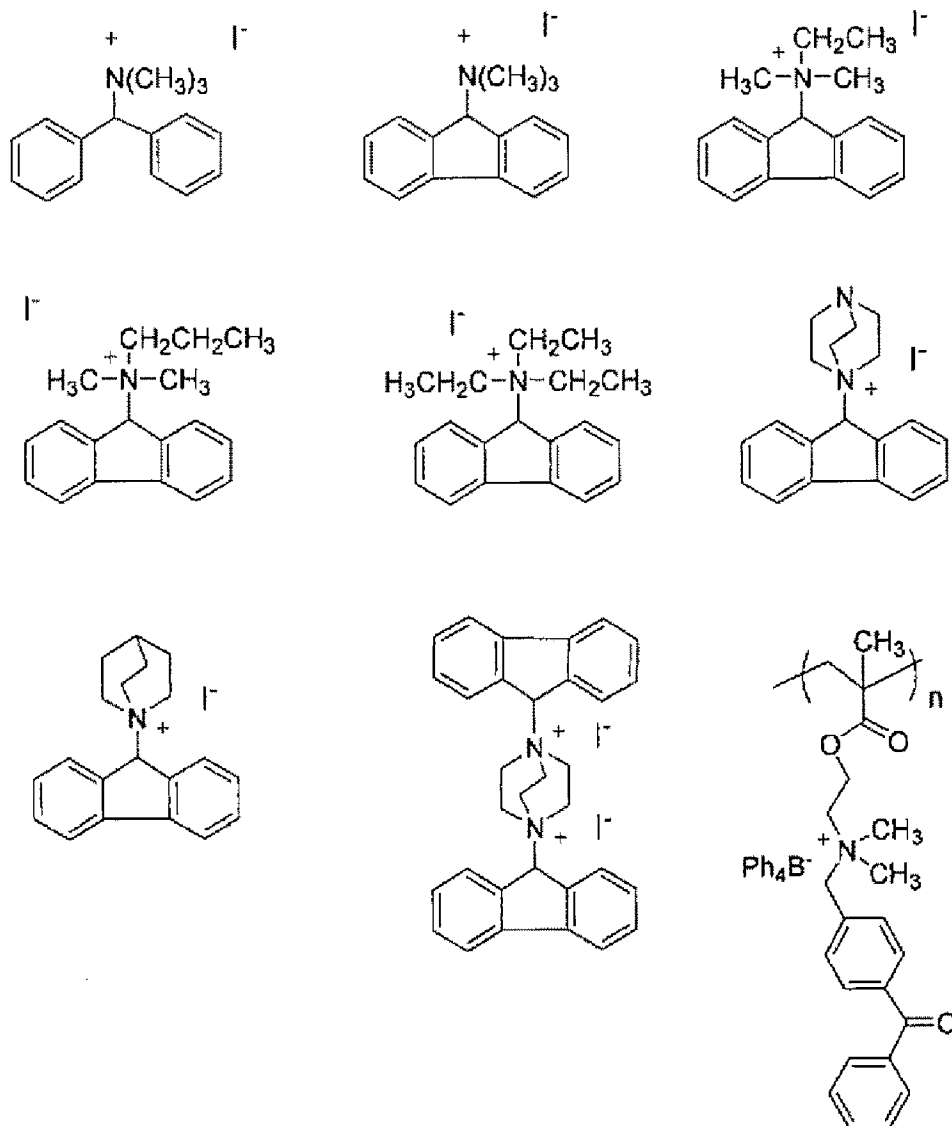
なお、本態様において、電磁波とは、波長を特定した場合を除き、可視及び非可視領域の波長の電磁波だけでなく、電子線のような粒子線、及び、電磁波と粒子線を総称する放射線又は電離放射線が含まれる。本明細書では、電磁波の照射を露光ともいう。

[0121] 本態様においては、光塩基発生剤として公知のものをを用いることが出来る。例えば、M. Shirai, and M. Tsunooka, Prog. Polym. Sci., 21, 1 (1996) や、角岡正弘, 高分子加工, 46, 2 (1997)、G. Kutal, Coord. Chem. Rev., 211, 353 (2001)、Y. Kaneko, A. Sarker, and D. Neckers, Chem. Mater., 11, 170 (1999)、H. Tachi, M. Shirai, and M. Tsunooka, J. Photopolym. Sci. Technol., 13, 153 (2000)、M. Winkle, and K. Graziano, J. Photopolym. Sci. Technol., 3, 419 (1990)、M. Tsunooka, H. Tachi, and S. Yoshitaka, J. Photopolym. Sci. Technol., 9, 13 (1996)、K. Suyama, H. Araki, M. Shirai, J. Photopolym. Sci. Technol., 19, 81 (2006)に記載するように、遷移金属化合物錯体や、アンモニウム塩などの構造を有するものやアミジン部分がカルボン酸と塩形成することで潜在化されたもののよう、塩基成分が塩を形成することにより中和されたイオン性の化合物と、カルバマート誘導体、オキシムエステル誘導体、アシル化合物などのウレタン結合やオキシム結合などにより潜在化された非イオン性のものを挙げることができる。

[0122] ここで、光塩基発生剤としてのイオン性化合物としては、具体的には、下

記式で示される化合物を挙げることができる。

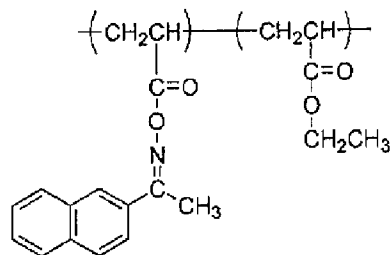
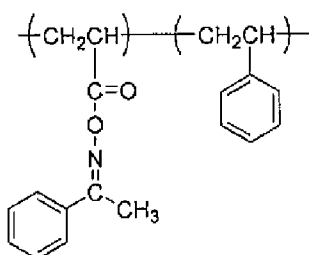
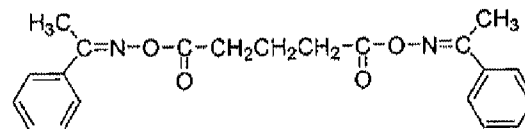
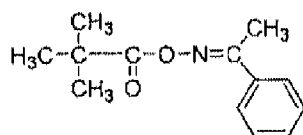
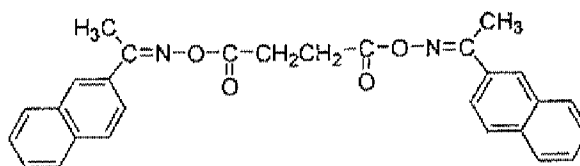
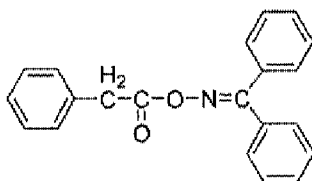
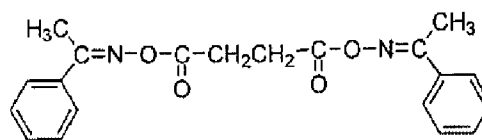
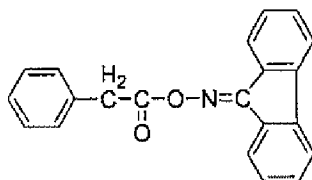
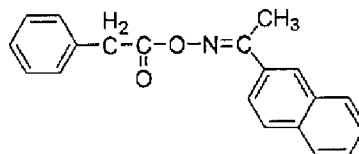
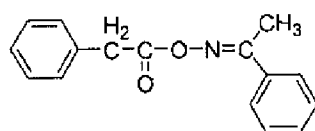
[0123] [化12]



[0124] また、光塩基発生剤としてのオキシムエステル誘導体としては、例えば、下記式で示される化合物を挙げることができる。

[0125]

[化13]

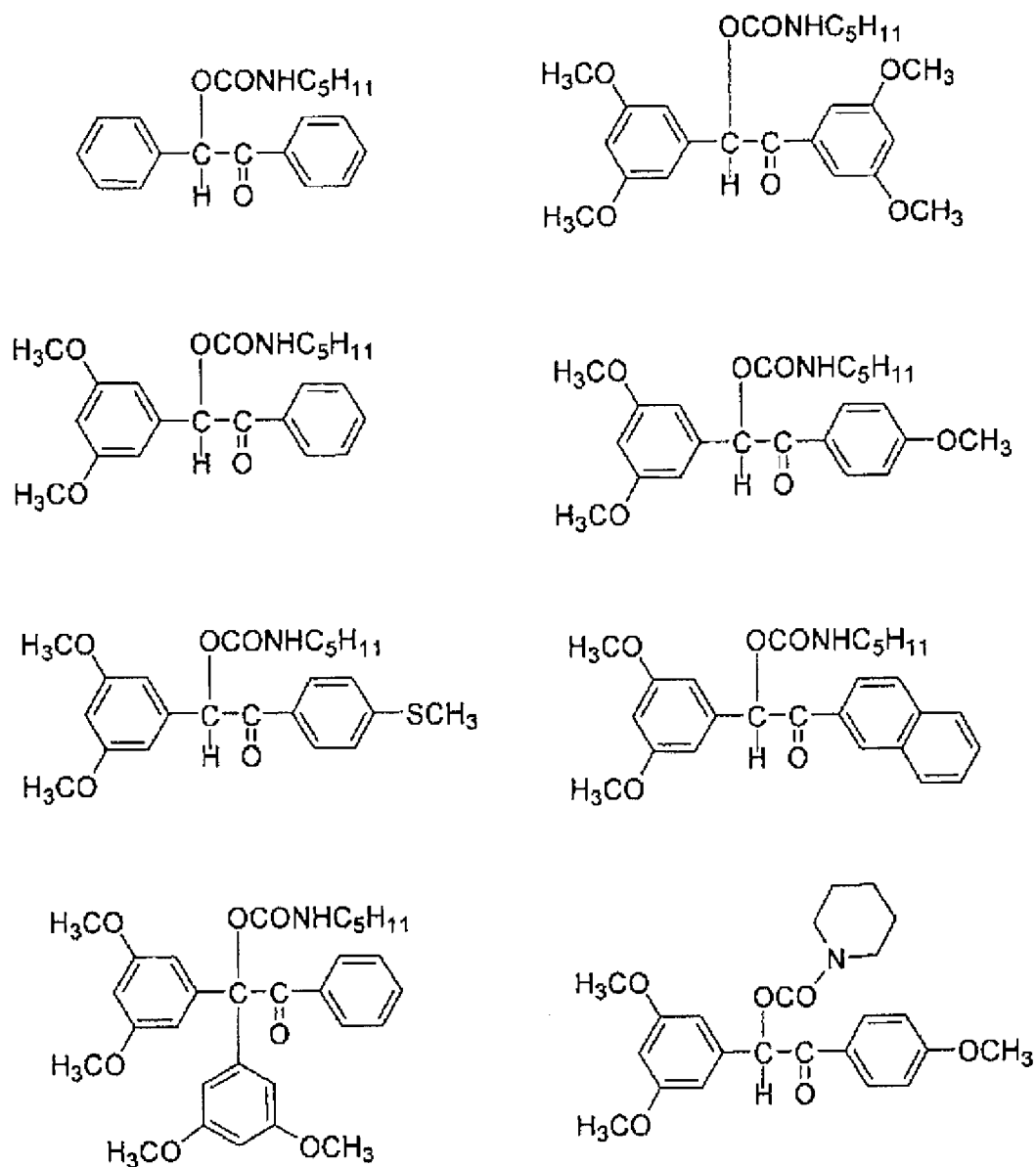


[0126] アシル化合物としては、例えば、下記式に示すような化合物が挙げられる

。

[0127]

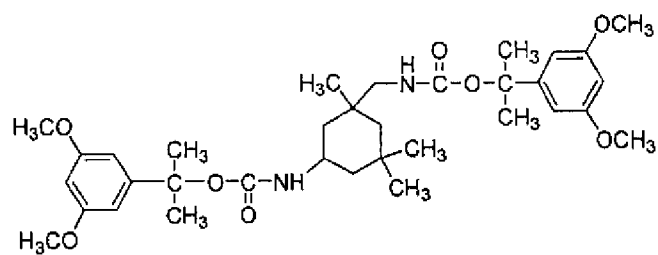
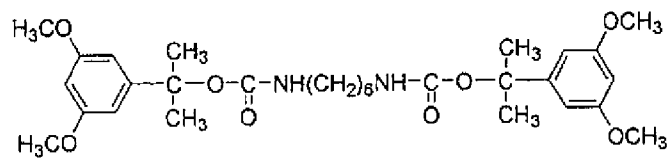
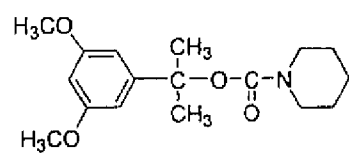
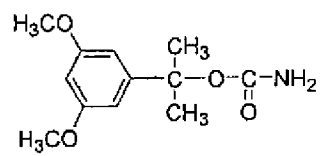
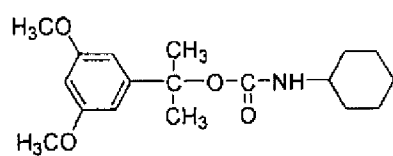
[化14]



[0128] また、光塩基発生剤としてのカルバメート化合物としては、下記式で表される化合物が挙げられる。

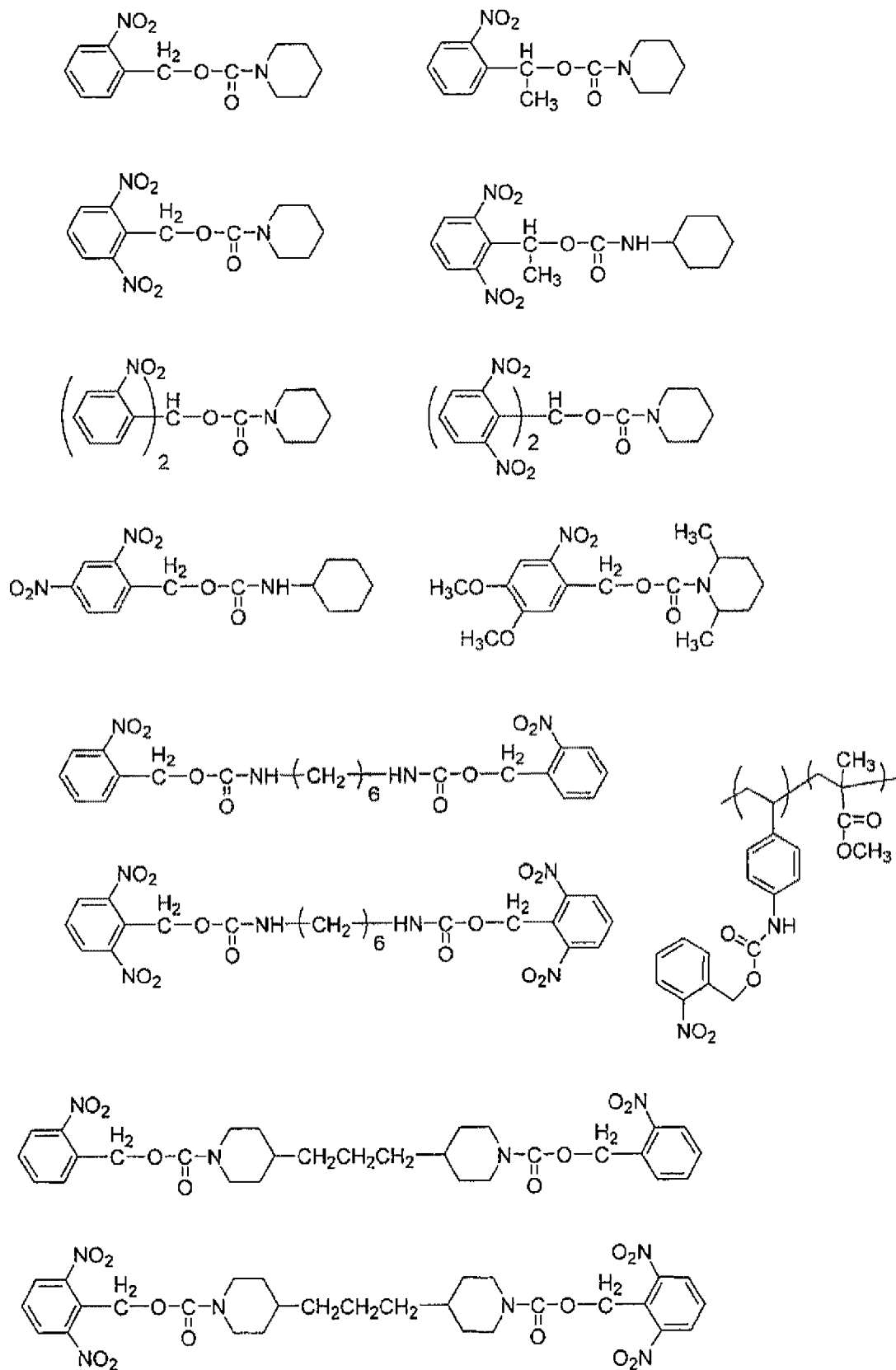
[0129]

[化15]



[0130]

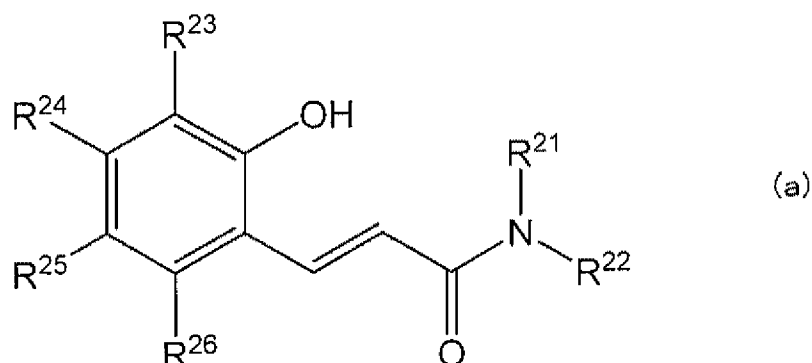
[化16]



[0131] また、光塩基発生剤としては、例えば、下記に示すような化合物が挙げら

れる。

[0132] [化17]



[0133] (式 (a) 中、 R^{21} 及び R^{22} は、それぞれ独立に、水素又は 1 価の有機基であり、同一であっても異なっても良い。 R^{21} 及び R^{22} は、それらが結合して環状構造を形成していても良く、ヘテロ原子の結合を含んでいても良い。但し、 R^{21} 及び R^{22} の少なくとも 1 つは 1 価の有機基である。 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 及び R^{26} は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、スルフィノ基、スルホ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスホノ基、ホスホナト基、アミノ基、アンモニオ基又は 1 価の有機基であり、同一であっても異なっても良い。 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 及び R^{26} 、それらの 2 つ以上が結合して環状構造を形成していても良く、ヘテロ原子の結合を含んでいても良い。)

[0134] 上記式 (a) で示す光塩基発生剤は、上記のような特定の構造を有するため、紫外線などの光線が照射されることにより、上記式 (a) 中の $(-CH=CH-C(=O)-)$ 部分がシス体へと異性化し、さらに加熱によって環化し、塩基 ($NHR^{21}R^{22}$) を生成する。すなわち、上記式 (a) で示す光線塩基発生剤は、その構造に応じて、塩基として、第 1 級アミン、第 2 級アミン、アミジン系化合物を生成しうる。

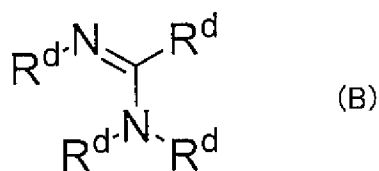
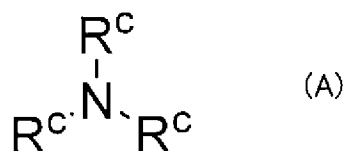
[0135] 上述の光塩基発生剤は単独種類で使用することも、複数種類を組み合わせで使用することもできる。

[0136] 本態様に用いられる光塩基発生剤は、上述のポリイミド成分と組み合わせ

て用いられる。ポリイミド成分はポリイミド、ポリイミド前駆体とも350 nm未満の波長領域に強い吸収を有するため、光塩基発生剤は、350 nm以上の波長領域に感度を有することが望ましい。上記ポリイミド成分が最終生成物となるための塩基発生剤の機能を十分に発揮させるために、露光波長の少なくとも一部に対して吸収を有する必要がある。一般的な露光光源である高圧水銀灯の波長としては、365 nm、405 nm、436 nmがある。このため、本態様における塩基発生剤は、少なくとも365 nm、405 nm、436 nmの波長の電磁波のうち少なくとも1つの波長の電磁波に対して吸収を有することが好ましい。このような場合、適用可能なポリイミド成分の種類がさらに増える点から好ましい。

[0137] 本態様に係る光塩基発生剤において発生する塩基性物質としては、下記式Aで表されるアミンや下記式Bで表されるアミジンが挙げられる。

[0138] [化18]



[0139] (R^cは、それぞれ独立に、水素又は1価の有機基であり、同一であっても異なっても良い。R^cは、それらが結合して環状構造を形成していても良く、ヘテロ原子の結合を含んでいても良い。但し、R^cの少なくとも1つは1価の有機基である。また、R^dは、それぞれ独立に、水素又は1価の有機基であり、同一であっても異なっても良い。R^dは、それらが結合して環状構造を形成していても良く、ヘテロ原子の結合を含んでいても良い。)

[0140] なお、上記式(A)のR^cにおいて、式(B)に含まれるようなアミジン構

造を有している場合は、発生塩基としては上記式（A）のアミンではなく、上記式（B）のアミジンに属することとする。

[0141] 上記のような触媒効果等の、発生した塩基性物質が与える効果が大きい点から、発生する塩基性物質が脂肪族アミンもしくはアミジンであることが、塩基性の高いアミンである点から好ましい。その中でも、塩基性の観点からは、2級や3級の脂肪族アミンもしくはアミジンが好ましい。しかしながら脂肪族1級アミンを用いた場合でも、芳香族アミンを用いた場合に比べて、十分な触媒効果を得ることができる。そのため、脂肪族アミンの中でも、更に、5%重量減少温度や50%重量減少温度、熱分解温度といった熱物性や、溶解性といった他の物性面や、合成の簡便性やコストといった観点から、アミンやアミジンを適宜選択することが望ましい。

[0142] 本態様においては、上記脂肪族アミンを発生させ、高感度を達成し、さらには、露光部未露光部の溶解性コントラストを大きくする観点から、式（A）中のR^oの窒素原子と直接結合している全ての原子が、水素原子もしくはSP³軌道を有する炭素原子である（但し、R^oの全てが水素原子である場合を除く。）ことが好ましい。

このような窒素原子と直接結合している原子がSP³軌道を有する炭素原子となるような置換基としては、直鎖脂肪族炭化水素基、分岐脂肪族炭化水素基、及び、環状脂肪族炭化水素基、又はこれらの組み合わせからなる脂肪族炭化水素基が挙げられる。なお、当該脂肪族炭化水素基は、芳香族基等の置換基を有していても良く、或いは、炭化水素鎖中にヘテロ原子等の炭化水素以外の結合を含んでいても良い。好適なものとして、炭素数1~20の直鎖又は分岐の飽和又は不飽和アルキル基、炭素数4~13のシクロアルキル基、炭素数7~26のフェノキシアルキル基、炭素数7~26のアリールアルキル基、炭素数1~20のヒドロキシアルキル基が挙げられる。

ここでR^oが上記環状脂肪族炭化水素基又は上記シクロアルキル基を有する場合には、R^oの2つが連結して環状になって、R^oが結合している窒素原子を含む複素環構造を形成している場合を含む。

[0143] 上記脂肪族炭化水素基としては、具体的には、メチル基、エチル基、エチニル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、シクロヘキシル基、イソボルニル基、ノルボルニル基、アダマンチル基、ベンジル基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

また、R^oの2つが連結して環状になって、R^oが結合している窒素原子を含む複素環構造を形成している場合の複素環構造としては、例えば、アジリジン（3員環）、アゼチジン（4員環）、ピロリジン（5員環）、ピペリジン（6員環）、アゼパン（7員環）、アゾカン（8員環）等が挙げられる。これら複素環構造には直鎖又は分岐のアルキル基等の置換基を有していても良く、例えば、アルキル置換体として、メチルアジリジンなどのモノアルキルアジリジン、ジメチルアジリジンなどのジアルキルアジリジン、メチルアゼチジンなどのモノアルキルアゼチジン、ジメチルアゼチジンなどのジアルキルアゼチジン、トリメチルアゼチジンなどのトリアルキルアゼチジン、メチルピロリジンなどのモノアルキルピロリジン、ジメチルピロリジンなどのジアルキルピロリジン、トリメチルピロリジンなどのトリアルキルピロリジン、テトラメチルピロリジンなどのテトラアルキルピロリジン、メチルピペリジンなどのモノアルキルピペリジン、ジメチルピペリジンなどのジアルキルピペリジン、トリメチルピペリジンなどのトリアルキルピペリジン、テトラメチルピペリジンなどのテトラアルキルピペリジン、ペンタメチルピペリジンなどのペンタアルキルピペリジン等が挙げられる。

[0144] 本態様において、上記R^oの有機基中の炭化水素原子基以外の結合としては、本態様の効果が損なわれない限り、特に限定されず、エーテル結合、チオエーテル結合、カルボニル結合、チオカルボニル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、イミノ結合（ $-\text{N}=\text{C}(-\text{R})-$ 、 $-\text{C}(=\text{NR})-$ 、ここでRは水素原子又は1価の有機基）、カーボネート結合、スルホニル結合、スルフィニル結合、アゾ結合等が挙げられる。耐熱性の点から、有機基中の炭化水素原子基以外の結合としては、エーテル結合、チオエーテル結合、カルボニル結合、チオカルボニル結合、エステル結合、アミド結合、

ウレタン結合、イミノ結合 ($-N=C(-R)-$ 、 $-C(=NR)-$: ここでRは水素原子又は1価の有機基)、カーボネート結合、スルホニル結合、スルフィニル結合が好ましい。

[0145] 本態様において、上記R^oの有機基中の炭化水素原子基以外の置換基としては、本態様の効果が損なわれない限り、特に限定されず、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シアノ基、イソシアノ基、シアナト基、イソシアナト基、チオシアナト基、イソチオシアナト基、シリル基、シラノール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、チオカルバモイル基、ニトロ基、ニトロソ基、カルボキシル基、カルボキシレート基、アシル基、アシルオキシ基、スルフィノ基、スルホ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスホノ基、ホスホナト基、ヒドロキシイミノ基、飽和又は不飽和アルキルエーテル基、飽和又は不飽和アルキルチオエーテル基、アリールエーテル基、及びアリールチオエーテル基、アミノ基 ($-NH_2$ 、 $-NHR$ 、 $-NRR'$: ここで、R及びR'はそれぞれ独立に炭化水素原子基)等が挙げられる。上記置換基に含まれる水素原子は、炭化水素原子基によって置換されていても良い。また、上記置換基に含まれる炭化水素原子基は、直鎖、分岐、及び環状のいずれでも良い。

[0146] 本態様に係る光塩基発生剤の分解時に発生するアミンとしては、具体的には、n-ブチルアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、オクチルアミン、ベンジルアミンなどの第1級アミン類、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、などの直鎖状2級アミン類、アジリジン、アゼチジン、ピロリジン、ピペリジン、アゼパン、アゾカンなどの環状2級アミンおよびこれらのアルキル置換体のような第2級アミン類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリエチレンジアミン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、キヌクリジンおよび、3-キヌクリジノールのような脂肪族第3級アミン、ジメチルアニリンなどの芳香族第3級アミン、およびイソキノリン、ピリジン、コリジン、ベータピコリンなどの複素環

第3級アミンなどが挙げられる。

[0147] 本態様に係る光塩基発生剤の分解時に発生するアミジンとしては、具体的には、イミダゾール、プリン、トリアゾール、グアニジンなどの2級アミジン及びこれらの誘導体、ピリミジン、トリアジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン（DBU）及び1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン（DBN）などの3級アミジンおよびこれらの誘導体などが挙げられる。

[0148] 本態様における光塩基発生剤は、加熱して初期の重量から5%重量が減少したときの温度（5%重量減少温度）が150℃以上であることが好ましく、200℃以上であることを好ましい。光塩基発生剤を感光性成分として含む低アウトガス感光性ポリイミド樹脂組成物を用いて低アウトガス感光性ポリイミド絶縁層を形成する場合には、露光後現像前に行う加熱工程が、通常150～200℃程度で行われるため、未露光部の光塩基発生剤が分解し難くなる点から好ましい。また、ポリイミド前駆体やポリイミドの場合、塗膜を形成する際にN-メチル-2-ピロリドンなどの高沸点溶媒を用いる必要があるが、このように5%重量減少温度が高い場合には残留溶媒の影響が少なくなるような乾燥条件で塗膜を形成することができる。これにより、残留溶媒の影響による露光部と未露光部での溶解性コントラストの減少を抑制することができる。

[0149] 一方で、本態様における感光性ポリイミド絶縁層中に上記塩基発生剤に由来する不純物が残存しないことが好ましいため、本態様における塩基発生剤は、現像後に行う加熱のプロセス（例えば、組み合わせる高分子がポリイミド前駆体の場合、イミド化のプロセス）で分解、又は揮発してしまうことが好ましい。具体的には、本態様における塩基発生剤は5%重量減少温度が300℃以下であることが好ましく、なかでも280℃以下であることが好ましく、特に、260℃以下であることが好ましい。

また、本態様においては、25%重量減少温度が300℃以下であることが好ましく、なかでも特に、50%重量減少温度が300℃以下であることが好ましい。

さらに、本態様においては、300℃における重量減少率が50%以上であることが好ましく、なかでも、70%以上、特に85%以上であることが好ましい。

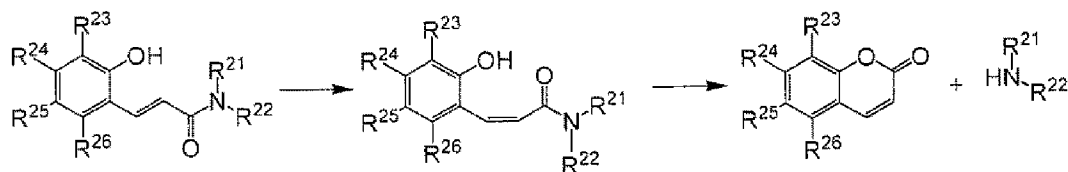
[0150] 本態様においては、上述の塩基発生剤のなかでも、上記式(a)で表わされるものであることが好ましい。現像後に行う加熱のプロセスで分解、又は揮発しやすいものであるため、酸化物半導体層等を形成するようなその後のプロセスで、高温雰囲気下や真空雰囲気下に曝された場合であっても、揮発しアウトガスとなる成分の少ないものとすることができるからである。したがって、得られる低アウトガスポリイミド絶縁層をアウトガスの少ないものとすることができるからである。

[0151] 上記式(a)で表される塩基発生剤は、電磁波の照射と加熱を組み合わせることにより、少ない電磁波照射量で、効率的に塩基を発生することが可能であり、従来の所謂光塩基発生剤と比べて高い感度を有する。

上記式(a)で表される塩基発生剤は、上記特定構造を有するため、電磁波が照射されることにより、下記式で示されるように、式(a)中の(—CH=CH—C(=O)—)部分がシス体へと異性化し、さらに加熱によって環化し、塩基(NHR²¹R²²)を生成する。アミンの触媒作用によって、上記ポリイミド成分が最終生成物となる際の反応が開始される温度を下げたり、上記ポリイミド成分が最終生成物となる硬化反応を開始することができる。

上記式(a)で表される塩基発生剤は、電磁波が照射されるだけでも塩基を発生するが、適宜加熱をすることにより、塩基の発生が促進される。

[0152] [化19]



[0153] 化学式(a)で表される塩基発生剤は、環化することで、フェノール性水酸基を消失し、溶解性が変化し、塩基性水溶液等の場合には溶解性が低下す

る。これにより、上記ポリイミド成分の最終生成物への反応による溶解性の低下を更に補助する機能を有し、露光部と未露光部の溶解性コントラストを大きくすることが可能となる。

