

(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2019-172970

(P2019-172970A)

(43) 公開日 令和1年10月10日(2019.10.10)

(51) Int.Cl.

**C08L 79/08** (2006.01)  
**C08G 73/10** (2006.01)  
**H01L 31/0392** (2006.01)  
**G02F 1/1333** (2006.01)

F 1

C08L 79/08  
C08G 73/10  
H01L 31/04 284  
G02F 1/1333 500

テーマコード(参考)

2H190  
4J002  
4J043  
5F151

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2019-35482 (P2019-35482)  
(22) 出願日 平成31年2月28日 (2019.2.28)  
(31) 優先権主張番号 特願2018-57748 (P2018-57748)  
(32) 優先日 平成30年3月26日 (2018.3.26)  
(33) 優先権主張国・地域又は機関  
日本国 (JP)

(71) 出願人 000003159  
東レ株式会社  
東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号  
(72) 発明者 宮崎 大地  
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内  
(72) 発明者 立花 康子  
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内  
(72) 発明者 佐伯 昭典  
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内  
F ターム(参考) 2H190 JB03 JC07 JC08  
4J002 CM041 FD010 FD200 FD310 GP00  
GQ00 HA05

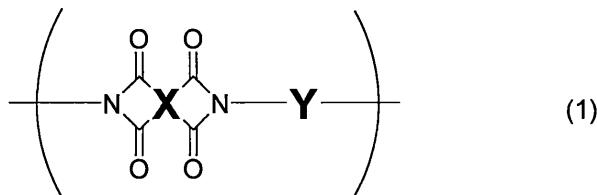
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】表示デバイスまたは受光デバイスの基板用樹脂組成物、並びに、それを用いた表示デバイスまたは受光デバイスの基板、表示デバイス、受光デバイス、表示デバイスまたは受光デバイスの製造

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】支持体に成膜したときのストレスの発生が小さく、またレーザーリフトオフ時の照射エネルギーを低下させることができる表示デバイスまたは受光デバイスの基板用樹脂組成物の提供。

【解決手段】式(1)またはその前駆体で表される繰り返し単位を主成分とする樹脂を含み、表示デバイスまたは受光デバイスの基板として用いられる樹脂組成物。



10

(X : 炭素数 2 以上の 4 値のテトラカルボン酸残基、Y : 炭素数 2 以上の 2 値のジアミン残基。ただし、樹脂中の全ての X および Y のうちの 1 モル % 以上は、炭素数 4 ~ 8 の脂環式炭化水素の少なくとも 4 つ以上の水素原子が炭素数 4 ~ 12 の炭化水素基で置換された構造を有する、4 値のテトラカルボン酸残基および / または 2 値のジアミン残基。)

【選択図】なし

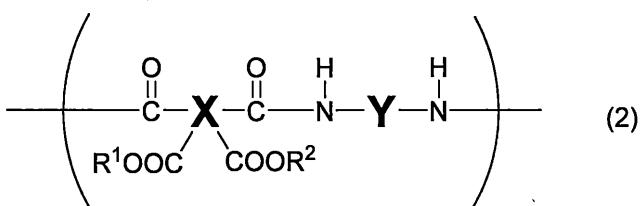
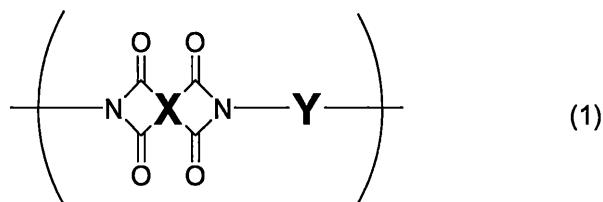
20

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

化学式(1)または(2)で表される繰り返し単位を主成分とする樹脂を含み、表示デバイスまたは受光デバイスの基板として用いられる樹脂組成物。

## 【化1】

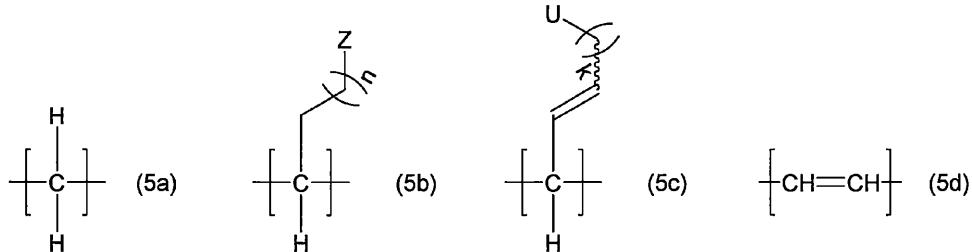
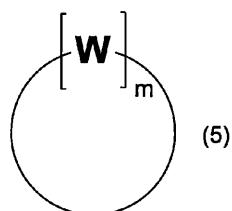


(化学式(1)および(2)中、Xは炭素数2以上の4価のテトラカルボン酸残基を示し、Yは炭素数2以上の2価のジアミン残基を示す。ただし、樹脂中の全てのXおよびYのうちの1モル%以上は、炭素数4~8の脂環式炭化水素の少なくとも4つ以上の水素原子が炭素数4~12の炭化水素基で置換された構造を有する、4価のテトラカルボン酸残基および/または2価のジアミン残基を示す。R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1~10の炭化水素基、炭素数1~10のアルキルシリル基、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、イミダゾリウムイオンまたはピリジニウムイオンを示す。)

## 【請求項 2】

前記樹脂中の全てのYのうちの1モル%以上が、化学式(5)で表されるジアミンの残基であることを特徴とする請求項1に記載の樹脂組成物。

## 【化2】



(化学式(5)中、mは4~8のいずれかの整数を示す。m個のWは、それぞれ独立に、化学式(5a)~(5d)で表される構造単位のいずれかを示す。化学式(5b)中のZおよび化学式(5c)中のUは水素原子またはアミノ基を示す。nおよびkは、3~11のいずれかの整数を示す。)

10

20

30

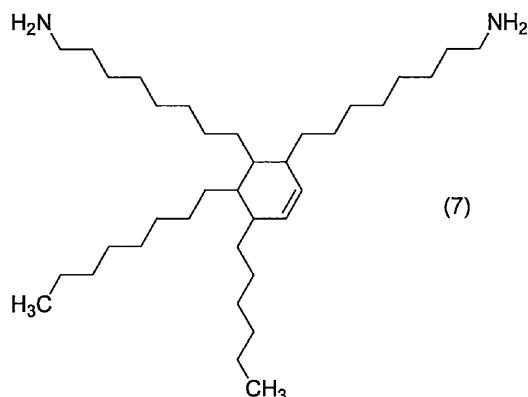
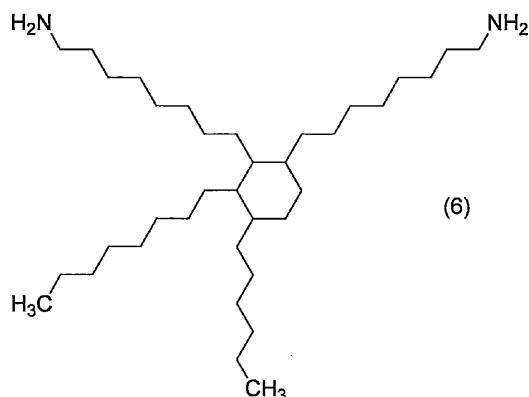
40

