(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2013-253263
(P2013-253263A)
(43)公開日　平成25年12月19日(2013.12.19)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C08G 59/42	(2006.01)	C08G 59/42		4J002
C08L 63/00	(2006.01)	C08L 63/00	A	4J036
C08K 5/3415	(2006.01)	C08K 5/3415		
C08L 67/00	(2006.01)	C08L 67/00		

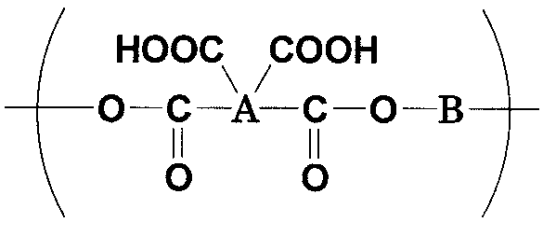
審査請求 有　請求項の数 6　ＯＬ　（全 24 頁）

(21)出願番号　特願2013-196991 (P2013-196991)
(22)出願日　平成25年9月24日 (2013.9.24)
(62)分割の表示　特願2009-538139 (P2009-538139)の分割
原出願日　平成20年10月16日 (2008.10.16)
(31)優先権主張番号　特願2007-272650 (P2007-272650)
(32)優先日　平成19年10月19日 (2007.10.19)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願2008-189758 (P2008-189758)
(32)優先日　平成20年7月23日 (2008.7.23)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(71)出願人　000003986
日産化学工業株式会社
東京都千代田区神田錦町３丁目７番地１
(74)代理人　100068618
弁理士　萼　経夫
(74)代理人　100104145
弁理士　宮崎　嘉夫
(74)代理人　100104385
弁理士　加藤　勉
(72)発明者　畑中　真
千葉県船橋市鈴身町４８８番地６　日産化学工業株式会社電子材料研究所内
(72)発明者　安達　勲
千葉県船橋市鈴身町４８８番地６　日産化学工業株式会社電子材料研究所内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】熱硬化膜形成用ポリエステル組成物

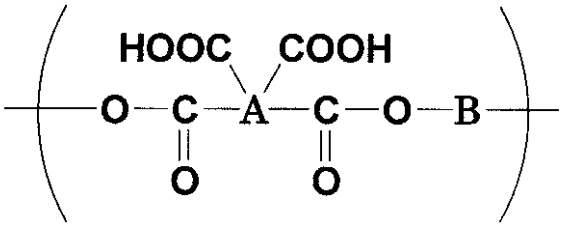
(57)【要約】
【課題】
硬化膜形成後には高い溶剤耐性、液晶配向性、耐熱性、高透明性並びに高平坦化性を示し、しかも硬化膜形成時においては、カラーフィルタの平坦化膜の作製ラインで適用可能なグリコール系溶剤や乳酸エステル系溶剤に溶解できる材料を提供すること。
【解決手段】
（Ａ）成分及び（Ｂ）成分を含有する熱硬化膜形成用ポリエステル組成物。
（Ａ）成分：下記式（１）で表される構造単位を含むポリエステル、
（Ｂ）成分：エポキシ基を２個以上有するエポキシ化合物。
【化１】



(1)

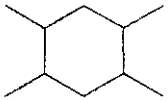
（式中、Ａ、Ｂは環構造を含む有機基を表す。）
【選択図】なし

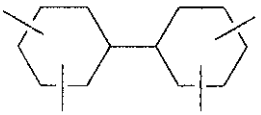
【特許請求の範囲】
【請求項１】
（Ａ）成分と、該（Ａ）成分の１００質量部に基づいて、３乃至５質量部の（Ｂ）成分を含有する熱硬化膜形成用ポリエステル組成物。
（Ａ）成分：下記式（１）で表される構造単位を含むポリエステル、
（Ｂ）成分：エポキシ基を２個以上有するエポキシ化合物。
【化１】

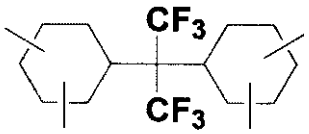


（１）

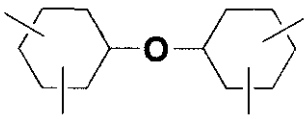
（式中、Ａは下記式（Ａ－１）乃至式（Ａ－８）で表される基からなる群から選ばれる少なくとも一種であり、Ｂは下記式（Ｂ－１）乃至式（Ｂ－５）で表される基からなる群から選ばれる少なくとも一種である。）
【化２】


（Ａ-１）

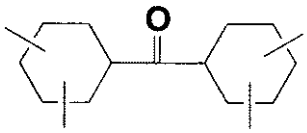

（Ａ-２）



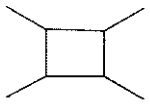
（Ａ-３）

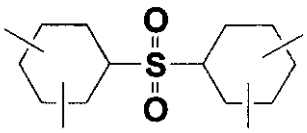


（Ａ-４）

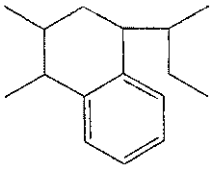


（Ａ-５）

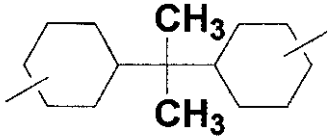

（Ａ-６）



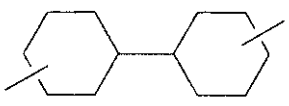
（Ａ-７）

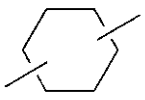

（Ａ-８）

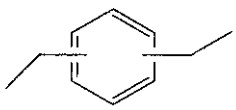
【化３】

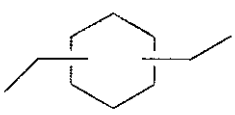


（Ｂ-１）


（Ｂ-２）

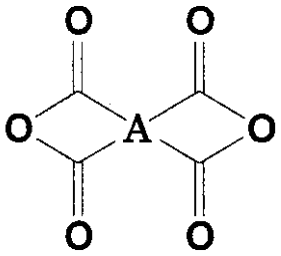

（Ｂ-３）


（Ｂ-４）

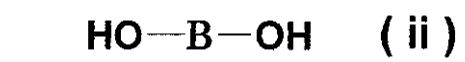

（Ｂ-５）

【請求項２】
（Ａ）成分が、下記式（ｉ）で表されるテトラカルボン酸二無水物を含むテトラカルボン酸成分と、下記式（ｉｉ）で表されるジオール化合物とを反応させて得られるポリエステルである、請求項１に記載の熱硬化膜形成用ポリエステル組成物。

【化４】



(i)



(ii)

（式中、Ａ及びＢは前記式（１）における定義と同義である。）

【請求項３】

（Ａ）成分であるポリエステルの重量平均分子量がポリスチレン換算で１，０００乃至３０，０００である、請求項１又は請求項２に記載の熱硬化膜形成用ポリエステル組成物。

【請求項４】

更に、（Ｃ）成分としてビスマレイミド化合物を含有する、請求項１乃至請求項３のうちいずれか一項に記載の熱硬化膜形成用ポリエステル組成物。

【請求項５】

（Ａ）成分の１００質量部に基づいて、０．５乃至５０質量部の（Ｃ）成分を含有する、請求項４に記載の熱硬化膜形成用ポリエステル組成物。

【請求項６】

請求項１乃至請求項５のうちいずれか一項に記載の熱硬化膜形成用ポリエステル組成物を用いて得られる硬化膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、熱硬化膜形成用ポリエステル組成物及びそれから得られる硬化膜に関する。より詳しくは、高い透明性、平坦化性を有し、液晶配向能、高い溶剤耐性を有する熱硬化膜形成用ポリエステル組成物及びその硬化膜、並びに該硬化膜の適用に関するものである。この熱硬化膜形成用ポリエステル組成物は、特に液晶ディスプレイにおける液晶配向機能を兼ね備えたカラーフィルタオーバーコート剤に好適である。

【背景技術】

【０００２】

一般に、液晶表示素子、有機ＥＬ（ｅｌｅｃｔｒｏｌｕｍｉｎｅｓｃｅｎｔ）素子、固体撮像素子などの光デバイスでは、素子表面が製造工程中に溶剤や熱にさらされるのを防ぐために保護膜が設けられる。この保護膜は保護する基板との密着性が高く溶剤耐性が高いだけでなく、透明性、耐熱性等の性能も要求される。

【０００３】

このような保護膜は、カラー液晶表示装置や固体撮像素子に用いられるカラーフィルタの保護膜として使用する場合には、一般にその下地基板のカラーフィルタあるいはブラックマトリックス樹脂を平坦化する性能、すなわち平坦化膜としての性能を有することが要求される。特にＳＴＮ方式やＴＦＴ方式のカラー液晶表示素子を製造する際には、カラーフィルタ基板と対向基板との張り合わせ精度を非常に厳密に行う必要があり、基板間のセルギャップを均一にすることが必要不可欠である。加えてカラーフィルタを透過する光の透過率を維持するため、その保護膜であるこれら平坦化膜には高い透明性が必要となる。