[0154] R^{21} 及び R^{22} は、それぞれ、独立に水素原子又は1価の有機基であるが、 R^{21} 及び R^{22} のうち少なくとも1つは1価の有機基である。また、 NHR^{21}
 R^{22} は、塩基（塩基性物質）であるが、 R^{21} 及び R^{22} は、それぞれ、アミノ基を含まない有機基であることが好ましい。 R^{21} 及び R^{22} に、アミノ基が含まれてしまうと、塩基発生剤自体が塩基性物質となり、上記ポリイミド成分の反応を促進してしまい、露光部と未露光部での溶解性コントラストの差が小さくなってしまう恐れがある。但し、例えば、 R^{21} 及び R^{22} の有機基中に存在する芳香環にアミノ基が結合している場合のように、電磁波の照射と加熱後に発生する塩基との塩基性と差が生じる場合には、 R^{21} 及び R^{22} の有機基にアミノ基が含まれていても用いることができる場合もある。

1価の有機基としては、飽和又は不飽和アルキル基、飽和又は不飽和シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及び飽和又は不飽和ハロゲン化アルキル基等が挙げられる。これらの有機基は、当該有機基中にヘテロ原子等の炭化水素基以外の結合や置換基を含んでよく、これらは、直鎖状でも分岐状でも良い。

[0155] また、 R^{21} 及び R^{22} は、それらが結合して環状構造になっていても良い。

環状構造は、飽和又は不飽和の脂環式炭化水素、複素環、及び縮合環、並びに当該脂環式炭化水素、複素環、及び縮合環よりなる群から選ばれる2種以上が組み合されてなる構造であっても良い。

[0156] 上記 R^{21} 及び R^{22} の有機基中の炭化水素基以外の結合としては、本態様の効果が損なわれない限り、特に限定されず、エーテル結合、チオエーテル結合、カルボニル結合、チオカルボニル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、イミノ結合（ $-N=C(-R)-$ 、 $-C(=NR)-$ ；ここでRは水素原子又は1価の有機基）、カーボネート結合、スルホニル結合、スルフィニル結合、アゾ結合等が挙げられる。

耐熱性の点から、有機基中の炭化水素基以外の結合としては、エーテル結合、チオエーテル結合、カルボニル結合、チオカルボニル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、イミノ結合 ($-N=C(-R)-$ 、 $-C(=NR)-$: ここでRは水素原子又は1価の有機基)、カーボネート結合、スルホニル結合、スルフィニル結合が好ましい。

[0157] 上記R²¹及びR²²の有機基中の炭化水素基以外の置換基としては、本態様の効果が損なわれない限り、特に限定されず、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シアノ基、イソシアノ基、シアナト基、イソシアナト基、チオシアナト基、イソチオシアナト基、シリル基、シラノール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、チオカルバモイル基、ニトロ基、ニトロソ基、カルボキシル基、カルボキシラート基、アシル基、アシルオキシ基、スルフィノ基、スルホ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスホノ基、ホスホナト基、ヒドロキシイミノ基、飽和又は不飽和アルキルエーテル基、飽和又は不飽和アルキルチオエーテル基、アリールエーテル基、及びアリールチオエーテル基、アミノ基 ($-NH_2$, $-NHR$, $-NRR'$: ここで、R及びR'はそれぞれ独立に炭化水素基)、アンモニオ基等が挙げられる。上記置換基に含まれる水素は、炭化水素基によって置換されていても良い。また、上記置換基に含まれる炭化水素基は、直鎖、分岐、及び環状のいずれでも良い。

上記R²¹及びR²²の有機基中の炭化水素基以外の置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シアノ基、イソシアノ基、シアナト基、イソシアナト基、チオシアナト基、イソチオシアナト基、シリル基、シラノール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、チオカルバモイル基、ニトロ基、ニトロソ基、カルボキシル基、カルボキシラート基、アシル基、アシルオキシ基、スルフィノ基、スルホ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスホノ基、ホスホナト基、ヒドロキシイミノ基、飽和又は不飽和アルキルエーテル基、飽和又は不飽和アルキルチオエーテル基、アリールエーテル基、及びアリールチオエーテル

基が好ましい。

[0158] 生成する塩基性物質は $\text{NHR}^{21}\text{R}^{22}$ であるため、1級アミン、2級アミン、又は複素環式化合物が挙げられる。またアミンには、それぞれ、脂肪族アミン及び芳香族アミンがある。なお、ここでの複素環式化合物は、 $\text{NHR}^{21}\text{R}^{22}$ が環状構造を有し且つ芳香族性を有しているものをいう。芳香族複素環式化合物ではない、非芳香族複素環式化合物は、ここでは脂環式アミンとして脂肪族アミンに含まれる。

[0159] 更に、生成する $\text{NHR}^{21}\text{R}^{22}$ は、アミド結合を形成可能なNH基を1つだけ有するモノアミン等の塩基性物質だけでなく、ジアミン、トリアミン、テトラアミン等のアミド結合を形成可能なNH基を2つ以上有する塩基性物質であってもよい。生成する $\text{NHR}^{21}\text{R}^{22}$ がNH基を2つ以上有する塩基性物質の場合、上記式(a)の R^{21} 及び／又は R^{22} の1つ以上の末端に、アミド結合を形成可能なNH基を有する塩基を電磁波の照射と加熱により発生するような光潜在性部位が更に結合している構造が挙げられる。上記光潜在性部位としては、上記式(a)の R^{21} 及び／又は R^{22} の1つ以上の末端に、式(a)の R^{21} 及び／又は R^{22} を除いた残基が更に結合している構造が挙げられる。

[0160] 脂肪族1級アミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、ペンチルアミン、イソアミルアミン、*tert*-ペンチルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、シクロヘプタンアミン、オクチルアミン、2-オクタンアミン、2, 4, 4-トリメチルペンタン-2-アミン、シクロオクチルアミン等が挙げられる。

[0161] 芳香族1級アミンとしては、アニリン、2-アミノフェノール、3-アミノフェノール、及び4-アミノフェノール等が挙げられる。

[0162] 脂肪族2級アミンとしては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、エチルメチルアミン、

アジリジン、アゼチジン、ピロリジン、ピペリジン、アゼパン、アゾカン、メチルアジリジン、ジメチルアジリジン、メチルアゼチジン、ジメチルアゼチジン、トリメチルアゼチジン、メチルピロリジン、ジメチルピロリジン、トリメチルピロリジン、テトラメチルピロリジン、メチルピペリジン、ジメチルピペリジン、トリメチルピペリジン、テトラメチルピペリジン、ペンタメチルピペリジン等が挙げられ、中でも脂環式アミンが好ましい。

[0163] 芳香族2級アミンとしては、メチルアニリン、ジフェニルアミン、及びN-フェニル-1-ナフチルアミンが挙げられる。また、アミド結合を形成可能なNH基を有する芳香族複素環式化合物としては、塩基性の点から分子内にイミノ結合 ($-N=C(-R)-$ 、 $-C(=NR)-$ ；ここでRは水素原子又は1価の有機基)を有することが好ましく、イミダゾール、プリン、トリアゾール、及びこれらの誘導体等が挙げられる。

[0164] ジアミン以上のアミンとしてはエチレンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、1, 4-ブタンジアミン、1, 5-ペンタンジアミン、1, 6-ヘキサンジアミン、1, 7-ヘプタンジアミン、1, 8-オクタンジアミン、1, 9-ノナンジアミン、1, 10-デカンジアミン等の直鎖状脂肪族アルキレンジアミン；1-ブチル-1, 2-エタンジアミン、1, 1-ジメチル-1, 4-ブタンジアミン、1-エチル-1, 4-ブタンジアミン、1, 2-ジメチル-1, 4-ブタンジアミン、1, 3-ジメチル-1, 4-ブタンジアミン、1, 4-ジメチル-1, 4-ブタンジアミン、2, 3-ジメチル-1, 4-ブタンジアミン等の分岐状脂肪族アルキレンジアミン；ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン等の一般式 $NH_2(CH_2CH_2NH)_nH$ で示されるポリエチレンアミン類；シクロヘキサンジアミン、メチルシクロヘキサンジアミン、イソホロンジアミン、ノルボルナンジメチルアミン、トリシクロデカンジメチルアミン、メンセンジアミン等の脂環式ジアミン；p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等の芳香族ジアミン；ベン

ゼントリアミン、メラミン、2, 4, 6-トリアミノピリミジン等のトリアミン; 2, 4, 5, 6-テトラアミノピリミジン等のテトラアミンを挙げることができる。

[0165] R^{21} 及び R^{22} の位置に導入される置換基によって、生成する塩基性物質の熱物性や塩基性度が異なる。

上記ポリイミド成分から最終生成物への反応に対する反応開始温度を低下させる等の触媒作用は、塩基性の大きい塩基性物質の方が触媒としての効果が大きく、より少量の添加で、より低い温度での最終生成物への反応が可能となる。一般に1級アミンよりは2級アミンの方が塩基性は高く、その触媒効果が大きい。

また、芳香族アミンよりも脂肪族アミンの方が塩基性が強いので好ましい。

[0166] また、本態様で発生する塩基が、2級アミン及び／又は複素環式化合物である場合には、塩基発生剤としての感度が高くなる点から好ましい。これは、2級アミンや複素環式化合物を用いることで、アミド結合部位の活性水素がなくなり、このことにより、電子密度が変化し、異性化の感度が向上するからではないかと推定される。

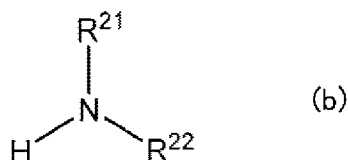
[0167] また、脱離する塩基の熱物性、及び塩基性度の点から、 R^{21} 及び R^{22} の有機基は、それぞれ独立に炭素数1～20が好ましく、更に炭素数1～12が好ましく、特に炭素数1～8であることが好ましい。

[0168] また、化学式(a)で表される塩基発生剤から生ずる塩基は、アミド結合を形成可能なNH基を1つ有するものであることが好ましい。発生する塩基がアミド結合を形成可能なNH基を2つ以上有する場合には、塩基発生剤において、電磁波の照射と加熱により切断されるアミド結合を2つ以上有することになり、例えば桂皮酸誘導体残基のような吸光団が1分子に2つ以上存在することになる。このような場合には、通常分子量が大きくなるため、溶剤溶解性が悪くなるという問題がある。また、吸光団を1分子内に2つ以上有する場合、吸光団と塩基が結合しているアミド結合が1つ切断されれば塩

基になるが、吸光団を未だ含むような塩基は分子量が大きいため、拡散性が悪くなり、塩基発生剤として用いる場合の感度が悪くなってしまう。更に、塩基発生剤を合成する際、吸光団が1つの場合には、相対的に安価な塩基を過剰量加えて合成するが、吸光団が2つ以上の場合には、相対的に高価な吸光団部分の原料を過剰量加える必要がある。また、アミド結合を形成可能なNH基を2つ以上有するような塩基の場合、合成後の精製が困難であるという問題もある。中でも特に、ポリイミド前駆体と組み合わせる場合には、アミド結合を形成可能なNH基を1つ有するものであることが好ましい。

[0169] 発生する2級アミン及び／又は複素環式化合物の構造としては、中でも、下記式(b)で表されることが好ましい。

[0170] [化20]



[0171] (式(b)中、 R^{21} 及び R^{22} は、それぞれ独立に、1価の有機基であり、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキル基、又は置換基を有してもよい炭素数4～22のシクロアルキル基である。 R^{21} 及び R^{22} は、同一であっても異なっても良い。 R^{21} 及び R^{22} は、それらが結合して環状構造を形成していても良く、ヘテロ原子の結合を含んでいても良い。)

[0172] 式(b)の R^{21} 及び R^{22} において、アルキル基は直鎖でも分岐でも良い。アルキル基としては更に炭素数1～12であることが好ましく、シクロアルキル基としては更に炭素数4～14であることが好ましい。また、 R^{21} 及び R^{22} が結合して置換基を有してもよい炭素数4～12の環状構造となっている脂環式アミンも好ましい。また、 R^{21} 及び R^{22} が結合して置換基を有してもよい炭素数2～12の環状構造となっている複素環式化合物も好ましい。

[0173] R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 及び R^{26} 、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、スルフィノ基、スルホ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフィニ

ル基、ホスホノ基、ホスホナト基、アミノ基、アンモニオ基又は1価の有機基であり、同一であっても異なっても良い。 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 及び R^{26} 、それらの2つ以上が結合して環状構造を形成していても良く、ヘテロ原子の結合を含んでいても良い。

ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素などが挙げられる。

1価の有機基としては、特に制限がなく、飽和又は不飽和アルキル基、飽和又は不飽和シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、及び飽和又は不飽和ハロゲン化アルキル基、シアノ基、イソシアノ基、シアナト基、イソシアナト基、チオシアナト基、イソチオシアナト基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、チオカルバモイル基、カルボキシ基、カルボキシラート基、アシル基、アシルオキシ基、ヒドロキシイミノ基等が挙げられる。これらの有機基は、当該有機基中にヘテロ原子等の炭化水素基以外の結合や置換基を含んでよく、これらは、直鎖状でも分岐状でも良い。

[0174] 上記 R^{23} ～ R^{26} の有機基中の炭化水素基以外の結合としては、本態様の効果が損なわれない限り、特に限定されず、エーテル結合、チオエーテル結合、カルボニル結合、チオカルボニル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、カーボネート結合、スルホニル結合、スルフィニル結合、アゾ結合等が挙げられる。

耐熱性の点から、有機基中の炭化水素基以外の結合としては、エーテル結合、チオエーテル結合、カルボニル結合、チオカルボニル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、イミノ結合（ $-N=C(-R)-$ 、 $-C(=NR)-$ ：ここでRは水素原子又は1価の有機基）、カーボネート結合、スルホニル結合、スルフィニル結合が好ましい。

[0175] 上記 R^{23} ～ R^{26} の有機基中の炭化水素基以外の置換基としては、本態様の効果が損なわれない限り、特に限定されず、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シアノ基、イソシアノ基、シアナト基、イソシアナト基、チオシアナト基、イソチオシアナト基、シリル基、シラノール基、ア

ルコキシ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、チオカルバモイル基、ニトロ基、ニトロソ基、カルボキシル基、カルボキシラート基、アシル基、アシルオキシ基、スルフィノ基、スルホ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスホノ基、ホスホナト基、ヒドロキシイミノ基、飽和又は不飽和アルキルエーテル基、飽和又は不飽和アルキルチオエーテル基、アリールエーテル基、及びアリールチオエーテル基、アミノ基($-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NRR}'$: ここで、R及びR'はそれぞれ独立に炭化水素基)、アンモニオ基等が挙げられる。上記置換基に含まれる水素は、炭化水素基によって置換されていても良い。また、上記置換基に含まれる炭化水素基は、直鎖、分岐、及び環状のいずれでも良い。

中でも、 $\text{R}^{23} \sim \text{R}^{26}$ の有機基中の炭化水素基以外の置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シアノ基、イソシアノ基、シアナト基、イソシアナト基、チオシアナト基、イソチオシアナト基、シリル基、シラノール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、チオカルバモイル基、ニトロ基、ニトロソ基、カルボキシル基、カルボキシラート基、アシル基、アシルオキシ基、スルフィノ基、スルホ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスホノ基、ホスホナト基、ヒドロキシイミノ基、飽和又は不飽和アルキルエーテル基、飽和又は不飽和アルキルチオエーテル基、アリールエーテル基、及びアリールチオエーテル基が好ましい。

[0176] 1価の有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1～20のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数4～23のシクロアルキル基；シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の炭素数4～23のシクロアルケニル基；フェノキシメチル基、2-フェノキシエチル基、4-フェノキシブチル基等の炭素数7～26のアリールオキシアルキル基($-\text{ROAr}$ 基)；ベンジル基、3-フェニルプロピル基等の炭素数7～20のアラルキル基；シアノメチル基、 β -シアノエチル基等のシアノ基をもつ炭素数2～21のアルキル基；ヒドロキシメチル基等の水酸基をも

つ炭素数 1～20 のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数 1～20 のアルコキシ基、アセトアミド基、ベンゼンスルホナミド基 ($C_6H_5SO_2NH_2$ —) 等の炭素数 2～21 のアミド基、メチルチオ基、エチルチオ基等の炭素数 1～20 のアルキルチオ基 ($-SR$ 基)、アセチル基、ベンゾイル基等の炭素数 1～20 のアシル基、メトキシカルボニル基、アセトキシ基等の炭素数 2～21 のエステル基 ($-COOR$ 基及び $-OCOR$ 基)、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、トリル基等の炭素数 6～20 のアリール基、電子供与性基及び／又は電子吸引性基が置換した炭素数 6～20 のアリール基、電子供与性基及び／又は電子吸引性基が置換したベンジル基、シアノ基、及びメチルチオ基 ($-SCH_3$) であることが好ましい。また、上記のアルキル部分は直鎖でも分岐状でも環状でも良い。

[0177] また、 $R^{23} \sim R^{26}$ は、それらのうち 2 つ以上が結合して環状構造になっていても良い。

環状構造は、飽和又は不飽和の脂環式炭化水素、複素環、及び縮合環、並びに当該脂環式炭化水素、複素環、及び縮合環よりなる群から選ばれる 2 種以上が組み合わされてなる構造であっても良い。例えば、 $R^{23} \sim R^{26}$ は、それらの 2 つ以上が結合して、 $R^{23} \sim R^{26}$ が結合しているベンゼン環の原子を共有してナフタレン、アントラセン、フェナントレン、インデン等の縮合環を形成している場合も、吸収波長が長波長化する点から好ましい。

[0178] 本態様においては、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 及び R^{26} の少なくとも 1 つが、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、スルフィノ基、スルホ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスホノ基、ホスホナト基、アミノ基、又はアンモニオ基であることが望ましい。置換基 $R^{23} \sim R^{26}$ に、上記のような置換基を少なくとも 1 つ導入することにより、吸収する光の波長を調整することが可能であり、置換基を導入することで所望の波長を吸収させるようにすることもできる。また、溶解性や組み合わせる高分子前駆体との相溶性が向上するようにすることもできる。これにより、組み合わせる上記ポリイミド成分の吸収波長も考

慮しながら、感度を向上させることが可能である。

- [0179] 所望の波長に対して吸収波長をシフトさせる為に、どのような置換基を導入したら良いかという指針として、Interpretation of the Ultraviolet Spectra of Natural Products (A. I. Scott 1964) や、有機化合物のスペクトルによる同定法第5版 (R. M. Silverstein 1993) に記載の表を参考にすることができる。
- [0180] 中でも、本態様における塩基発生剤において、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 及び R^{26} の少なくとも1つが水酸基である場合、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 及び R^{26} に水酸基を含まない化合物と比べ、塩基性水溶液等に対する溶解性の向上、および吸収波長の長波長化が可能な点から好ましい。また、特に R^{26} がフェノール性水酸基である場合、シス体に異性化した化合物が環化する際の反応サイトが増えるため、環化しやすくなる点から好ましい。
- [0181] 化学式 (a) で表される構造は、 $(-CH=CH-C(=O)-)$ 部分で幾何異性体が存在するが、トランス体のみを用いることが好ましい。しかし、合成および精製工程および保管時などにおいて幾何異性体であるシス体が混ざる可能性もあり、この場合トランス体とシス体の混合物を用いても良いが、溶解性コントラストを高められる点から、シス体の割合が10%未満であることが好ましい。
- [0182] なお、上記化学式 (a) で表される塩基発生剤の重量減少温度は、上記置換基 $R^{23} \sim R^{26}$ を適宜選択することにより、調整することができる。
- [0183] 上記式 (a) で表される塩基発生剤を用いる際の、塩基を発生させるための加熱温度としては、組み合わせるポリイミド成分や目的により適宜選択され、特に限定されない。塩基発生剤が置かれた環境の温度（例えば、室温）による加熱であっても良く、その場合、徐々に塩基が発生する。また、電磁波の照射時に副生される熱によっても塩基が発生するため、電磁波の照射時に副生される熱により実質的に加熱も同時に行われても良い。反応速度を高くし、効率よく塩基を発生させる点から、塩基を発生させるための加熱温度

としては、30℃以上であることが好ましく、更に好ましくは60℃以上、より更に好ましくは100℃以上、特に好ましくは120℃以上である。しかしながら、組み合わせて用いられるポリイミド成分によっては、例えば60℃以上の加熱で未露光部についても硬化するものもあるので、好適な加熱温度は、上記に限定されない。

また、上記式(a)で表される塩基発生剤の塩基発生以外の分解を防ぐために、300℃以下で加熱することが好ましい。

[0184] 上記式(a)で表される塩基発生剤は電磁波の照射のみでも塩基を発生するが、適宜加熱することにより塩基の発生が促進される。従って、効率的に塩基を発生させるために、上記式(a)で表される塩基発生剤を用いる際には、露光後又は露光と同時に加熱を行うことにより塩基を発生する。露光と加熱を交互に行ってもよい。最も効率が良い方法は、露光と同時に加熱する方法である。

[0185] 本態様における化学式(a)で表される塩基発生剤の合成方法を、2-ヒドロキシ桂皮酸アミドを例に挙げて説明するが、本態様はこれに限定されるものではない。本態様における塩基発生剤は、複数の従来公知の合成ルートで合成することができる。

[0186] 2-ヒドロキシ桂皮酸アミドは、例えば、2-ヒドロキシ桂皮酸とシクロヘキシルアミンを反応させることにより合成できる。1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩等の縮合剤存在下、2-ヒドロキシ桂皮酸とシクロヘキシルアミンをテトラヒドロフランに溶解し、攪拌することで目的物を得ることができる。

各置換基を導入した桂皮酸の合成は、対応する置換基を有するヒドロキシベンズアルデヒドにwittig反応または、Knoevenagel反応、又はPerkin反応を行うことで合成できる。中でも、w i t t i g 反応はトランス体が選択的に得られやすい点から好ましい。尚、例えば、上記対応する置換基を有するアルデヒドの合成は、対応する置換基を有するフェノール等にD u f f 反応やV i l s m e i e r - H a a c k 反応を行うことで合成できる。

- [0187] 本態様における化学式（a）で表される塩基発生剤は、ポリイミド成分が最終生成物となるための塩基発生剤の機能を十分に発揮させるために、露光波長の少なくとも一部に対して吸収を有する必要がある。一般的な露光光源である高圧水銀灯の波長としては、365 nm、405 nm、436 nmがある。このため、本態様における化学式（a）で表される塩基発生剤は、少なくとも365 nm、405 nm、436 nmの波長の電磁波のうち少なくとも1つの波長の電磁波に対して吸収を有することが好ましい。このような場合、適用可能なポリイミド成分の種類がさらに増える点から好ましい。
- [0188] 上記化学式（a）で表される塩基発生剤は、そのモル吸光係数が、電磁波の波長365 nmにおいて100以上、又は405 nmにおいて1以上であることが、適用可能なポリイミド成分の種類がさらに増える点から好ましい。
- [0189] なお、本態様における化学式（a）で表される塩基発生剤が上記波長領域に吸収を有することは、当該波長領域に吸収をもたない溶媒（例えば、アセトニトリル）に、化学式（a）で表される塩基発生剤を $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 以下の濃度（通常、 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 程度。適度な吸収強度となるように、適宜、調節してもよい。）で溶解し、紫外可視分光光度計（例えば、UV-2550（株）島津製作所製）により吸光度を測定することにより明らかにすることができる。
- [0190] また、本態様に用いられるラジカル架橋性のモノマーとしては、例えば、エチレン性不飽和結合を1つ又は2つ以上有する化合物を用いることができ、より具体的には、アミド系モノマー、（メタ）アクリレートモノマー、ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマー、ポリエステル（メタ）アクリレートオリゴマー、エポキシ（メタ）アクリレート、及びヒドロキシル基含有（メタ）アクリレート、スチレン等の芳香族ビニル化合物を挙げることができる。また、ポリイミド成分が、ポリアミック酸等のカルボン酸成分を構造内に有する場合には、3級アミノ基を有するエチレン性不飽和結合含有化合物を用いると、ポリイミド成分のカルボン酸とイオン結合を形成し、感光性ポ

リイミド樹脂組成物としたときの露光部、未露光部の溶解速度のコントラストが大きくなる。

[0191] 本態様に用いられる酸架橋性のモノマーとしては、例えば、4, 4'-メチレンビス[2, 6-ビス(ヒドロキシメチル)]フェノール(MBHP)、4, 4'-メチレンビス[2, 6-ビス(メトキシメチル)]フェノール(MBMP)、2, 3-ジヒドロキシ-5-ヒドロキシメチルノルボルナン、2-ヒドロキシ-5, 6-ビス(ヒドロキシメチル)ノルボルナン、シクロヘキサジメタノール、3, 4, 8(又は9)-トリヒドロキシトリシクロデカン、2-メチル-2-アダマンタノール、1, 4-ジオキサン-2, 3-ジオール、1, 3, 5-トリヒドロキシシクロヘキサン等のヒドロキシル基又はヒドロキシアルキル基あるいはその両方を有する脂肪族環状炭化水素又はその含酸素誘導体が挙げられる。

[0192] また、上記酸架橋性のモノマーとしては、メラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、尿素、エチレン尿素、プロピレン尿素、グリコールウリル等のアミノ基含有化合物にホルムアルデヒド又はホルムアルデヒドと低級アルコールを反応させ、当該アミノ基の水素原子をヒドロキシメチル基又は低級アルコキシメチル基で置換した化合物を用いることもできる。これらのうち、メラミンを用いたものをメラミン系架橋剤、尿素を用いたものを尿素系架橋剤、エチレン尿素、プロピレン尿素等のアルキレン尿素を用いたものをアルキレン尿素系架橋剤、グリコールウリルを用いたものをグリコールウリル系架橋剤という。

[0193] メラミン系架橋剤としては、例えば、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサエトキシメチルメラミン、ヘキサプロポキシメチルメラミン、ヘキサブトキシメチルメラミン等が挙げられる。

[0194] 尿素系架橋剤としては、例えば、ビスメトキシメチル尿素、ビスエトキシメチル尿素、ビスプロポキシメチル尿素、ビスブトキシメチル尿素等が挙げられる。

[0195] アルキレン尿素系架橋剤としては、例えば、モノ及び／又はジヒドロキシ

メチル化エチレン尿素、モノ及び／又はジメトキシメチル化エチレン尿素、モノ及び／又はジエトキシメチル化エチレン尿素、モノ及び／又はジプロポキシメチル化エチレン尿素、モノ及び／又はジブトキシメチル化エチレン尿素等のエチレン尿素系架橋剤；モノ及び／又はジヒドロキシメチル化プロピレン尿素、モノ及び／又はジメトキシメチル化プロピレン尿素、モノ及び／又はジエトキシメチル化プロピレン尿素、モノ及び／又はジプロポキシメチル化プロピレン尿素、モノ及び／又はジブトキシメチル化プロピレン尿素等のプロピレン尿素系架橋剤；1, 3-ジ（メトキシメチル）4, 5-ジヒドロキシー-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジ（メトキシメチル）4, 5-ジメトキシ-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。

[0196] グリコールウリル系架橋剤としては、例えば、モノ、ジ、トリ及び／又はテトラヒドロキシメチル化グリコールウリル、モノ、ジ、トリ及び／又はテトラメトキシメチル化グリコールウリル、モノ、ジ、トリ及び／又はテトラエトキシメチル化グリコールウリル、モノ、ジ、トリ及び／又はテトラブトキシメチル化グリコールウリル等が挙げられる。

[0197] 本態様に用いられる光ラジカル発生剤、光酸発生剤のような光開始剤、ナフトキノンジアジド化合物や、エチレン性二重結合部位等の架橋するような成分等については、一般的な感光性ポリイミド樹脂組成物に用いられるものを使用することができる。

[0198] 本態様においては、上記光塩基発生剤の吸収波長がポリイミド成分の吸収波長と重なる部分があり、十分な感度が得られない場合において、感度向上の手段として、増感剤の添加が効果を発揮する場合がある。また、ポリイミド成分を透過する電磁波の波長帯に上記光塩基発生剤が吸収波長を有する場合においても、感度向上の手段として、増感剤を添加することができる。ただし、増感剤の添加によるポリイミド成分の含有率の減少に伴う、得られるパターンの膜物性、特に膜強度や耐熱性の低下に関して考慮に入れる必要がある。

[0199] 増感剤と呼ばれる化合物の具体例としては、チオキサントン及び、ジエチ

ルチオキサントンなどのその誘導体、シアニン及び、その誘導体、メロシアニン及び、その誘導体、クマリン系及び、その誘導体、ケトクマリン及び、その誘導体、ケトビスクマリン、及びその誘導体、シクロペンタノン及び、その誘導体、シクロヘキサノン及び、その誘導体、チオピリリウム塩及び、その誘導体、キノリン系及び、その誘導体、スチリルキノリン系及び、その誘導体、チオキサントニン系、キサントニン系及び、その誘導体、オキシノール系及び、その誘導体、ローダミン系及び、その誘導体、ピリリウム塩及び、その誘導体等が挙げられる。

[0200] シアニン、メロシアニン及び、その誘導体の具体例としては、3, 3'-ジカルボキシエチル-2, 2'-チオシアニンブロミド、1-カルボキシメチル-1'-カルボキシエチル-2, 2'-キノシアニンブロミド、1, 3'-ジエチル-2, 2'-キノチアシアニンヨージド、3-エチル-5-[(3-エチル-2 (3H) -ベンゾチアゾリデン) エチリデン] -2-チオキソ-4-オキサゾリジン等が挙げられる。

クマリン、ケトクマリン及び、その誘導体の具体例としては、3-(2'-ベンゾイミダゾール)-7-ジエチルアミノクマリン、3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)、3, 3'-カルボニルビスクマリン、3, 3'-カルボニルビス(5, 7-ジメトキシクマリン)、3, 3'-カルボニルビス(7-アセトキシクマリン)等が挙げられる。

チオキサントン及び、その誘導体の具体例としては、ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントンなどが挙げられる。

[0201] さらに他にはベンゾフェノン、アセトフェノン、アントロン、p, p'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン(ミヒラーケトン)、フェナントレン、2-ニトロフルオレン、5-ニトロアセナフテン、ベンゾキノン、N-アセチル-p-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、2-エチルアントラキノン、2-ターシャリーブチルアントラキノン、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン、ピクラミド、1, 2-ベンズアンスラキノン、3-メチル-1, 3-ジアザー-1, 9-ベンズアンスロン、p, p'-テトラエ

チルジアミノベンゾフェノン、2-クロロ-4-ニトロアニリン、ジベンザルアセトン、1, 2-ナフトキノン、2, 5-ビス-(4'-ジエチルアミノベンザル)-シクロペンタン、2, 6-ビス-(4'-ジエチルアミノベンザル)-シクロヘキサノン、2, 6-ビス-(4'-ジメチルアミノベンザル)-4-メチル-シクロヘキサノン、2, 6-ビス-(4'-ジエチルアミノベンザル)-4-メチル-シクロヘキサノン、4, 4'-ビス-(ジメチルアミノ)-カルコン、4, 4'-ビス-(ジエチルアミノ)-カルコン、p-ジメチルアミノベンジリデンインダノン、1, 3-ビス-(4'-ジメチルアミノベンザル)-アセトン、1, 3-ビス-(4'-ジエチルアミノベンザル)-アセトン、N-フェニルジエタノールアミン、N-p-トリルジエチルアミン、などが挙げられる。

本態様ではこれらの増感剤を1種または2種以上使用することができる。

[0202] c. 溶媒

本態様に用いられる溶媒としては、上記ポリイミド成分や感光性成分を均一に分散または溶解することができるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル等のエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールモノエーテル類（いわゆるセロソルブ類）；メチルエチルケトン、アセトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、前記グリコールモノエーテル類の酢酸エステル（例えば、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート）、メトキシプロピルアセテート、エトキシプロピルアセテート、蔞酸ジメ