50

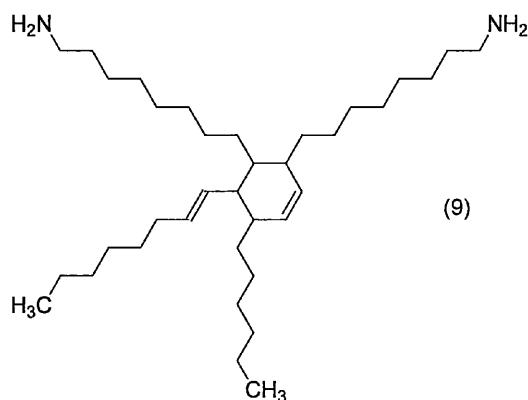
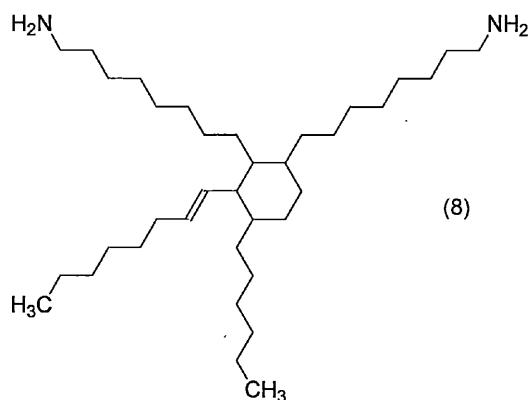
## 【請求項3】

前記樹脂中の全てのYのうちの1モル%以上が、化学式(6)～(9)のいずれかで表されるジアミンの残基であることを特徴とする請求項1または2に記載の樹脂組成物。

## 【化3】



10



20

## 【請求項4】

30

さらに溶剤を含む請求項1～3のいずれかに記載の樹脂組成物。

## 【請求項5】

支持体に請求項4に記載の樹脂組成物を塗布する工程と、  
該塗布膜を加熱して該支持体の上に樹脂膜を形成する工程と、  
該樹脂膜の上に表示デバイスまたは受光デバイスを形成する工程と、  
を含む表示デバイスまたは受光デバイスの製造方法。

## 【請求項6】

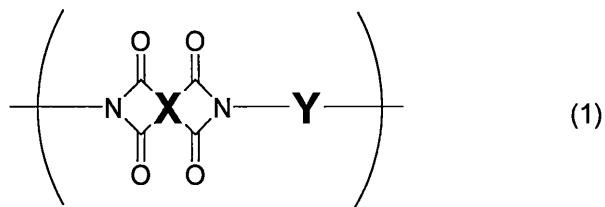
さらに前記支持体を除去する工程を含む請求項5に記載の表示デバイスまたは受光デバイスの製造方法。

## 【請求項7】

40

化学式(1)で表される繰り返し単位を主成分とする樹脂を含むことを特徴とする表示デバイスまたは受光デバイスの基板。

## 【化4】



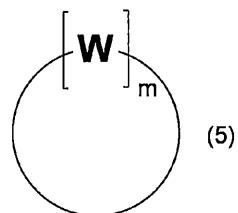
(化学式(1)中、Xは、炭素数2以上の4価のテトラカルボン酸残基を示し、Yは、炭素数2以上の2価のジアミン残基を示す。ただし、樹脂中の全てのXおよびYのうちの1モル%以上は、炭素数4~8の脂環式炭化水素の少なくとも4つ以上の水素原子が炭素数4~12の炭化水素基で置換された構造を有する、4価のテトラカルボン酸残基および/または2価のジアミン残基を示す。)