【０００４】

一方、近年液晶ディスプレイのセル内に位相差材を導入することで低コスト化、軽量化が検討されており、このような位相差材には液晶モノマーを塗布し配向させた後、光硬化させた材料が一般的に用いられる。この位相差材を配向させるためには下層膜がラビング処理後、配向性を有する材料である必要がある。そのためカラーフィルタのオーバーコート上に液晶配向膜を成膜した後、位相差材が形成される（図２（ａ）参照）。この液晶配

向膜とカラーフィルタのオーバーコートを兼ねる膜（図２（ｂ）参照）を形成できれば、低コスト化、プロセス数の削減等大きなメリットが得られることから、このような材料が強く望まれている。

【０００５】

一般にこのカラーフィルタのオーバーコートには、透明性の高いアクリル樹脂が用いられる。これらのアクリル樹脂にはプロピレングリコールモノメチルエーテルやプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートといったグリコール系の溶媒や乳酸エチル、乳酸ブチルといったエステル系溶媒が安全性、ハンドリング性の観点から広く用いられている。このようなアクリル樹脂は熱硬化や光硬化させることで耐熱性や耐溶剤性を付与している（特許文献１，２）。しかしながら従来の熱硬化性や光硬化性のアクリル樹脂では適当な透明性や平坦化性を示すものの、このような平坦化膜をラビング処理しても十分な配向性を示すことはできなかった。

【０００６】

一方、液晶配向膜には溶剤可溶性ポリイミドやポリアミック酸からなる材料が通常用いられている。これらの材料はポストベーク時に完全にイミド化させることで耐溶剤性を付与し、ラビング処理により十分な配向性を示すことが報告されている（特許文献３）。しかしながら、カラーフィルタの平坦化膜としてみた場合、平坦化性と透明性が大きく低下してしまうなどの問題があった。また、ポリイミドやポリアミック酸はＮ－メチルピロリドンやγ－ブチロラクトンといった溶剤に可溶であるが、グリコール系の溶剤やエステル系の溶剤に対する溶解性が低く、平坦化膜作製ラインへの適用は難しかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００７】

【特許文献１】特開２０００－１０３９３７号公報

【特許文献２】特開２０００－１１９４７２号公報

【特許文献３】特開２００５－０３７９２０号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

本発明は、上記の事情に基づいてなされたものであり、その解決しようとする課題は、硬化膜形成後には高い溶剤耐性、液晶配向性、耐熱性、高透明性並びに高平坦化性を示し、しかも硬化膜形成時においては、カラーフィルタの平坦化膜の作製ラインで適用可能なグリコール系溶剤や乳酸エステル系溶剤に溶解できる材料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００９】

本発明者は、上記の課題を解決するべく鋭意研究を行った結果、本発明を見出すに至った。

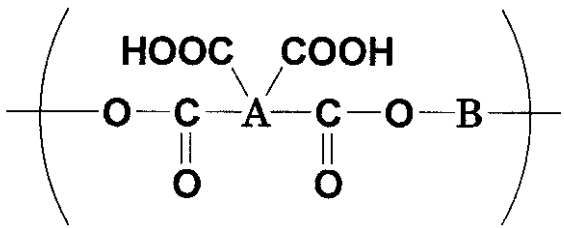
すなわち第１観点として、下記（Ａ）成分及び（Ｂ）成分を含有する熱硬化膜形成用ポリエステル組成物に関する。

（Ａ）成分：下記式（１）で表される構造単位を含むポリエステル、

（Ｂ）成分：エポキシ基を２個以上有するエポキシ化合物。

【００１０】

【化１】



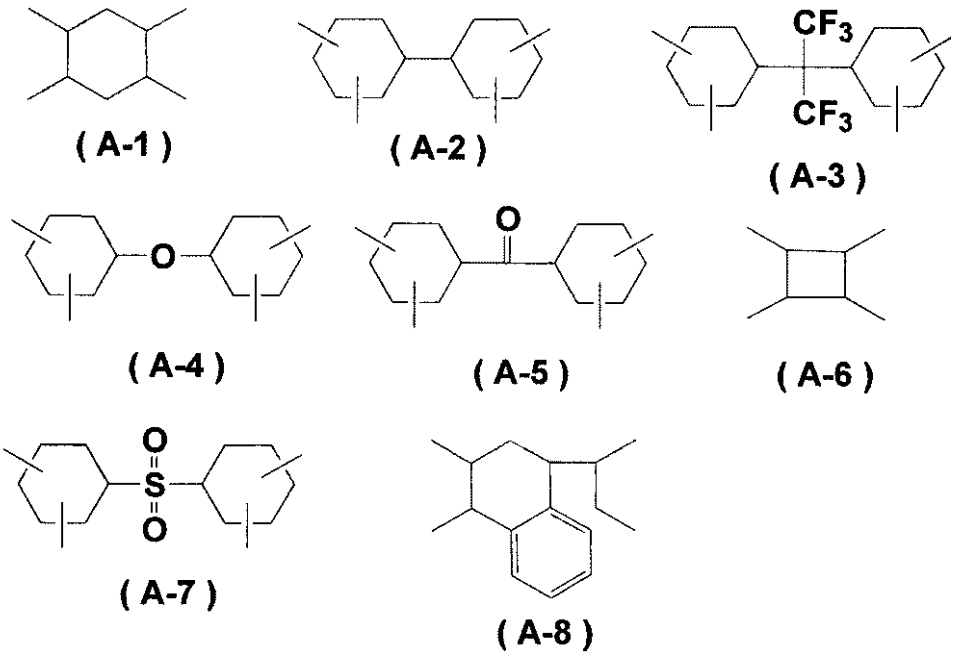
(1)

【００１１】

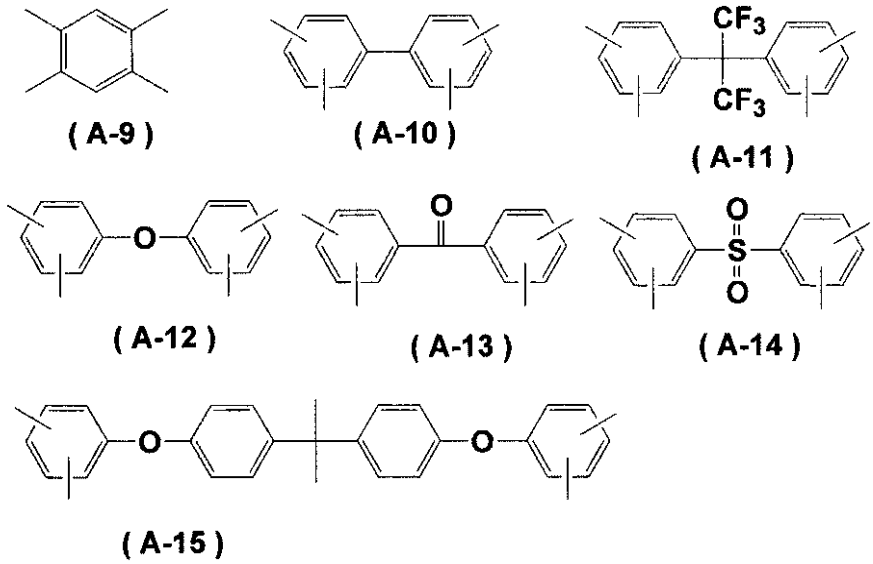
（式中、Ａは下記式（Ａ－１）乃至式（Ａ－１５）で表される基からなる群から選ばれる少なくとも一種であり、Ｂは下記式（Ｂ－１）乃至式（Ｂ－５）で表される基からなる群から選ばれる少なくとも一種である。）

【００１２】

【化２】

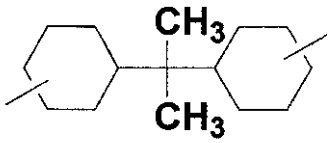


【化３】

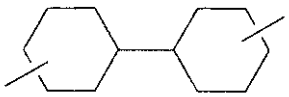


【００１３】

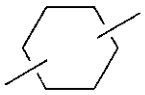
【化４】



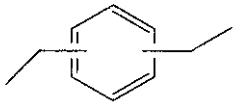
(B-1)



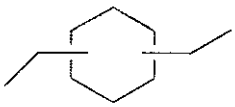
(B-2)



(B-3)



(B-4)



(B-5)

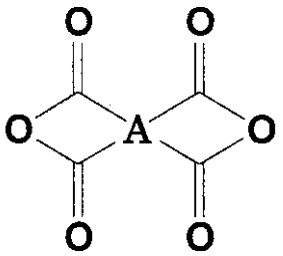
【００１４】

第２観点として、上記式（１）中、Ａが式（Ａ－１）乃至式（Ａ－８）で表される基からなる群から選ばれる少なくとも一種である、第１観点に記載の熱硬化膜形成用ポリエステル組成物に関する。

第３観点として、（Ａ）成分が、下記式（ｉ）で表されるテトラカルボン酸二無水物を含むテトラカルボン酸成分と、下記式（ｉｉ）で表されるジオール化合物とを反応させて得られるポリエステルである、第１観点又は第２観点に記載の熱硬化膜形成用ポリエステル組成物に関する。

【００１５】

【化５】



(i)

HO—B—OH (ii)