チル、乳酸メチル、乳酸エチル等のエステル類；エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン等のアルコール類；塩化メチレン、1, 1-ジクロロエタン、1, 2-ジクロロエチレン、1-クロロプロパン、1-クロロブタン、1-クロロペンタン、クロロベンゼン、ブロムベンゼン、o-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド等のアミド類；N-メチルピロリドンなどのピロリドン類； γ -ブチロラクトン等のラクトン類；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、その他の有機極性溶媒類等が挙げられ、更には、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、及び、その他の有機非極性溶媒類等も挙げられる。これらの溶媒は単独若しくは組み合わせて用いられる。

中でも、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジメチルメトキシアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルフォスホアミド、N-アセチル-2-ピロリドン、ピリジン、ジメチルスルホン、テトラメチレンスルホン、ジメチルテトラメチレンスルホン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、シクロペンタノン、 γ -ブチロラクトン、 α -アセチル- γ -ブチロラクトン等の極性溶媒が好適なものとして挙げられる。

[0203] また、ポリイミド成分としてポリイミド前駆体であるポリアミック酸を用いる場合には、ポリアミック酸の合成反応により得られた溶液をそのまま溶媒として用い、そこに必要に応じて他の成分を混合しても良い。

[0204] d. その他

本態様における感光性ポリイミド樹脂組成物は、少なくとも上記ポリイミド成分、感光性成分、および溶剤を含むものであるが、必要に応じて他の成分を含むものであっても良い。

このような他の成分としては、熱硬化性成分、ポリイミド前駆体以外の非重合性バインダー樹脂、その他の添加剤を配合して、感光性ポリイミド樹脂組成物を調製してもよい。

[0205] 本態様においては、上記感光性ポリイミド樹脂組成物に加工特性や各種機能性を付与するために、その他に様々な有機又は無機の低分子又は高分子化合物を配合してもよい。例えば、染料、界面活性剤、レベリング剤、可塑剤、微粒子等を用いることができる。微粒子には、ポリスチレン、ポリテトラフルオロエチレン等の有機微粒子、コロイダルシリカ、カーボン、層状珪酸塩等の無機微粒子等が含まれ、それらは多孔質や中空構造であってもよい。また、その機能又は形態としては顔料、フィラー、繊維等がある。

[0206] また、本態様における他の任意成分の配合割合は、上記感光性ポリイミド樹脂組成物の固形分全体に対し、0.1重量%～20重量%の範囲が好ましい。0.1重量%未満だと、添加物を添加した効果が発揮されにくく、20重量%を超えると、最終的に得られる樹脂硬化物の特性が最終生成物に反映されにくいからである。

[0207] (i i) 感光性ポリイミド絶縁層

本態様に用いられる感光性ポリイミド絶縁層は、上記感光性ポリイミド樹脂組成物を用いて形成されたものである。

[0208] 本態様における感光性ポリイミド絶縁層は、上記半導体層接触絶縁層の少なくとも一つであれば良く、既に説明した図1～3に示すように、トップゲート型TFTにおけるゲート絶縁層や、ボトムゲート型TFTにおけるゲート絶縁層、パッシベーション層として用いられるものである。

本態様においては、なかでも、上記半導体層接触絶縁層のうち、トップゲート型TFTにおけるゲート絶縁層、または、ボトムゲート型TFTにおけるゲート絶縁層およびパッシベーション層の少なくとも一方、として少なくとも用いられることが好ましく、特に、上記半導体層接触絶縁層のうち、トップゲート型TFTにおけるゲート絶縁層、または、ボトムゲート型TFTにおけるパッシベーション層として少なくとも用いられることが好ましく、

なかでも特に、上記半導体層接触絶縁層のうち、トップゲート型TFTにおけるゲート絶縁層、または、ボトムゲート型TFTにおけるゲート絶縁層およびパッシベーション層の両者として少なくとも用いられることが好ましく、さらに好ましくは、上記半導体層接触絶縁層の全てとして用いられることが好ましい。上記ゲート絶縁層およびパッシベーション層は、上記半導体層接触絶縁層のなかでも酸化物半導体層との接触面積が広く、上記半導体層接触絶縁層からのアウトガスの影響を受け易いものである。このため、これらの半導体層接触絶縁層を感光性ポリイミド絶縁層とすることにより、上記酸化物半導体層をより不純物の少ないものとすることができ、本態様の効果をより効果的に発揮することができるからである。また、簡便なプロセスとすることができるからである。

また、トップゲート型TFTにおけるゲート絶縁層およびボトムゲート型TFTにおけるパッシベーション層は、通常、上記酸化物半導体層を覆うように形成されるものである。このため、上記感光性ポリイミド樹脂組成物がポリイミド前駆体を含む場合、上記感光性ポリイミド絶縁層は、上記酸化物半導体層の形成後に上記感光性ポリイミド樹脂組成物を塗布し、次いで、イミド化されることにより形成される。したがって、上記酸化物半導体層の水蒸気アニール処理を別途実施することなく、イミド化と同時に上記酸化物半導体層の水蒸気アニール処理を行うことができ、簡便にスイッチング特性により優れたものとすることができるからである。

さらに、上記半導体層接触絶縁層の全てを上記感光性ポリイミド絶縁層とすることにより、本態様の効果をより効果的に発揮することができるからである。

[0209] 本態様における感光性ポリイミド絶縁層は絶縁性を備えるものである。具体的には、上記感光性ポリイミド絶縁層の体積抵抗は、 $1.0 \times 10^9 \Omega \cdot m$ 以上であることが好ましく、なかでも、 $1.0 \times 10^{10} \Omega \cdot m$ 以上であることがより好ましく、特に、 $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot m$ 以上であることが好ましい。

なお、体積抵抗は、JIS K6911、JIS C2318、ASTM D257 などの規格に準

抛する手法で測定することが可能である。

[0210] 本態様における感光性ポリイミド絶縁層の膜厚としては、用いられる半導体層接触絶縁層に応じて適宜設定されるものであり、一般的な半導体層接触絶縁層と同様とすることができる。

[0211] 本態様における感光性ポリイミド絶縁層は、少なくとも上記ポリイミド樹脂を含むものであるが、アウトガス発生量を所望の範囲内とできる範囲において、レベリング剤、可塑剤、界面活性剤、消泡剤、増感剤等の添加剤や、アクリル系樹脂、フェノール系樹脂、フッ素系樹脂、エポキシ系樹脂、カルド系樹脂、ビニル系樹脂、イミド系樹脂、ノボラック系樹脂等の絶縁性有機材料等を含むものであっても良い。

[0212] 本態様の感光性ポリイミド絶縁層に含まれるポリイミド樹脂のイミド化率としては、所望の絶縁性、耐熱性、低アウトガス性等の特性を発揮できるものであれば特に限定されるものではないが、具体的には、90%以上であることが好ましく、なかでも、95%以上であることが好ましく、特に100%、すなわち、ポリイミド前駆体であるポリアミック酸を含まないものであることが好ましい。上記イミド化率が上記範囲であることにより、耐熱性、低アウトガス性に特に優れたものとすることができるからである。

[0213] 本態様における感光性ポリイミド絶縁層の形成方法としては、上記感光性ポリイミド樹脂組成物を用いて形成することができる方法であれば特に限定されるものではなく、フォトリソグラフィ法、印刷法等を用いることができる。

フォトリソグラフィ法としては、例えば、上記感光性ポリイミド樹脂組成物を上記基板上に塗布することにより感光性ポリイミド樹脂膜を形成した後、マスクを介したパターン露光、および現像を行う方法を挙げることができる。

上記塗布方法としては、スピコート法、ダイコート法、ディップコート法、バーコート法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法を用いることができる。

また、印刷法としては、グラビア印刷やフレキソ印刷、スクリーン印刷、インクジェット法など公知の印刷技術を用いた方法を例示することができる。

[0214] また、上記感光性ポリイミド樹脂組成物が、上記ポリイミド成分としてポリイミド前駆体を含む場合には、上記ポリイミド前駆体のイミド化が行われる。

上記ポリイミド前駆体をイミド化する方法としては、上記ポリイミド前駆体に含まれるポリアミック酸を脱水閉環反応によりイミド化できる方法であれば特に限定されるものではないが、通常、アニール処理（加熱処理）を用いる方法を用いることができる。

このようなアニール温度（加熱温度）としては、用いるポリイミド前駆体の種類や、本態様のTFT基板を構成する部材の耐熱性等を考慮して適宜設定されるものであるが、通常、 200°C ～ 500°C の範囲内で行われ、なかでも、 250°C ～ 400°C の範囲内であることが好ましく、特に、上記ポリイミド前駆体の硬化後の物性および低アウトガス性の観点からは 280°C ～ 400°C の範囲内であることが好ましい。上述した温度範囲であることによりイミド化を十分に進行させることができ、他の部材の熱劣化を抑制することができるからである。

[0215] 本態様において、上記イミド化を行うタイミングとしては、上記感光性ポリイミド絶縁層を安定的に形成できるものであれば特に限定されるものではないが、上記酸化物半導体層が形成された後であること、すなわち、上記感光性ポリイミド絶縁層が、上記ポリイミド前駆体を含む感光性ポリイミド樹脂組成物を用いて形成されるものである場合、上記酸化物半導体層の形成後に上記ポリイミド前駆体をイミド化して形成されるものであることが好ましい。上記酸化物半導体の水蒸気アニール処理を同時に行うことができるからである。

したがって、上記感光性ポリイミド絶縁層上に上記酸化物半導体層が形成される場合には、上記感光性ポリイミド絶縁層の塗膜をパターニングし、イ

ミド化前または後のプロセスに耐えられるように、上記ポリイミド前駆体の一部をイミド化（部分イミド化）した後に上記酸化物半導体層を形成し、その後、残りのポリイミド前駆体のイミド化を行い、その際に副生する水を用いて、上記酸化物半導体層の水蒸気アニールを行うことが好ましい。

[0216] (b) 半導体層接触絶縁層

本態様に用いられる半導体層接触絶縁層は、少なくとも一つが上記感光性ポリイミド絶縁層であれば良い。

本態様においては、他の上記半導体層接触絶縁層が、上記感光性ポリイミド絶縁層以外の他の絶縁層であっても良い。

このような他の絶縁層としては、所望の絶縁性能を発揮することができるものであれば特に限定されるものではなく、一般的なTFTにおける絶縁層と同様のものを用いることができ、例えば、酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、チタン酸バリウムストロンチウム（BST）、チタン酸ジルコン酸鉛（PZT）等の絶縁性無機材料や、上記絶縁性有機材料を用いてなるものを挙げることができる。

[0217] (2) 酸化物半導体層

本態様に用いられる酸化物半導体層は、酸化物半導体からなるものである。

このような酸化物半導体としては、例えば、酸化亜鉛（ZnO）、酸化チタン（TiO）、酸化マグネシウム亜鉛（ $Mg_x Zn_{1-x}O$ ）、酸化カドミウム亜鉛（ $Cd_x Zn_{1-x}O$ ）、酸化カドミウム（CdO）、酸化インジウム（ In_2O_3 ）、酸化ガリウム（ Ga_2O_3 ）、酸化スズ（ SnO_2 ）、酸化マグネシウム（MgO）、酸化タングステン（WO）、InGaZnO系、InGaSnO系、InGaZnMgO系、InAlZnO系、InFeZnO系、InGaO系、ZnGaO系、InZnO系を用いることができる。

[0218] 本態様に用いられる酸化物半導体層の形成方法および厚みとしては、一般的なものと同様とすることができる。

[0219] (3) TFT

本態様に用いられるＴＦＴの構造としては、上記酸化物半導体層および半導体層接触絶縁層を有するものであれば特に限定されるものではなく、トップゲート構造（正スタガ型、コプレーナ型構造）、ボトムゲート構造（逆スタガ型、コプレーナ型構造）を挙げることができる。トップゲート構造（正スタガ型）およびボトムゲート構造（逆スタガ型）の場合には、さらにトップコンタクト構造、ボトムコンタクト構造を挙げることができる。これらの構造は、ＴＦＴを構成する酸化物半導体層の種類に応じて適宜選択される。

[0220] 本態様に用いられるＴＦＴは、上記酸化物半導体層および半導体層接触絶縁層以外に、通常、ゲート電極、ソース電極およびドレイン電極を有するものである。

また、必要に応じて、上記半導体層接触絶縁層以外に半導体層非接触絶縁層を有するものであっても良い。

[0221] 本態様におけるゲート電極、ソース電極およびドレイン電極としては、所望の導電性を備えるものであれば特に限定されるものではなく、一般的にＴＦＴに用いられる導電性材料を用いることができる。このような材料の例としては、Ｔa、Ti、Al、Zr、Cr、Nb、Hf、Mo、Au、Ag、Pt、Mo-Ta合金、W-Mo合金、ITO、IZO等の無機材料、および、PEDOT/PSS等の導電性を有する有機材料を挙げることができる。

ゲート電極、ソース電極およびドレイン電極の形成方法および厚みとしては、一般的なものと同様とすることができる。

[0222] 本態様における半導体層非接触絶縁層としては、所望の絶縁性を有するものであれば特に限定されるものではなく、上記「（１）半導体層接触絶縁層」の項に記載の材料を含むものとすることができる。

本態様においては、なかでも、上記感光性ポリイミド樹脂組成物からなるものであることが好ましい。簡便なプロセスとすることができ、低コスト化を図るとともに、スイッチング特性に優れたものとすることができるからである。

[0223] 2. 基板

本態様に用いられる基板としては、上記ＴＦＴを支持することができる基板であれば特に限定されるものではなく、例えば、非可撓性の基板や、可撓性を有するフレキシブル基板を用いることができる。

本態様においては、なかでも、上記フレキシブル基板であることが好ましい。大面積での製造が容易であり、耐衝撃性に優れたフレキシブルＴＦＴ基板とすることができるからである。また、上記感光性ポリイミド絶縁層は、無機物からなる絶縁層と異なり、上記基板をフレキシブル基板とした場合であってもクラックが入る等の不具合を生じないからである。

[0224] 本態様における非可撓性基板の材料としては、例えば、ガラス、シリコン、金属板等を挙げることができる。

[0225] また、上記フレキシブル基板としては、樹脂からなるフィルムや、金属箔上にフィルムが積層されたものを用いることができる。

本態様においては、なかでも、上記金属箔と、上記金属箔上に形成され、ポリイミドを含む平坦化層とを有するフレキシブル基板であることが好ましく、特に、上記平坦化層上に無機化合物を含む密着層を有するものであることが好ましい。

上記平坦化層を有することにより、金属箔上にポリイミドを含む平坦化層が形成されているので、金属箔表面の凹凸を平坦化することができ、ＴＦＴの電氣的性能の低下を防ぐことができるからである。

また、上記密着層を有することにより、ＴＦＴとの密着性に優れており、フレキシブルＴＦＴ基板の製造時に水分や熱が加わってポリイミドを含む平坦化層の寸法が変化した場合であっても、ＴＦＴを構成する電極や酸化物半導体層に剥離やクラックが生じるのを防ぐことができるからである。

以下、このような金属箔、平坦化層および密着層について詳細に説明する。

[0226] (1) 密着層

本態様における密着層は、平坦化層上に形成され、無機化合物を含むもの

であり、ポリイミドを含む平坦化層とフレキシブル基板上に作製されるTF Tとの間で十分な密着力を得るために設けられる層である。

[0227] 密着層は平滑性を有することが好ましい。密着層の表面粗さ R_a は、金属箔の表面粗さ R_a よりも小さければよく、具体的に、25nm以下であることが好ましく、より好ましくは10nm以下である。密着層の表面粗さ R_a が大きすぎると、TF Tの電気的性能が劣化するおそれがあるからである。

[0228] なお、上記表面粗さ R_a は、原子間力顕微鏡（AFM）もしくは走査型白色干渉計を用いて測定した値である。例えば、AFMを用いて測定する場合は、Nanoscope V multimode（Veeco社製）を用いて、タッピングモードで、カンチレバー：MPP11100、走査範囲：50 μ m×50 μ m、走査速度：0.5Hzにて、表面形状を撮像し、得られた像から算出した粗さ曲線の中心線からの平均のずれを算出することより R_a を求めることができる。また、走査型白色干渉計を用いて測定する場合は、New View 5000（Zygo社製）を用いて、対物レンズ：100倍、ズームレンズ：2倍、Scan Length：15 μ mにて、50 μ m×50 μ mの範囲の表面形状を撮像し、得られた像から算出した粗さ曲線の中心線からの平均のずれを算出することより R_a を求めることができる。

[0229] また、密着層は耐熱性を有することが好ましい。TF Tの作製時には通常、高温処理が施されるからである。密着層の耐熱性としては、密着層の5%重量減少温度が300℃以上であることが好ましい。

なお、5%重量減少温度の測定については、熱分析装置（DTG-60（株）島津製作所製）を用いて、雰囲気：窒素雰囲気、温度範囲：30℃～600℃、昇温速度：10℃/minにて、熱重量・示差熱（TG-DTA）測定を行い、試料の重量が5%減る温度を5%重量減少温度（℃）とした。

[0230] 密着層は、通常、絶縁性を有する。フレキシブル基板上にTF Tを作製するためには絶縁性が求められるからである。

[0231] また、密着層は、ポリイミドを含む平坦化層に含まれる不純物イオンなどがT F Tの酸化物半導体層に拡散するのを防ぐものであることが好ましい。具体的に、密着層のイオン透過性としては、鉄（F e）イオン濃度が0. 1 p p m以下であることが好ましく、あるいはナトリウム（N a）イオン濃度が5 0 p p b以下であることが好ましい。なお、F eイオン、N aイオンの濃度の測定方法としては、密着層上に形成された層をサンプリングして抽出した後、イオンクロマトグラフィー法により分析する方法が用いられる。

[0232] 密着層を構成する無機化合物としては、上述の特性を満たすものであれば特に限定されるものではなく、例えば、酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸窒化ケイ素、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸窒化アルミニウム、酸化クロム、酸化チタンを挙げることができる。これらは1種であってもよく2種以上であってもよい。

[0233] 密着層は、単層であってもよく多層であってもよい。

密着層が多層膜である場合、上述の無機化合物からなる層が複数層積層されていてもよく、上述の無機化合物からなる層と金属からなる層とが積層されていてもよい。この場合に用いられる金属としては、上述の特性を満たす密着層を得ることができれば特に限定されるものではなく、例えば、クロム、チタン、アルミニウム、ケイ素を挙げることができる。

また、密着層が多層膜である場合、密着層の最表層は酸化ケイ素膜であることが好ましい。酸化ケイ素膜は上述の特性を十分に満たすからである。この場合の酸化ケイ素は SiO_x （ x は1. 5～2. 0の範囲内）であることが好ましい。

[0234] 本態様においては、なかでも、密着層3は、図4に例示するように、平坦化層2上に形成され、クロム、チタン、アルミニウム、ケイ素、窒化ケイ素、酸窒化ケイ素、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、酸窒化アルミニウム、酸化クロムおよび酸化チタンからなる群から選択される少なくとも1種からなる第1密着層3 aと、第1密着層3 a上に形成され、酸化ケイ素からなる第2密着層3 bとを有することが好ましい。第1密着層により平坦化層

と第2密着層との密着性を高めることができ、第2密着層により平坦化層とフレキシブル基板上に作製されるTFTとの密着性を高めることができるからである。また、酸化ケイ素からなる第2密着層は上述の特性を十分に満たすからである。

[0235] 密着層の厚みは、上述の特性を満たすことができる厚みであれば特に限定されないが、具体的には、1 nm～500 nmの範囲内であることが好ましい。なかでも、密着層が上述したように第1密着層および第2密着層を有する場合、第2密着層の厚みは第1密着層よりも厚く、第1密着層は比較的薄く、第2密着層は比較的厚いことが好ましい。この場合、第1密着層の厚みは、0.1 nm～50 nmの範囲内であることが好ましく、より好ましくは0.5 nm～20 nmの範囲内、さらに好ましくは1 nm～10 nmの範囲内である。また、第2密着層の厚みは、10 nm～500 nmの範囲内であることが好ましく、より好ましくは50 nm～300 nmの範囲内、さらに好ましくは80 nm～120 nmの範囲内である。厚みが薄すぎると、十分な密着性が得られないおそれがあり、厚みが厚すぎると、密着層にクラックが生じるおそれがあるからである。

[0236] 密着層は、金属箔上に全面に形成されていてもよく、金属箔上に部分的に形成されていてもよい。なかでも、後述するように平坦化層が金属箔上に部分的に形成されている場合には、図5(a)に例示するように、密着層3も平坦化層2と同様に金属箔1上に部分的に形成されていることが好ましい。金属箔上に直に無機化合物を含む密着層が形成されていると、密着層にクラックなどが生じる場合があるからである。すなわち、密着層および平坦化層は同様の形状であることが好ましい。

[0237] 密着層の形成方法としては、上述の無機化合物からなる層や上述の金属からなる層を形成することができる方法であれば特に限定されるものではなく、例えば、DC（直流）スパッタリング法、RF（高周波）マグネトロンスパッタリング法、プラズマCVD（化学気相蒸着）法等を挙げることができる。なかでも、上述の無機化合物からなる層を形成する場合であって、アル

ミニウムやケイ素を含む層を形成する場合には、反応性スパッタリング法を用いることが好ましい。平坦化層との密着性に優れる膜が得られるからである。

[0238] (2) 平坦化層

本態様における平坦化層は、金属箔上に形成され、ポリイミドを含むものであり、金属箔表面の凹凸を平坦化するために設けられる層である。

[0239] 平坦化層の表面粗さ R_a としては、金属箔の表面粗さ R_a よりも小さければよいが、具体的には、25 nm以下であることが好ましく、より好ましくは10 nm以下である。なお、上記表面粗さの測定方法については、上記密着層の表面粗さの測定方法と同様である。

[0240] 平坦化層はポリイミドを含むものであり、好ましくはポリイミドを主成分とする。一般にポリイミドは吸水性を有する。TFTに用いられる半導体材料には水分に弱いものが多いことから、素子内部の水分を低減し、湿気存在下において高い信頼性を実現するために、平坦化層は吸水性が比較的小さいことが好ましい。吸水性の指標の一つとして、吸湿膨張係数があり、吸湿膨張係数が小さいほど、吸水性が小さくなる。したがって、平坦化層の吸湿膨張係数は小さければ小さいほど好ましく、具体的には0 ppm/%RH~15 ppm/%RHの範囲内であることが好ましく、より好ましくは0 ppm/%RH~12 ppm/%RHの範囲内、さらに好ましくは0 ppm/%RH~10 ppm/%RHの範囲内である。平坦化層の吸湿膨張係数が上記範囲であれば、平坦化層の吸水性を十分小さくすることができ、フレキシブル基板の保管が容易であり、フレキシブルTFT基板を作製する場合の工程が簡便になる。さらに、吸湿膨張係数が小さいほど、寸法安定性が向上する。平坦化層の吸湿膨張係数が大きいと、吸湿膨張係数がほとんどゼロに近い金属箔との膨張率の差によって、湿度の上昇とともにフレキシブル基板が反ったり、平坦化層および金属箔の密着性が低下したりする場合がある。したがって、製造過程においてウェットプロセスが行われる場合にも、吸湿膨張係数が小さいことが好ましい。

[0241] なお、吸湿膨張係数は、次のように測定する。まず、平坦化層のみのフィルムを作製する。平坦化層フィルムの作成方法は、耐熱フィルム（ユーピレックス S 50 S（宇部興産（株）製））やガラス基板上に平坦化層フィルムを作製した後、平坦化層フィルムを剥離する方法や金属基板上に平坦化層フィルムを作製した後、金属をエッチングで除去し平坦化層フィルムを得る方法などがある。次いで、得られた平坦化層フィルムを幅 5 mm×長さ 20 mmに切断し、評価サンプルとする。吸湿膨張係数は、湿度可変機械的分析装置（Thermo Plus TMA 8310（リガク社製））によって測定する。例えば、温度を 25℃で一定とし、まず、湿度を 15%RHの環境下でサンプルが安定となった状態とし、概ね 30分～2時間その状態を保持した後、測定部位の湿度を 20%RHとし、さらにサンプルが安定になるまで 30分～2時間その状態を保持する。その後、湿度を 50%RHに変化させ、それが安定となった際のサンプル長と 20%RHで安定となった状態でのサンプル長との違いを、湿度の変化（この場合 50－20の 30）で割り、その値をサンプル長で割った値を吸湿膨張係数（C.H.E.）とする。測定の際、評価サンプルの断面積当たりの加重が同じになるように引張り加重は $1\text{ g}/25000\text{ }\mu\text{m}^2$ とする。

[0242] また、平坦化層の線熱膨張係数は、寸法安定性の観点から、金属箔の線熱膨張係数との差が 15 ppm/℃以下であることが好ましく、より好ましくは 10 ppm/℃以下、さらに好ましくは 5 ppm/℃以下である。平坦化層と金属箔との線熱膨張係数が近いほど、フレキシブル基板の反りが抑制されるとともに、フレキシブル基板の熱環境が変化した際に、平坦化層と金属箔との界面の応力が小さくなり密着性が向上する。また、フレキシブル基板は、取り扱い上、0℃～100℃の範囲の温度環境下では反らないことが好ましいのであるが、平坦化層の線熱膨張係数が大きいために平坦化層および金属箔の線熱膨張係数が大きく異なると、フレキシブル基板が熱環境の変化により反ってしまう。

なお、フレキシブル基板に反りが発生していないとは、フレキシブル基板

を幅 10 mm、長さ 50 mm の短冊状に切り出し、得られたサンプルの一方の短辺を水平で平滑な台上に固定した際に、サンプルのもう一方の短辺の台表面からの浮上距離が 1.0 mm 以下であることをいう。

[0243] 具体的に、平坦化層の線熱膨張係数は、寸法安定性の観点から、 $0 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C} \sim 30 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ の範囲内であることが好ましく、より好ましくは $0 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C} \sim 25 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ の範囲内、さらに好ましくは $0 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C} \sim 18 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ の範囲内、特に好ましくは $0 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C} \sim 12 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ の範囲内、最も好ましくは $0 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C} \sim 7 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ の範囲内である。

[0244] なお、線熱膨張係数は、次のように測定する。まず、平坦化層のみのフィルムを作製する。平坦化層フィルムの作成方法は、上述したとおりである。次いで、得られた平坦化層を幅 5 mm × 長さ 20 mm に切断し、評価サンプルとする。線熱膨張係数は、熱機械分析装置（例えば Thermo Plus TMA 8310（リガク社製））によって測定する。測定条件は、昇温速度を $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、評価サンプルの断面積当たりの加重が同じになるように引張り加重を $1 \text{ g}/25000 \mu\text{m}^2$ とし、 $100^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲内の平均の線熱膨張係数を線熱膨張係数 (C.T.E.) とする。

[0245] 平坦化層は絶縁性を備えるものである。具体的に、上記感光性ポリイミド絶縁層と同様とすることができる。

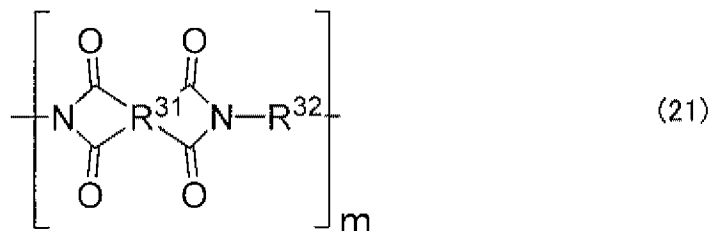
[0246] 平坦化層を構成するポリイミドとしては、上述の特性を満たすものであれば特に限定されるものではない。例えば、ポリイミドの構造を適宜選択することで、吸湿膨張係数や線熱膨張係数を制御することが可能である。

[0247] ポリイミドとしては、平坦化層の線熱膨張係数や吸湿膨張係数をフレキシブル基板に好適なものとする観点から、芳香族骨格を含むポリイミドであることが好ましい。ポリイミドのなかでも芳香族骨格を含有するポリイミドは、その剛直で平面性の高い骨格に由来して、耐熱性や薄膜での絶縁性に優れ、線熱膨張係数も低いことから、フレキシブル基板の平坦化層に好ましく用いられる。

[0248] ポリイミドは、低吸湿膨張、低線熱膨張であることが求められるため、下

記式（２１）で表される繰り返し単位を有することが好ましい。このようなポリイミドは、その剛直な骨格に由来する高い耐熱性や絶縁性を示すとともに、金属と同等の線熱膨張を示す。さらには、吸湿膨張係数も小さくすることが可能である。

[0249] [化21]



[0250] （式（２１）中、 R^{31} は４価の有機基、 R^{32} は２価の有機基であり、繰り返される R^{31} 同士および R^{32} 同士はそれぞれ同一であってもよく異なってもよい。 m は１以上の自然数である。）

[0251] 式（２１）において、一般に、 R^{31} はテトラカルボン酸二無水物由来の構造であり、 R^{32} はジアミン由来の構造である。

[0252] 本態様における平坦化層に含まれるポリイミドに適用可能なテトラカルボン酸二無水物としては、上述の特性を有するポリイミドを形成可能なものであれば特に限定されるものではなく、具体的には、上記「１．ＴＦＴ」の項に記載のポリイミド成分に適用可能なテトラカルボン酸二無水物を用いることができる。

[0253] 本態様における平坦化層に含まれるポリイミドの耐熱性、線熱膨張係数などの観点から好ましく用いられるテトラカルボン酸二無水物は、芳香族テトラカルボン酸二無水物である。特に好ましく用いられるテトラカルボン酸二無水物としては、ピロメリット酸二無水物、メロファン酸二無水物、３，３'，４，４'－ベンゾフェノ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、２，３，３'，４'－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、２，３，２'，３'－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、２，２'，６，６'－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物、２，２－

ビス（3，4－ジカルボキシフェニル）－1，1，1，3，3，3－ヘキサフルオロプロパン二無水物、ビス（3，4－ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物が挙げられる。

なかでも、吸湿膨張係数を低減させる観点から、3，3'，4，4'－ビフェニル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、2，3，2'，3'－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス（3，4－ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物が特に好ましい。

[0254] 併用するテトラカルボン酸二無水物としてフッ素が導入されたテトラカルボン酸二無水物を用いると、ポリイミドの吸湿膨張係数が低下する。しかしながら、フッ素を含んだ骨格を有するポリイミド前駆体は、塩基性水溶液に溶解しにくく、アルコール等の有機溶媒と塩基性水溶液との混合溶液によって現像を行う必要がある。

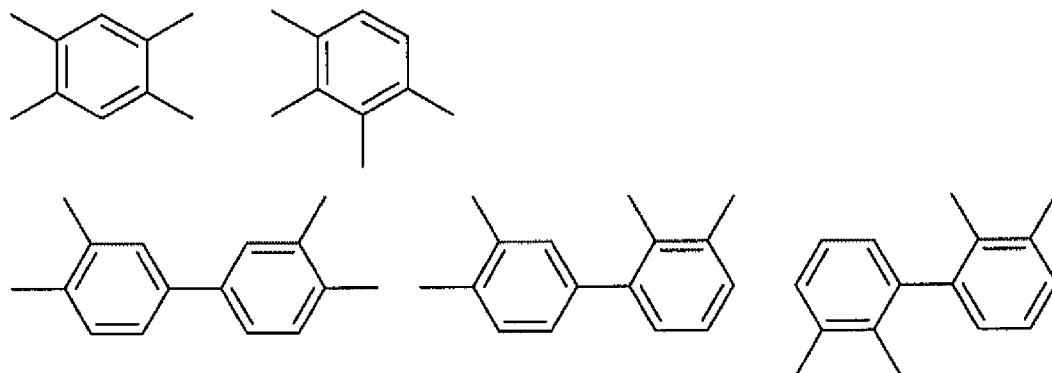
また、ピロメリット酸二無水物、メロファン酸二無水物、3，3'，4，4'－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2，3，3'，4'－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2，3，2'，3'－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、1，4，5，8－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物などの剛直なテトラカルボン酸二無水物を用いると、ポリイミドの線熱膨張係数が小さくなるので好ましい。なかでも、線熱膨張係数と吸湿膨張係数とのバランスの観点から、3，3'，4，4'－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2，3，3'，4'－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2，3，2'，3'－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物が特に好ましい。