10

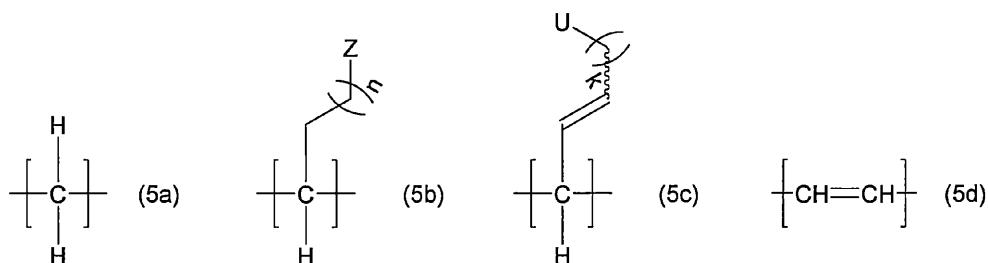
## 【請求項8】

前記樹脂中の全てのYのうちの1モル%以上が、化学式(5)で表されるジアミンの残基であることを特徴とする請求項7に記載の基板。

## 【化5】



20



30

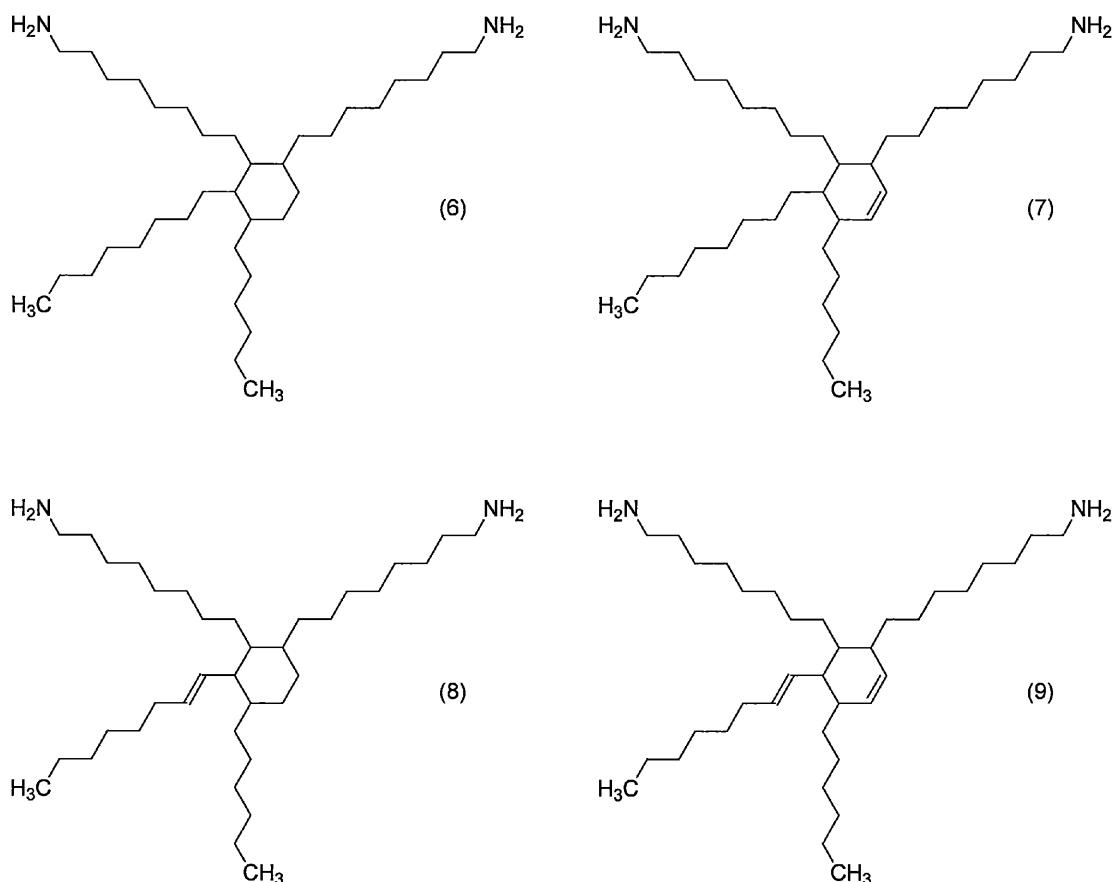
(化学式(5)中、mは4~8のいずれかの整数を示す。m個のWは、それぞれ独立に、化学式(5a)~(5d)で表される構造単位のいずれかを示す。化学式(5b)中のZおよび化学式(5c)中のUは水素原子またはアミノ基を示す。nおよびkは、3~11のいずれかの整数を示す。)

## 【請求項9】

前記樹脂中の全てのYのうちの1モル%以上が、化学式(6)~(9)のいずれかで表されるジアミンの残基であることを特徴とする請求項7または8に記載の基板。

40

【化6】



## 【請求項 10】

請求項 7 ~ 9 のいずれかに記載の基板の上に表示素子または受光素子が形成されている表示デバイスまたは受光デバイス。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、表示デバイスまたは受光デバイスの基板用樹脂組成物、並びに、それを用いた表示デバイスまたは受光デバイスの基板、表示デバイス、受光デバイス、表示デバイスまたは受光デバイスの製造方法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

ポリイミドはその優れた電気絶縁性、耐熱性、機械特性により、様々な電子デバイスの材料として使用されている。最近では、有機ELディスプレイ、電子ペーパー、液晶ディスプレイ、マイクロLEDなどの表示デバイスや、太陽電池などの受光デバイスの基板に耐熱性樹脂膜を用いることで、衝撃に強く、フレキシブルな表示デバイスや受光デバイスを製造することができる。

## 【0003】

ポリイミドフィルムを表示デバイスや受光デバイスの基板として使用する場合、まず、ポリイミド樹脂やポリイミド樹脂の前駆体であるポリアミド酸樹脂を含む溶液（以下「ポリイミドワニス」という）をガラス基板などの支持体に塗布する。これを加熱して硬化させて得られるポリイミドフィルムの上に各種素子を形成する。最後に、レーザーを照射して支持体とポリイミドフィルムとの界面で両者を剥離すること（以下、レーザーリフトオフという）によって、ポリイミドフィルムを基板とした表示デバイスや受光デバイスが得

40

50

られる。

【0004】

ところで、支持体であるガラス基板の熱線膨張率とポリイミドフィルムの熱線膨張率とがミスマッチである場合、ガラス基板とポリイミドフィルムとの間にストレスが発生する。このストレスがガラス基板を反らせて、工程通過性を低下させる課題がある。これを解決するために、発生するストレスをポリイミドフィルムで緩和させる目的で、ポリシロキサン構造を導入したポリアミド酸樹脂を含むポリイミドワニスが開発されている（例えば、特許文献1、2参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】国際公開第2014/098235号

【特許文献2】国際公開第2014/148441号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献1、2に記載のポリイミドワニスから得られるポリイミドフィルムは、ガラス基板から剥離する際、レーザーリフトオフにかかる照射エネルギーが高いという問題があった。レーザーリフトオフには、波長308nmのエキシマレーザーが通常用いられている。しかしながら、エキシマレーザーは、固体レーザーに比べてランニングコストが高く、レーザー照射エネルギーの削減が課題であった。

【0007】

本発明は、ポリイミドフィルムを表示デバイスまたは受光デバイスの基板として使用するときの、フィルムのストレス低減、およびレーザーリフトオフ時の照射エネルギーの低減という課題を解決することを目的とする。

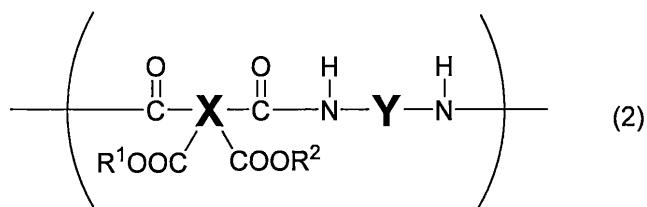
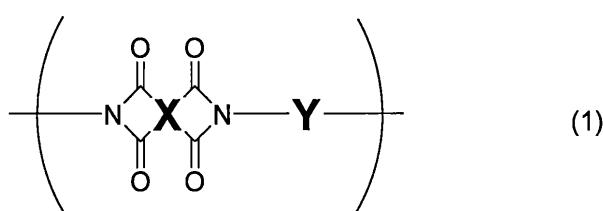
【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、化学式(1)または(2)で表される繰り返し単位を主成分とする樹脂を含み、表示デバイスまたは受光デバイスの基板として用いられる樹脂組成物である。

【0009】

【化1】



【0010】

(化学式(1)および(2)中、Xは炭素数2以上の4価のテトラカルボン酸残基を示し、Yは炭素数2以上の2価のジアミン残基を示す。ただし、樹脂中の全てのXおよびYのうちの1モル%以上は、炭素数4~8の脂環式炭化水素の少なくとも4つ以上の水素原子が炭素数4~12の炭化水素基で置換された構造を有する、4価のテトラカルボン酸残基

10

20

30

40

50

および / または 2 値のジアミン残基を示す。R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> はそれぞれ独立して水素原子、炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 10 のアルキルシリル基、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、イミダゾリウムイオンまたはピリジニウムイオンを示す。)