【００１６】

（式中、Ａ及びＢは前記式（１）における定義と同義である。）

第４観点として、（Ａ）成分であるポリエステルの重量平均分子量がポリスチレン換算で１，０００乃至３０，０００である、第１観点乃至第３観点に記載の熱硬化膜形成用ポリエステル組成物に関する。

第５観点として、更に、（Ｃ）成分としてビスマレイミド化合物を含有する、第１観点乃至第４観点のうちいずれか一項に記載の熱硬化膜形成用ポリエステル組成物に関する。

第６観点として、（Ａ）成分の１００質量部に基づいて、３乃至５０質量部の（Ｂ）成分を含有する、第１観点乃至第５観点のうちいずれか一項に記載の熱硬化膜形成用ポリエステル組成物に関する。

第７観点として、（Ａ）成分の１００質量部に基づいて、０．５乃至５０質量部の（Ｃ）成分を含有する、第５観点又は第６観点に記載の熱硬化膜形成用ポリエステル組成物に関する。

第８観点として、第１観点乃至第７観点のうちいずれか一項に記載の熱硬化膜形成用ポリエステル組成物を用いて得られる硬化膜に関する。

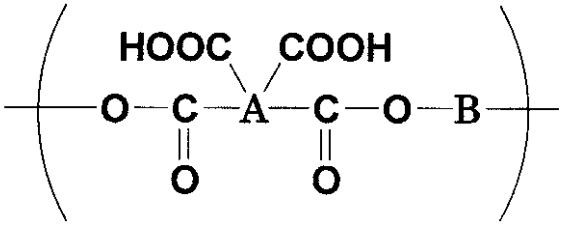
第９観点として、第１観点乃至第７観点のうちいずれか一項に記載の熱硬化膜形成用ポリエステル組成物を用いて得られる液晶配向膜に関する。

また、本発明は、上記第１観点のうち、特に好ましい態様のものとして、下記（Ａ）成分と、該（Ａ）成分の１００質量部に基づいて、３乃至５質量部の（Ｂ）成分を含有する熱硬化膜形成用ポリエステル組成物に関する。

（Ａ）成分：下記式（１）で表される構造単位を含むポリエステル、

（Ｂ）成分：エポキシ基を２個以上有するエポキシ化合物。

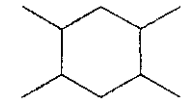
【化６】



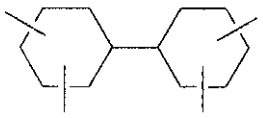
（１）

（式中、Ａは下記式（Ａ－１）乃至式（Ａ－８）で表される基からなる群から選ばれる少なくとも一種であり、Ｂは下記式（Ｂ－１）乃至式（Ｂ－５）で表される基からなる群から選ばれる少なくとも一種である。）

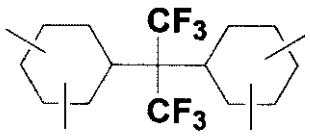
【化７】



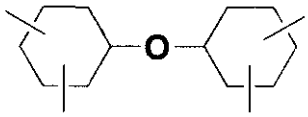
（A-1）



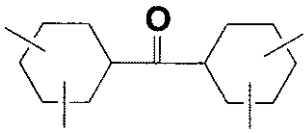
（A-2）



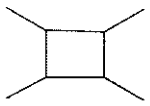
（A-3）



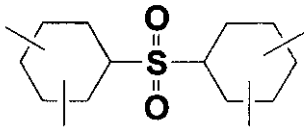
（A-4）



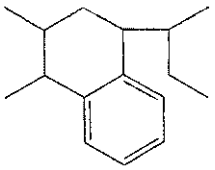
（A-5）



（A-6）

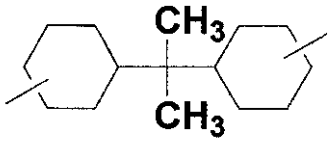


（A-7）

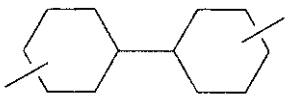


（A-8）

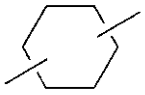
【化８】



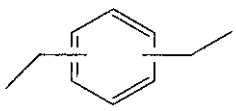
（B-1）



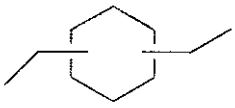
（B-2）



（B-3）



（B-4）



（B-5）

【発明の効果】

【００１７】

本発明の熱硬化膜形成用ポリエステル組成物は、高い平坦化性、高い透明性、高い溶剤耐性、高い耐熱性に加えて、液晶配向能を有する硬化膜を形成できるため、液晶配向膜や平坦化膜の形成材料として用いることができる。特に、従来独立して形成されていた液晶配向膜とカラーフィルタのオーバーコート層を、両者の特性を兼ね備える「平坦化膜」として一度に形成することが可能となり、製造工程の簡略化及びプロセス数低減による低コスト化等を実現できる。

さらに本発明の熱硬化膜形成用ポリエステル組成物は、グリコール系溶剤及び乳酸エス

テル系溶剤に可溶であることから、これら溶剤を主として使用する平坦化膜の作製ラインに好適に使用できる。

【図面の簡単な説明】

【００１８】

【図１】図１は段差基板に熱硬化性ポリエステル組成物を塗布した際に形成された硬化膜を示すモデル図である。

【図２】従来技術により液晶配向膜を形成した液晶セル（ａ）と本発明の熱硬化膜形成用ポリエステル組成物を用いて液晶配向膜を形成した液晶セル（ｂ）とを対比して示すモデル図である。

【発明を実施するための形態】

【００１９】

前述のように、従来提案されているアクリル樹脂系及びポリイミド樹脂系の硬化膜においては、液晶配向膜や平坦化膜に求められる平坦化性、透明性、配向性などの全ての性能を十分に満足できるものはなかった。

またこれまでにも液晶表示素子の配向材料としてポリエステルの使用の提案（特開平５－１５８０５５号公報、特開２００２－２２９０３９号公報参照）がなされたことはあったが、これらはいずれも熱硬化性を有するものではなく、形成した膜の耐溶剤性は劣るものであった。

【００２０】

本発明は、熱硬化性であるポリエステルを用いて前述の性能向上を図った点に特徴があり、すなわち、（Ａ）成分のポリエステルと、（Ｂ）成分のエポキシ基を２個以上有するエポキシ化合物を含有する熱硬化膜形成用ポリエステル組成物である。更には、（Ａ）成分、（Ｂ）成分に加えて（Ｃ）成分としてビスマレイミド化合物をも含有することのできる熱硬化膜形成用ポリエステル組成物である。

以下、各成分の詳細を説明する。

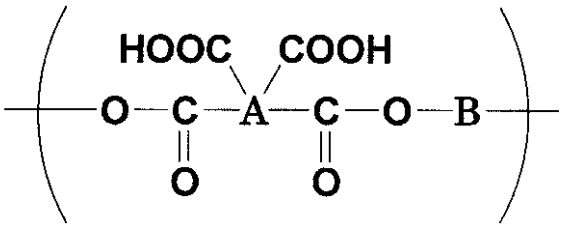
【００２１】

＜（Ａ）成分＞

（Ａ）成分は、下記式（１）で表される構造単位を含むポリエステルである。

【００２２】

【化９】



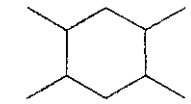
（１）

【００２３】

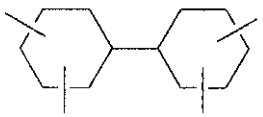
上記式中、Ａは下記式（Ａ－１）乃至式（Ａ－１５）で表される基からなる群から選ばれる少なくとも一種であり、Ｂは下記式（Ｂ－１）乃至式（Ｂ－５）で表される基からなる群から選ばれる少なくとも一種である。

【００２４】

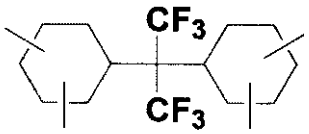
【化１０】



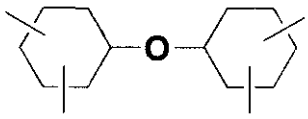
(A-1)



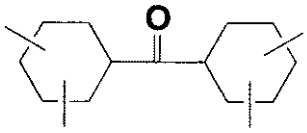
(A-2)



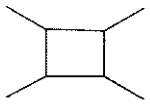
(A-3)



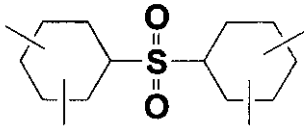
(A-4)



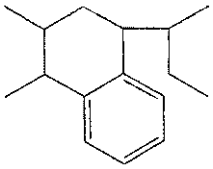
(A-5)



(A-6)

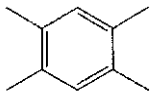


(A-7)

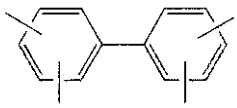


(A-8)

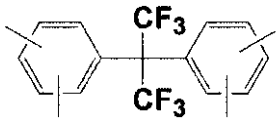
【化１１】



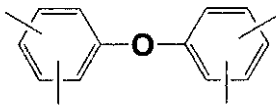
(A-9)