[0255] テトラカルボン酸二無水物として脂環骨格を有する場合、ポリイミド前駆体の透明性が向上するため、高感度となる。一方で、ポリイミドの耐熱性や絶縁性が芳香族ポリイミドと比較して劣る傾向にある。

[0256] 芳香族のテトラカルボン酸二無水物を用いた場合、耐熱性に優れ、低線熱膨張係数を示すポリイミドとなるというメリットがある。したがって、ポリイミドにおいて、上記式（21）中の R^{31} のうち33モル%以上が、下記式

で表わされるいずれかの構造であることが好ましい。

[0257] [化22]



[0258] 本態様における平坦化層に含まれるポリイミドが上記式のいずれかの構造を含むと、これら剛直な骨格に由来し、低線熱膨張および低吸湿膨張を示す。さらには、市販で入手が容易であり、低コストであるというメリットもある。

上記のような構造を有するポリイミドは、高耐熱性、低線熱膨張係数を示すポリイミドである。そのため、上記式で表わされる構造の含有量は上記式(21)中の R^{31} のうち100モル%に近ければ近いほど好ましいが、少なくとも上記式(21)中の R^{31} のうち33%以上含有すればよい。なかでも、上記式で表わされる構造の含有量は上記式(21)中の R^{31} のうち50モル%以上であることが好ましく、さらに70モル%以上であることが好ましい。

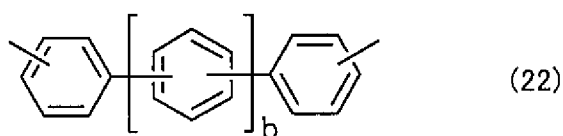
[0259] 一方、本態様における平坦化層に含まれるポリイミドに適用可能なジアミン成分も、1種類のジアミン単独で、または2種類以上のジアミンを併用して用いることができる。用いられるジアミン成分は特に限定されるものではなく、例えば、上記「1. TFT」の項に記載のポリイミド成分に適用可能なジアミン成分を用いることができる。

[0260] ジアミンは、目的の物性によって選択することができ、p-フェニレンジアミンなどの剛直なジアミンを用いれば、ポリイミドは低膨張係数となる。剛直なジアミンとしては、同一の芳香環に2つアミノ基が結合しているジアミンとして、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、1,4-

ジアミノナフタレン、1, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノナフタレン、2, 7-ジアミノナフタレン、1, 4-ジアミノアントラセンなどが挙げられる。

さらに、2つ以上の芳香族環が単結合により結合し、2つ以上のアミノ基がそれぞれ別々の芳香族環上に直接または置換基の一部として結合しているジアミンが挙げられ、例えば、下記式(22)により表されるものがある。具体例としては、ベンジジン等が挙げられる。

[0261] [化23]



[0262] (式(22)中、bは0または1以上の自然数、アミノ基はベンゼン環同士の結合に対して、メタ位または、パラ位に結合する。)

[0263] さらに、上記式(22)において、他のベンゼン環との結合に関与せず、ベンゼン環上のアミノ基が置換していない位置に置換基を有するジアミンも用いることができる。これら置換基は、1価の有機基であるがそれらは互いに結合していてもよい。具体例としては、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジトリフルオロメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル等が挙げられる。

また、芳香環の置換基としてフッ素を導入すると吸湿膨張係数を低減させることができる。しかしながら、フッ素を含むポリイミド前駆体、特にポリアミック酸は、塩基性水溶液に溶解しにくく、金属箔上に平坦化層を部分的に形成する場合には、平坦化層の加工の際に、アルコールなどの有機溶媒との混合溶液で現像する必要がある場合がある。

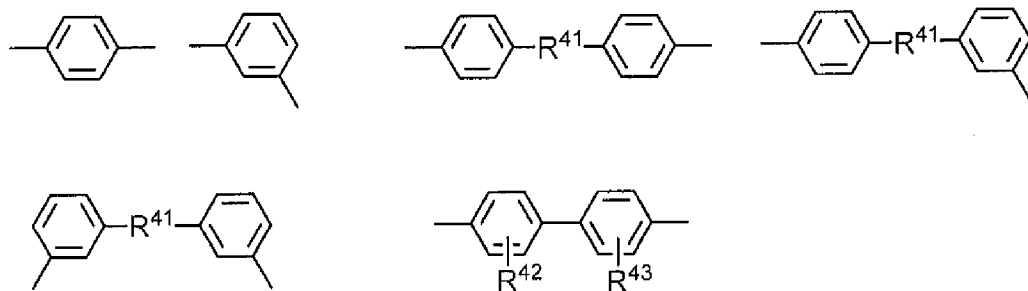
[0264] 一方、ジアミンとして、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサンなどのシロキサン骨格を有するジアミンを用いると、金属箔

との密着性を改善したり、ポリイミドの弾性率が低下し、ガラス転移温度を低下させたりすることができる。

[0265] ここで、選択されるジアミンは耐熱性の観点より芳香族ジアミンが好ましいが、目的の物性に応じてジアミンの全体の60モル%、好ましくは40モル%を超えない範囲で、脂肪族ジアミンやシロキサン系ジアミン等の芳香族以外のジアミンを用いてもよい。

[0266] また、本態様における平坦化層に含まれるポリイミドにおいては、上記式(21)中の $R^{3,2}$ のうち33モル%以上が下記式で表わされるいずれかの構造であることが好ましい。

[0267] [化24]



[0268] (R^{41} は2価の有機基、酸素原子、硫黄原子、またはスルホン基であり、 R^{42} および R^{43} は1価の有機基、またはハロゲン原子である。)

[0269] 本態様における平坦化層に含まれるポリイミドが上記式のいずれかの構造を含むと、これら剛直な骨格に由来し、低線熱膨張および低吸湿膨張を示す。さらには、市販で入手が容易であり、低コストであるというメリットもある。

上記のような構造を有する場合、ポリイミドの耐熱性が向上し、線熱膨張係数が小さくなる。そのため、上記式で表される構造の含有量は上記式(21)中の $R^{3,2}$ のうち100モル%に近ければ近いほど好ましいが、上記式(21)中の $R^{3,2}$ のうち少なくとも33%以上含有すればよい。なかでも、上記式で表わされる構造の含有量は上記式(21)中の $R^{3,2}$ のうち50モル%以上であることが好ましく、さらに70モル%以上であることが好ましい。

[0270] 一般に金属箔の線熱膨張係数、すなわち金属の線熱膨張係数はある程度定

まっているため、使用する金属箔の線熱膨張係数に応じて平坦化層の線熱膨張係数を決定し、ポリイミドの構造を適宜選択することが好ましい。

具体的には、T F Tの線熱膨張係数に応じて金属箔の線熱膨張係数を決定し、その金属箔の線熱膨張係数に応じて平坦化層の線熱膨張係数を決定し、ポリイミドの構造を適宜選択することが好ましい。

[0271] 本態様においては、平坦化層が上述の式（21）で表される繰り返し単位を有するポリイミドを含有していることが好ましく、必要に応じて適宜、このポリイミドと他のポリイミドとを積層したり組み合わせたりして、平坦化層として用いてもよい。

[0272] また、上記式（21）で表される繰り返し単位を有するポリイミドは、ポリイミド成分および感光性成分を有する感光性ポリイミド樹脂組成物を用いて得ることができる。このような感光性の材料を用いることにより、簡便なプロセスで製造することができるからである。

このような感光性ポリイミド樹脂組成物の5%重量減少温度等の特性や、用いられる感光性成分等の各成分については、上記「1. T F T」の「（1）半導体層接触絶縁層」の項に記載したものと同様とすることができる。

[0273] 本態様におけるポリイミドが、ポリイミド成分としてポリイミド前駆体を含む感光性ポリイミド樹脂組成物を用いて形成されるものである場合、上記ポリイミド前駆体は、塩基性水溶液によって現像可能であることが、金属箔上に平坦化層を部分的に形成する際に、作業環境の安全性確保およびプロセスコストの低減の観点から好ましい。塩基性水溶液は、安価に入手でき、廃液処理費用や作業安全性確保のための設備費用が安価であるため、より低コストでの生産が可能となるからである。

[0274] 一般に金属箔の線熱膨張係数、すなわち金属の線熱膨張係数はある程度定まっているため、使用する金属箔の線熱膨張係数に応じて平坦化層の線熱膨張係数を決定し、ポリイミドの構造を適宜選択することが好ましい。

具体的には、T F Tの線熱膨張係数に応じて金属箔の線熱膨張係数を決定し、その金属箔の線熱膨張係数に応じて平坦化層の線熱膨張係数を決定し、

ポリイミドの構造を適宜選択することが好ましい。

[0275] 本態様においては、平坦化層が上述の式（21）で表される繰り返し単位を有するポリイミドを含有していることが好ましいが、必要に応じて適宜、このポリイミドと他のポリイミドとを積層したり組み合わせたりして、平坦化層として用いてもよい。

[0276] 平坦化層はポリイミドを含むものであればよいが、なかでもポリイミドを主成分とすることが好ましい。ポリイミドを主成分とすることにより、絶縁性、耐熱性に優れた平坦化層とすることが可能となる。また、ポリイミドを主成分とすることにより、平坦化層の薄膜化が可能となり平坦化層の熱伝導性が向上し、熱伝導性に優れたフレキシブル基板とすることができる。

なお、平坦化層がポリイミドを主成分とするとは、上述の特性を満たす程度に、平坦化層がポリイミドを含有することをいう。具体的には、平坦化層中のポリイミドの含有量が75質量%以上の場合をいい、好ましくは90質量%以上であり、特に平坦化層がポリイミドのみからなることが好ましい。平坦化層中のポリイミドの含有量が上記範囲であれば、本態様の目的を達成するのに十分な特性を示すことが可能であり、ポリイミドの含有量が多いほど、ポリイミド本来の耐熱性や絶縁性などの特性が良好となる。

[0277] 平坦化層には、必要に応じて、レベリング剤、可塑剤、界面活性剤、消泡剤等の添加剤が含有されていてもよい。

[0278] 平坦化層は、金属箔上に全面に形成されていてもよく、金属箔上に部分的に形成されていてもよい。すなわち、金属箔の平坦化層および密着層が形成されている面に、平坦化層および密着層が存在せず、金属箔が露出している金属箔露出領域が設けられていてもよい。

[0279] 平坦化層が金属箔上に部分的に形成されている場合、図5（a）、（b）に例示するように、平坦化層2は、少なくとも金属箔1の外縁部を除いて形成されていてもよい。なお、図5（a）は図5（b）のA-A線断面図であり、図5（b）において密着層は省略されている。金属箔の全面に平坦化層が形成されており平坦化層の端部が露出していると、一般にポリイミドは吸

湿性を示すため、製造時や駆動時に平坦化層の端面から素子内部に水分が浸入するおそれがある。この水分によって、素子性能が劣化したり、平坦化層の寸法が変化したりする。そのため、金属箔の外縁部には平坦化層が形成されておらず、直接外気にポリイミドを含有する平坦化層が曝される部分ができる限り少なくすることが好ましい。

[0280] なお、本態様において、平坦化層が金属箔上に部分的に形成されているとは、平坦化層が金属箔の全面に形成されていないことを意味する。

平坦化層は、金属箔の外縁部を除いて金属箔上に一面に形成されていてもよく、金属箔の外縁部を除いて金属箔上にさらにパターン状に形成されていてもよい。

[0281] 平坦化層の厚みは、上述の特性を満たすことができる厚みであれば特に限定されないが、具体的には、 $1\ \mu\text{m} \sim 1000\ \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、より好ましくは $1\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$ の範囲内、さらに好ましくは $1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ の範囲内である。平坦化層の厚みが薄すぎると、絶縁性が維持できなかつたり、金属箔表面の凹凸を平坦化することが困難であつたりするからである。また、平坦化層の厚みが厚すぎると、フレキシブル性が低下したり、過重になったり、製膜時の乾燥が困難になったり、材料使用量が増えるためにコストが高くなつたりするからである。さらには、フレキシブル基板に放熱機能を付与する場合には、平坦化層の厚みが厚いとポリイミドは金属よりも熱伝導率が低いために熱伝導性が低下する。

[0282] 平坦化層の形成方法としては、平滑性の良好な平坦化層が得られる方法であれば特に限定されるものではなく、例えば、金属箔上にポリイミド溶液またはポリイミド前駆体溶液を塗布する方法、金属箔とポリイミドフィルムとを接着剤を介して貼り合せる方法、金属箔とポリイミドフィルムとを加熱圧着する方法を用いることができる。なかでも、ポリイミド溶液またはポリイミド前駆体溶液を塗布する方法が好ましい。平滑性に優れる平坦化層が得られるからである。特に、ポリイミド前駆体溶液を塗布する方法が好適である。一般にポリイミドは溶媒への溶解性に乏しいからである。また、溶媒への

溶解性が高いポリイミドは、耐熱性、線熱膨張係数、吸湿膨張係数などの物性に劣るからである。

- [0283] 塗布方法としては、平滑性の良好な平坦化層を得ることができる方法であれば特に限定されるものではなく、上記「1. TFT」の「(1) 半導体層接触絶縁層」の項に記載の方法を用いることができる。

ポリイミド溶液またはポリイミド前駆体溶液を塗布する場合、塗布後にポリイミドまたはポリイミド前駆体のガラス転移温度以上に加熱することで、膜の流動性を高め、平滑性を良くすることもできる。

- [0284] また、平坦化層を金属箔上に部分的に形成する場合、その形成方法としては、印刷法、フォトリソグラフィ法、レーザー等で直接加工する方法を用いることができる。フォトリソグラフィ法としては、例えば、上記「1. TFT」の「(1) 半導体層接触絶縁層」の項に記載の方法；ポリイミド前駆体であるポリアミック酸を金属箔上に製膜後、ポリアミック酸膜上に感光性樹脂膜を形成し、フォトリソグラフィ法により感光性樹脂膜パターンを形成し、その後、そのパターンをマスクとして、パターン開口部のポリアミック酸膜を除去した後、感光性樹脂膜パターンを除去し、ポリアミック酸をイミド化する方法；上記感光性樹脂膜パターンの形成時に同時にポリアミック酸膜も現像し、その後、感光性樹脂膜パターンを除去し、ポリアミック酸をイミド化する方法；金属箔および平坦化層の積層体の状態で、平坦化層上に感光性樹脂膜パターンを形成し、そのパターンに沿って平坦化層をウェットエッチング法またはドライエッチング法によりエッチングした後、感光性樹脂パターンを除去する方法；金属箔と平坦化層と金属箔とが積層された積層体の一方の金属箔をパターンニングし、そのパターンをマスクとして平坦化層をエッチングした後、金属パターンを除去する方法；感光性ポリイミド樹脂組成物を用いて、金属箔上に直接、平坦化層のパターンを形成する方法が挙げられる。印刷法としては、上記「1. TFT」の「(1) 半導体層接触絶縁層」の項に記載の方法を用いることができる。

- [0285] (3) 金属箔

本態様における金属箔は、上記の平坦化層および密着層を支持するものである。

[0286] 金属箔の線熱膨張係数としては、寸法安定性の観点から、 $0 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C} \sim 25 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ の範囲内であることが好ましく、より好ましくは $0 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C} \sim 18 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ の範囲内、さらに好ましくは $0 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C} \sim 12 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ の範囲内、特に好ましくは $0 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C} \sim 7 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ の範囲内である。なお、上記線熱膨張係数の測定方法については、金属箔を幅 $5 \text{ mm} \times$ 長さ 20 mm に切断し、評価サンプルとする以外は、上記平坦化層の線熱膨張係数の測定方法と同様である。

[0287] また、金属箔は耐酸化性を有することが好ましい。TFTの作製時に高温処理が施されるからである。特に、TFTが酸化物半導体層を有する場合には、酸素の存在下、高温でアニール処理が行なわれることから、金属箔は耐酸化性を有することが好ましい。

[0288] 金属箔を構成する金属材料としては、箔になり得るものであり、上述の特性を満たすものであれば特に限定されるものではなく、例えば、アルミニウム、銅、銅合金、リン青銅、ステンレス鋼（SUS）、金、金合金、ニッケル、ニッケル合金、銀、銀合金、スズ、スズ合金、チタン、鉄、鉄合金、亜鉛、モリブデン等が挙げられる。なかでも、金属箔およびTFTの線熱膨張係数を考慮すると、線熱膨張係数の観点からは、SUS430よりさらに低線熱膨張係数のチタンやインバーが好ましい。ただし、線熱膨張係数のみでなく、耐酸化性、耐熱性、金属箔の展性および延性などに起因する箔の加工性や、コストも考慮に入れて選択するのが望ましい。

[0289] 金属箔の厚みとしては、上述の特性を満たすことができる厚みであれば特に限定されないが、具体的には、 $1 \mu\text{m} \sim 1000 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、より好ましくは $1 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲内、さらに好ましくは $1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲内である。金属箔の厚みが薄すぎると、酸素や水蒸気に対するガスバリア性が低下したり、フレキシブル基板の強度が低下したりするおそれがある。また、金属箔の厚みが厚すぎると、フレキシブル

性が低下したり、過重になったり、コスト高になったりする。

[0290] 金属箔は、圧延箔であってもよく電解箔であってもよく、金属材料の種類に応じて適宜選択される。通常、金属箔は圧延により作製される。

[0291] 金属箔の表面粗さ R_a としては、上記の密着層および平坦化層の表面粗さ R_a よりも大きいものであり、例えば $50\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ 程度である。なお、上記表面粗さの測定方法については、上記密着層の表面粗さの測定方法と同様である。

[0292] (4) その他の構成

本態様においては、金属箔と平坦化層との間に中間層が形成されていてもよい。例えば、金属箔および平坦化層の間に、金属箔を構成する金属が酸化された酸化膜からなる中間層が形成されていてもよい。これにより、金属箔と平坦化層との密着性を高めることができる。この酸化膜は、金属箔表面が酸化されることで形成される。

また、金属箔の平坦化層が形成されている面とは反対側の面にも上記酸化膜が形成されていてもよい。

[0293] 3. TFT基板

本態様のTFT基板は、上記TFTおよび基板を少なくとも有するものであるが、必要に応じて他の部材を有するものであっても良い。

[0294] 本態様のTFT基板の製造方法としては、上記TFTおよび基板を有するものを精度良く形成することができる方法であれば特に限定されるものではなく、一般的な方法を用いることができる。

[0295] 本態様のTFT基板の用途としては、TFT方式を用いるディスプレイ装置のTFTアレイ基板として用いることができ、なかでも、優れたスイッチング特性が要求されるTFTアレイ基板に用いられることが好ましい。

このようなディスプレイ装置としては例えば、液晶表示ディスプレイ装置、有機ELディスプレイ装置、電子ペーパー等を挙げることができる。また、ディスプレイ装置以外には、RFIDなどの回路、およびセンサーを例示することができる。

[0296] I I. 第2態様

本態様のTFT基板は、上述の基板と、上記基板上に形成された半導体層および上記半導体層と接するように形成された半導体層接触絶縁層を有するTFTと、を有するものであり、上記半導体層接触絶縁層の少なくとも一つが、5%重量減少温度が450℃以上である低アウトガス感光性ポリイミド樹脂組成物を用いて形成された低アウトガス感光性ポリイミド絶縁層であることを特徴とするものである。

[0297] このような本態様のTFT基板としては、具体的には、既に説明した図1～図3に示すものと同様とすることができる。

[0298] 本態様によれば、上記半導体層接触絶縁層の少なくとも一つが、上記低アウトガス感光性ポリイミド絶縁層であることにより、上記半導体層や他の部材を形成する際の高温雰囲気下や真空雰囲気下において、上記半導体層接触絶縁層の重量減少が少ないもの、すなわち、アウトガスの少ないものとすることができる。これにより、アウトガスとして飛散する感光性成分等の揮発物が、上記半導体層に取り込まれることを抑制することができ、上記半導体層を上記半導体層接触絶縁層由来の不純物の少ないものとすることができる。その結果、上記半導体層を上記半導体層接触絶縁層由来の不純物の少ないものとすることができ、優れたスイッチング特性を有するものとすることができるのである。

また、上記低アウトガス感光性ポリイミド絶縁層であること、すなわち、上記低アウトガス感光性ポリイミド樹脂組成物を用いて形成されるものにより、無機化合物からなる絶縁層形成に必要とされる真空設備を用いた蒸着工程を行うことなく、上記低アウトガス感光性ポリイミド樹脂組成物を塗布・パターニングすることにより絶縁層を形成することができるため、簡便なプロセスとすることができる。さらに、非感光性樹脂を用いて絶縁層を形成する場合と比較しても、パターニングが容易であることから、加工性に優れ、簡便なプロセスで製造可能なものとすることができる。また、樹脂製であるため、例えば、上記基板としてフレキシブル基板を用い、フレキ

シブルＴＦＴ基板とした場合であっても、上記低アウトガス感光性ポリイミド絶縁層にクラックが生じにくいものとすることができる。

このようなことから、簡便なプロセスで製造可能なものとすることができる、優れたスイッチング特性を有するものとすることができるのである。

なお、本態様におけるアウトガスとは、ポリイミド樹脂の分解生成物や、感光性成分の分解残渣などの高温度もしくは高真空条件で発生するもので、 100°C 60分程度の乾燥加熱等で容易に除去可能な水分（水蒸気）や残溶媒などは含まない。

[0299] 本態様のＴＦＴ基板は、基板およびＴＦＴを少なくとも有するものである。

以下、本態様のＴＦＴ基板の各構成について詳細に説明する。

なお、上記基板については、上記「Ⅰ．第１態様」の「２．基板」の項に記載の内容と同様であるので、ここでの説明は省略する。

[0300] １．ＴＦＴ

本態様に用いられるＴＦＴは、上記半導体層および半導体層接触絶縁層を少なくとも有するものである。

（１）半導体層接触絶縁層

本態様に用いられ半導体層接触絶縁層は、上記半導体層と接するように形成されたものであり、そのうちの少なくとも一つが上記低アウトガス感光性ポリイミド絶縁層である。

[0301] （a）低アウトガス感光性ポリイミド絶縁層

本態様に用いられる低アウトガス感光性ポリイミド絶縁層は、低アウトガス感光性ポリイミド樹脂組成物を用いて形成されたものである。

[0302] （i）低アウトガス感光性ポリイミド樹脂組成物

本態様に用いられる低アウトガス感光性ポリイミド樹脂組成物は、5%重量減少温度が 450°C 以上のものである。

ここで、5%重量減少温度が 450°C 以上の低アウトガス感光性ポリイミド樹脂組成物とは、上記低アウトガス感光性ポリイミド樹脂組成物のキュア

後のポリイミド樹脂を含むポリイミド膜について、熱重量分析装置を用いて重量減少を測定する際に、窒素雰囲気下で、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 100°C まで上昇させた後、 100°C で 60 分加熱した後、15 分以上窒素雰囲気下で放冷した後、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で測定した際の放冷後の重量を基準として測定した 5 % 重量減少温度が 450°C 以上のものをいう。

なお、5 % 重量減少温度とは、熱重量分析装置を用いて重量減少を測定した場合に、サンプルの重量が初期重量から 5 % 減少した時点（すなわち、サンプル重量が初期の 95 % となった時点）の温度である。

[0303] 本態様に用いられる低アウトガス感光性ポリイミド樹脂組成物の 5 % 重量減少温度、すなわち、上記低アウトガス感光性ポリイミド樹脂組成物のキュア後のポリイミド樹脂を含むポリイミド膜の 5 % 重量減少温度は、 450°C 以上のものであれば特に限定されるものではないが、 480°C 以上であることが好ましく、なかでも、 500°C 以上であることが好ましい。上記 5 % 重量減少温度が上述の範囲内であることにより、上記半導体層や他の部材を形成する際の高温雰囲気下や真空雰囲気下にける重量減少の少ないもの、すなわち、アウトガスの少ないものとすることができ、スイッチング特性に優れた TFT 基板とすることができるからである。

また、このような低アウトガス感光性ポリイミド樹脂組成物を用いて形成された低アウトガス感光性ポリイミド絶縁層に含まれるアウトガス成分は、通常、一般的な TFT の製造条件や TFT の使用環境では、大幅に増加することはない。したがって、上記低アウトガス感光性ポリイミド絶縁層の 5 % 重量減少温度は、上記低アウトガス感光性ポリイミド樹脂組成物の 5 % 重量減少温度と同程度となる。

[0304] このような低アウトガス感光性ポリイミド樹脂組成物としては、上述の特性を満たすものであれば特に限定されるものではない。例えば、a) ポリイミド成分、b) 感光性成分、c) 溶媒、d) その他を含むものを挙げることができ、これらの各成分の構造を適宜選択することで、5 % 重量減少温度を制御することが可能である。例えば、各成分由来のアウトガスを低減するこ

とにより実現することができる。

[0305] 本態様に用いられる低アウトガス感光性ポリイミド樹脂組成物としては、例えば、ポリイミド成分であるポリアミック酸のカルボキシル基に、感光性成分として上記ポリイミド成分にエステル結合やイオン結合でエチレン性二重結合を導入し、さらに光ラジカル開始剤を混合した溶剤現像ネガ型感光性ポリイミド樹脂組成物、ポリイミド成分であるポリアミック酸やその部分エステル化物に、感光性成分としてナフトキノンジアジド化合物を添加したアルカリ現像ポジ型感光性ポリイミド樹脂組成物、ポリイミド成分である酸架橋性の置換基を導入したポリイミドもしくはポリイミド前駆体に、感光性成分として光酸発生剤を添加したネガ型の感光性ポリイミド樹脂組成物、ポリイミド成分である酸分解性の置換基を導入したポリイミドもしくはポリイミド前駆体に、感光性成分として光酸発生剤を添加したポジ型の感光性ポリイミド樹脂組成物、ポリイミド成分であるポリアミック酸に、感光性成分として光酸発生剤を添加したアルカリ現像ネガ型感光性ポリイミド樹脂組成物あるいは、ポリイミド成分であるポリアミック酸に、感光性成分としてニフェジピン系化合物等を添加したアルカリ現像ネガ型感光性ポリイミド樹脂組成物ならびに、ポリイミド成分であるポリアミック酸に感光性成分として光塩基発生剤を添加したアルカリ現像ネガ型感光性ポリイミド樹脂組成物などが挙げられる。

[0306] なお、本態様に用いられるポリイミド成分、感光性成分、溶媒、およびその他の各成分については、上記「I. 第1態様」の「1. TFT」の「(a) 感光性ポリイミド絶縁層」の「(i) 感光性ポリイミド樹脂組成物」の項に記載の内容と同様とすることができるので、ここでの説明は省略する。

[0307] (i i) 低アウトガス感光性ポリイミド絶縁層

本態様に用いられる低アウトガス感光性ポリイミド絶縁層は、上記低アウトガス感光性ポリイミド樹脂組成物を用いて形成されるものである。

[0308] 本態様における低アウトガス感光性ポリイミド絶縁層は、上記半導体層接触絶縁層の少なくとも一つであれば良く、既に説明した図1～3に示すよう

に、トップゲート型ＴＦＴにおけるゲート絶縁層や、ボトムゲート型ＴＦＴにおけるゲート絶縁層、パッシベーション層として用いられるものである。

本態様においては、このような半導体層接触絶縁層のうち低アウトガス感光性ポリイミド絶縁層であることが好ましいものとしては、上記「Ⅰ．第１態様」の「１．ＴＦＴ」の「（ａ）感光性ポリイミド絶縁層」の「（ｉ）感光性ポリイミド絶縁層」の項に記載の感光性ポリイミド絶縁層と同様とすることができる。

[0309] また、本態様における低アウトガス感光性ポリイミド絶縁層は、上記半導体層接触絶縁層のうち、上記蒸着型半導体層が直に積層される半導体層接触絶縁層、すなわち、上記蒸着型半導体層より先に形成され、その表面に直接上記蒸着型半導体層が形成される半導体層接触絶縁層に少なくとも用いられることが好ましい。

上記蒸着型半導体層は、蒸発した半導体材料を積層させる蒸着により形成されるものであり、この蒸着時に、周囲に揮発成分が存在する場合には、この揮発成分は上記半導体材料と共に上記蒸着型半導体層として蒸着される。すなわち、蒸着時に半導体材料以外の揮発成分が存在する場合、上記揮発成分は不純物として上記蒸着型半導体層に容易に取り込まれるのである。

また、上記半導体層接触絶縁層が従来の感光性ポリイミド樹脂組成物を用いて形成されている場合、このような半導体層接触絶縁層は、高温、真空雰囲気に曝されることにより、アウトガスを発生する。また、このような半導体層接触絶縁層の表面近傍はこのようなアウトガスの濃度が高いものとなる。

このため、上記半導体層接触絶縁層の表面に直に、上記蒸着型半導体層が形成される場合であって、上記半導体層接触絶縁層が従来の感光性ポリイミド樹脂組成物を用いてなるものである場合には、上記半導体層接触絶縁層は、高温・真空雰囲気に曝されるため、特にアウトガスを発生しやすいものとなる。また、上記半導体層接触絶縁層表面付近は、アウトガスの濃度が高いことから、このような状況下で上記蒸着型半導体層の蒸着が行われた場合に

は、取り込まれるアウトガスの量が多いもの、すなわち、不純物の多い半導体層となる可能性がある。

[0310] これに対して、上記半導体層接触絶縁層として上記低アウトガス感光性ポリイミド絶縁層を用いた場合には、上述のような高温・真空雰囲気下であってもアウトガスの発生を少ないものとすることができることから、上記蒸着型半導体層に取り込まれるアウトガスを少ないものとすることができる。その結果、上記蒸着型半導体層の場合であっても、不純物の少ないものとすることができ、本態様の効果をより効果的に発揮することができるからである。また、簡便なプロセスとすることができるからである。

[0311] 本態様において、上記蒸着型半導体層が直に積層される半導体層接触絶縁層としては、TFETの製造方法により異なるものであり、上述した半導体層に接する絶縁層のいずれも含まれる可能性がある。

例えば、上記TFETがボトムゲート型であり、上記基板側から各部材を積層する方法で製造される場合には、既に説明した図2に示すようなゲート絶縁層が蒸着型半導体層が直に積層される半導体層接触絶縁層となる。

[0312] 本態様における低アウトガス感光性ポリイミド絶縁層の体積抵抗、膜厚、含むことができる添加剤および絶縁性有機材料、含まれるポリイミド樹脂のイミド化率、形成方法、イミド化する方法、イミド化を行うタイミング等については、上記「I. 第1態様」の「1. TFET」の「(a) 感光性ポリイミド絶縁層」の「(i i) 感光性ポリイミド絶縁層」の項に記載の内容と同様とすることができる。

[0313] (b) 半導体層接触絶縁層

本態様に用いられる半導体層接触絶縁層は、少なくとも一つが上記低アウトガス感光性ポリイミド絶縁層であれば良い。

本態様においては、他の上記半導体層接触絶縁層が、上記低アウトガス感光性ポリイミド絶縁層以外の他の絶縁層であっても良い。

このような他の絶縁層としては、上記「I. 第1態様」の「1. TFET」の「(1) 半導体層接触絶縁層」の「(b) 半導体接触絶縁層」の項に記載

の内容と同様とすることができる。

[0314] (2) 半導体層

本態様に用いられる半導体層としては、上記基板上に形成することができるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、シリコン、酸化物半導体、有機半導体からなるものが用いられる。

[0315] シリコンとしては、ポリシリコン、アモルファスシリコンを用いることができる。

酸化物半導体としては、上記「I. 第1態様」の「1. TFT」の「(2) 酸化物半導体層」の項に記載の内容と同様とすることができる。

[0316] 本態様においては、なかでも、上記半導体層が、蒸着法により形成されてなる蒸着型半導体層であることが好ましい。

上記蒸着型半導体層は、通常、高温、真空雰囲気下で形成されるため、従来の感光性ポリイミド樹脂組成物を用いてなる絶縁層を有する場合、上記絶縁層から多量のアウトガスが発生しこれが不純物として上記蒸着型半導体層に取り込まれる可能性が高い。これに対して、上記低アウトガス感光性ポリイミド絶縁層を用いた場合には、高温、真空雰囲気下であってもアウトガスの発生が少ないため、上記蒸着型半導体層を上記不純物の少ないものとすることができ、本態様の効果をより効果的に発揮することができるからである。