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、発生するストレスが小さく、かつ、レーザーリフトオフに必要な照射エネルギーを低下させることができる樹脂組成物が得られる。この樹脂組成物は、表示デバイスまたは受光デバイスの基板として好適に用いられる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明に係る樹脂組成物、それを用いた表示デバイスまたは受光デバイスの製造方法、基板およびそれを用いた表示デバイスまたは受光デバイスの好適な実施形態を詳細に説明する。ただし、本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、目的や用途に応じて種々に変更して実施することができる。

【0013】

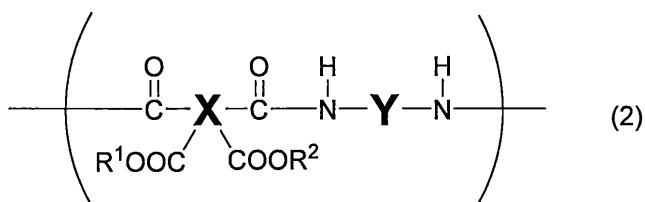
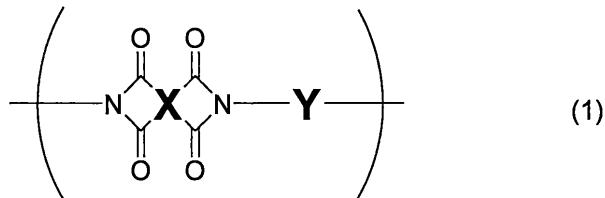
<樹脂組成物>

本発明にかかる樹脂組成物は、化学式(1)または(2)で表される繰り返し単位を主成分とする樹脂を含むことを特徴とする表示デバイスまたは受光デバイスの基板用樹脂組成物である。

【0014】

【化2】

10



20

30

【0015】

化学式(1)および(2)中、Xは炭素数 2 以上の 4 値のテトラカルボン酸残基を示し、Yは炭素数 2 以上の 2 値のジアミン残基を示す。ただし、樹脂中の全ての X および Y のうちの 1 モル % 以上は、炭素数 4 ~ 8 の脂環式炭化水素の少なくとも 4 つ以上の水素原子が炭素数 4 ~ 12 の炭化水素基で置換された構造を有する、4 値のテトラカルボン酸残基および / または 2 値のジアミン残基を示す。R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> はそれぞれ独立して水素原子、炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 10 のアルキルシリル基、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、イミダゾリウムイオンまたはピリジニウムイオンを示す。

40

【0016】

(樹脂)

化学式(1)はポリイミドの化学構造を示す。化学式(2)はポリアミド酸の化学構造を示す。ポリアミド酸は、後述の通り、テトラカルボン酸とジアミン化合物を反応させることで得られる。さらにポリアミド酸は、加熱や化学処理を行うことにより、耐熱性樹脂であるポリイミドに変換することができる。

【0017】

50

化学式(1)および(2)中、Xは、水素原子および炭素原子を必須成分とし、ホウ素、酸素、硫黄、窒素、リン、ケイ素およびハロゲンからなる群より選ばれる1種以上の原子を含んでもよい炭素数2～80の4価の有機基であることが好ましく、炭素数2～80の4価の炭化水素基であることがより好ましい。ホウ素、酸素、硫黄、窒素、リン、ケイ素およびハロゲンの各原子は、それぞれ独立に20以下の範囲であるものが好ましく、10以下の範囲であるものがより好ましい。

#### 【0018】

Xを与えるテトラカルボン酸としては特に制限はなく、公知のものを用いることができる。例として、ピロメリット酸、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル、シクロブタンテトラカルボン酸、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸、1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸や、国際公開第2017/099183号に記載のテトラカルボン酸などが挙げられる。10

#### 【0019】

これらのテトラカルボン酸は、そのまま、あるいは酸無水物、活性エステル、活性アミドの状態でも使用できる。これらのうち、酸無水物は、重合時に副生成物が生じないため好ましく用いられる。また、これらを2種以上用いてもよい。20

#### 【0020】

また、支持体に対する塗布性や、洗浄などに用いられる酸素プラズマ、UVオゾン処理に対する耐性を高めるため、ジメチルシランジフタル酸、1,3-ビス(フタル酸)テトラメチルジシロキサンなどのケイ素含有テトラカルボン酸を用いてもよい。これらケイ素含有テトラカルボン酸を用いる場合、テトラカルボン酸全体の1～30モル%用いることが好ましい。

#### 【0021】

上で例示したテトラカルボン酸は、テトラカルボン酸の残基に含まれる水素原子の一部がメチル基、エチル基などの炭素数1～10の炭化水素基、トリフルオロメチル基などの炭素数1～10のフルオロアルキル基、F、Cl、Br、Iなどの基で置換されていてもよい。さらにはOH、COOH、SO<sub>3</sub>H、CONH<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>などの酸性基で置換されていると、樹脂のアルカリ水溶液に対する溶解性が向上することから、後述の感光性樹脂組成物として用いる場合に好ましい。30

#### 【0022】

化学式(1)および(2)中、Yは、水素原子および炭素原子を必須成分とし、ホウ素、酸素、硫黄、窒素、リン、ケイ素およびハロゲンからなる群より選ばれる1種以上の原子を含nでもよい炭素数2～80の2価の有機基であることが好ましく、炭素数2～80の2価の炭化水素基であることがより好ましい。ホウ素、酸素、硫黄、窒素、リン、ケイ素およびハロゲンの各原子は、それぞれ独立に20以下の範囲であるものが好ましく、10以下の範囲であるものがより好ましい。40

#### 【0023】

Yを与えるジアミンとしては特に制限はなく、公知のものを用いることができる。例として、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノベンズアニリド、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、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、ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン、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、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブタンジアミン、シクロヘキサンジアミン、4,4'-メチレンビス(シクロヘ

10

20

30

40

50

キシリアミン) や、国際公開第 2017 / 099183 号に記載のジアミンなどが挙げられる。

【0024】

これらのジアミンは、そのまま、あるいは対応するトリメチルシリル化ジアミンの状態でも使用できる。また、これらを 2 種以上用いてもよい。

【0025】

また、支持体に対する塗布性や、洗浄などに用いられる酸素プラズマ、UV オゾン処理に対する耐性を高めるために、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-アニリノ)テトラメチルジシロキサンなどのケイ素含有ジアミンを用いてもよい。これらケイ素含有ジアミン化合物を用いる場合、ジアミン化合物全体の 1 ~ 30 モル% 用いることが好ましい。  
10

【0026】

上で例示したジアミン化合物は、ジアミン化合物に含まれる水素原子の一部がメチル基、エチル基などの炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基、トリフルオロメチル基などの炭素数 1 ~ 10 のフルオロアルキル基、F、Cl、Br、I などの基で置換されていてもよい。さらには OH、COOH、SO<sub>3</sub>H、CONH<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> などの酸性基で置換されないと、樹脂のアルカリ水溶液に対する溶解性が向上することから、後述の感光性樹脂組成物として用いる場合に好ましい。