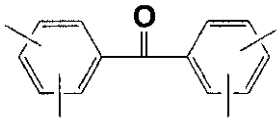
(A-10)



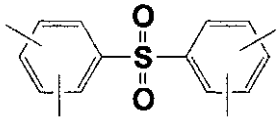
(A-11)



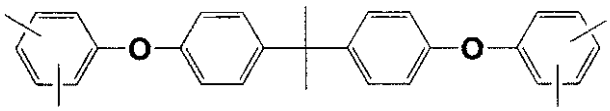
(A-12)



(A-13)



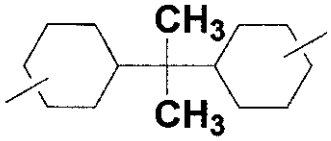
(A-14)



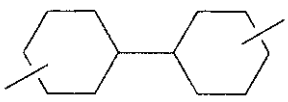
(A-15)

【００２５】

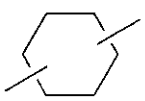
【化１２】



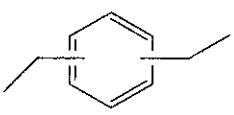
(B-1)



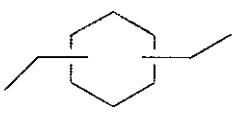
(B-2)



(B-3)



(B-4)

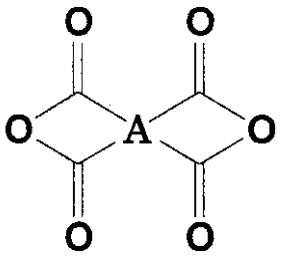


(B-5)

【００２６】

前記式（Ａ－１）乃至式（Ａ－１５）で表される基の中でも、耐熱性を向上させる観点から式（Ａ－１）乃至式（Ａ－８）で表される基が好ましく、特に式（Ａ－１）及び（Ａ

－２）から選択される基であることが好ましい。
また、前記式（Ｂ－１）乃至式（Ｂ－５）で表される基の中でも、特に（Ｂ－１）乃至（Ｂ－４）から選択される基であることが好ましい。
【００２７】
（Ａ）成分のポリエステルは、式（１）で表される単位構造からなるポリエステルが好ましく、その際、Ａ及びＢはそれぞれ独立に１種であっても複数種であってもよい。
この場合、他の諸性能に加えて耐熱性の向上を図るには、式（１）のＡの少なくとも６０モル％が上記式（Ａ－１）乃至式（Ａ－８）で表される基であることが好ましい。
【００２８】
（Ａ）成分のポリエステルの重量平均分子量は、１，０００乃至３０，０００であり、好ましくは１，５００乃至１０，０００である。（Ａ）成分のポリエステルの重量平均分子量が前記範囲より小さい場合、配向性及び溶剤耐性が低下し、前記範囲を超えると平坦化性が低下する場合がある。
【００２９】
＜（Ａ）成分の製造方法＞
本発明において、（Ａ）成分であるポリエステルは、下記式（ｉ）で表されるテトラカルボン酸二無水物（酸成分）と、下記式（ｉｉ）で表されるジオール化合物（ジオール成分）とを反応させて得られる。
【００３０】
【化１３】



（ｉ）



（ｉｉ）

【００３１】
上記式中、Ａ及びＢは前記式（１）における定義と同義である。
【００３２】
本発明において、酸成分及びジオール成分はそれぞれ独立に１種の化合物でも複数種の化合物であっても良い。
なお、本発明において、脂肪族のテトラカルボン酸二無水物を使用して得られるポリエステルを用いることにより、他の諸性能に加えて耐熱性の向上も実現することができる。このため本発明の（Ａ）成分のポリエステルは、使用する酸成分のうち少なくとも６０モル％が脂肪族のテトラカルボン酸二無水物、具体的には、式（ｉ）においてＡが前記式（Ａ－１）乃至式（Ａ－８）で表される基であるテトラカルボン酸二無水物であることが好ましい。
【００３３】
前記（Ａ）成分のポリエステルにおいて、テトラカルボン酸二無水物の合計量（酸成分の合計量）とジオール化合物の合計量（ジオール成分の合計量）の配合比、即ち〈ジオール化合物の合計モル数〉／〈テトラカルボン酸二無水物化合物の合計モル数〉は０．５乃至１．５であることが望ましい。通常の重縮合反応同様、このモル比が１に近いほど生成するポリエステルの重合度は大きくなり、分子量が増加する。
【００３４】
（Ａ）成分のポリエステルの末端は保存安定性の低下を避けるため、ジカルボン酸無水物またはアルコールで保護することが好ましい。配向性の点から酸無水物で保護することがより好ましい。
上記ポリエステルの末端は酸成分とジオール成分の配合比に依存して変化する。例えば、酸成分を過剰に反応させた場合、末端は酸無水物となりやすい。

また、ジオール成分を過剰に用いて重合した場合には、末端は水酸基になりやすい。この場合、該末端水酸基にカルボン酸無水物を反応させ、末端水酸基を酸無水物で封止することができる。このようなカルボン酸無水物の例としてはフタル酸無水物、トリメリット酸無水物、無水マレイン酸、ナフタル酸無水物、水素化フタル酸無水物、メチル－５－ノルボルネン－２，３－ジカルボン酸無水物、無水イタコン酸、テトラヒドロフタル酸無水物、メチルテトラヒドロフタル酸無水物、ビシクロ［２．２．２］オクテン－２，３－ジカルボン酸無水物等を挙げることができる。

【００３５】

上記（Ａ）成分のポリエステルの製造において、酸成分とジオール成分との反応温度は５０乃至２００℃、好ましくは８０乃至１７０℃の任意の温度を選択することができる。例えば、反応温度は１００℃乃至１４０℃、反応時間２乃至４８時間でポリエステルを得ることが出来る。

また、末端水酸基を酸無水物で保護する場合の反応温度は５０乃至２００℃、好ましくは８０乃至１７０℃の任意の温度を選択することができる。

【００３６】

上記酸成分とジオール成分との反応は、通常、溶剤中で行なわれる。その際に使用できる溶剤としては、水酸基やアミノ基等、酸無水物と反応する官能基を含有しないものなら特に限定されない。例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ－メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ジメチルスルホン、ヘキサメチルスルホキシド、ｍ－クレゾール、γ－ブチロラクトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、２－ヘプタノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、３－メトキシプロピオン酸メチル、２－メトキシプロピオン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、２－メトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、２－エトキシプロピオン酸エチル等を挙げることができる。

これらの溶媒は単独でも、混合して使用しても良いが、安全性、カラーフィルタのオーバーコート剤のラインへの適用性の点からプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートがより好ましい。

さらに、ポリエステルを溶解しない溶剤であっても、重合反応により生成したポリエステルが析出しない範囲で、上記溶剤に混合して使用してもよい。

【００３７】

また上記酸成分（式（ｉ））とジオール成分（式（ｉｉ））との反応の際には、触媒を用いることもできる。

ポリエステルの重合時に用いる触媒の具体例としては、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリエチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリプロピルアンモニウムクロリド、ベンジルトリプロピルアンモニウムブロミド、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムブロミド、テトラプロピルアンモニウムクロリド、テトラプロピルアンモニウムブロミド等の四級アンモニウム塩、テトラフェニルホスホニウムクロリド、テトラフェニルホスホニウムブロミド、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロリド、ベンジルトリフェニルホスホニウムブロミド、エチルトリフェニルホスホニウムクロリド、エチルトリフェニルホスホニウムブロミド等の４級ホスホンニウム塩を挙げることができる。

【００３８】

このようにして得られた（Ａ）成分のポリエステルを含む溶液は、熱硬化膜形成用ポリエステル組成物の調製にそのまま用いることができる。また、ポリエステルを水、メタノール、エタノール、ジエチルエーテル、ヘキサン等の貧溶剤に沈殿単離させて回収して用いることもできる。

【００３９】

＜（Ｂ）成分＞

本発明の（Ｂ）成分であるエポキシ基を２個以上有するエポキシ化合物としては、例えば、トリス（２，３－エポキシプロピル）イソシアヌレート、１，４－ブタンジオールジグリシジルエーテル、１，２－エポキシ－４－（エポキシエチル）シクロヘキサン、グリセロールトリグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、２，６－ジグリシジルフェニルグリシジルエーテル、１，１，３－トリス［ｐ－（２，３－エポキシプロポキシ）フェニル］プロパン、１，２－シクロヘキサンジカルボン酸ジグリシジルエステル、４，４’－メチレンビス（Ｎ，Ｎ－ジグリシジルアニリン）、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル－３，４－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、トリメチロールエタントリグリシジルエーテル及びビスフェノール－Ａ－ジグリシジルエーテル、及びペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル等を挙げることができる。