[0317] また、本態様においては、特に、上記半導体層が酸化物半導体層であることが好ましい。上記酸化物半導体は、上述の半導体材料のなかでも半導体特性に優れることから、上記酸化物半導体層とすることにより、半導体特性に優れたものとすることができるからである。

さらに、上記酸化物半導体は、水の存在下でのアニール処理（水蒸気アニール処理）することにより、その半導体特性をさらに向上させることができることが知られている（Appl. Phys. Lett. 93, 192107 (2008)等）。

一方、上記低アウトガス感光性ポリイミド樹脂組成物が、ポリイミド成分としてポリイミド前駆体を含む場合には、アニール処理によりポリイミド前

駆体を脱水閉環反応させイミド化する必要がある。また、このイミド化と同時に水が発生する。このため、イミド化のアニール処理を行うことにより、同時に上記酸化物半導体層に水蒸気アニール処理を施すことができる。したがって、別途水蒸気アニール工程を追加することなく、上記酸化物半導体層の水蒸気アニール処理を行うことができ、半導体特性を向上させることができる。

このように、上記半導体層が上記酸化物半導体層であることにより、簡便なプロセスで、半導体特性により優れた半導体層を有するものとすることができ、スイッチング特性に優れたものとすることができるからである。

また、上記酸化物半導体層はキュア温度が高いため、アウトガスの影響を受け易い傾向がある。しかしながら、上記半導体接触絶縁層が上記低アウトガス感光性ポリイミド絶縁層であることにより、上記酸化物半導体層がアウトガスの影響の少ないものとすることができ、本態様の効果をより効果的に発揮することができるからである。

なお、上記蒸着型半導体層としては、具体的には、上記シリコンおよび酸化物半導体からなるものを挙げることができる。

[0318] 本態様に用いられる半導体層の形成方法および厚みとしては、一般的なものと同様とすることができる。

[0319] (3) T F T

本態様に用いられるT F Tの構造としては、上記半導体層および半導体層接触絶縁層を有するものであれば特に限定されるものではなく、上記「I. 第1態様」の「1. T F T」の「(3) T F T」の項に記載の内容と同様とすることができる。

[0320] 本態様に用いられるT F Tは、上記半導体層および半導体層接触絶縁層を有するものであるが、通常、ゲート電極、ソース電極およびドレイン電極を有するものである。

また、必要に応じて、上記半導体層接触絶縁層以外の半導体層非接触絶縁層を有するものであっても良い。

[0321] 本態様におけるゲート電極、ソース電極およびドレイン電極としては、所望の導電性を備えるものであれば特に限定されるものではなく、上記「I. 第1態様」の「1. TFT」の「(3) TFT」の項に記載の内容と同様とすることができる。

[0322] 本態様における半導体層非接触絶縁層としては、所望の絶縁性を有するものであれば特に限定されるものではなく、上記「(1) 半導体層接触絶縁層」の項に記載の材料を含むものとすることができる。

本態様においては、なかでも、上記低アウトガス感光性ポリイミド樹脂組成物を用いて形成されたものであることが好ましい。簡便なプロセスとすることができ、低コスト化を図るとともに、スイッチング特性に優れたものとすることができるからである。

[0323] 2. TFT基板

本態様のTFT基板は、上記TFTおよび基板を少なくとも有するものであるが、必要に応じて他の部材を有するものであっても良い。

また、TFT基板の製造方法および用途については、上記「I. 第1態様」の「3. TFT基板」の項に記載の内容と同様とすることができる。

[0324] I I I. 第3態様

本態様のTFT基板は、上述の基板と、上記基板上に形成された半導体層および上記半導体層と接するように形成された半導体層接触絶縁層を有するTFTと、を有するものであり、上記半導体層接触絶縁層の少なくとも一つが、非感光性ポリイミド樹脂からなる非感光性ポリイミド絶縁層であることを特徴とするものである。

[0325] このような本態様のTFT基板としては、具体的には、既に説明した図1～図3に示すものと同様とすることができる。

[0326] 本態様によれば、上記非感光性ポリイミド樹脂からなる非感光性ポリイミド絶縁層であることにより、上記非感光性ポリイミド絶縁層を、上記酸化物半導体層等を形成する際の高温雰囲気下や真空雰囲気下においてアウトガスの主原因である感光性成分を含まないものとすることができ、アウトガスの

発生が少ないものとすることができる。その結果、上記半導体層を、上記半導体層接触絶縁層由来の不純物の少ないものとすることができ、優れたスイッチング特性を有するものとすることができる。

また、上記非感光性ポリイミド絶縁層が上記非感光性ポリイミド樹脂からなるものであることにより、無機化合物からなる絶縁層形成に必要とされる真空設備を用いた蒸着工程を行うことなく形成することができるため、簡便なプロセスとすることができる。また、その結果低コスト化を図ることができる。

また、上記非感光性ポリイミド絶縁層が、非感光性ポリイミド樹脂からなるものであることにより耐熱性に優れた絶縁層とすることができ、上記半導体層や他の部材の製造時に高温雰囲気下に曝された場合であっても絶縁性能の低下の少ないものとする可以从ことから、スイッチング特性に優れたものとする可以从。また、樹脂製であるため、例えば、上記基板としてフレキシブル基板を用い、フレキシブルＴＦＴ基板とした場合であっても、上記非感光性ポリイミド絶縁層にクラックが生じにくいものとする可以从。

なお、本態様におけるアウトガスとは、ポリイミド樹脂の分解生成物や、感光性成分の分解残渣などの高温度もしくは高真空条件で発生するもので、１００℃６０分程度の乾燥加熱等で容易に除去可能な水分（水蒸気）や残溶媒などは含まない。

[0327] 本態様のＴＦＴ基板は、基板およびＴＦＴを少なくとも有するものである。

以下、本態様のＴＦＴ基板の各構成について詳細に説明する。

[0328] １．ＴＦＴ

本態様に用いられるＴＦＴは、上記半導体層および半導体層接触絶縁層を少なくとも有するものである。

[0329] （１）半導体層接触絶縁層

本態様に用いられ半導体層接触絶縁層は、上記半導体層と接するように形

成されたものであり、そのうちの少なくとも一つが上記非感光性ポリイミド絶縁層である。

[0330] (a) 非感光性ポリイミド絶縁層

本態様に用いられる非感光性ポリイミド絶縁層は、非感光性ポリイミド樹脂からなるものである。

[0331] (i) 非感光性ポリイミド樹脂

本態様に用いられる非感光性ポリイミド樹脂は、少なくともポリイミド樹脂を含むものである。

ここで、非感光性材料とは、その材料のみでは光の作用によるパターン形成が出来ない材料のことを言い、金属やレジストによって形成されたマスクによって設けられた開口部を通して、液体や気体、プラズマによって不要部を除去する、または、インクジェットやスクリーン印刷などの手法によって、予めパターンの形状に塗布される、などの手法によってパターンを形成する必要がある材料のことを言う。

より一般的には、実質的に感光性成分を含有しない状態でパターンを形成する材料のことをいう。本態様においては、上記半導体接触絶縁層が、非感光性材料である非感光性ポリイミド樹脂からなるものであることにより、感光性成分を含まないより純粋な材料を適用できることにより、広範囲の材料を選択できるメリットがあり、それによって、本態様に必要な低アウトガス、低吸湿膨張、低線熱膨張という特性を兼ね備えた材料を適用することが可能となる。

[0332] 本態様に用いられる非感光性ポリイミド樹脂の5%重量減少温度、すなわち、上記非感光性ポリイミド絶縁層の5%重量減少温度としては、所望のアウトガス発生量とすることができるものであれば特に限定されるものではないが、470℃以上であることが好ましく、なかでも、490℃以上であることが好ましい。上記5%重量減少温度が上述の範囲内であることにより、上記半導体層や他の部材を形成する際の高温雰囲気下や真空雰囲気下にける重量減少の少ないもの、すなわち、アウトガスの少ないものとすることがで

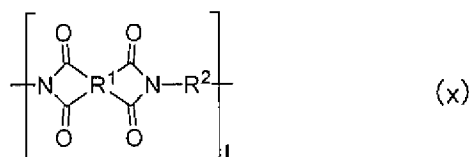
き、スイッチング特性に優れたTFT基板とすることができるからである。特に、上記半導体層として、酸化物半導体層等の無機半導体層は、通常、高温、真空雰囲気下で形成されるため、多量のアウトガスが発生し得る環境下で上記酸化物半導体層等を形成した場合には、上記アウトガスが不純物として上記半導体層に取り込まれる可能性が高い。これに対して、上記非感光性ポリイミド絶縁層が上述の5%重量減少温度の非感光性ポリイミド樹脂からなるものである場合には、高温、真空雰囲気下であっても上記非感光性ポリイミド絶縁層からのアウトガスの発生が少ないため、上記酸化物半導体層等を上記不純物の少ないものとすることができるからである。また、本態様のTFT基板のように、このような非感光性ポリイミド絶縁層を含むものとするにより、高温環境下で使用された場合にも、アウトガスによる不具合の少ないものとすることができるからである。

[0333] ここで、5%重量減少温度が470℃以上の非感光性ポリイミド樹脂とは、熱重量分析装置を用いて重量減少を測定する際に、窒素雰囲気下で、昇温速度10℃/minで100℃まで上昇させた後、100℃で60分加熱した後、15分以上窒素雰囲気下で放冷した後、昇温速度10℃/minで測定した際の放冷後の重量を基準として測定した5%重量減少温度が470℃以上のものをいう。

なお、5%重量減少温度とは、熱重量分析装置を用いて重量減少を測定した場合に、サンプルの重量が初期重量から5%減少した時点（すなわち、サンプル重量が初期の95%となった時点）の温度である。

[0334] 本態様に用いられるポリイミド樹脂としては、上記非感光性ポリイミド絶縁層に所望の絶縁性および低アウトガス性を付与できるものであれば特に限定されるものではないが、具体的には、下記式(x)で表される構造を有するものを用いることができる。

[0335] [化25]



[0336] (式 (x) 中、 R^1 は4価の有機基、 R^2 は2価の有機基であり、繰り返される R^1 同士および R^2 同士はそれぞれ同一であってもよく異なってもよい。

l は1以上の自然数である。)

[0337] 上記式 (x) において、一般に、 R^1 はテトラカルボン酸二無水物由来の構造であり、 R^2 はジアミン由来の構造である。

[0338] 本態様において上記ポリイミド樹脂に適用可能なテトラカルボン酸二無水物およびジアミン成分としては、上記「I. 第1態様」の「1. TFT」の「(1) 半導体層接触絶縁層」の「(a) 感光性ポリイミド絶縁層」の項に記載の内容と同様とすることができるので、ここでの説明は省略する。

[0339] 本態様に用いられるポリイミド樹脂の重量平均分子量は、その用途にもよるが、3,000~1,000,000の範囲であることが好ましく、5,000~500,000の範囲であることがさらに好ましく、10,000~500,000の範囲であることがさらに好ましい。重量平均分子量が3,000未満であると、十分な強度が得られにくいからである。一方、重量平均分子量が1,000,000を超えると粘度が上昇し、溶解性も落ちてくるため、表面が平滑で膜厚が均一な塗膜又はフィルムが得られにくいからである。

ここで用いている分子量とは、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) によるポリスチレン換算の値のことをいう。

[0340] 本態様に用いられるポリイミド樹脂は、上記非感光性ポリイミド絶縁層の主成分として含まれるものである。

ここで、主成分として含まれるとは、アウトガス発生量を所望の範囲内とし、スイッチング特性に優れたものとすることができるものであれば特に限定されるものではないが、具体的には、上記非感光性ポリイミド樹脂中、すなわち、上記非感光性ポリイミド絶縁層中に80質量%以上含まれるものであり、なかでも、90質量%以上含まれることが好ましく、特に、95質量%以上含まれることが好ましい。上記含有量が上記範囲であることにより、上記非感光性ポリイミド絶縁層をアウトガスの少ないものとすることができ

るからである。

- [0341] 本態様に用いられる非感光性ポリイミド絶縁層に含まれるポリイミド樹脂のイミド化率としては、所望の絶縁性、耐熱性、低アウトガス性等の特性を発揮できるものであれば特に限定されるものではないが、具体的には、90%以上であることが好ましく、なかでも、95%以上であることが好ましく、特に100%、すなわち、ポリイミド前駆体であるポリアミック酸を含まないものであることが好ましい。上記イミド化率が上記範囲であることにより、耐熱性、低アウトガス性に特に優れたものとすることができるからである。

なお、イミド化率は、例えば、赤外線吸収スペクトルを用いて確認することができる。具体的には、上記ポリイミド樹脂に含まれるイミド結合由来のC=O二重結合のピーク面積から定量することにより求めることができる。

- [0342] 本態様における非感光性ポリイミド樹脂は、少なくとも上記ポリイミド樹脂を含むものであるが、必要に応じて他の成分を含むものであっても良い。

このような他の成分としては、上記ポリイミド樹脂以外のバインダー樹脂、その他の添加剤、および熱硬化性樹脂等を含むものとすることができる。

- [0343] 本態様においては、上記添加剤として、上記非感光性ポリイミド樹脂に加工特性や各種機能性を付与するために、様々な有機又は無機の低分子又は高分子化合物を配合してもよい。例えば、染料、界面活性剤、レベリング剤、可塑剤、微粒子等を用いることができる。微粒子には、ポリスチレン、ポリテトラフルオロエチレン等の有機微粒子、コロイダルシリカ、カーボン、層状珪酸塩等の無機微粒子等が含まれ、それらは多孔質や中空構造であってもよい。また、その機能又は形態としては顔料、フィラー、繊維等がある。

また、上記バインダー樹脂としては、アクリル系樹脂、フェノール系樹脂、フッ素系樹脂、エポキシ系樹脂、カルド系樹脂、ビニル系樹脂、イミド系樹脂、ノボラック系樹脂等の絶縁性有機材料等を挙げることができる。

- [0344] また、本態様における他の成分の配合割合は、上記非感光性ポリイミド樹脂中、すなわち、上記非感光性ポリイミド絶縁層中、0.1重量%～20重

量%の範囲が好ましい。0.1重量%未満だと、添加物を添加した効果が発揮されにくく、20重量%を超えると、上記ポリイミド樹脂の特性が最終生成物に反映されにくいからである。

[0345] 本態様に用いられる非感光性ポリイミド樹脂の形成方法としては、上記ポリイミド樹脂を含むことができる方法であれば、特に限定されるものではないが、具体的には、ポリイミド成分および溶剤を少なくとも含む非感光性ポリイミド樹脂組成物を用いる方法を挙げることができる。

[0346] 本態様に用いられるポリイミド成分とは、上記非感光性ポリイミド樹脂組成物のうち、キュア（硬化）後に上記ポリイミド樹脂となる成分のことをいう。

このようなポリイミド成分としては、所望のポリイミド樹脂となるものであれば特に限定されるものではないが、上記ポリイミド樹脂が上記式（x）で表される構造を有するものである場合には、具体的には、上記式（1）で表される構造を有するポリイミド、および下記式（2）、（3）で表される構造を有するポリイミド前駆体を用いることができる。

[0347] 本態様においては、上記半導体層が酸化物半導体層である場合には、上記ポリイミド成分が上記ポリイミド前駆体を少なくとも含むものであることが好ましい。イミド化のためのアニール処理時に水を発生するため、イミド化と同時に上記酸化物半導体層に対して水蒸気アニールを行うことができ、半導体特性を向上させることができるからである。また、上記式（1）、式（3）に含まれるイミド化後の環構造の割合は、式（2）、式（3）に含まれるイミド化前のカルボン酸部分よりも、溶剤への溶解性が低いため、塗布時に溶剤に溶かしてワニスとして用いる際には、イミド化前の構造を多く含む、溶解性が高いポリイミド前駆体を用いることが望ましいからである。

[0348] 本態様においては、なかでも、酸無水物由来のカルボキシル基（もしくはそのエステル）が全体の50%以上あることが望ましく、75%以上であることがさらに好ましく、全て、式（2）からなるポリアミック酸（およびその誘導体であることが好ましい。

なお、酸無水物由来のカルボキシル基（もしくはそのエステル）の含有率は、100%—イミド化率（%）で求めることができる。したがって、酸無水物由来のカルボキシル基（もしくはそのエステル）が全体の50%である場合には、イミド化率が50%であることを示す。

また、式（2）からなるポリアミック酸（および）その誘導体については、合成の容易さおよびアルカリ現像液に対する溶解性の高さから、 R^3 が全て水素原子であるポリアミック酸であることが特に好ましい。

[0349] 本態様に用いられるポリイミド成分の製造方法としては、従来公知の手法を適用することができる。例えば、上記（2）で表される構造を有するポリイミド前駆体の形成方法としては、（i）酸二無水物とジアミンから合成する手法や、（ii）酸二無水物に1価のアルコールやアミノ化合物、エポキシ化合物等を反応させ合成したエステル酸やアミド酸モノマーのカルボン酸に、ジアミノ化合物やその誘導体を反応させて形成する手法などが挙げられるがこれに限定されない。

また、上記（3）で表される構造を有するポリイミド前駆体または上記（1）で表されるポリイミドの形成方法としては、上記（2）で表されるポリイミド前駆体を加熱によりイミド化する方法が挙げられる。

[0350] 本態様に用いられるポリイミド成分の重量平均分子量および溶媒としては、上記「I. 第1態様」の「1. TFT」の「（1）半導体層接触絶縁層」の「（a）感光性ポリイミド絶縁層」の「（i）感光性ポリイミド樹脂組成物」の項に記載の内容と同様とすることができるので、ここでの説明は省略する。

[0351] 本態様に用いられる非感光性ポリイミド樹脂組成物は、上記ポリイミド成分および溶剤を少なくとも含むものであるが、必要に応じて、他の成分を有するものであっても良い。

このような他の成分としては、上記バインダー樹脂、添加剤や、熱硬化性樹脂等を挙げることができる。

[0352] （ii）非感光性ポリイミド絶縁層

本態様に用いられる非感光性ポリイミド絶縁層は、上記非感光性ポリイミド樹脂からなるものであり、アウトガス発生量の少ないものである。

[0353] 本態様における非感光性ポリイミド絶縁層は、上記半導体層接触絶縁層の少なくとも一つであれば良く、既に説明した図 1～3 に示すように、トップゲート型 T F T におけるゲート絶縁層や、ボトムゲート型 T F T におけるゲート絶縁層、パッシベーション層として用いられるものである。

本態様においては、このような半導体層接触絶縁層のうち非感光性ポリイミド絶縁層であることが好ましいものとしては、上記「I. 第 1 態様」の「1. T F T」の「(1) 半導体層接触絶縁層」の「(a) 感光性ポリイミド絶縁層」の項に記載の内容と同様とすることができる。

[0354] 本態様における非感光性ポリイミド絶縁層の体積抵抗および膜厚については、上記「I. 第 1 態様」の「1. T F T」の「(1) 半導体層接触絶縁層」の「(a) 感光性ポリイミド絶縁層」の項に記載の内容と同様とすることができる。

[0355] また、本態様における非感光性ポリイミド絶縁層の形成方法としては、上記非感光性ポリイミド樹脂を含むものとすることができる方法であれば特に限定されるものではなく、具体的には、後述する「B. T F T 基板の製造方法」の項に記載の方法を用いることができる。

[0356] (b) 半導体層接触絶縁層

本態様に用いられる半導体層接触絶縁層は、少なくとも一つが上記非感光性ポリイミド絶縁層であれば良い。

本態様においては、他の上記半導体層接触絶縁層が、上記非感光性ポリイミド絶縁層以外の他の絶縁層であっても良いが、全てが上記非感光性ポリイミド絶縁層であることが好ましい。

また、本態様における他の絶縁層としては、上記「I. 第 1 態様」の「1. T F T」の「(1) 半導体層接触絶縁層」の「(b) 半導体接触絶縁層」の項に記載の内容と同様とすることができる。

[0357] (2) 半導体層

本態様に用いられる半導体層としては、上記基板上に形成することができるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、シリコン、酸化物半導体、有機半導体からなるものを用いることができ、具体的には、上記「I. 第2態様」の項に記載の内容と同様とすることができる。

[0358] (3) T F T

本態様に用いられるT F Tの構造としては、上記半導体層および半導体層接触絶縁層を有するものであれば特に限定されるものではなく、上記「I. 第1態様」の「1. T F T」の「(3) T F T」の項に記載の内容と同様とすることができる。

[0359] 本態様に用いられるT F Tは、上記半導体層および半導体層接触絶縁層を有するものであるが、通常、ゲート電極、ソース電極およびドレイン電極を有するものである。

また、必要に応じて、上記半導体層接触絶縁層以外の半導体層非接触絶縁層を有するものであっても良い。

[0360] 本態様におけるゲート電極、ソース電極およびドレイン電極としては、所望の導電性を備えるものであれば特に限定されるものではなく、上記「I. 第1態様」の「1. T F T」の「(3) T F T」の項に記載の内容と同様とすることができる。

[0361] 本態様における半導体層非接触絶縁層としては、所望の絶縁性を有するものであれば特に限定されるものではなく、上記「(1) 半導体層接触絶縁層」の項に記載の材料を含むものとすることができる。

本態様においては、なかでも、上記非感光性ポリイミド樹脂からなるものであることが好ましい。スイッチング特性に優れたものとすることができるからである。

[0362] 2. 基板

本態様に用いられる基板としては、上記T F Tを支持することができる基板であれば特に限定されるものではなく、例えば、非可撓性の基板や、可撓性を有するフレキシブル基板を用いることができる。

本態様においては、なかでも、上記フレキシブル基板であることが好ましい。大面積での製造が容易であり、耐衝撃性に優れたフレキシブルＴＦＴ基板とすることができるからである。

[0363] 本態様における非可撓性基板の材料としては、例えば、ガラス、シリコン、金属板等を挙げることができる。

[0364] また、上記フレキシブル基板としては、樹脂からなるフィルムや、金属箔上にフィルムが積層されたものを用いることができる。

本態様においては、なかでも、上記金属箔と、上記金属箔上に形成され、ポリイミドを含む平坦化層とを有するフレキシブル基板であることが好ましく、特に、上記平坦化層上に無機化合物を含む密着層を有するものであることが好ましい。

上記平坦化層を有することにより、金属箔上にポリイミドを含む平坦化層が形成されているので、金属箔表面の凹凸を平坦化することができ、ＴＦＴの電気的性能の低下を防ぐことができるからである。

また、上記密着層を有することにより、ＴＦＴとの密着性に優れており、フレキシブルＴＦＴ基板の製造時に水分や熱が加わってポリイミドを含む平坦化層の寸法が変化した場合であっても、ＴＦＴを構成する電極や半導体層に剥離やクラックが生じるのを防ぐことができるからである。

以下、このような金属箔、平坦化層および密着層について詳細に説明する。

なお、密着層、金属箔およびその他の構成については、上記「Ⅰ．第１態様」の「２．基板」の項に記載の内容と同様とすることができたため、ここでの説明は省略する。

[0365] 本態様における平坦化層は、金属箔上に形成され、ポリイミドを含むものであり、金属箔表面の凹凸を平坦化するために設けられる層である。

[0366] 平坦化層の表面粗さ R_a 、吸湿膨張係数、線熱膨張係数、絶縁性としては、上記「Ⅰ．第１態様」の「２．基板」の項に記載の内容と同様とすることができる。

[0367] 平坦化層を構成するポリイミドとしては、上述の特性を満たすものであれば特に限定されるものではない。例えば、ポリイミドの構造を適宜選択することで、吸湿膨張係数や線熱膨張係数を制御することが可能である。

[0368] ポリイミドとしては、平坦化層の線熱膨張係数や吸湿膨張係数をフレキシブル基板に好適なものとする観点から、芳香族骨格を含むポリイミドであることが好ましい。ポリイミドのなかでも芳香族骨格を含有するポリイミドは、その剛直で平面性の高い骨格に由来して、耐熱性や薄膜での絶縁性に優れ、線熱膨張係数も低いことから、フレキシブル基板の平坦化層に好ましく用いられる。

[0369] ポリイミドは、低吸湿膨張、低線熱膨張であることが求められるため、上記式（21）で表される繰り返し単位を有することが好ましい。

また、このようなポリイミドについては、上記「I. 第1態様」の「2. 基板」の項に記載の内容と同様とすることができるので、ここでの説明は省略する。

[0370] 一般に金属箔の線熱膨張係数、すなわち金属の線熱膨張係数はある程度定まっているため、使用する金属箔の線熱膨張係数に応じて平坦化層の線熱膨張係数を決定し、ポリイミドの構造を適宜選択することが好ましい。

具体的には、TFEの線熱膨張係数に応じて金属箔の線熱膨張係数を決定し、その金属箔の線熱膨張係数に応じて平坦化層の線熱膨張係数を決定し、ポリイミドの構造を適宜選択することが好ましい。

[0371] 本態様においては、平坦化層が上述の式（21）で表される繰り返し単位を有するポリイミドを含有していることが好ましく、必要に応じて適宜、このポリイミドと他のポリイミドとを積層したり組み合わせたりして、平坦化層として用いてもよい。

[0372] また、上記式（21）で表される繰り返し単位を有するポリイミドは、感光性のポリイミドまたはポリイミド前駆体を用いて得られるものであっても良いが、非感光性のポリイミドまたはポリイミド前駆体を用いて得られるものであることが好ましい。アウトガスの少ないものとすることができ、スイ

ツチング特性に優れたものとすることができるからである。

なお、非感光性のポリイミドおよびポリイミド前駆体としては、上記ポリイミドを形成可能なものであれば特に限定されるものではない。具体的には、上記「1. T F T」の項に記載の非感光性ポリイミド樹脂組成物等と同様とすることができる。

[0373] 感光性ポリイミドは、公知の手法を用いて得ることができる。例えば、ポリアミック酸のカルボキシル基にエステル結合やイオン結合でエチレン性二重結合を導入し、得られるポリイミド前駆体に光ラジカル開始剤を混合し、溶剤現像ネガ型感光性ポリイミド前駆体とすることができる。また例えば、ポリアミック酸やその部分エステル化物にナフトキノンジアジド化合物を添加し、アルカリ現像ポジ型感光性ポリイミド前駆体とする、あるいは、ポリアミック酸にニフェジピン系化合物を添加しアルカリ現像ネガ型感光性ポリイミド前駆体とするなど、ポリアミック酸に光塩基発生剤を添加し、アルカリ現像ネガ型感光性ポリイミド前駆体とすることができる。

[0374] これらの感光性ポリイミド前駆体には、ポリイミド成分の重量に対して15%～35%の感光性付与成分が添加されている。そのため、パターン形成後に300℃～400℃で加熱したとしても、感光性付与成分由来の残渣がポリイミド中に残存する。これらの残存物が線熱膨張係数や吸湿膨張係数を大きくする原因となることから、感光性ポリイミド前駆体を用いると、非感光性のポリイミド前駆体を用いた場合に比べて、素子の信頼性が低下する傾向にある。しかしながら、ポリアミック酸に光塩基発生剤を添加した感光性ポリイミド前駆体は、添加剤である光塩基発生剤の添加量を15%以下にしてもパターン形成可能であることから、ポリイミドとした後も添加剤由来の分解残渣が少なく、線熱膨張係数や吸湿膨張係数などの特性の劣化が少なく、さらにアウトガスも少ないため、本態様に適用可能な感光性ポリイミド前駆体としては最も好ましい。

[0375] 本態様におけるポリイミドが、ポリイミド成分としてポリイミド前駆体を含む感光性ポリイミド樹脂組成物を用いて形成されるものである場合、上記

ポリイミド前駆体は、塩基性水溶液によって現像可能であることが、金属箔上に平坦化層を部分的に形成する際に、作業環境の安全性確保およびプロセスコストの低減の観点から好ましい。塩基性水溶液は、安価に入手でき、廃液処理費用や作業安全性確保のための設備費用が安価であるため、より低コストでの生産が可能となるからである。

[0376] 一般に金属箔の線熱膨張係数、すなわち金属の線熱膨張係数はある程度定まっているため、使用する金属箔の線熱膨張係数に応じて平坦化層の線熱膨張係数を決定し、ポリイミドの構造を適宜選択することが好ましい。

具体的には、TFIの線熱膨張係数に応じて金属箔の線熱膨張係数を決定し、その金属箔の線熱膨張係数に応じて平坦化層の線熱膨張係数を決定し、ポリイミドの構造を適宜選択することが好ましい。

[0377] 平坦化層はポリイミドを含むものであればよいが、なかでもポリイミドを主成分とすることが好ましい。ポリイミドを主成分とすることにより、絶縁性、耐熱性に優れた平坦化層とすることが可能となる。また、ポリイミドを主成分とすることにより、平坦化層の薄膜化が可能となり平坦化層の熱伝導性が向上し、熱伝導性に優れたフレキシブル基板とすることができる。

[0378] 平坦化層には、必要に応じて、レベリング剤、可塑剤、界面活性剤、消泡剤等の添加剤が含有されていてもよい。

[0379] 平坦化層の金属箔上の形成個所、厚みとしては、上記「I. 第1態様」の「2. 基板」の項に記載の内容と同様とすることができる。

また、形成方法としても、上記「I. 第1態様」の「2. 基板」の項に記載の内容と同様とすることができるが、本態様においては、なかでも、非感光性のポリイミド溶液またはポリイミド前駆体溶液を塗布する方法が好ましい。上述のようにアウトガスの主原因となる感光性成分を含まないものとすることができ、アウトガスの少ないものとすることができるからである。またその結果、スイッチング特性に優れたものとすることができるからである。

[0380] 塗布方法や、上記平坦化層を金属箔上に部分的に形成する方法としては、

後述する「B. T F T基板の製造方法」の項に記載の方法や、金属箔と平坦化層と金属箔とが積層された積層体の一方の金属箔をパターニングし、そのパターンをマスクとして平坦化層をエッチングした後、金属パターンを除去する方法を挙げることができる。

[0381] 3. T F T基板

本態様のT F T基板は、上記T F Tおよび基板を少なくとも有するものであるが、必要に応じて他の部材を有するものであっても良い。

また、T F T基板の製造方法および用途については、上記「I. 第1態様」の「3. T F T基板」の項に記載の内容と同様とすることができる。

[0382] B. T F T基板の製造方法

次に、本発明のT F T基板の製造方法について説明する。

本発明のT F T基板の製造方法は、基板と、上記基板上に形成された酸化物半導体層および上記酸化物半導体層と接するように形成された半導体層接触絶縁層を有するT F Tと、を有し、上記半導体層接触絶縁層の少なくとも一つが、非感光性ポリイミド樹脂からなる非感光性ポリイミド絶縁層であるT F T基板の製造方法であるが、パターニングする対象の違いにより2つの態様に分けることができる。

以下、第1態様および第2態様に分けて本発明のT F T基板の製造方法について説明する。

[0383] 1. 第1態様

本発明のT F T基板の製造方法の第1態様について説明する。本態様のT F T基板の製造方法は、上述の製造方法であって、上記基板上に非感光性ポリイミド樹脂からなる非感光性ポリイミド膜を形成する非感光性ポリイミド膜形成工程と、上記非感光性ポリイミド膜をパターニングし、上記非感光性ポリイミド絶縁層を形成する非感光性ポリイミド膜パターニング工程と、を有することを特徴とするものである。