【0027】

化学式(1)または(2)で表される繰り返し単位を主成分とする樹脂とは、該繰り返し単位の繰り返し数が全ての繰り返し数の 50% 以上を占めることをいう。この樹脂は、該繰り返し単位が全繰り返し単位の 80% 以上占めることが好ましく、90% 以上占めることがより好ましい。50% 以上であれば、表示デバイスまたは受光デバイスの基板として使用するために必要な耐熱性が確保される。  
20

【0028】

上記樹脂中の全ての X および Y のうちの 1 モル% 以上は、炭素数 4 ~ 8 の脂環式炭化水素の少なくとも 4 つ以上の水素原子が、炭素数 4 ~ 12 の炭化水素基で置換された構造を有する、4 倍のテトラカルボン酸残基および / または 2 倍のジアミン残基である。このようなテトラカルボン酸残基および / またはジアミン残基の割合は、樹脂中の全ての X および Y のうちの 3 モル% 以上が好ましく、5 モル% 以上がより好ましい。また 50 モル% 未満が好ましく、30 モル% 未満がより好ましい。上記割合が 1 モル% 以上であれば、前述のストレスの緩和とレーザーリフトオフのエネルギー削減が可能になる。50 モル% 未満、より好ましくは 30 モル% 未満であれば、表示デバイスまたは受光デバイスの基板として使用するために必要な耐熱性を維持することができる。  
30

【0029】

また、化学式(1)または(2)で表される繰り返し単位を主成分とする樹脂は、樹脂中の全ての Y のうちの 1 モル% 以上が、炭素数 4 ~ 8 の脂環式炭化水素の少なくとも 4 つ以上の水素原子が、炭素数 4 ~ 12 の炭化水素基で置換された構造を有する 2 倍のジアミン残基であることが好ましい。このようなジアミン残基の割合は、樹脂中の全ての Y のうちの 3 モル% 以上が好ましく、5 モル% 以上がより好ましい。また 50 モル% 未満が好ましく、30 モル% 未満がより好ましい。上記割合が 1 モル% 以上であれば、前述のストレスの緩和とレーザーリフトオフのエネルギー削減が可能になる。50 モル% 未満、より好ましくは 30 モル% 未満であれば、表示デバイスまたは受光デバイスの基板として使用するために必要な耐熱性を維持することができる。  
40

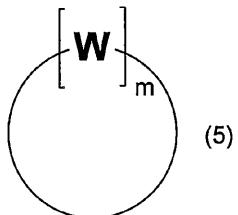
【0030】

このような Y を与えるジアミンのうち、好ましくは化学式(5)で表されるジアミンであり、さらに好ましくは化学式(6) ~ (9) のいずれかで表されるジアミンであり、もっとも好ましくは化学式(6)で表されるジアミンである。化学式(6) ~ (8) は化学式(9) の水素添加物であり、全ての不飽和結合が水素添加された化学式(6) で表されるジアミンを用いた場合が、後述するレーザーリフトオフにおいて最も剥離エネルギーが  
50

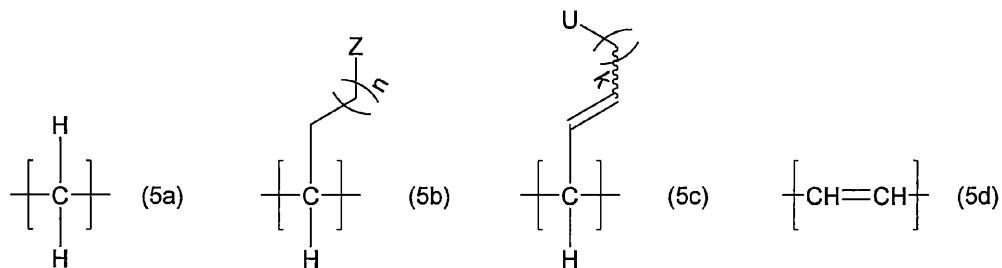
小さい。これらのジアミンの市販品の例としては、プリアミン 1073、プリアミン 1074、プリアミン 1075（以上、Crodia International plc 製）、バーサミン 551、バーサミン 552（以上、Cognis 製）などが挙げられる。

[ 0 0 3 1 ]

【化 3】



10



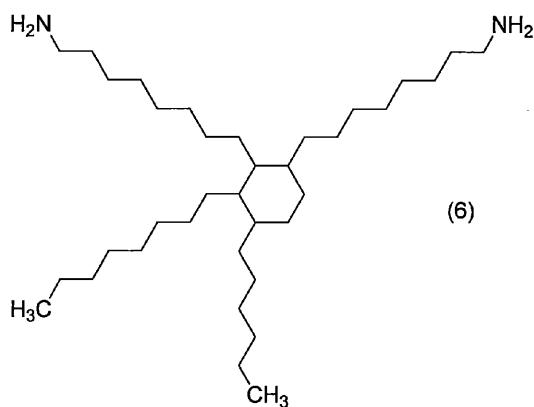
20

【 0 0 3 2 】

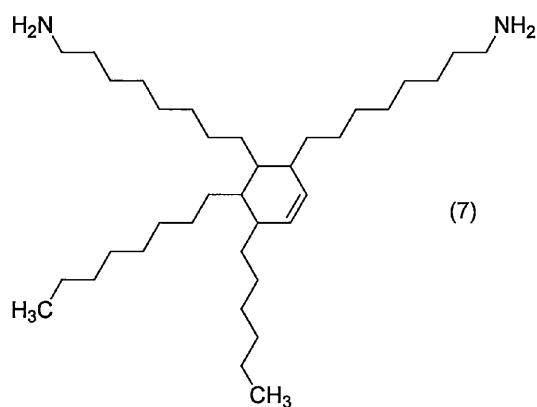
化学式(5)中、mは4~8のいずれかの整数を示す。m個のWは、それぞれ独立に、化学式(5a)~(5d)で表される構造単位のいずれかを示す。化学式(5b)中のZおよび化学式(5c)中のUは水素原子またはアミノ基を示す。nおよびkは、3~11のいずれかの整数を示す。

【 0 0 3 3 】

【化 4】

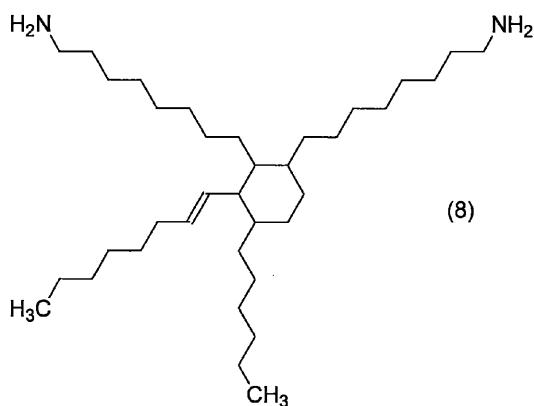


(6)