また、入手が容易である点から市販品の化合物を用いてもよい。以下にその具体例（商品名）を挙げるが、これらに限定されるものではない：ＹＨ－４３４、ＹＨ４３４Ｌ（東都化成（株）製）等のアミノ基を有するエポキシ樹脂；エポリードＧＴ－４０１、同ＧＴ－４０３、同ＧＴ－３０１、同ＧＴ－３０２、セロキサイド２０２１、セロキサイド３０００（ダイセル化学工業（株）製）等のシクロヘキセンオキサイド構造を有するエポキシ樹脂；エピコート１００１、同１００２、同１００３、同１００４、同１００７、同１００９、同１０１０、同８２８（以上、油化シェルエポキシ（株）（現ジャパンエポキシレジン（株））製）等のビスフェノールＡ型エポキシ樹脂；エピコート８０７（油化シェルエポキシ（株）（現ジャパンエポキシレジン（株））製）等のビスフェノールＦ型エポキシ樹脂；エピコート１５２、同１５４（以上、油化シェルエポキシ（株）（現ジャパンエポキシレジン（株））製）、ＥＰＰＮ２０１、同２０２（以上、日本化薬（株）製）等のフェノールノボラック型エポキシ樹脂；ＥＯＣＮ－１０２、ＥＯＣＮ－１０３Ｓ、ＥＯＣＮ－１０４Ｓ、ＥＯＣＮ－１０２０、ＥＯＣＮ－１０２５、ＥＯＣＮ－１０２７（以上、日本化薬（株）製）、エピコート１８０Ｓ７５（油化シェルエポキシ（株）（現ジャパンエポキシレジン（株））製）等のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂；デナコールＥＸ－２５２（ナガセケムテックス（株）製）、ＣＹ１７５、ＣＹ１７７、ＣＹ１７９、アラルダイトＣＹ－１８２、同ＣＹ－１９２、同ＣＹ－１８４（以上、ＣＩＢＡ－ＧＥＩＧＹ Ａ．Ｇ製）、エピクロン２００、同４００（以上、大日本インキ化学工業（株）製）、エピコート８７１、同８７２（以上、油化シェルエポキシ（株）（現ジャパンエポキシレジン（株））製）、ＥＤ－５６６１、ＥＤ－５６６２（以上、セラニーズコーティング（株）製）等の脂環式エポキシ樹脂；デナコールＥＸ－６１１、同ＥＸ－６１２、同ＥＸ－６１４、同ＥＸ－６２２、同ＥＸ－４１１、同ＥＸ－５１２、同ＥＸ－５２２、同ＥＸ－４２１、同ＥＸ－３１３、同ＥＸ－３１４、同ＥＸ－３２１（ナガセケムテックス（株）製）等の脂肪族ポリグリシジルエーテル等。

【００４０】

また、少なくとも二つのエポキシ基を有する化合物としてはエポキシ基を有するポリマーを使用することができる。そのようなポリマーとしては、エポキシ基を有するものであれば特に制限なく使用することができる。

上記エポキシ基を有するポリマーは、例えばエポキシ基を有する付加重合性モノマーを用いた付加重合により製造することができる。一例として、ポリグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートとエチルメタクリレートの共重合体、グリシジルメタクリレートとスチレンと２－ヒドロキシエチルメタクリレートの共重合体等の付加重合ポリマーや、エポキシノボラック等の縮重合ポリマーを挙げることができる。

或いは、上記エポキシ基を有するポリマーは、水酸基を有する高分子化合物とエピクロルヒドリン、グリシジルトシレート等のエポキシ基を有する化合物との反応により製造することもできる。

このようなポリマーの重量平均分子量としては、例えば、３００乃至２００，０００である。

【００４１】

これらのエポキシ基を２個以上有するエポキシ化合物は、単独または２種以上の組み合わせで使用することができる。

【００４２】

本発明の熱硬化膜形成用ポリエステル組成物における（Ｂ）成分のエポキシ基を２個以上有するエポキシ化合物の含有量は、（Ａ）成分のポリエステル１００質量部に基づいて３乃至５０質量部であることが好ましく、より好ましくは５乃至４０質量部であり、特に好ましくは１０乃至３０質量部である。この割合が過小である場合には、熱硬化膜形成用ポリエステル組成物から得られる硬化膜の溶剤耐性や耐熱性が低下し、他方、過大である場合には溶剤耐性が低下したり保存安定性が低下することがある。

【００４３】

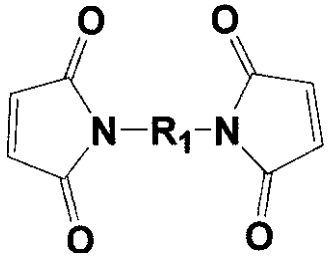
＜（Ｃ）成分＞

本発明においては（Ｃ）成分として下記の式（２）で示されるビスマレイミド化合物を含有しても良い。

（Ｃ）成分であるビスマレイミド化合物は、平坦化性を向上させることができる。

【００４４】

【化１４】



（２）

【００４５】

式中、R_1は、脂肪族基、環式構造を含む脂肪族基及び芳香族基からなる群から選ばれる有機基又はそれらの群から選ばれる複数の有機基の組み合わせからなる有機基である。そして、R_1には、エステル結合、エーテル結合、アミド結合、ウレタン結合等の結合を含んでいても良い。

【００４６】

このようなビスマレイミド化合物としては、例えば、Ｎ，Ｎ’－３，３－ジフェニルメタンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－（３，３－ジエチル－５，５－ジメチル）－４，４－ジフェニル－メタンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－４，４－ジフェニルメタンビスマレイミド、３，３－ジフェニルスルホンビスマレイミド、４，４－ジフェニルスルホンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－ｐ－ベンゾフェノンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－ジフェニルエタンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－ジフェニルエーテルビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－（メチレンジ－ジテトラヒドロフェニル）ビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－（３－エチル）－４，４－ジフェニルメタンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－（３、３－ジメチル）－４，４－ジフェニルメタンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－（３，３－ジエチル）－４，４－ジフェニルメタンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－（３，３－ジクロロ）－４，４－ジフェニルメタンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－イソホロンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－トリジンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－ジフェニルプロパンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－ナフタレンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－ｍ－フェニレンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－５－メトキシ－１，３－フェニレンビスマレイミド、２，２－ビス（４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル）プロパン、２，２－ビス（３－クロロ－４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル）プロパン、２，２－ビス（３－ブロモ－４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル）プロパン、２，２－ビス（３－エチル－４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル）プロパン、２，２－ビス（３－プロピル－４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル）プロパン、２，２－ビス（３－イソプロピル－４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル）プロパン、２，２－ビス（３－ブチル－４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル）プロパン、２，２－ビス（３－メトキシ－４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル）プロパン、１，１－

ビス（４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル）エタン、１，１－ビス（３－メチル－４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル）エタン、１，１－ビス（３－クロロ－４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル）エタン、１，１－ビス（３－ブロモ－４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル）エタン、３，３－ビス（４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル）ペンタン、１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロ－２，２－ビス（４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル）プロパン、１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロ－２，２－ビス（３，５－ジメチル－４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル）プロパン、１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロ－２，２－ビス（３，５－ジブロモ－４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル）プロパン、Ｎ，Ｎ’－エチレンジマレイミド、Ｎ，Ｎ’－ヘキサメチレンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－ドデカメチレンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－ｍ－キシレンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－ｐ－キシレンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－１，３－ビスメチレンシクロヘキサンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－２，４－トリレンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－２，６－トリレンビスマレイミド、等が挙げられる。これらのビスマレイミド化合物は特に上記のものに限定されるものではない。これらは、単独又は２種以上の成分を併用することが可能である。

【００４７】

これらのビスマレイミドのうち２，２－ビス（４－（４－マレイミドフェノキシ）フェニル）プロパン、Ｎ，Ｎ’－４，４－ジフェニルメタンビスマレイミド、Ｎ，Ｎ’－（３，３－ジエチル－５，５－ジメチル）－４，４－ジフェニル－メタンビスマレイミド等の芳香族ビスマレイミドが好ましい。

【００４８】

また、これらの芳香族ビスマレイミドのうち、より高い平坦化性を得るためには分子量１，０００以下のものが好ましい。

【００４９】

本発明において（Ｃ）成分のビスマレイミド化合物の使用割合は、（Ａ）成分のポリエステル１００質量部に対して０．５乃至５０質量部であることが好ましく、より好ましくは１乃至３０質量部であり、特に好ましくは２乃至２０質量部である。この割合が過小である場合には、熱硬化膜形成用ポリエステル組成物から得られる硬化膜の平坦化性が低下し、過大である場合には硬化膜の透過率が低下したり塗膜が荒れたりすることがある。

【００５０】

＜溶剤＞

本発明の熱硬化膜形成用ポリエステル組成物は、溶剤に溶解した溶液状態で用いられることが多い。その際に用いられる溶剤は、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分、必要に応じて（Ｃ）成分、及び／又は、後述するその他添加剤を溶解するものであり、斯様な溶解能を有する溶剤であれば、その種類及び構造などは特に限定されるものでない。

【００５１】

斯様な溶剤としては、（Ａ）成分の重合に用いた溶剤や下記の溶剤を挙げることができる。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、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ、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プロピルエーテル、乳酸エチル、乳酸ブチル、シクロヘキサノール、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、等が挙げられる。