[0384] このような本態様のT F T基板の製造方法について図を参照して説明する。図6は、本態様のT F T基板の一例を示す工程図である。図6に例示する

ように、本態様のＴＦＴ基板の製造方法は、上記基板１０上にポリイミド前駆体を含む非感光性ポリイミド樹脂組成物を塗布し、乾燥させることにより、非感光性ポリイミド前駆体膜２４を形成する非感光性ポリイミド前駆体膜を形成し（図６（ａ））、次いで、上記非感光性ポリイミド前駆体膜２４を加熱し、イミド化することにより（図６（ｂ））、非感光性ポリイミド樹脂からなる非感光性ポリイミド膜３４を形成する非感光性ポリイミド膜形成工程と（図６（ｃ））、上記非感光性ポリイミド膜３４上にレジストパターン５１を形成し現像することにより、上記非感光性ポリイミド膜３４をパターンニングし、上記非感光性ポリイミド絶縁層（ゲート絶縁層）を形成する非感光性ポリイミド膜パターンニング工程と（図６（ｄ））、を有し、その後、上記非感光性ポリイミド絶縁層（ゲート絶縁層）１４上にソース電極１２Ｓおよびドレイン電極１２Ｄならびに酸化物半導体層１１と、ソース電極１２Ｓおよびドレイン電極１２Ｄならびに酸化物半導体層１１上に、上記ゲート絶縁層と同様の方法により上記非感光性ポリイミド樹脂からなるパッシベーション層１５とを形成することにより、ＴＦＴ基板２０を形成するものである。

[0385] 本態様によれば、上記非感光性ポリイミド膜パターンニング工程を有すること、すなわち、イミド化された非感光性ポリイミド膜をパターンニングすることにより、上記非感光性ポリイミド絶縁層により覆われた箇所の部材が、現像時の影響を受け難いものとすることができる。したがって、信頼性の高いＴＦＴとすることができる。

[0386] 本態様のＴＦＴ基板の製造方法は、非感光性ポリイミド膜形成工程および非感光性ポリイミド膜パターンニング工程を少なくとも有するものである。

以下、本態様のＴＦＴ基板の製造方法の各工程について詳細に説明する。

[0387] （１）非感光性ポリイミド膜形成工程

本態様における非感光性ポリイミド膜形成工程は、上記基板上に非感光性ポリイミド樹脂からなる非感光性ポリイミド膜を形成する工程である。

[0388] 本工程における非感光性ポリイミド膜は、上記非感光性ポリイミド樹脂か

らなるもの、すなわち、イミド化されたポリイミド樹脂を含むものである。

本工程におけるポリイミド樹脂のイミド化率としては、上記非感光性ポリイミド絶縁層に所望の絶縁性、耐熱性等の特性を付与できるものであれば特に限定されるものではない。具体的には、上記「A. TFT基板」の「II I. 第3態様」の「1. TFT」の「(1) 半導体層接触絶縁層」の「(a) 非感光性ポリイミド絶縁層」の項に記載されたものと同様とすることができる。

[0389] このような非感光性ポリイミド膜の形成方法としては、上記非感光性ポリイミド樹脂からなるものとすることができる方法であれば特に限定されるものではなく、例えば、上記ポリイミド成分としてポリイミドを含む非感光性ポリイミド樹脂組成物を塗工し、乾燥する方法や、上記ポリイミド成分としてポリイミド前駆体を含む非感光性ポリイミド樹脂組成物を塗工し、乾燥した後に、イミド化する方法を挙げることができる。また、上記ポリイミド樹脂含む非感光性ポリイミド樹脂からなるポリイミドフィルムを貼り合わせる方法等であっても良い。

[0390] 本工程における塗工方法としては、スピンコート法、ダイコート法、ディップコート法、バーコート法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法を用いることができる。

また、乾燥方法としては、上記非感光性ポリイミド樹脂組成物からなる塗膜に含まれる溶剤の含有量を所望量以下とすることができる方法であれば特に限定されるものではなく、例えば、加熱することにより乾燥する方法を挙げることができる。また、加熱方法としては、オープンやホットプレートなどの公知の装置・手法を用いることができる。加熱温度としては、80℃～140℃の範囲内であることが好ましい。

[0391] 本工程において、上記ポリイミド前駆体をイミド化する方法としては、所望のイミド化率のポリイミド樹脂とすることができるものであれば特に限定されるものではないが、通常、アニール処理（加熱処理）を用いる方法を用いられる。

このようなアニール温度（加熱温度）としては、用いるポリイミド前駆体の種類や、本発明のＴＦＴ基板を構成する部材の耐熱性等を考慮して適宜設定されるものであるが、通常、２００℃～５００℃の範囲内で行われ、なかでも、２５０℃～４００℃の範囲内であることが好ましく、特に、上記ポリイミド前駆体の硬化後の物性および低アウトガス性の観点からは２８０℃～４００℃の範囲内であることが好ましい。上述した温度範囲であることによりイミド化を十分に進行させることができ、他の部材の熱劣化を抑制することができるからである。

[0392] 上記アニール処理における加熱保持時間は、加熱温度や加熱手法により適宜設定することが必要であるが、１分～３００分の間とすることができる。

さらにアニール処理は、上記気版に酸化しやすい金属を含む場合には、不活性雰囲気化で行われることが、金属酸化防止の観点から好ましい。この場合の不活性雰囲気の具体例としては、減圧下、窒素雰囲気下、アルゴン、ヘリウム等の希ガス雰囲気下等が挙げられる。

[0393] なお、上記非感光性ポリイミド樹脂および非感光性ポリイミド樹脂組成物としては、上記「Ａ．ＴＦＴ基板」の「ＩＩＩ．第３態様」の「１．ＴＦＴ」の「（１）半導体層接触絶縁層」の項に記載されたものと同様とすることができる。

また、本発明においては、後述する非感光性ポリイミド膜パターンニング工程において、強アルカリの薬液を用いてパターンニングする際には、酸二無水物として、ピロメリット酸二無水物を用いた非感光性ポリイミド樹脂および非感光性ポリイミド樹脂組成物を用いることが好ましい。用いられる酸二無水物のうち、ピロメリット酸二無水物が５０％以上であることが望ましく、７５％以上であることがさらに好ましい。

[0394] （２）非感光性ポリイミド膜パターンニング工程

本態様における非感光性ポリイミド膜パターンニング工程は、上記非感光性ポリイミド膜をパターンニングし、上記非感光性ポリイミド絶縁層を形成する工程である。

[0395] 本工程において、上記非感光性ポリイミド膜をパターニングする方法としては、所望のパターンの非感光性ポリイミド膜を形成できる方法であれば特に限定されるものではなく、印刷法、フォトリソグラフィ法、レーザー等で直接加工する方法など公知の方法を用いることができる。

本工程においては、なかでも、フォトリソグラフィ法であることが好ましい。精度良くパターン形成を行うことができるからである。

本工程においてフォトリソグラフィ法に用いられる感光性樹脂膜パターン（レジストパターン）としては、所望のパターンを形成できるものであれば良く、ネガ型感光性樹脂（ネガレジスト）からなるものであっても、ポジ型感光性樹脂（ポジレジスト）からなるものであっても良い。ネガレジストを用いた場合には、レジストパターンの剥離に水溶液系の剥離液を用いて剥離することができるため、防爆施設が不要となり、作業への健康への悪影響が少ないものとすることができ、さらには自然環境への負担を小さいものとすることができるという利点がある。また、ポジレジストを用いた場合には、レジストパターンを全面露光することにより比較的穏やかな条件で剥離することができるという利点がある。

このようなレジストパターンおよびレジストパターンの形成方法としては、ポリイミドのパターニングに一般的に用いられる方法を使用することができ、例えば、特開2008-76956号公報や特開2008-83181号公報等に記載のものを用いることができる。

[0396] 本工程において、フォトリソグラフィ法により上記非感光性ポリイミド膜を現像する方法としては、上記感光性樹脂膜パターンの開口部に位置する非感光性ポリイミド膜を精度良く除去できる方法であれば良く、例えば、強アルカリ等の薬液やプラズマ等により現像する方法を挙げることができる。薬液を用いる方法は、エッチングレートが大きく生産性に優れるといった利点を有する。また、プラズマを用いる方法では比較的広範な組成のポリイミドに対応できるという利点を有する。

[0397] (3) その他

本態様のＴＦＴ基板の製造方法は、上記非感光性ポリイミド膜形成工程および非感光性ポリイミド膜パターニング工程を少なくとも有するものであるが、必要に応じて、その他の工程を含むものであっても良い。

このようなその他の工程としては、上記半導体層を形成する半導体層形成工程や、上記基板を形成する基板形成工程や、上記ＴＦＴ基板が、通常有する、上記ソース電極、ドレイン電極およびゲート電極等の電極を形成する電極形成工程等を挙げることができる。このようなその他の工程において上記ＴＦＴ基板に含まれる各部材を形成する方法としては、上記ＴＦＴ基板の形成に通常用いられる方法を使用することができる。

[0398] また、上記非感光性ポリイミド膜パターニング工程がフォトリソグラフィー法によりパターニングするものである場合には、上記非感光性ポリイミド膜パターニング工程後に、通常、上記レジストパターンを剥離する剥離工程を含む。さらに、上記フォトリソグラフィー法において、ポジレジストを用いた場合には、上記剥離工程の前に、上記レジストパターンの全面を露光する全面露光工程が通常含まれる。このような剥離工程におけるレジストパターンの剥離方法や上記全面露光方法における上記レジストパターンの全面露光方法については、ポリイミドのパターニングに一般的に用いられる方法を使用することができ、例えば、特開２００８－７６９５６号公報や特開２００８－８３１８１号公報等に記載のものをを用いることができる。

[0399] ２．第２態様

本発明のＴＦＴ基板の製造方法の第２態様について説明する。本態様のＴＦＴ基板の製造方法は、上述の製造方法であって、上記基板上に、ポリイミド前駆体を含む非感光性ポリイミド前駆体膜を形成する非感光性ポリイミド前駆体膜形成工程と、上記非感光性ポリイミド前駆体膜をパターニングし、上記非感光性ポリイミド前駆体パターンを形成する非感光性ポリイミド前駆体パターン形成工程と、上記非感光性ポリイミド前駆体パターンに含まれる上記ポリイミド前駆体をイミド化し、上記非感光性ポリイミド絶縁層を形成するイミド化工程と、を有することを特徴とするものである。

[0400] このような本態様のＴＦＴ基板の製造方法について図を参照して説明する。図７は、本態様のＴＦＴ基板の一例を示す工程図である。図７に例示するように、本態様のＴＦＴ基板の製造方法は、上記基板１０上に、ポリイミド前駆体を含む非感光性ポリイミド前駆体膜２４を形成する非感光性ポリイミド前駆体膜形成工程と（図７（ａ））、上記非感光性ポリイミド前駆体膜２４上にレジストパターン５１を形成し現像することにより、上記非感光性ポリイミド前駆体膜２４をパターニングし（図７（ｂ））、上記非感光性ポリイミド前駆体パターン２４′を形成する非感光性ポリイミド前駆体パターン形成工程と（図７（ｃ））、上記非感光性ポリイミド前駆体パターン２４′に含まれる上記ポリイミド前駆体を加熱することによりイミド化し、上記非感光性ポリイミド樹脂からなる非感光性ポリイミド絶縁層（ゲート絶縁層）を形成するイミド化工程と（図７（ｄ））、を有し、その後、上記非感光性ポリイミド絶縁層（ゲート絶縁層）１４上にソース電極１２Ｓおよびドレイン電極１２Ｄならびに酸化物半導体層１１と、ソース電極１２Ｓおよびドレイン電極１２Ｄならびに酸化物半導体層１１上に、上記ゲート絶縁層と同様の方法により上記非感光性ポリイミド樹脂からなるパッシベーション層１５とを形成することにより、ＴＦＴ基板２０を形成するものである。

[0401] 本態様によれば、パターン精度良く非感光性ポリイミド絶縁層を形成することができ、品質に優れたＴＦＴ基板を得ることができる。

[0402] 本態様のＴＦＴ基板の製造方法は、非感光性ポリイミド前駆体膜形成工程、非感光性ポリイミド前駆体パターン形成工程およびイミド化工程を少なくとも有するものである。

以下、本態様のＴＦＴ基板の製造方法の各工程について詳細に説明する。

[0403] （１）非感光性ポリイミド前駆体膜形成工程

本態様における非感光性ポリイミド前駆体膜形成工程は、上記基板上に、ポリイミド前駆体を含む非感光性ポリイミド前駆体膜を形成する工程である。

[0404] 本工程における非感光性ポリイミド前駆体膜の形成方法としては、上記ポ

リイミド前駆体を含む非感光性ポリイミド前駆体膜を所望の膜厚とすることができ、上記ポリイミド前駆体を含む非感光性ポリイミド樹脂組成物を塗工し乾燥する方法を挙げることができる。

[0405] 本工程において上記非感光性ポリイミド前駆体膜の固形分中に含まれる上記ポリイミド前駆体の含有率、すなわち、酸無水物由来のカルボキシル基（もしくはそのエステル）の含有率としては、所望の塗工性、現像性等を得ることができるものであれば特に限定されるものではないが、50%以上が好ましく、75%以上がさらに好ましく、100%であることがさらに好ましい。上記ポリイミド前駆体等のポリイミド成分の溶剤への溶解性に優れたものとすることができ、塗工性等に優れたものとすることができるからである。また、上記酸化物半導体層に対して水蒸気アニールを効率的に行うことができるからである。

[0406] 本工程におけるポリイミド前駆体、非感光性ポリイミド樹脂組成物、塗工方法および乾燥方法については、上記「1. 第1態様」の項に記載の内容と同様とすることができる。

[0407] (2) 非感光性ポリイミド前駆体パターン形成工程

本態様における非感光性ポリイミド前駆体パターン形成工程は、上記非感光性ポリイミド前駆体膜をパターンニングし、上記非感光性ポリイミド前駆体パターンを形成する工程である。

[0408] 本工程において、上記非感光性ポリイミド前駆体膜をパターンニングする方法、フォトリソグラフィ法を用いる場合のレジストパターンの形成方法としては、所望のパターンの非感光性ポリイミド前駆体膜を形成できる方法であれば特に限定されるものではなく、上記「1. 第1態様」の「(2) 非感光性ポリイミド膜パターンニング工程」の項に記載された方法を用いることができる。

[0409] 本工程において、フォトリソグラフィ法により上記非感光性ポリイミド前駆体膜を現像する方法としては、上記感光性樹脂膜パターンの開口部に位

置する非感光性ポリイミド前駆体膜を精度良く除去できる方法であれば良い。本工程において、上記ポリイミド前駆体はカルボキシル基を有するため、塩基性水溶液を用いての現像方法を用いることができる。また、ポリイミド樹脂より有機溶剤に対する溶解性に優れるため、有機溶剤を用いての現像方法も用いることができる。

[0410] 本工程に用いられる塩基性水溶液としては、特に限定されないが、例えば、濃度が、0.01重量%～10重量%、好ましくは、0.05重量%～5重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液の他、ジエタノールアミン、ジエチルアミノエタノール、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、トリエチルアミン、ジエチルアミン、メチルアミン、ジメチルアミン、酢酸ジメチルアミノエチル、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエチルメタクリレート、シクロヘキシルアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、テトラメチルアンモニウムなどの水溶液等が挙げられる。

溶質は、1種類でも2種類以上でも良く、全体の重量の50%以上、さらに好ましくは70%以上、水が含まれていれば有機溶媒等を含んでいても良い。

[0411] また、有機溶剤としては、特に限定されないが、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、ジメチルアクリルアミドなどの極性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、イソブチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、その他テトラヒドロフラン、クロロホルム、アセトニトリルなどを、単独であるいは2種類以上を組み合わせる添加してもよい。現像後は水または貧溶媒にて洗浄を行う。この場合においてもエタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、乳酸エチル

、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類などを水に加えても良い。

[0412] 現像方法としては、スプレー法、液盛り法、ディッピング法、揺動浸漬法等が挙げられる。

[0413] 本工程においては、上記非感光性ポリイミド前駆体パターンの形成後であって、上記レジストパターンの剥離前に、上記非感光性ポリイミド前駆体パターンに含まれるポリイミド前駆体の一部をイミド化する部分イミド化を行っても良い。

[0414] また、本工程においては、上記レジストパターンの形成、すなわち、上記感光性樹脂膜（レジスト膜）を現像して上記レジストパターンを形成と同時に、上記非感光性ポリイミド前駆体膜の現像を行うものであっても良い。

[0415] （３）イミド化工程

本態様におけるイミド化工程は、上記非感光性ポリイミド前駆体パターンに含まれる上記ポリイミド前駆体をイミド化、すなわち、上記ポリイミド樹脂を含むものとし、上記非感光性ポリイミド樹脂からなる非感光性ポリイミド絶縁層を形成する工程である。

[0416] 本工程により形成される非感光性ポリイミド絶縁層に含まれるポリイミド樹脂のイミド化率、および、本工程におけるイミド化する方法としては、上記「１．第１態様」の項に記載された内容と同様とすることができるため、ここでの説明は省略する。

[0417] また、本工程の実施タイミングとしては、上記半導体層が酸化物半導体層である場合には、上記酸化物半導体層の形成後であることが好ましい。上記酸化物半導体層の形成後に行うことにより、上記酸化物半導体層の水蒸気アニール処理を同時に行うことができ、スイッチング特性に優れたＴＦＴ基板を簡便に得ることができるからである。

したがって、上記非感光性ポリイミド絶縁層上に上記酸化物半導体層が形成される場合には、上記非感光性ポリイミド前駆体パターン工程後に、上記酸化物半導体層を形成する酸化物半導体層形成工程を行い、その後、本工程

を行うことが好ましい。

なお、このように上記非感光性ポリイミド前駆体パターン工程および本工程の間に、上記酸化物半導体層形成工程を含む場合には、上記酸化物半導体層形成工程の前に、上記非感光性ポリイミド前駆体パターンに含まれるポリイミド前駆体の一部をイミド化する部分イミド化する工程を含むものであっても良い。

[0418] (4) その他

本態様のTFT基板の製造方法は、非感光性ポリイミド前駆体膜形成工程、非感光性ポリイミド前駆体パターン形成工程およびイミド化工程を少なくとも有するものであるが、必要に応じてその他の工程を有するものであっても良い。

このようなその他の工程としては、例えば、上記「1. 第1態様」の項に記載の工程を挙げることができる。

[0419] なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

実施例

[0420] 以下、本発明について実施例および比較例を用いて具体的に説明する。

[0421] I. 第1態様の実施例

[0422] 1. ポリミドワニス（ポリイミド前駆体溶液）の調製

（製造例1）

4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル（ODA） 4. 0 g（20 mmol）とパラフェニレンジアミン（PPD） 8. 65 g（80 mmol）とを500 mlのセパラブルフラスコに投入し、200 gの脱水されたN-メチル-2-ピロリドン（NMP）に溶解させ、窒素気流下、オイルバスによって液温が50℃になるように熱電対でモニターし加熱しながら攪拌した。それらが完全に溶解したことを確認した後、そこへ、少しずつ30分かけ

て3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸2無水物 (BPDA)

29.1 g (99 mmol) を添加し、添加終了後、50℃で5時間攪拌した。その後室温まで冷却し、ポリイミド前駆体溶液1を得た。

[0423] (製造例2)

反応温度および溶液の濃度が、17重量%～19重量%になるようにNMPの量を調整した以外は、製造例1と同様の方法で、下記表1に示す配合比でポリイミド前駆体溶液2～17を合成した。

酸二無水物としては、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) またはピロメリット酸二無水物 (PMDA)、p-フェニレンビストリメリット酸モノエステル酸二無水物 (TAHQ)、p-ビフェニレンビストリメリット酸モノエステル酸二無水物 (BPTME) を用いた。ジアミンとしては、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル (ODA)、パラフェニレンジアミン (PPD)、1,4-Bis(4-aminophenoxy)benzene (4APB)、2,2'-Dimethyl-4,4'-diaminobiphenyl (TBHG)、2,2'-Bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl (TFMB) の1種または2種を用いた。

[0424] [表1]

	酸二無水物		ジアミン		ジアミン		反応温度 (°C)
	種類	添加量 (mmol)	種類	添加量 (mmol)	種類	添加量 (mmol)	
ポリイミド前駆体溶液1	BPDA	99	PPD	80	ODA	20	50
ポリイミド前駆体溶液2	BPDA	99	PPD	100	—	—	50
ポリイミド前駆体溶液3	BPDA	99	—	—	ODA	100	50
ポリイミド前駆体溶液4	BPDA	99	PPD	80	4APB	20	50
ポリイミド前駆体溶液5	BPDA	99	—	—	TBHG	100	50
ポリイミド前駆体溶液6	BPDA	99	ODA	80	TBHG	20	50
ポリイミド前駆体溶液7	BPDA	99	ODA	75	TBHG	25	50
ポリイミド前駆体溶液8	BPDA	99	—	—	TFMB	100	50
ポリイミド前駆体溶液9	BPDA	99	PPD	80	TFMB	20	50
ポリイミド前駆体溶液10	BPDA	99	PPD	70	TFMB	30	50
ポリイミド前駆体溶液11	BPDA	99	TBHG	50	TFMB	50	50
ポリイミド前駆体溶液12	PMDA	99	—	—	TBHG	100	0
ポリイミド前駆体溶液13	PMDA	99	—	—	ODA	100	0
ポリイミド前駆体溶液14	PMDA	99	PPD	50	ODA	50	0
ポリイミド前駆体溶液15	BPTME	99	—	—	ODA	100	50
ポリイミド前駆体溶液16	TAHQ	99	—	—	ODA	100	50
ポリイミド前駆体溶液17	TAHQ	99	PPD	75	ODA	25	50

[0425] (線熱膨張係数および吸湿膨張係数の評価)

上記ポリイミド前駆体溶液 1～17 を、ガラス上に貼り付けた耐熱フィルム（ユーピレックス S 50 S：宇部興産（株）製）に塗布し、80℃のホットプレート上で10分乾燥させた後、耐熱フィルムから剥離し、膜厚15 μm ～20 μm のフィルムを得た。その後、そのフィルムを金属製の枠に固定し、窒素雰囲気下、350℃、1時間熱処理し（昇温速度 10℃/分、自然放冷）、膜厚9 μm ～15 μm のポリイミド樹脂 1～17 のフィルムを得た。

[0426] <線熱膨張係数>

上記の手法により作製したフィルムを幅5mm×長さ20mmに切断し、評価サンプルとして用いた。線熱膨張係数は、熱機械的分析装置 T h e r m o P l u s T M A 8 3 1 0（リガク社製）によって測定した。測定条件は、評価サンプルの観測長を15mm、昇温速度を10℃/min、評価サンプルの断面積当たりの加重が同じになるように引張り加重を1g/25000 μm^2 とし、100℃～200℃の範囲の平均の線熱膨張係数を線熱膨張係数（C.T.E.）とした。

[0427] <湿度膨張係数>

上記の手法により作製したフィルムを幅5mm×長さ20mmに切断し、評価サンプルとして用いた。湿度膨張係数は、湿度可変機械的分析装置 T h e r m o P l u s T M A 8 3 1 0 改（リガク社製）によって測定した。温度を25℃で一定とし、まず、湿度を15%RHの環境下でサンプルが安定となった状態とし、概ね30分～2時間その状態を保持した後、測定部位の湿度を20%RHとし、さらにサンプルが安定になるまで30分～2時間その状態を保持した。その後、湿度を50%RHに変化させ、それが安定となった際のサンプル長と20%RHで安定となった状態でのサンプル長との違いを、湿度の変化（この場合50－20の30）で割り、その値をサンプル長で割った値を湿度膨張係数（C.H.E.）とした。この際、評価サンプルの断面積当たりの加重が同じになるように引張り加重を1g/25000 μm^2 とした。

[0428] (基板反り評価)

厚さ $18\ \mu\text{m}$ の SUS304-HTA 箔（東洋精箔製）上に、上記のポリイミド前駆体溶液 1～17、イミド化後の膜厚が $10\ \mu\text{m} \pm 1\ \mu\text{m}$ になるように線熱膨張係数評価のサンプル作成と同様のプロセス条件で、ポリイミド樹脂 1～17 のポリイミド膜を形成した。その後、SUS304 箔およびポリイミド膜の積層体を幅 $10\text{mm} \times$ 長さ 50mm に切断し、基板反り評価用のサンプルとした。

[0429] このサンプルを、SUS 板表面にサンプルの短辺の片方のみをカプトンテープにより固定し、 100°C のオーブンで 1 時間加熱した後、 100°C に加熱されたオーブン内で、サンプルの反対側の短辺の SUS 板からの距離を測定した。そのときの距離が、 0mm 以上 0.5mm 以下のサンプルを○、 0.5mm 超 1.0mm 以下のサンプルを△、 1.0mm 超のサンプルを×と判断した。

同様にこのサンプルを、SUS 板表面にサンプルの短辺の片方のみをカプトンテープにより固定し、 23°C $85\%\text{Rh}$ の状態の恒温恒湿槽に 1 時間静置したときの、サンプルの反対側の短辺の SUS 板からの距離を測定した。そのときの距離が、 0mm 以上 0.5mm 以下のサンプルを○、 0.5mm 超 1.0mm 以下のサンプルを△、 1.0mm 超のサンプルを×と判断した。

これらの評価結果を表 2 に示す。

[0430]

[表2]

	CTE	CHE	基板反り評価	
	(ppm/°C)	(ppm/Rh%)	100°C	85%Rh
ポリイミド前駆体溶液1	18.9	8.4	○	○
ポリイミド前駆体溶液2	10.9	8.5	○	○
ポリイミド前駆体溶液3	43.9	21.8	×	×
ポリイミド前駆体溶液4	19.3	10.9	○	○
ポリイミド前駆体溶液5	4.6	5.1	△	○
ポリイミド前駆体溶液6	12.3	6.1	○	○
ポリイミド前駆体溶液7	22.0	8.7	○	○
ポリイミド前駆体溶液8	31.1	3.5	×	○
ポリイミド前駆体溶液9	11.4	5.9	○	○
ポリイミド前駆体溶液10	15.4	3.4	○	○
ポリイミド前駆体溶液11	10.8	6.7	○	○
ポリイミド前駆体溶液12	14.2	3.8	○	○
ポリイミド前駆体溶液13	35.2	20.4	×	△
ポリイミド前駆体溶液14	17.2	21.6	○	×
ポリイミド前駆体溶液15	34.7	4.0	×	○
ポリイミド前駆体溶液16	37.7	6.5	×	○
ポリイミド前駆体溶液17	15.6	9.7	○	○

[0431] SUS304箔の線熱膨張係数は17ppm/°Cであることから、ポリイミド膜と金属箔との線熱膨張係数の差が大きいと積層体の反りが大きいことが確認された。

また、表2より、ポリイミド膜の吸湿膨張係数が小さいほど高温環境下での積層体の反りが小さいことがわかる。

[0432] 2. 光塩基発生剤の合成

(光塩基発生剤1の合成)

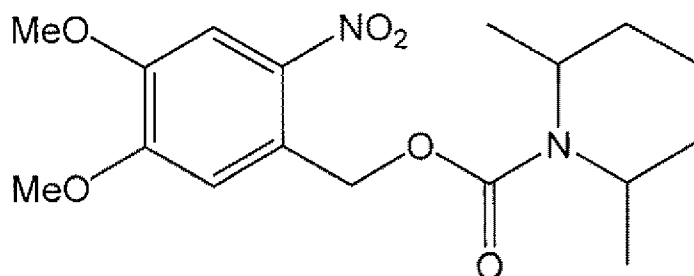
窒素雰囲気下、ディーン・スターク装置を装着した200mL三口フラスコ中、4,5-ジメトキシ-2-ニトロベンズアルデヒド8.2g(39mmol)を脱水2-プロパノール100mLに溶解し、アルミニウムイソプロポキシド2.0g(10mmol, 0.25eq.)を加え105°Cで7時間加熱攪拌を行った。途中溶媒の蒸発減少に伴い、2-プロパノール40mLを4回追加した。0.2N塩酸150mLにて反応を停止した後、クロロホルムにより抽出を行い、溶媒を減圧留去することにより6-ニトロベラトリルアルコール7.2gを得た。

窒素雰囲気下、200mL三口フラスコ中、6-ニトロベラトリルアルコール5.3g(25mmol)を脱水ジメチルアセトアミド100mLに溶解しトリエチルアミン7.0mL(

50mmol, 2.0eq)を加えた。氷浴下で、p-ニトロフェニルクロロホルメイト5.5g (27mmol, 1.1eq)を加えた後、室温で16時間攪拌した。反応液を水2Lに注ぎ込み、生じた沈殿をろ過した後、シリカゲルカラムクマトグラフィーにより精製することにより、4,5-ジメトキシ-2-ニトロベンジル-p-ニトロフェニルカルボネートを6.4gを得た。

窒素雰囲気下、100mL三口フラスコ中、4,5-ジメトキシ-2-ニトロベンジル-p-ニトロフェニルカルボネート3.6g (9.5mmol)を脱水ジメチルアセトアミド50mLに溶解し、2,6-ジメチルピペリジン5 mL (37mmol, 3.9eq)、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール0.36g (0.3eq)を加え90℃で18時間加熱攪拌した。反応溶液を1%炭酸水素ナトリウム水溶液1Lに注ぎ込み、生じた沈殿をろ過した後、水にて洗浄することにより、下記式で表される光塩基発生剤1N-[(4,5-ジメトキシ-2-ニトロベンジル)オキシ]カルボニル]-2,6-ジメチルピペリジン2.7gを得た。

[0433] [化26]



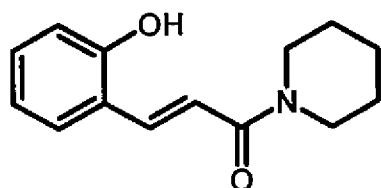
光塩基発生剤1

[0434] (光塩基発生剤2の合成)

窒素雰囲気下、100mL三口フラスコ中、o-クマリン酸(東京化成工業(株)製)0.50g (3.1mmol)を脱水テトラヒドロキシフラン40mLに溶解し、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩(東京化成工業(株)製)0.59g (3.1mmol, 1.0eq)を加えた。氷浴下で、ピペリジン(東京化成(株)製)0.3mL (3.1mmol, 1.0eq)を加えた後、室温で一晩攪拌した。反応液を濃縮し、クロロホルムで抽出、希塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、食塩水で洗浄し、ろ過することにより、下記式で表される光塩基発生剤2を450mg

得た。

[0435] [化27]

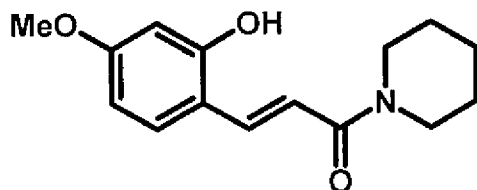


光塩基発生剤2

[0436] (光塩基発生剤3の合成)

100mLフラスコ中、炭酸カリウム2.00gをメタノール15mLに加えた。50mLフラスコ中、エトキシカルボニルメチル(トリフェニル)ホスホニウムブロミド2.67g (6.2mmol)、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンズアルデヒド945mg (6.2mmol)をメタノール10mLに溶解し、よく攪拌した炭酸カリウム溶液にゆっくり滴下した。3時間攪拌した後、TLCにより反応の終了を確認したうえでろ過を行い炭酸カリウムを除き、減圧濃縮した。濃縮後、1Nの水酸化ナトリウム水溶液を50mL加え1時間攪拌した。反応終了後、ろ過によりトリフェニルホスフィンオキシドを除いた後、濃塩酸を滴下し反応液を酸性にした。沈殿物をろ過により集め、少量のクロロホルムにより洗浄することで2-ヒドロキシ-4-メトキシ桂皮酸を1.00g得た。続いて、100mL三口フラスコ中、2-ヒドロキシ-4-メトキシ桂皮酸500mg (3.0mmol)を脱水テトラヒドロキシフラン40mLに溶解し、EDC0.586g (3.0mmol)を加えた。30分後、ピペリジン0.3ml (3.0mmol)を加えた。反応終了後、反応溶液を濃縮し、水に溶解した。ジエチルエーテルで抽出した後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、1N塩酸、飽和食塩水で洗浄した。その後、シリカゲルカラムクマトグラフィー(展開溶媒：クロロホルム/メタノール100/1~10/1)により精製することにより、下記式で表される光塩基発生剤3を64mg得た。

[0437] [化28]

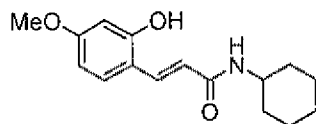


光塩基発生剤3

[0438] (光塩基発生剤 4 の合成)