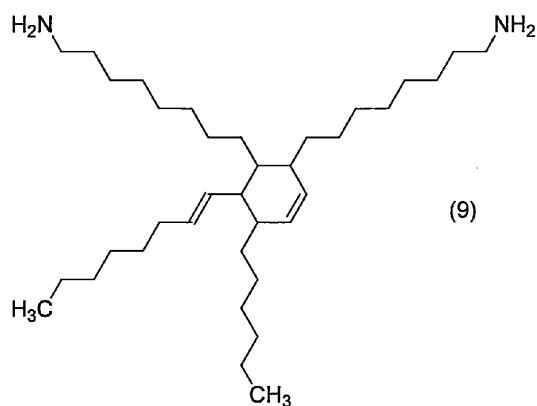


(7)

10



(8)



(9)

20

【 0 0 3 4 】

化学式(1)または(2)で表される繰り返し単位を主成分とする樹脂は、末端が末端封止剤により封止されたものであってもよい。末端封止剤を反応させることで、ポリイミド前駆体の分子量を好ましい範囲に調整できる。

30

【 0 0 3 5 】

末端のモノマーがジアミン化合物である場合は、そのアミノ基を封止するために、ジカルボン酸無水物、モノカルボン酸、モノカルボン酸クロリド化合物、モノカルボン酸活性エステル化合物、二炭酸ジアルキルエステルなどを末端封止剤として用いることができる。

30

[ 0 0 3 6 ]

末端のモノマーが酸二無水物である場合は、その酸無水物基を封止するために、モノアミン、モノアルコールなどを末端封止剤として用いることができる。

18

【 0 0 3 7 】

化学式(1)または(2)で表される繰り返し単位を主成分とする樹脂の重量平均分子量は、ゲルパーセンションクロマトグラフィーを用い、ポリスチレン換算で好ましくは200,000以下、より好ましくは150,000以下、さらに好ましくは100,000以下であることが好ましい。この範囲であれば、高濃度の樹脂組成物であっても粘度が増大するのをより抑制することができる。また、重量平均分子量は好ましくは5,000以上、より好ましくは10,000以上、さらに好ましくは30,000以上である。重量平均分子量が30,000以上であれば、樹脂組成物としたときの粘度が低下しすぎることがなく、より良好な塗布性を保つことができる。

18

【 0 0 3 8 】

化学式(1)および(2)の繰り返し数は、上述の重量平均分子量を満たす範囲であれ

50

ばよい。好ましくは 5 以上であり、より好ましくは 10 以上である。また、好ましく 100 以下であり、より好ましくは 500 以下である。

#### 【 0039 】

##### ( 溶 剂 )

本発明における樹脂組成物は、溶剤を含んでいても良い。溶剤を含むとポリイミドワニスとして使用することができる。かかるポリイミドワニスを様々な支持体上に塗布することで、化学式(1)または(2)で表される繰り返し単位を主成分とする樹脂を含む塗膜を支持体上に形成できる。さらに、得られた塗膜を加熱処理して硬化させることにより、表示デバイスまたは受光デバイスの基板として使用できるポリイミドフィルムが得られる。

10

#### 【 0040 】

溶剤としては特に制限はなく、公知のものを用いることができる。例として、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 - ジメチルイソブチルアミド、3 - メトキシ - N , N - ジメチルプロピオニアミド、3 - ブトキシ - N , N - ジメチルプロピオニアミド、-ブチロラクトン、乳酸エチル、1 , 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン、N , N ' - ジメチルプロピレンウレア、1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルウレア、ジメチルスルホキシド、スルホラン、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メチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、水や、国際公開第 2017 / 099183 号に記載の溶剤などを単独、または 2 種以上使用することができる。

20

#### 【 0041 】

溶剤の好ましい含有量は、化学式(1)または(2)で表される繰り返し単位を主成分とする樹脂 100 質量部に対して、好ましくは 50 質量部以上、より好ましくは 100 質量部以上であり、好ましくは 2000 質量部以下、より好ましくは 1500 質量部以下である。かかる条件を満たす範囲であれば、塗布に適した粘度となり、塗布後の膜厚を容易に調節することができる。

20

#### 【 0042 】

本発明における樹脂組成物の粘度は 20 ~ 10 , 000 mPa · s が好ましく、50 ~ 8 , 000 mPa · s がより好ましい。粘度が 20 mPa · s 未満であると十分な膜厚の樹脂膜が得られなくなり、10 , 000 mPa · s より大きいと樹脂組成物の塗布が困難となる。

30

#### 【 0043 】

##### ( 添加 剤 )

本発明にかかる樹脂組成物は、化学式(1)または(2)で表される繰り返し単位を主成分とする樹脂(以下、樹脂という)以外に、(a)光酸発生剤、(b)熱架橋剤、(c)熱酸発生剤、(d)フェノール性水酸基を含む化合物、(e)密着改良剤、(f)無機粒子および(g)界面活性剤から選ばれる少なくとも一つの添加剤を含んでもよい。これらの添加剤の具体例としては、例えば国際公開第 2017 / 099183 号に記載のものを挙げることができる。

40

#### 【 0044 】

##### ( a ) 光酸発生剤

本発明の樹脂組成物は、光酸発生剤を含有することで感光性樹脂組成物とすることができる。光酸発生剤を含有することで、光照射部に酸が発生して光照射部のアルカリ水溶液に対する溶解性が増大し、光照射部が溶解するポジ型のレリーフパターンを得ることができる。また、光酸発生剤とエポキシ化合物または後述する熱架橋剤を含有することで、光照射部に発生した酸がエポキシ化合物や熱架橋剤の架橋反応を促進し、光照射部が不溶化するネガ型のレリーフパターンを得ることができる。

#### 【 0045 】

光酸発生剤としては、キノンジアジド化合物、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジア

50

ゾニウム塩、ヨードニウム塩などが挙げられる。これらを2種以上含有してもよく、高感度な感光性樹脂組成物を得ることができる。

#### 【0046】

##### (b) 热架橋剤

本発明の樹脂組成物は、熱架橋剤を含有することで加熱して得られる樹脂膜の耐薬品性や硬度を高めることができる。熱架橋剤の含有量は、樹脂100質量部に対して10質量部以上100質量部以下が好ましい。熱架橋剤の含有量が10質量部以上100質量部以下であれば、得られる耐熱性樹脂膜の強度が高く、樹脂組成物の保存安定性にも優れる。