これらの溶剤は、一種単独で、又は二種以上の組合せで使用することができる。

【００５２】

＜その他添加剤＞

更に、本発明の熱硬化膜形成用ポリエステル組成物は、本発明の効果を損なわない限りにおいて、必要に応じて、界面活性剤、レオロジー調整剤、シランカップリング剤等の接着補助剤、顔料、染料、保存安定剤、消泡剤、多価フェノールや多価カルボン酸等の溶解促進剤、酸化防止剤等を含有することができる。

酸化防止剤としては特にフェノール類が好ましく、その具体例として、２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－クレゾール、２，６－ジ－ｔ－ブチル－フェノール、２，４，６－トリス

（３’，５’－ジ－ｔ－ブチル－４’－ヒドロキシベンジル）メシチレン、ペンタエリスリトールテトラキス［３－（３’，５’－ジ－ｔ－ブチル－４’－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］、アセトンビス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）メルカプトール、４，４’－メチレンビス（２，６－ジ－ｔ－ブチルフェノール）、３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオン酸メチル、４，４’－チオジ（２，６－ジ－ｔ－ブチルフェノール）、トリス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）イソシアヌル酸、ビス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）スルフィド等が挙げられる。

【００５３】

＜熱硬化膜形成用ポリエステル組成物＞

本発明の熱硬化膜形成用ポリエステル組成物は、（Ａ）成分のポリエステル、（Ｂ）成分のエポキシ基を２個以上有するエポキシ化合物を含有し、所望により（Ｃ）成分のビスマレイミド化合物、更にその他添加剤のうち一種以上を含有することができる組成物である。そして、通常は、それらが溶剤に溶解した溶液として用いられることが多い。

【００５４】

中でも、本発明の熱硬化膜形成用ポリエステル組成物の好ましい例は、以下のとおりである。

［１］：（Ａ）成分１００質量部に基づいて、３乃至５０質量部の（Ｂ）成分を含有する熱硬化膜形成用ポリエステル組成物。

［２］：（Ａ）成分１００質量部に基づいて、３乃至５０質量部の（Ｂ）成分、溶剤を含有する熱硬化膜形成用ポリエステル組成物。

［３］：（Ａ）成分１００質量部に基づいて、３乃至５０質量部の（Ｂ）成分、０．５乃至５０質量部の（Ｃ）成分を含有する熱硬化膜形成用ポリエステル組成物。

［４］：（Ａ）成分１００質量部に基づいて、３乃至５０質量部の（Ｂ）成分、０．５乃至５０質量部の（Ｃ）成分、溶剤を含有する熱硬化膜形成用ポリエステル組成物。

【００５５】

本発明の熱硬化膜形成用ポリエステル組成物を溶液として用いる場合の配合割合、調製方法等を以下に詳述する。

本発明の熱硬化膜形成用ポリエステル組成物における固形分の割合は、各成分が均一に溶剤に溶解している限り、特に限定されるものではないが、１乃至８０質量％であり、好ましくは５乃至６０質量％であり、より好ましくは１０乃至５０質量％である。ここで、固形分とは、熱硬化膜形成用ポリエステル組成物の全成分から溶剤を除いたものをいう。

【００５６】

本発明の熱硬化膜形成用ポリエステル組成物の調製方法は、特に限定されないが、その調製法としては、例えば、（Ａ）成分を溶剤に溶解し、この溶液に（Ｂ）成分、さらには（Ｃ）成分を所定の割合で混合し、均一な溶液とする方法、或いは、この調製法の適当な段階において、必要に応じてその他添加剤を更に添加して混合する方法が挙げられる。

【００５７】

本発明の熱硬化膜形成用ポリエステル組成物の調製にあたっては、溶剤中における重合反応によって得られるポリエステルの溶液をそのまま使用することができる。この場合、この（Ａ）成分の溶液に前記と同様に（Ｂ）成分、（Ｃ）成分などを入れて均一な溶液とする際に、濃度調整を目的としてさらに溶剤を追加投入してもよい。このとき、ポリエステルの生成過程で用いられる溶剤と、熱硬化膜形成用ポリエステル組成物の調製時に濃度調整のために用いられる溶剤とは同一であってもよいし、異なってもよい。

【００５８】

而して、調製された熱硬化膜形成用ポリエステル組成物の溶液は、孔径が０．２μｍ程度のフィルタなどを用いて濾過した後、使用することが好ましい。

【００５９】

＜塗膜、硬化膜及び液晶配向膜＞

本発明の熱硬化膜形成用ポリエステル組成物を基板（例えば、シリコン／二酸化シリコ

ン被覆基板、シリコンナイトライド基板、金属、例えば、アルミニウム、モリブデン、クロムなどが被覆された基板、ガラス基板、石英基板、ＩＴＯ基板等）やフィルム（例えば、トリアセチルセルロースフィルム、ポリエステルフィルム、アクリルフィルム等の樹脂フィルム）等の上に、回転塗布、流し塗布、ロール塗布、スリット塗布、スリットに続いた回転塗布、インクジェット塗布、印刷などによって塗布し、その後、ホットプレート又はオーブン等で予備乾燥（プリベーク）することにより、塗膜を形成することができる。その後、この塗膜を加熱処理することにより、被膜が形成される。

【００６０】

この加熱処理の条件としては、例えば、温度７０℃乃至１６０℃、時間０．３乃至６０分間の範囲の中から適宜選択された加熱温度及び加熱時間が採用される。加熱温度及び加熱時間は、好ましくは８０℃乃至１４０℃、０．５乃至１０分間である。

【００６１】

また、熱硬化膜形成用ポリエステル組成物から形成される被膜の膜厚は、例えば０．１乃至３０μｍであり、使用する基板の段差や光学的、電気的性質を考慮し適宜選択することができる。

【００６２】

ポストベークとしては、一般に、温度１４０℃乃至２５０℃の範囲の中から選択された加熱温度にて、ホットプレート上の場合には５乃至３０分間、オーブン中の場合には３０乃至９０分間処理するという方法が採られる。

【００６３】

上記のような条件のもとで、本発明の熱硬化膜形成用ポリエステル組成物を硬化させることにより、基板の段差を充分に平坦化でき、高透明性を有する硬化膜を形成することができる。

【００６４】

このようにして形成した硬化膜はラビング処理を行うことで液晶材配向膜、即ち、液晶性を有する化合物を配向させる層として機能させることができる。

ラビング処理の条件としては、一般に回転速度３００乃至１０００ｒｐｍ、送り速度３乃至２０ｍｍ／秒、押し込み量０．１乃至１ｍｍという条件が用いられる。

その後、純水等を用いて超音波洗浄によりラビングにより生じた残渣が除去される。

【００６５】

このようにして形成された液晶配向膜上に、位相差材料を塗布した後、位相差材料を液晶状態として光硬化させ、光学異方性を有する層を形成することができる。

位相差材料としては、例えば、重合性基を有する液晶モノマーやそれを含有する組成物等が用いられる。

【００６６】

そして、液晶配向膜を形成する基材がフィルムである場合は、光学異方性フィルムとして有用である。

【００６７】

また、上記のようにして形成された液晶配向膜を有する２枚の基板を、スペーサーを介して液晶配向膜が向かい合うように張り合わせた後、それらの基板の間に、液晶を注入して、液晶が配向した液晶表示素子とすることができる。

【００６８】

そのため、本発明の熱硬化膜形成用ポリエステル組成物は、各種光学異方性フィルム、液晶表示素子に好適に用いることができる。

【００６９】

また、本発明の熱硬化膜形成用ポリエステル組成物は少なくとも必要な水準の平坦化性を有するため、薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）型液晶表示素子、有機ＥＬ素子等の各種ディスプレイにおける保護膜、平坦化膜、絶縁膜等の硬化膜を形成する材料としても有用であり、特に、カラーフィルタのオーバーコート材、ＴＦＴ型液晶素子の層間絶縁膜、有機ＥＬ素子の絶縁膜等を形成する材料としても好適である。