光塩基発生剤 3 の合成において、ピペリジンの代わりに、シクロヘキシルアミンを用いた以外は、光塩基発生剤 3 の合成と同様にして、下記式で表される光塩基発生剤 4 を 80 mg 得た。

[0439] [化29]

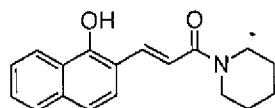


光塩基発生剤 4

[0440] (光塩基発生剤 5 の合成)

光塩基発生剤 3 の合成において、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンズアルデヒドの代わりに、1-ヒドロキシ-2-ナフトアルデヒドを用いた以外は、光塩基発生剤 3 の合成と同様にして、下記式で表される光塩基発生剤 5 を 75 mg 得た。

[0441] [化30]

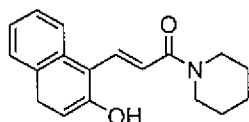


光塩基発生剤 5

[0442] (光塩基発生剤 6 の合成)

光塩基発生剤 3 の合成において、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンズアルデヒドの代わりに、2-ヒドロキシ-1-ナフトアルデヒドを用いた以外は、光塩基発生剤 3 の合成と同様にして、下記式で表される光塩基発生剤 6 を 90 mg 得た。

[0443] [化31]



光塩基発生剤 6

[0444] [塩基発生剤の評価]

合成した光塩基発生剤 1 ～ 6 について、以下の測定を行い、評価した。モル吸光係数及び塩基発生能の結果を表 3 に示す。なお、表 3 において、光反応率とは、用いた光塩基発生剤のモル数に対する光反応したモル数の百分率

である。5%重量減少温度の結果を表1に示す。

[0445] (1) モル吸光係数

光塩基発生剤1～6をそれぞれ、アセトニトリルに $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ の濃度で溶解し、石英セル（光路長10mm）に溶液を満たし、吸光度を測定した。なお、モル吸光係数 ϵ は、溶液の吸光度を吸収層の厚さと溶質のモル濃度で割った値（ $L / (\text{mol} \cdot \text{cm})$ ）である。

[0446] (2) 光反応率評価

光塩基発生剤1～6についてそれぞれ、1mgの試料を3つ用意し、それぞれを石英製NMR管中で重アセトニトリルに溶解させた。350nm以下の波長の光をカットし、i線を20%透過するフィルタと高圧水銀灯を用いて、1本には 2 J/cm^2 で光照射を行い、他の1本には 20 J/cm^2 で光照射を行った。残り1本には光照射を行わなかった。各サンプルの ^1H NMRを測定し、光反応の割合を求めた。

なお、光反応率については、NMRにより、光塩基発生剤と、光反応生成物とともに定量し、その割合から以下の式により光反応率（%）を算出した。

$$\text{光反応率} = \frac{\text{光反応生成物量}}{(\text{未分解の光塩基発生剤量} + \text{光反応生成物量})} \times 100$$

[0447] [表3]

	モル吸光係数		光反応率評価	
	ϵ (365nm)	ϵ (405nm)	2 J/cm^2	20 J/cm^2
光塩基発生剤1	4820	290	0	7
光塩基発生剤2	110	0	6	22
光塩基発生剤3	260	40	23	90
光塩基発生剤4	30	0	7	33
光塩基発生剤5	7700	240	10	58
光塩基発生剤6	5780	0	51	95

[0448] 表3より、光塩基発生剤1～6は、 20 J/cm^2 照射により光反応をすることが確認されたことから、i線に感度を有することが明らかとなった。光

塩基発生剤 1 は、 $2 \text{ J} / \text{cm}^2$ の照射では塩基の発生が確認されなかった。光塩基発生剤 6 が最も高い感度を示し、ついで、光塩基発生剤 3 が感度が高かった。

[0449] (3) 熱重量測定

光塩基発生剤 1 ～ 6 およびニフェジピン（東京化成製）の耐熱性を評価するために、それぞれについて、 30°C 時の重量を基準として、昇温速度 $10^\circ\text{C} / \text{min}$ の条件で熱重量測定を行った。結果を表 4 に示す。

[0450] [表4]

	重量減少温度($^\circ\text{C}$)		重量減少率(%)
	5%	50%	300°C
光塩基発生剤 1	249	295	63
光塩基発生剤 2	199	247	98
光塩基発生剤 3	208	233	87
光塩基発生剤 4	205	237	78
光塩基発生剤 5	191	244	71
光塩基発生剤 6	199	255	98
ニフェジピン	255	292	69

[0451] (調製例 1)

上記ポリイミド前駆体溶液 1 に光塩基発生剤 1 を溶液の固形分の 15 重量% 添加し、感光性ポリイミド樹脂組成物 1 とした。

[0452] (調製例 2)

上記ポリイミド前駆体溶液 1 に光塩基発生剤 3 を溶液の固形分の 10 重量% 添加し、感光性ポリイミド樹脂組成物 2 とした。

[0453] (調製例 3)

上記ポリイミド前駆体溶液 1 に光塩基発生剤 3 を溶液の固形分の 15 重量% 添加し、感光性ポリイミド樹脂組成物 3 とした。

[0454] (調製例 4)

上記ポリイミド前駆体溶液 1 に光塩基発生剤 1 を溶液の固形分の 15 重量% 添加し、感光性ポリイミド樹脂組成物 4 とした。

[0455] (調製例 5)

上記ポリイミド前駆体溶液 1 1 に光塩基発生剤 2 を溶液の固形分の 1 5 重量%添加し、感光性ポリイミド樹脂組成物 5 とした。

[0456] (調製例 6)

上記ポリイミド前駆体溶液 1 1 に光塩基発生剤 4 を溶液の固形分の 1 5 重量%添加し、感光性ポリイミド樹脂組成物 6 とした。

[0457] (調製例 7)

上記ポリイミド前駆体溶液 1 1 に光塩基発生剤 5 を溶液の固形分の 1 5 重量%添加し、感光性ポリイミド樹脂組成物 7 とした。

[0458] (調製例 8)

上記ポリイミド前駆体溶液 1 1 に光塩基発生剤 6 を溶液の固形分の 1 5 重量%添加し、感光性ポリイミド樹脂組成物 8 とした。

[0459] (調製例 9)

上記ポリイミド前駆体溶液 1 1 にニフェジピン(東京化成製)を溶液の固形分の 3 0 重量%添加し、感光性ポリイミド樹脂組成物 9 とした。

[0460] 3. 感光性樹脂組成物の評価：パターン形成能評価

調製例で調製した感光性ポリイミド樹脂組成物 1、及び感光性ポリイミド樹脂組成物 2 を、それぞれ、クロムめっきされたガラス上に最終膜厚 4 μm になるようにスピンコートし、8 0 °C のホットプレート上で 1 5 分間乾燥させて、感光性ポリイミド樹脂組成物 1 及び感光性ポリイミド樹脂組成物 2 の塗膜を作製した。フォトマスクを介して手動露光機を用いて高圧水銀灯により、パターン状に感光性ポリイミド樹脂組成物 1 の塗膜には 2 0 0 0 mJ/cm^2 、感光性ポリイミド樹脂組成物 2 の塗膜には 1 0 0 mJ/cm^2 露光を行った。その後、それぞれの塗膜について、1 5 5 °C で 1 0 分間加熱した。

[0461] それぞれの塗膜について、テトラメチルアンモニウムヒドロオキシド 2. 3 8 重量%水溶液とイソプロパノールを 9 : 1 で混合した溶液に浸漬した。その結果、露光部が現像液に溶解せず残存したパターンを得ることができた。さらに、それを 3 5 0 °C で 1 時間加熱しイミド化を行った。このように上記感光性ポリイミド樹脂組成物 1 および 2 を用いることにより、良好な

パターンを形成できることが明らかとなった。

[0462] 調製例で調製した感光性ポリイミド樹脂組成物 3～8 を、それぞれ、クロムめっきされたガラス上に最終膜厚 $4\ \mu\text{m}$ になるようにスピンコートし、 100°C のホットプレート上で 15 分間乾燥させて、感光性ポリイミド樹脂組成物 3～8 の塗膜を作製した。フォトマスクを介して手動露光機を用いて高圧水銀灯により、パターン状に感光性ポリイミド樹脂組成物 3 は $80\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、感光性ポリイミド樹脂組成物 4 は $1500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、感光性ポリイミド樹脂組成物 5 は $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、感光性ポリイミド樹脂組成物 6 は $400\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、感光性ポリイミド樹脂組成物 7 は $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、感光性ポリイミド樹脂組成物 8 は $80\text{mJ}/\text{cm}^2$ 露光を行った。その後、それぞれの塗膜について、 170°C で 10 分間加熱した。

[0463] それぞれの塗膜について、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシサイド 2.38 重量%水溶液とイソプロパノールを 8 : 2 で混合した溶液に浸漬した。その結果、露光部が現像液に溶解せず残存したパターンを得ることができた。

[0464] 4. 線熱膨張係数および吸湿膨張係数の評価

また、上記感光性ポリイミド樹脂組成物 1、2 および 3 を、ガラス上に貼り付けた耐熱フィルム（ユーピレックス S 50 S : 宇部興産（株）製）に塗布し、 100°C のホットプレート上で 10 分乾燥させた後、高圧水銀灯により 365nm の波長の照度換算で $2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 露光後、ホットプレート上で 170°C 10 分加熱した後、耐熱フィルムより剥離し、膜厚 $10\ \mu\text{m}$ のフィルムを得た。その後、そのフィルムを金属製の枠に固定し、窒素雰囲気下、 350°C 、1 時間熱処理し（昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 、自然放冷）、膜厚 $6\ \mu\text{m}$ の感光性ポリイミド 1、感光性ポリイミド 2 および感光性ポリイミド 3 のフィルムを得た。

[0465] 上記記載の方法と同様にして線熱膨張係数、吸湿膨張係数、基板反り評価を行った。結果を表 5 に示す。

[0466]

[表5]

	CTE	CHE	基板そり評価	
	(ppm/°C)	(ppm/Rh%)	100°C	85%Rh
感光性ポリイミド樹脂組成物1	26.1	16.0	△	△
感光性ポリイミド樹脂組成物2	22.1	13.0	○	○
感光性ポリイミド樹脂組成物3	15.5	8.9	○	○

[0467] 表5に示すように、SUS304箔の線熱膨張係数は $17\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ であることから、ポリイミド膜と金属箔との線熱膨張係数の差が大きいと積層体の反りが大きいことが確認された。

また、表5より、ポリイミド膜の吸湿膨張係数が小さいほど高温環境下での積層体の反りが小さいことがわかった。

[0468] 5. アウトガス試験

調製例で調製した感光性ポリイミド樹脂組成物3および感光性ポリイミド樹脂組成物4、を、それぞれ、ガラス上に最終膜厚 $10\text{ }\mu\text{m}$ になるようにスピコートし、 100°C のホットプレート上で15分間乾燥させて、感光性ポリイミド樹脂組成物3、感光性ポリイミド樹脂組成物4の塗膜を作製した。フォトマスクを介して手動露光機を用いて高圧水銀灯により、感光性ポリイミド樹脂組成物3は $500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 、感光性ポリイミド樹脂組成物4は $2000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 、露光を行った。その後、それぞれの塗膜について、 170°C で10分間加熱した。それぞれの塗膜について、 350°C で1時間加熱しイミド化を行い、アウトガス測定サンプル1および2を得た。

[0469] また、ポリイミド前駆体溶液11を、ガラス上に最終膜厚 $10\text{ }\mu\text{m}$ になるようにスピコートし、 100°C のホットプレート上で15分間乾燥させて、ポリイミド溶液11の塗膜を作製した。それぞれの塗膜について、 350°C で1時間加熱しイミド化を行い、アウトガス測定サンプル3を得た。

調製例9で調製した感光性ポリイミド樹脂組成物9をガラス上に最終膜厚 $10\text{ }\mu\text{m}$ になるようにスピコートし、 100°C のホットプレート上で15分間乾燥させて、比較感光性ポリイミド樹脂組成物1の塗膜を作製した。フ

フォトマスクを介して手動露光機を用いて高圧水銀灯により、 $1000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 露光を行った。その後、 185°C で10分間加熱した後、 350°C で1時間加熱しイミド化を行い、アウトガス測定サンプル4を得た。

[0470] UR-5100FX（東レ製）を、ガラス上に最終膜厚 $10\text{ }\mu\text{m}$ になるようにスピコートし、 95°C のホットプレート上で8分間乾燥させて、UR-5100FXの塗膜を作製した。フォトマスクを介して手動露光機を用いて高圧水銀灯により、 $70\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 露光を行った。その後、 80°C で1分間加熱した後、 140°C で30分、 350°C で1時間加熱しイミド化を行い、アウトガス測定サンプル5を得た。

[0471] XP-1530（HDマイクロシステムズ製）を、ガラス上に最終膜厚 $10\text{ }\mu\text{m}$ になるようにスピコートし、 70°C のホットプレート上で2分間、 85°C のホットプレート上で2分間乾燥させて、XP-1530の塗膜を作製した。フォトマスクを介して手動露光機を用いて高圧水銀灯により、 $300\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 露光を行った。その後、 105°C で1分間加熱した後、 200°C で30分、 350°C で1時間加熱しイミド化を行い、アウトガス測定サンプル6を得た。

[0472] 作製したアウトガス測定サンプル1～6について、ガラス上からサンプルを削り取り、窒素雰囲気下で、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で 100°C まで上昇させた後、 100°C で60分加熱した後、15分以上窒素雰囲気下で放冷した後、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で測定した際の放冷後の重量を基準とした際の、5%重量減少温度の測定を行った。結果を表6に示す。

[0473] [表6]

	5%重量減少温度
アウトガス測定サンプル1	504
アウトガス測定サンプル2	463
アウトガス測定サンプル3	500
アウトガス測定サンプル4	449
アウトガス測定サンプル5	361
アウトガス測定サンプル6	364

[0474] 表6に示すように、光塩基発生剤を用いたサンプル（アウトガス測定サン

プル 1、2) はともに 450℃以上の 5%重量減少温度を有していた。アウトガス測定サンプル 1 に関しては、ポリアミック酸単体 (アウトガス測定サンプル 3) と同程度の非常に低い低アウトガス性を有していた (光塩基発生剤の 50%重量減少温度が低いため、感光性成分由来の残渣が少ないため)。その他の測定サンプルは、いずれも 5%重量減少温度が 450℃未満であった。

[0475] [実施例 1-1]

厚さ 100 μm の SUS 304-HTA 基材 (小山鋼材社製) 上に、上記ポリイミド前駆体溶液 1 を用いて、イミド化後の膜厚が 7 $\mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$ になるようにスピンコーターでコーティングし、100℃のオーブン中、大気下で 60 分乾燥させた後、窒素雰囲気下、350℃1 時間、熱処理し (昇温速度 10℃/分、自然放冷)、絶縁層を形成した。

次に、絶縁層上に、第 1 密着層としてのアルミニウム膜を DC スパッタリング法 (成膜圧力 0.2 Pa (アルゴン)、投入電力 1 kW、成膜時間 10 秒) により厚さ 5 nm で形成した。次いで、第 2 密着層としての酸化シリコン膜を RF マグネトロンスパッタリング法 (成膜圧力 0.3 Pa (アルゴン : 酸素 = 3 : 1)、投入電力 2 kW、成膜時間 30 分) により厚さ 100 nm で形成した。これにより、TFT 用基板を得た。

[0476] ボトムゲート・ボトムコンタクト構造の TFT を上記 TFT 用基板上に作製した。まず、厚さ 100 nm のアルミニウム膜をゲート電極膜として成膜した後、レジストパターンをフォトリソグラフィー法で形成した後に燐酸溶液でウェットエッチングし、アルミニウム膜を所定パターンにパターニングしてゲート電極を形成した。次に、そのゲート電極を覆うように厚さ 300 nm の酸化ケイ素をゲート絶縁膜として全面に形成した。このゲート絶縁膜は、RF マグネトロンスパッタリング装置を用い、6 インチの SiO₂ ターゲットに投入電力 : 1.0 kW (= 3 W/cm²)、圧力 : 1.0 Pa、ガス : アルゴン + O₂ (50%) の成膜条件で形成した。この後、レジストパターンをフォトリソグラフィー法で形成した後にドライエッチングを施し、コンタ

クトホールを形成した。次に、ゲート絶縁膜上の全面に厚さ100nmのチタン膜、アルミニウム膜、IZO膜をソース電極及びドレイン電極とするために蒸着した後、レジストパターンをフォトリソグラフィー法で形成した後に過酸化水素水溶液、燐酸溶液で連続的にウェットエッチングし、チタン膜を所定パターンにパターニングしてソース電極及びドレイン電極を形成した。このとき、ソース電極及びドレイン電極は、ゲート絶縁膜上であってゲート電極の中央部直上以外に離間したパターンとなるように形成した。

[0477] 次に、ソース電極及びドレイン電極を覆うように、全面に、In:Ga:Znが1:1:1のInGaZnO系アモルファス酸化物薄膜(InGaZnO₄)を厚さ25nmとなるように形成した。アモルファス酸化物薄膜は、RFマグネトロンスパッタリング装置を用い、室温(25℃)、Ar:O₂を30:50とした条件下で、4インチのInGaZnO(In:Ga:Zn=1:1:1)ターゲットを用いて形成した。その後、アモルファス酸化物薄膜上にレジストパターンをフォトリソグラフィーで形成した後、シュウ酸溶液でウェットエッチングし、そのアモルファス酸化物薄膜をパターニングし、所定パターンからなるアモルファス酸化物薄膜を形成した。こうして得られたアモルファス酸化物薄膜は、ゲート絶縁膜上であってソース電極及びドレイン電極に両側で接触するとともに該ソース電極及びドレイン電極を跨ぐように形成されていた。

[0478] 続いて全体を覆うように、感光性ポリイミド樹脂組成物3を最終膜厚0.1μmになるようにスピコートし、100℃で15分間乾燥させた後、フォトマスクを介して手動露光機を用いて高圧水銀灯により、パターン状に80mJ/cm²露光を行った。その後、170℃で10分間加熱した後、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド2.38重量%水溶液とイソプロパノールを8:2で混合した溶液で現像しさらに、それを窒素雰囲気下で350℃で1時間加熱しイミド化を行った。

次いで、大気中300℃1時間のアニールを施すことにより、TFTを製作した。

[0479] 得られたTFTを駆動させたところ良好に作動した。

[0480] [比較例 1]

上記のTFT作製方法において実施例 1-1と同様に、アモルファス酸化物薄膜まで形成した。続いて全体を覆うように、厚さ100nmの酸化ケイ素を保護膜としてRFマグネトロンスパッタリング法で形成した後、レジストパターンをフォトリソグラフィ法で形成した後にドライエッチングを施した。大気中300℃1時間のアニールを施し、TFT基板を作製した。

[0481] [評価結果]

実施例にて作製したTFTは、比較例のものに比べ、TFTのトランスファ特性におけるS値の減少が見られた。これは水蒸気アニールにより、酸化物半導体とゲート絶縁膜との界面におけるトラップ密度が減少したためと考えられる。

[0482] I. 第2態様の実施例

[0483] [製造例]

1. ポリミドワニス（ポリイミド前駆体溶液）の調製

ポリイミド前駆体溶液1~17を上記「I. 第1態様の実施例」と同様の方法により調整し、線熱膨張係数および吸湿膨張係数の評価、基板反り評価を行った。評価結果を上記表1~表2に示す。

[0484] 2. 光塩基発生剤の合成

光塩基発生剤1~6を、上記「I. 第1態様の実施例」と同様の方法により調整し、モル吸光係数、光反応率評価および熱重量測定の前駆体発生剤の評価を行った。評価結果を上記表3~表4に示す。

[0485] また、感光性ポリイミド樹脂組成物1~8を、上記「I. 第1態様の実施例」に記載の感光性ポリイミド樹脂組成物1~8と同様に調整した。また、比較感光性ポリイミド樹脂組成物1を、上記「I. 第1態様の実施例」に記載の感光性ポリイミド樹脂組成物9と同様に調整した。

[0486] 3. 感光性樹脂組成物の評価：パターン形成能評価

次いで、感光性ポリイミド樹脂組成物1~8について評価（パターン形成

能評価)を、上記「I. 第1態様の実施例」と同様に行った。

[0487] 4. 線熱膨張係数および吸湿膨張係数の評価

感光性ポリイミド樹脂組成物1~3について、線熱膨張係数、吸湿膨張係数、基板反り評価を上記「I. 第1態様の実施例」と同様に行った。評価結果を上記表5に示す。

[0488] 5. アウトガス試験

[0489] また、アウトガス測定サンプル1~3、5および6を、上記「I. 第1態様の実施例」のアウトガス測定サンプル1~3、5および6と同様の方法により作製した。

また、比較調製例で調製した比較感光性ポリイミド樹脂組成物1をガラス上に最終膜厚10 μ mになるようにスピコートし、100℃のホットプレート上で15分間乾燥させて、比較感光性ポリイミド樹脂組成物1の塗膜を作製した。フォトマスクを介して手動露光機を用いて高圧水銀灯により、1000mJ/cm²露光を行った。その後、185℃で10分間加熱した後、350℃で1時間加熱しイミド化を行い、アウトガス測定サンプル4を得た。

作製したアウトガス測定サンプル1~6について、5%重量減少温度の測定を上記「I. 第1態様の実施例」と同様に行った。評価結果を上記表6に示す。

[0490] [実施例2-1]

上記「I. 第1態様の実施例」の[実施例1-1]と同様にして、TF Tを作製した。

[0491] 得られたTF Tを駆動させたところ良好に作動した。

[0492] [参考例1]

上記のTF T作製方法において感光性ポリイミド樹脂組成物3の代わりに比較感光性ポリイミド樹脂組成物を用いた以外は同様の工程により、比較TF Tを作製した

[0493] 得られた比較TF Tを駆動させたところ、10サンプル中、4サンプル良

好に作動しなかった。アウトガスにより酸化物半導体中、または絶縁膜中、またはそれらの界面に不純物を取り込まれ、TFTとして機能しなかったと考えられる。

[0494] I I I. 第3態様の実施例

[0495] [製造例]

1. ポリミドワニス（ポリイミド前駆体溶液）の調製

ポリイミド前駆体溶液1～17を上記「I. 第1態様の実施例」と同様の方法により調整し、線熱膨張係数および吸湿膨張係数の評価、基板反り評価を行った。評価結果を上記表1～表2に示す。

[0496] 2. 光塩基発生剤の合成

光塩基発生剤1を、上記「I. 第1態様の実施例」と同様の方法により調整した。

[0497] 3. 感光性ポリイミド樹脂組成物の調製

(1) 感光性ポリイミド樹脂組成物1の調製

上記ポリイミド前駆体溶液11に光塩基発生剤1を溶液の固形分の15重量%添加し、感光性ポリイミド樹脂組成物1とした。

[0498] (2) 感光性ポリイミド樹脂組成物2の調製

上記ポリイミド前駆体溶液11にニフェジピン(東京化成製)を溶液の固形分の30重量%添加し、感光性ポリイミド樹脂組成物2とした。

[0499] 4. 非感光性ポリイミドのパターニング

(1) 作製例A

15cm角に切り出した厚さ18 μ mのSUS304-HTA箔(東洋精箔製)上に、上記ポリイミド前駆体溶液1をダイコーターでコーティングし、80℃のオーブン中、大気下で60分乾燥させた。その後、ポリイミド前駆体膜上に、ドライフィルムレジストを用いて、レジスト製版し現像と同時にポリイミド前駆体膜を現像し、その後、レジストパターンを剥離したのち、窒素雰囲気下、350℃、1時間熱処理し(昇温速度 10℃/分、自然放冷)、所望のパターンが除去された積層体1Pを得た。

積層体 1 P は、温度や湿度環境の変化に対しても安定して平坦性が確保されていた。

[0500] (2) 作製例 B

15 cm 角に切り出した厚さ 18 μm の SUS 304-HTA 箔（東洋精箔製）上に、上記ポリイミド前駆体溶液 12 をダイコーターでコーティングし、80°C のオープン中、大気下で 60 分乾燥させた。その後、窒素雰囲気下、350°C、1 時間熱処理し（昇温速度 10°C/分、自然放冷）、積層体 12 を得た。上記積層体 12 のポリイミド膜上に、レジストパターンを形成した。ポリイミド膜が露出している部分を、ポリイミドエッチング液 TPE-3000（東レエンジニアリング製）を用いて除去後、レジストパターンを剥離し、所望のパターンが除去された積層体 10 P を得た。

積層体 10 P は、温度や湿度環境の変化に対しても安定して平坦性が確保されていた。

[0501] 5. アウトガス試験

(1) アウトガス測定サンプル 1

非感光性ポリイミド樹脂組成物として上記ポリイミド前駆体溶液 11 を、ガラス上に最終膜厚 10 μm になるようにスピンコートし、100°C のホットプレート上で 15 分間乾燥させて、ポリイミド溶液 11 の塗膜を作製した。この塗膜について、350°C で 1 時間加熱しイミド化を行い、アウトガス測定サンプル 1 を得た。

[0502] (2) アウトガス測定サンプル 2

上記感光性ポリイミド樹脂組成物 1 をガラス上に最終膜厚 10 μm になるようにスピンコートし、100°C のホットプレート上で 15 分間乾燥させて、感光性ポリイミド樹脂組成物 1 の塗膜を作製した。フォトマスクを介して手動露光機を用いて高圧水銀灯により、2000 mJ/cm² 露光を行った。その後、185°C で 10 分間加熱した後、350°C で 1 時間加熱しイミド化を行い、アウトガス測定サンプル 2 を得た。

[0503] (3) アウトガス測定サンプル 3

上記感光性ポリイミド樹脂組成物2をガラス上に最終膜厚10 μ mになるようにスピンコートし、100℃のホットプレート上で15分間乾燥させて、感光性ポリイミド樹脂組成物2の塗膜を作製した。フォトマスクを介して手動露光機を用いて高圧水銀灯により、1000mJ/cm²露光を行った。その後、185℃で10分間加熱した後、350℃で1時間加熱しイミド化を行い、アウトガス測定サンプル3を得た。

[0504] (4) アウトガス測定サンプル4

感光性ポリイミド樹脂組成物であるUR-5100FX（東レ製）を、ガラス上に最終膜厚10 μ mになるようにスピンコートし、95℃のホットプレート上で8分間乾燥させて、UR-5100FXの塗膜を作製した。フォトマスクを介して手動露光機を用いて高圧水銀灯により、70mJ/cm²露光を行った。その後、80℃で1分間加熱した後、140℃で30分、350℃で1時間加熱しイミド化を行い、アウトガス測定サンプル4を得た。

[0505] (5) アウトガス測定サンプル5

感光性ポリイミド樹脂組成物であるXP-1530（HDマイクロシステムズ製）を、ガラス上に最終膜厚10 μ mになるようにスピンコートし、70℃のホットプレート上で2分間、85℃のホットプレート上で2分間乾燥させて、XP-1530の塗膜を作製した。フォトマスクを介して手動露光機を用いて高圧水銀灯により、300mJ/cm²露光を行った。その後、105℃で1分間加熱した後、200℃で30分、350℃で1時間加熱しイミド化を行い、アウトガス測定サンプル5を得た。

[0506] (6) アウトガス測定

作製したアウトガス測定サンプル1～5について、ガラス上からサンプルを削り取り、窒素雰囲気下で、昇温速度10℃/minで100℃まで上昇させた後、100℃で60分加熱した後、15分以上窒素雰囲気下で放冷した後、昇温速度10℃/minで測定した際の放冷後の重量を基準とした際の、5%重量減少温度の測定を行った。結果を表7に示す。

[0507]

[表7]

	5%重量減少温度(°C)
アウトガス測定サンプル1	500
アウトガス測定サンプル2	463
アウトガス測定サンプル3	449
アウトガス測定サンプル4	361
アウトガス測定サンプル5	364

[0508] 表7に示すように、非感光性ポリイミド樹脂組成物を用いたサンプル1は、感光性ポリイミド樹脂組成物を用いたサンプル2～5と比較して非常に低い低アウトガス性を有していた。

[0509] [実施例3-1]

厚さ100 μ mのSUS304-HTA基材（小山鋼材社製）上に、上記ポリイミド前駆体溶液1を用いて、イミド化後の膜厚が7 μ m $\pm$ 1 μ mになるようにスピコーターでコーティングし、100°Cのオーブン中、大気下で60分乾燥させた後、窒素雰囲気下、350°C1時間、熱処理し（昇温速度 10°C/分、自然放冷）、絶縁層を形成した。

次に、絶縁層上に、第1密着層としてのアルミニウム膜をDCスパッタリング法（成膜圧力0.2Pa（アルゴン）、投入電力1kW、成膜時間10秒）により厚さ5nmで形成した。次いで、第2密着層としての酸化シリコン膜をRFマグネトロンスパッタリング法（成膜圧力0.3Pa（アルゴン：酸素＝3：1）、投入電力2kW、成膜時間30分）により厚さ100nmで形成した。これにより、TFT用基板を得た。

[0510] ボトムゲート・ボトムコンタクト構造のTFTを上記TFT用基板上に作製した。まず、厚さ100nmのアルミニウム膜をゲート電極膜として成膜した後、レジストパターンをフォトリソグラフィ法で形成した後に燐酸溶液でウェットエッチングし、アルミニウム膜を所定パターンにパターニングしてゲート電極を形成した。次に、そのゲート電極を覆うように厚さ300nmの酸化ケイ素をゲート絶縁膜として全面に形成した。このゲート絶縁膜は、RFマグネトロンスパッタリング装置を用い、6インチのSiO₂ターゲ

ットに投入電力：1.0 kW (= 3 W/cm²)、圧力：1.0 Pa、ガス：アルゴン+O₂ (50%) の成膜条件で形成した。この後、レジストパターンをフォトリソグラフィ法で形成した後にドライエッチングを施し、コンタクトホールを形成した。次に、ゲート絶縁膜上の全面に厚さ100 nmのチタン膜、アルミニウム膜、IZO膜をソース電極及びドレイン電極とするために蒸着した後、レジストパターンをフォトリソグラフィ法で形成した後に過酸化水素水溶液、燐酸溶液で連続的にウェットエッチングし、チタン膜を所定パターンにパターニングしてソース電極及びドレイン電極を形成した。このとき、ソース電極及びドレイン電極は、ゲート絶縁膜上であってゲート電極の中央部直上以外に離間したパターンとなるように形成した。

[0511] 次に、ソース電極及びドレイン電極を覆うように、全面に、In:Ga:Znが1:1:1のInGaZnO系アモルファス酸化物薄膜 (InGaZnO₄) を厚さ25 nmとなるように形成した。アモルファス酸化物薄膜は、RFマグネトロンスパッタリング装置を用い、室温 (25°C)、Ar:O₂を30:50とした条件下で、4インチのInGaZnO (In:Ga:Zn = 1:1:1) ターゲットを用いて形成した。その後、アモルファス酸化物薄膜上にレジストパターンをフォトリソグラフィで形成した後、シュウ酸溶液でウェットエッチングし、そのアモルファス酸化物薄膜をパターニングし、所定パターンからなるアモルファス酸化物薄膜を形成した。こうして得られたアモルファス酸化物薄膜は、ゲート絶縁膜上であってソース電極及びドレイン電極に両側で接触するとともに該ソース電極及びドレイン電極を跨ぐように形成されていた。

[0512] 続いて全体を覆うように、上記ポリイミド前駆体溶液1を最終膜厚0.1 μmになるようにスピンコートし、100°Cで15分間乾燥させた。その後、上記に記載の作成例Aの方法により、非感光性ポリイミド樹脂組成物層のパターニングを行い、それを窒素雰囲気下で350°Cで1時間加熱しイミド化を行った。

次いで、大気中300°C1時間のアニールを施すことにより、TFTを作

製した。

[0513] 得られたTFTを駆動させたところ良好に作動した。

[0514] [参考例3-1]