#### 【0047】

##### (c) 热酸発生剤

本発明の樹脂組成物は、さらに熱酸発生剤を含有してもよい。熱酸発生剤は、後述する現像後加熱により酸を発生し、耐熱性樹脂またはその前駆体と熱架橋剤との架橋反応を促進するほか、硬化反応を促進する。このため、得られる耐熱性樹脂膜の耐薬品性が向上し、膜減りを低減することができる。熱酸発生剤から発生する酸は強酸が好ましく、例えば、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸などのアリールスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ブタンスルホン酸などのアルキルスルホン酸などが好ましい。熱酸発生剤の含有量は、架橋反応をより促進する観点から、樹脂100質量部に対して、0.5質量部以上が好ましく、10質量部以下が好ましい。

#### 【0048】

##### (d) フェノール性水酸基を含む化合物

必要に応じて、感光性樹脂組成物のアルカリ現像性を補う目的で、フェノール性水酸基を含む化合物を含有してもよい。フェノール性水酸基を含む化合物を含有することで、得られる感光性樹脂組成物は、露光前はアルカリ現像液にほとんど溶解せず、露光すると容易にアルカリ現像液に溶解するために、現像による膜減りが少なく、かつ短時間で、容易に現像が行えるようになる。そのため、感度が向上しやすくなる。このようなフェノール性水酸基を含む化合物の含有量は、樹脂100質量部に対して、好ましくは3質量部以上40質量部以下である。

#### 【0049】

##### (e) 密着改良剤

本発明におけるワニスは、密着改良剤を含有してもよい。密着改良剤を含有することにより、感光性樹脂膜を現像する場合などに、シリコンウェハ、ITO、SiO<sub>2</sub>、窒化ケイ素などの下地基材との密着性を高めることができる。また、耐熱性樹脂膜と下地の基材との密着性を高めることにより洗浄などに用いられる酸素プラズマやUVオゾン処理に対する耐性を高めることもできる。また、焼成時やディスプレイ製造時の真空プロセスで樹脂膜が基板から浮く膜浮き現象を抑制することができる。密着改良剤の含有量は、樹脂100質量部に対して、0.005~10質量部が好ましい。

#### 【0050】

##### (f) 無機粒子

本発明の樹脂組成物は、耐熱性向上を目的として無機粒子を含有することができる。かかる目的に用いられる無機粒子としては、白金、金、パラジウム、銀、銅、ニッケル、亜鉛、アルミニウム、鉄、コバルト、ロジウム、ルテニウム、スズ、鉛、ビスマス、タンゲステンなどの金属無機粒子や、酸化ケイ素(シリカ)、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化錫、酸化タンゲステン、酸化ジルコニア、炭酸カルシウム、硫酸バリウムなどの金属酸化物無機粒子などが挙げられる。無機粒子の形状は特に限定されず、球状、橢円形状、偏平状、ロット状、纖維状などが挙げられる。また、無機粒子を含有した耐熱性樹脂膜の表面粗さが増大するのを抑制するため、無機粒子の平均粒径は1nm以上100nm以下であることが好ましく、1nm以上50nm以下であればより好ましく、1nm以上30nm以下であればさらに好ましい。

#### 【0051】

無機粒子の含有量は、樹脂100質量部に対し、3質量部以上が好ましく、より好まし

10

20

30

40

50

くは 5 質量部以上、さらに好ましくは 10 質量部以上であり、100 質量部以下が好ましく、より好ましくは 80 質量部以下、さらに好ましくは 50 質量部以下である。無機粒子の含有量が 3 質量部以上であれば耐熱性が十分向上し、100 質量部以下であれば耐熱性樹脂膜の韌性が低下しにくくなる。

#### 【0052】

##### (g) 界面活性剤

本発明の樹脂組成物は、塗布性を向上させるために界面活性剤を含有してもよい。界面活性剤としては、住友 3M(株)製の“フロラード”(登録商標)、D I C(株)製の“メガファック”(登録商標)、旭硝子(株)製の“スルフロン”(登録商標)などのフッ素系界面活性剤、信越化学工業(株)製の K P 3 4 1、チッソ(株)製の D B E、共栄社化學(株)製の“ポリフロー”(登録商標)、“グラノール”(登録商標)、ピック・ケミー(株)製の B Y K などの有機シロキサン界面活性剤、共栄社化學(株)製のポリフローなどのアクリル重合物界面活性剤が挙げられる。界面活性剤は、樹脂 100 質量部に対し、0.01 ~ 10 質量部含有することが好ましい。

10

#### 【0053】

##### <樹脂組成物の製造方法>

上記樹脂、ならびに必要により光酸発生剤、熱架橋剤、熱酸発生剤、フェノール性水酸基を含む化合物、密着改良剤、無機粒子および界面活性剤などを溶剤に溶解させることにより、本発明の樹脂組成物の実施形態の一つであるワニスを得ることができる。溶解方法としては、攪拌や加熱が挙げられる。光酸発生剤を含む場合、加熱温度は感光性樹脂組成物としての性能を損なわない範囲で設定することができる。また、各成分の溶解順序は特に限定されず、例えば、溶解性の低い化合物から順次溶解させる方法がある。また、界面活性剤など攪拌溶解時に気泡を発生しやすい成分については、他の成分を溶解してから最後に添加することで、気泡の発生による他成分の溶解不良を防ぐことができる。

20

#### 【0054】

なお、樹脂は既知の方法によって重合することができる。例えば、テトラカルボン酸、あるいは対応する酸二無水物、活性エステル、活性アミドなどを酸成分とし、ジアミンあるいは対応するトリメチルシリル化ジアミンなどをジアミン成分として反応溶媒中に重合させることにより、ポリアミド酸を得ることができる。また、ポリアミド酸は、カルボキシ基がアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、イミダゾリウムイオンと塩を形成したものでもあってもよく、炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基または炭素数 1 ~ 10 のアルキルシリル基でエステル化されたものであってもよい。一方、ポリイミドは、後述する方法によってポリアミド酸をイミド化することで得られる。

30

#### 【0055】

反応溶剤としては特に制限はなく、公知のものを用いることができる。例として、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-ジメチルイソブチルアミド、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロピオニアミド、3-ブトキシ-N,N-ジメチルプロピオニアミド、-ブチロラクトン、乳酸エチル、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N,N'-ジメチルプロピレンウレア、1,1,3,3-テトラメチルウレア、ジメチルスルホキシド、スルホラン、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メチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、水や、国際公開第 2017/099183 号に記載の反応溶剤などを単独、または 2 種以上使用することができる。

40

#### 【0056】

反応溶剤の使用量は、テトラカルボン酸およびジアミン化合物の合計量が、反応溶液の全体の 0.1 ~ 50 質量% となるように調整することが好ましい。また反応温度は -20 ~ 150 が好ましく、0 ~ 100 がより好ましい。さらに、反応時間は 0.1 ~ 24 時間が好ましく、0.5 ~ 12 時間がより好ましい。また、反応で使用するジアミン化