【実施例】
【００７０】
以下、実施例を挙げて、本発明を更に詳しく説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものでない。
【００７１】
［実施例で用いる略記号］
以下の実施例で用いる略記号の意味は、次のとおりである。
＜ポリエステル原料＞
ＨＢＰＤＡ：３，３’－４，４’－ビシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物
ＨＰＭＤＡ：１，２，４，５－シクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物
ＢＰＤＡ：ビフェニルテトラカルボン酸二無水物
ＴＤＡ：４－（２，５－ジオキソテトラヒドロフラン－３－イル）－１，２，３，４－テトラヒドロナフタレン－１，２－ジカルボン酸無水物[4-(2,5-dioxotetrahydrofuran-3-yl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene-1,2-dicarboxylic acid anhydride]
６ＦＤＡ：４，４’－（ヘキサフルオロイソプロピリデン）フタル酸二無水物
ＰＭＤＡ：ピロメリット酸二無水物
ＯＤＰＡ：ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物
酸二無水物
ＨＢＰＡ：水素化ビスフェノールＡ
ＣＨＤＯ：１，４－シクロヘキサンジオール
ｐＸＧ：ｐ－キシレングリコール
ＴＨＰＡ：１，２，５，６－テトラヒドロフタル酸無水物
＜触媒＞
ＢＴＥＡＣ：ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド
＜ポリイミド前駆体原料＞
ＣＢＤＡ：シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物
ｐＤＡ：ｐ－フェニレンジアミン
＜アクリル共重合体原料＞
ＭＡＡ：メタクリル酸
ＭＭＡ：メチルメタクリレート
ＨＥＭＡ：２－ヒドロキシエチルメタクリレート
ＣＨＭＩ：Ｎ－シクロヘキシルマレイミド
ＡＩＢＮ：アゾビスイソブチロニトリル
＜エポキシ化合物＞
ＣＥＬ：ダイセル化学製セロキサイドＰ－２０２１（製品名）（化合物名：３，４－エポキシシクロヘキセニルメチル－３’，４’－エポキシシクロヘキセンカルボキシレート）
＜ビスマレイミド化合物＞
ＢＭＩ１：Ｎ，Ｎ’－（３，３－ジエチル－５，５－ジメチル）－４，４－ジフェニル－メタンビスマレイミド
＜溶剤＞
ＰＧＭＥＡ：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
ＮＭＰ：Ｎ－メチルピロリドン
【００７２】
以下の合成例に従い得られるポリエステル、ポリイミド前駆体及びアクリル共重合体の数平均分子量及び重量平均分子量は、日本分光（株）製ＧＰＣ装置（Ｓｈｏｄｅｘ（登録商標）カラムＫＦ８０３ＬおよびＫＦ８０４Ｌ）を用い、溶出溶媒テトラヒドロフランを流量１ｍｌ／分でカラム中に（カラム温度４０℃）流して溶離させるという条件で測定した。なお、下記の数平均分子量（以下、Ｍｎと称す。）及び重量平均分子量（以下、Ｍｗと称す。）は、ポリスチレン換算値にて表した。
【００７３】

＜合成例１＞
ＨＢＰＤＡ　１２．０ｇ、ＨＢＰＡ１０．２ｇ、ＴＨＰＡ　０．９５ｇ、及び触媒としてＢＴＥＡＣ　０．２２ｇをＰＧＭＥＡ　５４．４８ｇ中にて１２０℃で１９時間反応させることにより、ポリエステル溶液（固形分濃度：３０．０質量％）を得た（Ｐ１）。得られたポリエステルのＭｎは２，２８０、Ｍｗは４，２００であった。
【００７４】
＜合成例２＞
ＨＢＰＤＡ　１８．０ｇ、ＢＰＤＡ４．５４ｇ、ＨＢＰＡ１５．９ｇ、ＴＨＰＡ　２．０１ｇ、及び触媒としてＢＴＥＡＣ　０．１９ｇをＰＧＭＥＡ　９５．１ｇ中にて１２０℃で１９時間反応させることにより、ポリエステル溶液（固形分濃度：３０．０質量％）を得た（Ｐ２）。得られたポリエステルのＭｎは１，５１０、Ｍｗは３，５７０であった。
【００７５】
＜合成例３＞
ＨＰＭＤＡ　１４．０ｇ、ＢＰＤＡ４．６０ｇ、ＨＢＰＡ１６．９ｇ、ＴＨＰＡ　２．１４ｇ、及び触媒としてＢＴＥＡＣ　０．０９ｇをＰＧＭＥＡ　８８．６ｇ中にて１２０℃で１９時間反応させることにより、ポリエステル溶液（固形分濃度：３０．０質量％）を得た（Ｐ３）。得られたポリエステルのＭｎは１，６４３、Ｍｗは２，３８０であった。
【００７６】
＜合成例４＞
ＢＰＤＡ　４０．０ｇ、ＨＢＰＡ３５．３ｇ、ＢＴＥＡＣ　０．７７ｇをＰＧＭＥＡ　１７５．７ｇ中にて１２０℃で１時間反応させた後ＴＨＰＡ　３．３１ｇを添加し１９時間反応させることにより、ポリエステル重合体溶液（固形分濃度：３０．０質量％）を得た（Ｐ４）。得られたポリエステル重合体のＭｎは１，１００、Ｍｗは２，５８０であった。
【００７７】
＜合成例５＞
ＴＤＡ　１５．０ｇ、ｐＸＧ７．２５ｇ、ＢＴＥＡＣ０．２８ｇをＰＧＭＥＡ　５１．９ｇ中にて１２０℃で１時間反応させた後ＴＨＰＡ０．７６ｇを添加し１９時間反応させることにより、ポリエステル重合体溶液（固形分濃度：３０．０質量％）を得た（Ｐ５）。得られたポリエステル重合体のＭｎは１，２００、Ｍｗは２，８００であった。
【００７８】
＜合成例６＞
６ＦＤＡ　４０．０ｇ、ＣＨＤＯ　１１．３ｇ、ＢＴＥＡＣ０．５１ｇをＰＧＭＥＡ　１１９．７ｇ中にて１２０℃で１時間反応させた後ＴＨＰＡ２．１９ｇを添加し１９時間反応させることにより、ポリエステル重合体溶液（固形分濃度：３０．０質量％）を得た（Ｐ６）。得られたポリエステル重合体のＭｎは２，１００、Ｍｗは３，８００であった。
【００７９】
＜合成例７＞
ＰＭＤＡ　４０．０ｇ、ＨＢＰＡ４７．６ｇ、ＢＴＥＡＣ　１．０４ｇをＰＧＭＥＡ　２０４．４ｇ中にて１２０℃で１時間反応させた後ＴＨＰＡ４．４６ｇを添加し１９時間反応させることにより、ポリエステル重合体溶液（固形分濃度：３０．０質量％）を得た（Ｐ７）。得られたポリエステル重合体のＭｎは１，１００、Ｍｗは２，８５０であった。
【００８０】
＜合成例８＞
ＯＤＰＡ　２０．０ｇ、ＣＨＤＯ　８．１０ｇ、ＢＴＥＡＣ　０．３７ｇをＰＧＭＥＡ　６５．５ｇ中にて１２０℃で１時間反応させた後ＴＨＰＡ１．５７ｇを添加し１９時間

反応させることにより、ポリエステル重合体溶液（固形分濃度：３０．０質量％）を得た（Ｐ８）。得られたポリエステル重合体のＭｎは１，４００、Ｍｗは２，７３０であった。

【００８１】

＜合成例９＞

ＣＢＤＡ　１７．７ｇ、ｐＤＡ１０．２ｇをＮＭＰ　６６．４ｇ中にて２３℃で２４時間反応させることにより、ポリイミド前駆体溶液（固形分濃度：３０．０質量％）を得た（Ｐ９）。得られたポリイミド前駆体のＭｎは５，８００、Ｍｗは１２，５００であった。

【００８２】

＜合成例１０＞

モノマー成分として、ＭＡＡ　１０．９ｇ、ＣＨＭＩ　３５．３ｇ、ＨＥＭＡ　２５．５ｇ、ＭＭＡ　２８．３ｇを使用し、ラジカル重合開始剤としてＡＩＢＮ　５ｇを使用し、これらを溶剤ＰＧＭＥＡ　１５０ｇ中において温度６０℃乃至１００℃で重合反応させることにより、アクリル共重合体溶液（固形分濃度：４０．０質量％）を得た（Ｐ１０）。得られたアクリル共重合体の溶液のＭｎは３，８００、Ｍｗは６，７００であった。

【００８３】

【表１】

		モノマー(g)				分子量	
						Mn	Mw
合成例1	P1	HBPDA (12.0)	HBPA (10.2)	THPA (0.95)		2,280	4,200
合成例2	P2	HBPDA (18.0)	BPDA (4.54)	HBPA (15.9)	THPA (2.01)	1,510	3,570
合成例3	P3	HPMDA (14.0)	BPDA (4.60)	HBPA (16.9)	THPA (2.14)	1,643	2,380
合成例4	P4	BPDA (40.0)	HBPA (35.3)	THPA (3.31)		1,100	2,580
合成例5	P5	TDA (15.0)	pXG (7.25)	THPA (0.76)		1,200	2,800
合成例6	P6	6FDA (40.0)	CHDO (11.3)	THPA (2.19)		2,100	3,800
合成例7	P7	PMDA (40.0)	HBPA (47.6)	THPA (4.46)		1,100	2,850
合成例8	P8	ODPA (20.0)	CHDO (8.10)	THPA (1.57)		1,400	2,730
合成例9	P9	CBDA (17.7)	pDA (10.2)			5,800	12,500
合成例10	P10	MAA (10.9)	CHMI (35.3)	HEMA (25.5)	MMA (28.3)	3,800	6,700