上記のTFT作製方法において実施例3-1と同様に、アモルファス酸化物薄膜まで形成した。続いて全体を覆うように、感光性ポリイミド樹脂組成物2を最終膜厚0.1 μ mになるようにスピコートし、100℃で15分間乾燥させた後、フォトマスクを介して手動露光機を用いて高圧水銀灯により、パターン状に200mJ/cm²露光を行った。その後、185℃で10分間加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド2.38重量%水溶液とイソプロパノールを8:2で混合した溶液で現像しさらに、それを窒素雰囲気下で350℃で1時間加熱しイミド化を行った。

次いで、大気中300℃1時間のアニールを施すことにより、TFTを作製した。

[0515] 得られたTFTを駆動させたところ、10サンプル中、4サンプルは良好に作動しなかった。アウトガスにより酸化物半導体中、または絶縁膜中、またはそれらの界面に不純物を取り込まれ、TFTとして機能しなかったと考えられる。

符号の説明

- [0516]
- 1 ... 金属箔
 - 2 ... 平坦化層
 - 3 ... 密着層
 - 10 ... 基板
 - 11 ... 酸化物半導体層
 - 12S ... ソース電極
 - 12D ... ドレイン電極
 - 13G ... ゲート電極
 - 14 ... ゲート絶縁層
 - 15 ... パッシベーション層

20 ... TFT基板

請求の範囲

- [請求項1] 基板と、
- 前記基板上に形成され、酸化物半導体からなる酸化物半導体層および前記酸化物半導体層と接するように形成された半導体層接触絶縁層を有する薄膜トランジスタと、
- を有し、
- 前記薄膜トランジスタに含まれる半導体層接触絶縁層の少なくとも一つが、感光性ポリイミド樹脂組成物を用いて形成された感光性ポリイミド絶縁層であることを特徴とする薄膜トランジスタ基板。
- [請求項2] 前記感光性ポリイミド樹脂組成物が、ポリイミド成分および感光性成分を含有するものであり、
- 前記ポリイミド成分が、ポリイミド前駆体を含むものであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の薄膜トランジスタ基板。
- [請求項3] 前記感光性ポリイミド樹脂組成物の5%重量減少温度が450℃以上であることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載の薄膜トランジスタ基板。
- [請求項4] 前記感光性ポリイミド樹脂組成物が、ポリイミド成分および感光性成分を含有するものであり、
- 前記感光性成分の含有量が、前記ポリイミド成分100重量部に対して、0.1重量部以上30重量部未満の範囲内であることを特徴とする請求の範囲第3項に記載の薄膜トランジスタ基板。
- [請求項5] 前記半導体層接触絶縁層のうち、トップゲート型の前記薄膜トランジスタにおけるゲート絶縁層、または、ボトムゲート型の前記薄膜トランジスタにおけるゲート絶縁層およびパッシベーション層の少なくとも一方が、少なくとも前記感光性ポリイミド絶縁層であることを特徴とする請求の範囲第1項から第4項までのいずれかの請求の範囲に記載の薄膜トランジスタ基板。
- [請求項6] 前記半導体層接触絶縁層のうち、トップゲート型の前記薄膜トラン

ジスタにおけるゲート絶縁層、または、ボトムゲート型の前記薄膜トランジスタにおけるパッシベーション層が、少なくとも前記感光性ポリイミド絶縁層であることを特徴とする請求の範囲第5項に記載の薄膜トランジスタ基板。

[請求項7]

基板と、

前記基板上に形成された半導体層および前記半導体層と接するように形成された半導体層接触絶縁層を有する薄膜トランジスタと、

を有し、

前記半導体層接触絶縁層の少なくとも一つが、5%重量減少温度が450℃以上である低アウトガス感光性ポリイミド樹脂組成物を用いて形成された低アウトガス感光性ポリイミド絶縁層であることを特徴とする薄膜トランジスタ基板。

[請求項8]

前記低アウトガス感光性ポリイミド樹脂組成物が、ポリイミド成分および感光性成分を含有するものであり、前記感光性成分の含有量が、前記ポリイミド成分100重量部に対して、0.1重量部以上30重量部未満の範囲内であることを特徴とする請求の範囲第7項に記載の薄膜トランジスタ基板。

[請求項9]

前記半導体層接触絶縁層のうち、トップゲート型の前記薄膜トランジスタにおけるゲート絶縁層、または、ボトムゲート型の前記薄膜トランジスタにおけるゲート絶縁層およびパッシベーション層の少なくとも一方が、少なくとも前記低アウトガス感光性ポリイミド絶縁層であることを特徴とする請求の範囲第7項または第8項に記載の薄膜トランジスタ基板。

[請求項10]

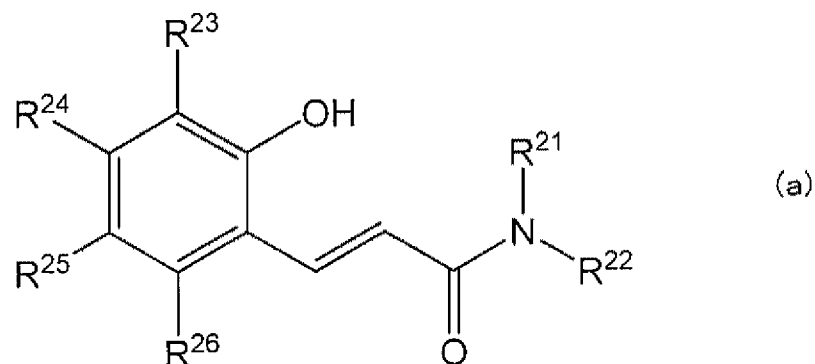
前記半導体層が、蒸着法により形成されてなる蒸着型半導体層であることを特徴とする請求の範囲第7項から第9項までのいずれかの請求の範囲に記載の薄膜トランジスタ基板。

[請求項11]

前記蒸着型半導体層が、酸化物半導体層であることを特徴とする請求の範囲第10項に記載の薄膜トランジスタ基板。

- [請求項12] 前記半導体層接触絶縁層のうち、少なくとも前記蒸着型半導体層が直に積層される半導体層接触絶縁層が、前記低アウトガス感光性ポリイミド絶縁層であることを特徴とする請求の範囲第10項または第11項に記載の薄膜トランジスタ基板。
- [請求項13] 前記感光性成分が光酸発生剤もしくは光塩基発生剤を主成分とするものであることを特徴とする請求の範囲第2項から第6項までおよび請求の範囲第8項から第12項までのいずれかの請求の範囲に記載の薄膜トランジスタ基板。
- [請求項14] 前記感光性成分が光塩基発生剤であることを特徴とする請求の範囲第13項に記載の薄膜トランジスタ基板。
- [請求項15] 前記光塩基発生剤において発生する塩基が脂肪族アミンまたはアミンであることを特徴とする請求の範囲第13項または第14項に記載の薄膜トランジスタ基板。
- [請求項16] 前記光塩基発生剤の5%重量減少温度が150℃～300℃の範囲内であることを特徴とする請求の範囲第13項から第15項までのいずれかの請求の範囲に記載の薄膜トランジスタ基板。
- [請求項17] 前記光塩基発生剤が下記式で表されることを特徴とする請求の範囲第13項から第16項までのいずれかの請求の範囲に記載の薄膜トランジスタ基板。

[化1]



(式(a)中、 R^{21} 及び R^{22} は、それぞれ独立に、水素又は1価の有機基であり、同一であっても異なっても良い。 R^{21} 及び R^{22}

²は、それらが結合して環状構造を形成していても良く、ヘテロ原子の結合を含んでいても良い。但し、 R^{21} 及び R^{22} の少なくとも1つは1価の有機基である。 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 及び R^{26} 、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、スルフィノ基、スルホ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスホノ基、ホスホナト基、アミノ基、アンモニオ基又は1価の有機基であり、同一であっても異なっても良い。 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 及び R^{26} 、それらの2つ以上が結合して環状構造を形成していても良く、ヘテロ原子の結合を含んでいても良い。)

- [請求項18] 基板と、
前記基板上に形成された半導体層および前記半導体層と接するように形成された半導体層接触絶縁層を有する薄膜トランジスタと、
を有し、
前記半導体層接触絶縁層の少なくとも一つが、非感光性ポリイミド樹脂からなる非感光性ポリイミド絶縁層であることを特徴とする薄膜トランジスタ基板。
- [請求項19] 前記非感光性ポリイミド絶縁層に含まれるポリイミド樹脂の含有量が、80質量%以上であることを特徴とする請求の範囲第18項に記載の薄膜トランジスタ基板。
- [請求項20] 前記非感光性ポリイミド絶縁層の5%重量減少温度が、470℃以上であることを特徴とする請求の範囲第18項または第19項に記載の薄膜トランジスタ基板。
- [請求項21] 前記半導体層が、酸化物半導体層であることを特徴とする請求の範囲第18項から第20項までのいずれかの請求の範囲に記載の薄膜トランジスタ基板。
- [請求項22] 前記非感光性ポリイミド絶縁層が、ポリイミド成分としてポリイミド前駆体を少なくとも含む非感光性ポリイミド樹脂組成物を用いて形

成されるものであることを特徴とする請求の範囲第 21 項に記載の薄膜トランジスタ基板。

[請求項23] 前記半導体層接触絶縁層のうち、トップゲート型の前記薄膜トランジスタにおけるゲート絶縁層、または、ボトムゲート型の前記薄膜トランジスタにおけるゲート絶縁層およびパッシベーション層の少なくとも一方が、少なくとも前記非感光性ポリイミド絶縁層であることを特徴とする請求の範囲第 18 項から第 22 項までのいずれかの請求の範囲に記載の薄膜トランジスタ基板。

[請求項24] 前記基板が、金属箔と、前記金属箔上に形成され、ポリイミドを含む平坦化層とを有するフレキシブル基板であることを特徴とする請求の範囲第 1 項から第 23 項までのいずれかの請求の範囲に記載の薄膜トランジスタ基板。

[請求項25] 前記フレキシブル基板が、前記平坦化層上に無機化合物を含む密着層を有することを特徴とする請求の範囲第 24 項に記載の薄膜トランジスタ基板。

[請求項26] 基板と、
前記基板上に形成された半導体層および前記半導体層と接するように形成された半導体層接触絶縁層を有する薄膜トランジスタと、
を有し、
前記半導体層接触絶縁層の少なくとも一つが、非感光性ポリイミド樹脂からなる非感光性ポリイミド絶縁層である薄膜トランジスタ基板の製造方法であって、
前記基板上に非感光性ポリイミド樹脂からなる非感光性ポリイミド膜を形成する非感光性ポリイミド膜形成工程と、
前記非感光性ポリイミド膜をパターンニングし、前記非感光性ポリイミド絶縁層を形成する非感光性ポリイミド膜パターンニング工程と、
を有することを特徴とする薄膜トランジスタ基板の製造方法。

[請求項27] 基板と、

前記基板上に形成された半導体層および前記半導体層と接するように形成された半導体層接触絶縁層を有する薄膜トランジスタと、

を有し、

前記半導体層接触絶縁層の少なくとも一つが、非感光性ポリイミド樹脂からなる非感光性ポリイミド絶縁層である薄膜トランジスタ基板の製造方法であって、

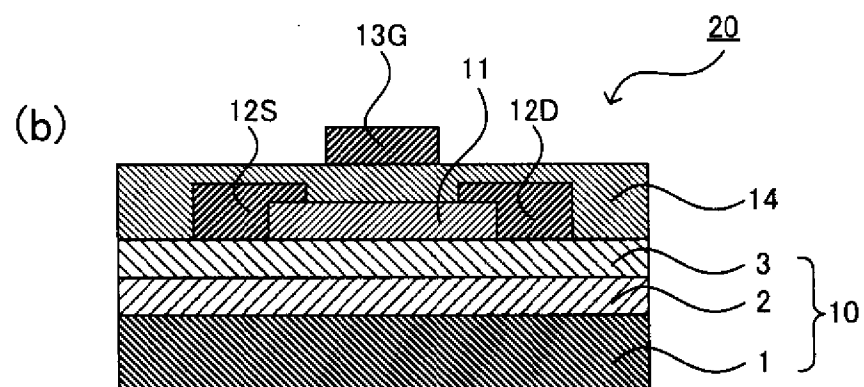
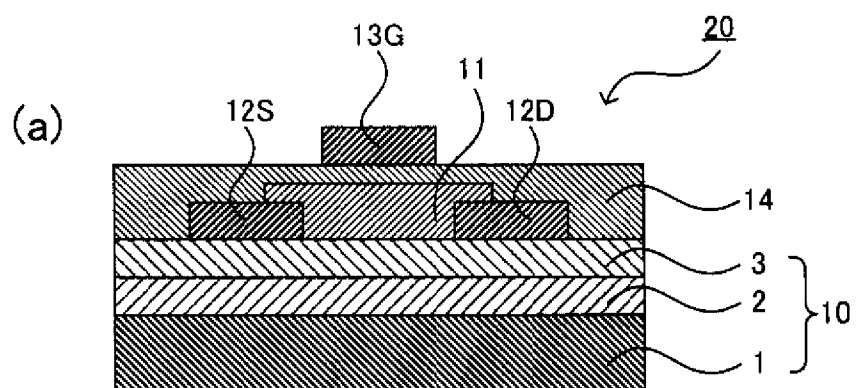
前記基板上に、ポリイミド前駆体を含む非感光性ポリイミド前駆体膜を形成する非感光性ポリイミド前駆体膜形成工程と、

前記非感光性ポリイミド前駆体膜をパターンニングし、前記非感光性ポリイミド前駆体パターンを形成する非感光性ポリイミド前駆体パターン形成工程と、

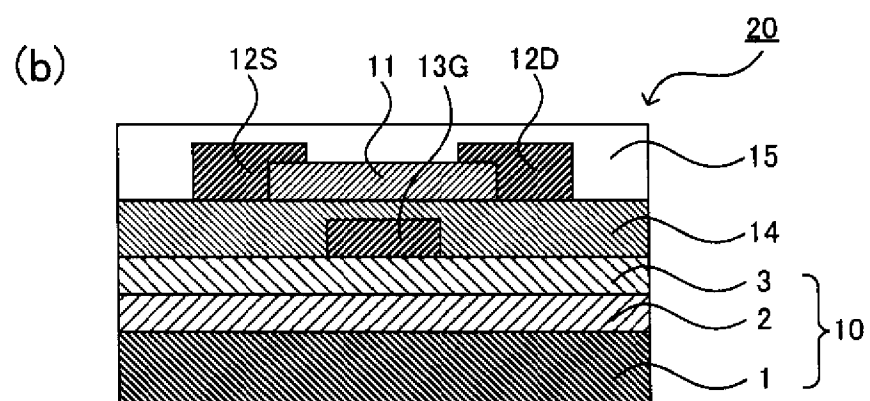
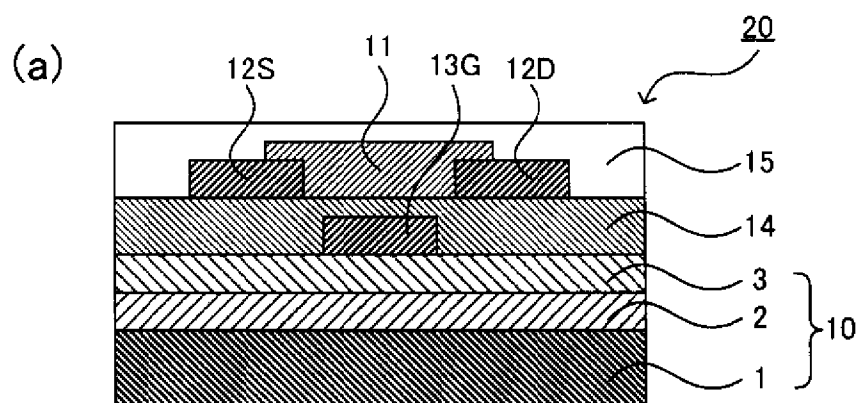
前記非感光性ポリイミド前駆体パターンに含まれる前記ポリイミド前駆体をイミド化し、前記非感光性ポリイミド絶縁層を形成するイミド化工程と、

を有することを特徴とする薄膜トランジスタ基板の製造方法。

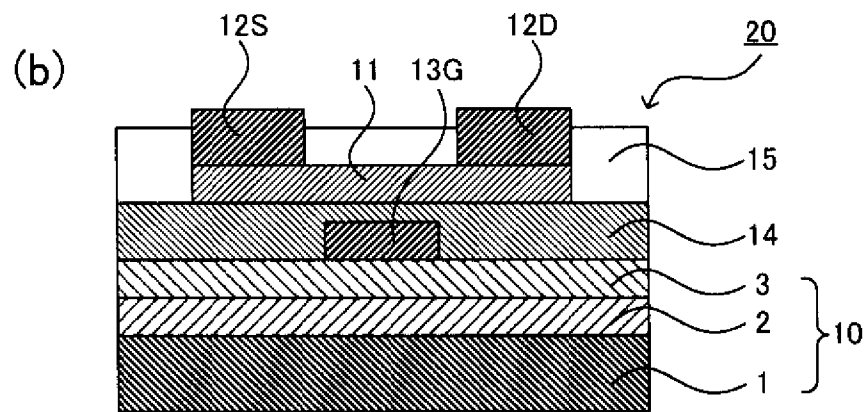
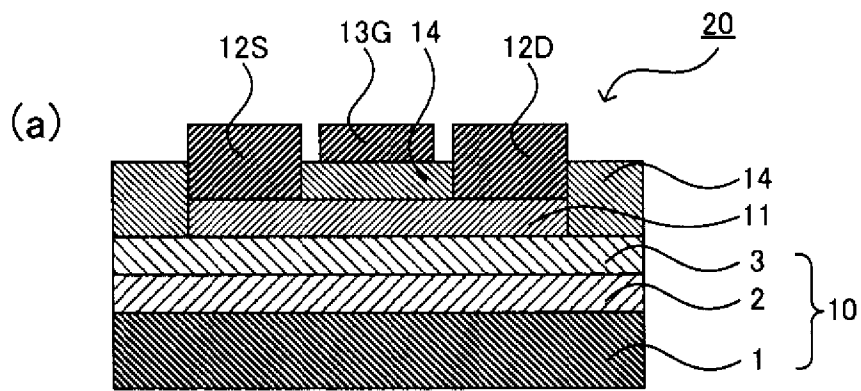
[図1]



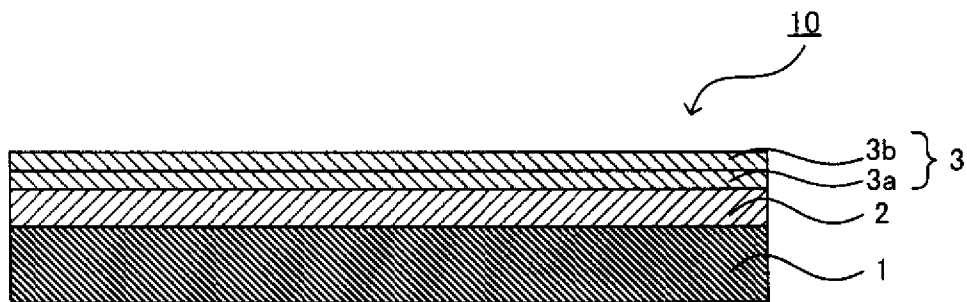
[図2]



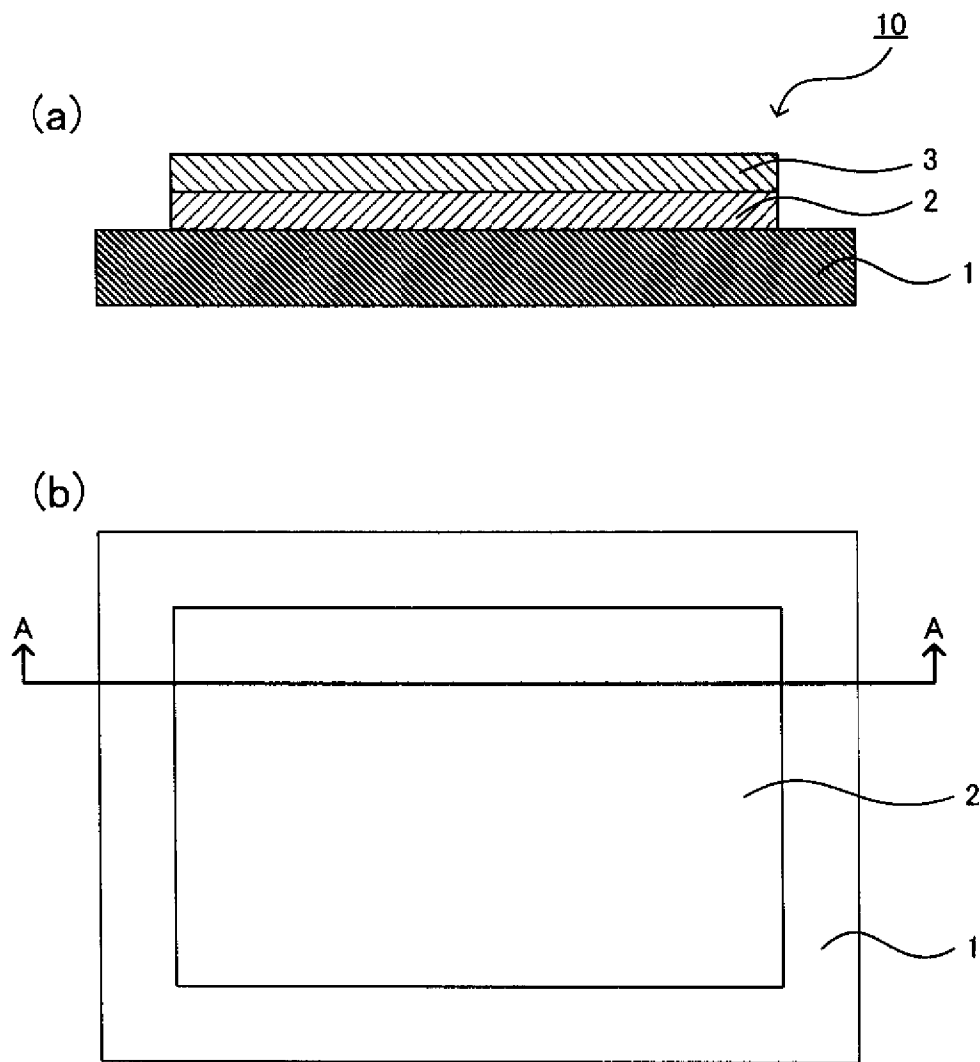
[図3]



[図4]

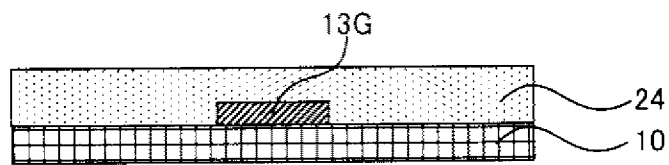


[図5]

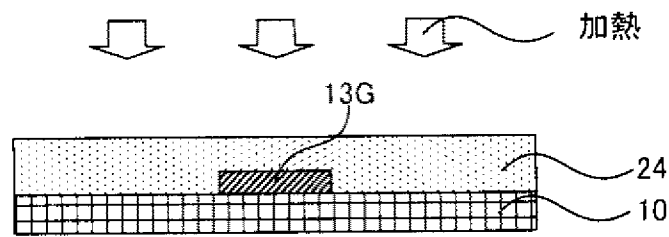


[図6]

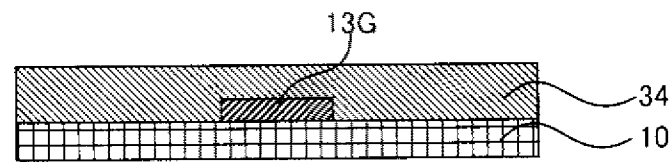
(a)



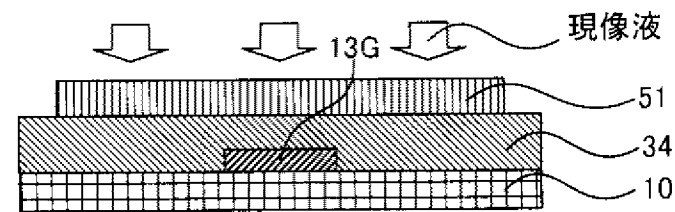
(b)



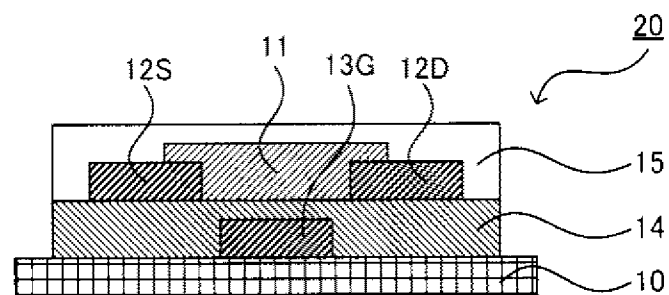
(c)



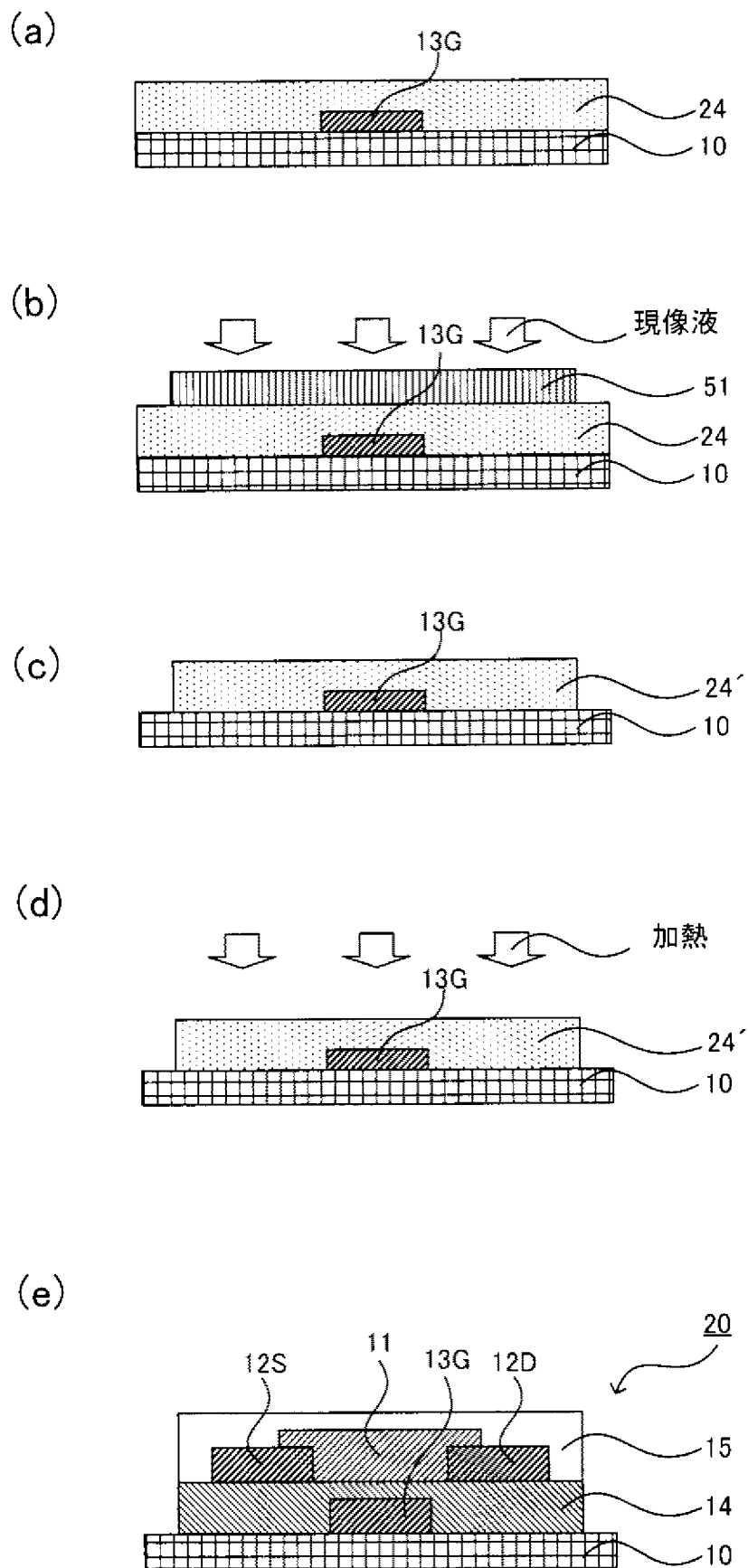
(d)



(e)



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/058822

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L29/786(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i, H01L21/312(2006.01)i,
H01L21/336(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)

H01L29/786, C08G73/10, H01L21/312, H01L21/336

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2009/123122 A1 (Dainippon Printing Co., Ltd.), 08 October 2009 (08.10.2009), entire text; all drawings & JP 2010-106233 A & JP 2010-254946 A	1-17, 24, 25
Y	JP 01-024231 A (Alps Electric Co., Ltd.), 26 January 1989 (26.01.1989), page 2, lower left column, line 3 to page 3, lower right column, line 20 (Family: none)	1-17, 24, 25
Y	JP 2010-016126 A (Fujifilm Corp.), 21 January 2010 (21.01.2010), paragraphs [0023], [0024] (Family: none)	1-17, 21, 22, 24, 25

☒ 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
11 July, 2011 (11.07.11)

Date of mailing of the international search report
19 July, 2011 (19.07.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/058822

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2008-251575 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 16 October 2008 (16.10.2008), paragraphs [0084] to [0090] (Family: none)	18, 19, 23, 26 20-22, 24, 25, 27
Y	JP 2009-021322 A (Hitachi Displays, Ltd.), 29 January 2009 (29.01.2009), paragraphs [0013] to [0020], [0054] to [0067] (Family: none)	20, 24, 25
Y	WO 2008/136270 A1 (NEC Corp.), 13 November 2008 (13.11.2008), paragraph [0105] & US 2010/0111505 A	24, 25
Y	JP 2009-088377 A (Sony Corp.), 23 April 2009 (23.04.2009), paragraph [0021] (Family: none)	25
Y	JP 2005-115249 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 28 April 2005 (28.04.2005), paragraphs [0003], [0004] (Family: none)	27
A	JP 2009-080452 A (Tokyo University of Science), 16 April 2009 (16.04.2009), entire text; all drawings (Family: none)	1-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L29/786(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i, H01L21/312(2006.01)i, H01L21/336(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. H01L29/786, C08G73/10, H01L21/312, H01L21/336

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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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 (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2009/123122 A1 (大日本印刷株式会社) 2009.10.08, 全文全図 & JP 2010-106233 A & JP 2010-254946 A	1-17, 24, 25
Y	JP 01-024231 A (アルプス電気株式会社) 1989.01.26, 第2頁左下欄第3行-第3頁右下欄第20行 (ファミリーなし)	1-17, 24, 25
Y	JP 2010-016126 A (富士フイルム株式会社) 2010.01.21, 段落【0023】及び【0024】 (ファミリーなし)	1-17, 21, 22, 24, 25

☒ 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 1 . 0 7 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 7 . 2 0 1 1

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 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)

宮澤 尚之

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 2

4 M

4 8 6 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
X Y	JP 2008-251575 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2008. 10. 16, 段落【0084】－【0090】 (ファミリーなし)	18, 19, 23, 26 20-22, 24, 25, 27
Y	JP 2009-021322 A (株式会社 日立ディスプレイズ) 2009. 01. 29, 段落【0013】－【0020】及び【0054】－【0067】 (ファミリーなし)	20, 24, 25
Y	WO 2008/136270 A1 (日本電気株式会社) 2008. 11. 13, 段落【0105】 & US 2010/0111505 A	24, 25
Y	JP 2009-088377 A (ソニー株式会社) 2009. 04. 23, 段落【0021】 (ファミリーなし)	25
Y	JP 2005-115249 A (富士写真フイルム株式会社) 2005. 04. 28, 段落【0003】及び【0004】 (ファミリーなし)	27
A	JP 2009-080452 A (学校法人東京理科大学) 2009. 04. 16, 全文全図 (ファミリーなし)	1-17