＊分子量はポリスチレン換算値

【００８４】

＜実施例１乃至実施例１０及び比較例１乃至比較例３＞

表２に示す組成にて実施例１乃至実施例１０及び比較例１乃至比較例３の各組成物を調製し、それぞれについて、平坦化性、溶剤耐性、透過率並びに配向性の評価を行った。

【００８５】
【表２】

	(A)成分※の溶液(g)	(B)成分 (g)	(C)成分 (g)	溶剤 (g)
実施例1	P1 20	CEL 1.2	—	PGMEA 5.47
実施例2	P1 20	CEL 1.2	BMI1 0.6	PGMEA 5.47
実施例3	P2 20	CEL 1.2	BMI1 0.6	PGMEA 5.47
実施例4	P3 20	CEL 1.2	BMI1 0.6	PGMEA 5.47
実施例5	P4 20	CEL 1.2		PGMEA 5.47
実施例6	P5 20	CEL 1.2		PGMEA 5.47
実施例7	P6 20	CEL 1.2		PGMEA 5.47
実施例8	P7 20	CEL 1.2		PGMEA 5.47
実施例9	P8 20	CEL 1.2		PGMEA 5.47
実施例10	P4 20	CEL 1.2	BMI1 0.6	PGMEA 7.09
比較例1	P1 20	—	—	PGMEA 2.22
比較例2	P9 20	CEL 1.2	—	NMP 2.97
比較例3	P10 20	CEL 1.2	—	PGMEA 2.80

※P1～P8:ポリエステル溶液　P9:ポリイミド前駆体溶液　P10:アクリル共重合体溶液

【００８６】
［平坦化性の評価］
実施例１乃至実施例１０並びに比較例１乃至比較例３の各組成物を高さ０．５μｍ、ライン幅１０μｍ、ライン間スペース５０μｍの段差基板（ガラス製）上にスピンコーターを用いて塗布した後、温度１００℃で１２０秒間ホットプレート上においてプリベークを行い、膜厚２．８μｍの塗膜を形成した。膜厚はＦＩＬＭＥＴＲＩＣＳ社製　Ｆ２０を用いて測定した。この塗膜を温度２３０℃で３０分間加熱することによりポストベークを行い、膜厚２．５μｍの硬化膜を形成した。
段差基板ライン上の塗膜とスペース上の塗膜の膜厚差を測定し（図１参照）、平坦化率（ＤＯＰ）＝１００×〔１－｛塗膜の膜厚差（μｍ）／段差基板の高さ（０．５μｍ）｝〕の式を用いて平坦化率を求めた。
【００８７】
［溶剤耐性の評価］
実施例１乃至実施例１０並びに比較例１乃至比較例３の各組成物をシリコンウェハにスピンコーターを用いて塗布した後、温度１００℃で１２０秒間ホットプレート上においてプリベークを行い、膜厚２．８μｍの塗膜を形成した。膜厚はＦＩＬＭＥＴＲＩＣＳ社製Ｆ２０を用いて測定した。この塗膜を温度２３０℃で３０分間ホットプレート上におい

てポストベークを行い、膜厚２．５μｍの硬化膜を形成した。
この硬化膜をＰＧＭＥＡ又はＮＭＰ中に６０秒間浸漬させた後、それぞれ温度１００℃にて６０秒間乾燥し、膜厚を測定した。ＰＧＭＥＡ又はＮＭＰ浸漬後の膜厚変化がないものを○、浸漬後に膜厚の減少が見られたものを×とした。
【００８８】
［光透過率（透明性）の評価］
実施例１乃至実施例１０並びに比較例１乃至比較例３の各組成物を石英基板上にスピンコーターを用いて塗布した後、温度１００℃で１２０秒間ホットプレート上においてプリベークを行い膜厚２．８μｍの塗膜を形成した。膜厚はＦＩＬＭＥＴＲＩＣＳ社製　Ｆ２０を用いて測定した。この塗膜を温度２３０℃で３０分間ホットプレート上においてポストベークを行い硬化膜を形成した。
この硬化膜を紫外線可視分光光度計（（株）島津製作所製ＳＨＩＭＡＤＳＵ　ＵＶ－２５５０型番）を用いて波長４００ｎｍ時の透過率を測定した。
【００８９】
［配向性の評価］
実施例１乃至実施例１０並びに比較例１乃至比較例３の各組成物をＩＴＯ基板上にスピンコーターを用いて塗布した後、温度１００℃で１２０秒間ホットプレート上においてプリベークを行い膜厚２．８μｍの塗膜を形成した。膜厚はＦＩＬＭＥＴＲＩＣＳ社製　Ｆ２０を用いて測定した。この膜を温度２３０℃で３０分間ホットプレート上においてポストベークを行い硬化膜を形成した。
この硬化膜を回転速度７００ｒｐｍ、送り速度１０ｍｍ／秒、押し込み量０．４５ｍｍでラビング処理した。ラビング処理した基板を純水で５分間超音波洗浄した。この基板上に液晶モノマーからなる位相差材料をスピンコーターを用いて塗布した後、１００℃で４０秒間、５５℃で３０秒間ホットプレート上においてプリベークを行い膜厚１．１μｍの塗膜を形成した。この基板を窒素雰囲気下２，０００ｍＪで露光した。作製した基板を偏向板に挟み、配向性を目視にて確認した。基板を４５度に傾けた時と傾けない時で光の透過性が著しく変化するものを○、変化しないものを×とした。
【００９０】
［耐熱性の評価］
実施例１乃至実施例４並びに比較例１乃至比較例３の各組成物を石英基板上にスピンコーターを用いて塗布した後、温度１００℃で１２０秒間ホットプレート上においてプリベークを行った後温度２３０℃で３０分間ホットプレート上においてポストベークを行い硬化膜を形成し、膜厚をＦＩＬＭＥＴＲＩＣＳ社製　Ｆ２０を用いて測定した。その後さらに硬化膜を温度２３０℃にて６０分間ホットプレート上において焼成し再度膜厚を測定し、ポストベーク後からの膜厚の変化率を算出した。なお、耐熱性を有する硬化膜と認められるには、少なくとも膜厚変化率±５％未満の性能を有するものであることが望まれる。
【００９１】
［評価の結果］
以上の評価を行った結果を、次の表３に示す。
【００９２】

【表３】

	平坦化率(%)	溶剤耐性		配向性	耐熱性	透過率
		PGMEA	NMP			
実施例1	82	○	○	○	−1%	100%
実施例2	85	○	○	○	−1%	100%
実施例3	82	○	○	○	−3%	99%
実施例4	80	○	○	○	−3%	98%
実施例5	74	○	○	○	−※1	98%
実施例6	60	○	○	○	−※1	97%
実施例7	58	○	○	○	−※1	98%
実施例8	55	○	○	○	−※1	97%
実施例9	72	○	○	○	−※1	96%
実施例10	81	○	○	○	−※1	96%
比較例1	−※2	×	×	−※2	−※2	−%※2
比較例2	25	○	○	○	−3%	85%
比較例3	88	○	○	×	−0.5%	96%

※1 測定せず

※2 硬化膜形成されず測定不能。

【００９３】

実施例１乃至実施例１０は、平坦化率、ＰＧＭＥＡ、ＮＭＰのいずれに対しても耐性がみられた。またいずれも良好な配向性を示し、高温焼成後も高い透過率（透明性）を達成した。特に実施例１乃至実施例４においては、膜厚変化率±５％未満の硬化膜が得られ、耐熱性を有していることが確認された。

【００９４】

一方、比較例１は硬化膜が形成されなかった。

また、比較例２は、溶剤耐性、耐熱性及び配向性は良好であったが、平坦化率が非常に低い結果となった。

そして比較例３は、平坦化率、耐熱性、溶剤耐性及び透過率は良好とする結果が得られたが、配向性に劣るとする結果となった。

【００９５】

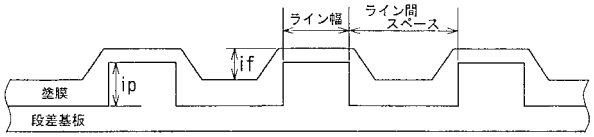
以上のように、本発明の熱硬化膜形成用ポリエステル組成物は、硬化膜形成時にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのグリコール系溶剤の使用が可能であり、しかも得られた硬化膜は、優れた光透過性、溶剤耐性、耐熱性、平坦化性及び配向性のいずれの性能も良好な結果が得られた。

【産業上の利用可能性】

【００９６】

本発明による熱硬化膜形成用ポリエステル組成物は、光学異方性フィルムや液晶表示素子の液晶配向膜として非常に有用であり、更に、薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）型液晶表示素子、有機ＥＬ素子等の各種ディスプレイにおける保護膜、平坦化膜、絶縁膜等の硬化膜を形成する材料、特に、ＴＦＴ型液晶素子の層間絶縁膜、カラーフィルタの保護膜、有機ＥＬ素子の絶縁膜等を形成する材料としても好適である。

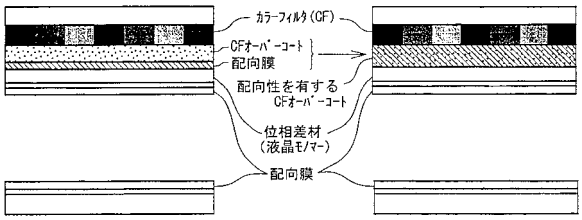
【図１】



平坦化率（DOP）＝（1-if/ip）×100

【図２】

(a) (b)



フロントページの続き

Ｆターム(参考) 4J002 CD00X CD05X CF00W CF03W EU026 GP00 GQ00
4J036 AA01 AD08 AJ05 AJ08 AJ09 AJ10 AJ18 DB17 DB21 DB23
FA12 FB11 JA15