50

合物のモル数とテトラカルボン酸のモル数は等しいことが好ましい。等しければ、樹脂組成物から高い機械特性の樹脂膜が得られやすい。

【0057】

得られたポリアミド酸溶液はそのまま本発明の樹脂組成物として使用してもよい。この場合、反応溶剤に樹脂組成物として使用する溶剤と同じものを用いたり、反応終了後に溶剤を添加したりすることで、樹脂を単離することなく目的の樹脂組成物を得ることができる。

【0058】

また、得られたポリアミド酸は、更にポリアミド酸の繰り返し単位の一部または全てをイミド化させたり、エステル化させたりしてもよい。この場合、ポリアミド酸の重合で得られたポリアミド酸溶液をそのまま次の反応に用いてもよく、ポリアミド酸を単離したうえで、次の反応に用いてもよい。

【0059】

エステル化およびイミド化反応においても、反応溶剤に樹脂組成物として使用する溶剤と同じものを用いたり、反応終了後に溶剤を添加したりすることで、樹脂を単離することなく目的の樹脂組成物を得ることができる。

【0060】

イミド化する方法は、ポリアミド酸を加熱する方法、もしくは、脱水剤およびイミド化触媒を添加して必要に応じて加熱する方法であることが好ましい。後者の方法の場合、脱水剤の反応物やイミド化触媒などを除去する工程が必要になるため、前者の方法がより好ましい。脱水剤およびイミド化触媒としては特に制限はなく、公知のものを用いることができる。

【0061】

イミド化に用いられる反応溶剤としては、重合反応で例示した反応溶剤を挙げができる。

【0062】

イミド化反応の反応温度は、好しくは0～180であり、より好ましくは10～150である。反応時間は、好ましくは1.0～120時間であり、より好ましくは2.0～30時間である。反応温度や反応時間をこのような範囲で適宜調整することで、ポリアミド酸のうち所望の割合をイミド化させることができる。

【0063】

エステル化する方法は、エステル化剤を反応させる方法、もしくは、脱水縮合剤の存在下にアルコールを反応させる方法が好ましい。エステル化のために用いられる材料や反応条件には特に制限はなく、公知のものを用いることができる。

【0064】

これらの製造方法により得られたワニスは、濾過フィルターを用いて濾過し、ゴミなどの異物を除去することが好ましい。

【0065】

<樹脂膜の製造方法>

本発明の樹脂組成物を用いた樹脂膜の製造方法は、支持体に上記樹脂組成物を塗布する工程と、該塗布膜を加熱して該支持体の上に樹脂膜を形成する工程とを含む。

【0066】

まず、本発明の樹脂組成物の実施形態の一つであるワニスを支持体上に塗布する。支持体としては、シリコン、ガリウムヒ素などのウェハ基板、サファイアガラス、ソーダ石灰硝子、無アルカリガラスなどのガラス基板、ステンレス、銅などの金属基板あるいは金属箔、セラミックス基板、などが挙げられる。中でも、表面平滑性、加熱時の寸法安定性の観点から、無アルカリガラスが好ましい。

【0067】

ワニスの塗布方法としては、スピンドル塗布法、スリット塗布法、ディップ塗布法、スプレー塗布法、印刷法などが挙げられ、これらを組み合わせてもよい。樹脂膜を表示デバイス

10

20

30

40

50

または受光デバイスの基板として用いる場合には、大型サイズの支持体上に塗布する必要があるため、特にスリット塗布法が好ましく用いられる。

#### 【0068】

塗布に先立ち、支持体を予め前処理してもよい。例えば、前処理剤をイソプロパノール、エタノール、メタノール、水、テトラヒドロフラン、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モノメチルエーテル、乳酸エチル、アジピン酸ジエチルなどの溶媒に0.5～20質量%溶解させた溶液を用いて、スピンドコート、スリットダイコート、バーコート、ディップコート、スプレーコート、蒸気処理などの方法で支持体表面を処理する方法が挙げられる。必要に応じて、減圧乾燥処理を施し、その後50～300の熱処理により支持体と前処理剤との反応を進行させることができる。

10

#### 【0069】

塗布後は、ワニスの塗布膜を乾燥させることが一般的である。乾燥方法としては、減圧乾燥や加熱乾燥、あるいはこれらを組み合わせて用いることができる。減圧乾燥の方法としては、例えば、真空チャンバー内に塗布膜を形成した支持体を置き、真空チャンバー内を減圧することで行なう。また、加熱乾燥はホットプレート、オーブン、赤外線などを使用して行なう。ホットプレートを用いる場合、プレート上に直接、もしくは、プレート上に設置したプロキシピン等の治具上に塗布膜を保持して加熱乾燥する。

#### 【0070】

本発明の樹脂組成物に光酸発生剤を含む場合、次に説明する方法により、乾燥後の塗布膜からパターンを形成することができる。塗布膜上に所望のパターンを有するマスクを通して化学線を照射し、露光する。露光に用いられる化学線としては紫外線、可視光線、電子線、X線などがあるが、本発明では水銀灯のi線(365nm)、h線(405nm)、g線(436nm)を用いることが好ましい。ポジ型の感光性を有する場合、露光部が現像液に溶解する。ネガ型の感光性を有する場合、露光部が硬化し、現像液に不溶化する。

20

#### 【0071】

露光後、現像液を用いてポジ型の場合は露光部を、またネガ型の場合は非露光部を除去することによって所望のパターンを形成する。現像液としては特に制限はなく、公知のものを用いることができる（例えば、国際公開第2017/099183号に記載の現像液など）。このうち、ポジ型・ネガ型いずれの場合もテトラメチルアンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ性を示す化合物の水溶液が好ましい。またネガ型においては、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、-ブチロラクトン、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、シクロペンタノン、シクロヘキサン、メチルイソブチルケトンなどの有機溶剤を用いることができる。現像後は水にてリーン処理をすることが一般的である。

30

#### 【0072】

最後に180以上600以下の範囲で加熱処理し、塗布膜を焼成することにより耐熱性樹脂膜を製造することができる。

40

#### 【0073】

以上の工程を経て得られた樹脂膜は、表示デバイスまたは受光デバイスの基板として用いる場合は、通常、剥離せずに次の工程に用いる。しかし、後述する剥離方法によって基板から剥離した樹脂膜を用いて、次の工程へ進めても良い。剥離せずに次の工程に用いる場合、支持体が反ることにより工程通過性が低下するのを防ぐため、発生するストレスが25MPaより小さいことが好ましい。ストレスは、一般に薄膜応力測定装置を用いて測定される。その仕組みは、ポリイミドフィルムが成膜された基板の反り量を測定し、そこから算出される。なお、ポリイミドフィルムが吸湿すると測定結果に影響するため、ポリイミドフィルムを乾燥させた状態で測定した結果を採用する。

#### 【0074】

本発明の樹脂組成物から得られる樹脂膜は、様々な電子デバイスの部材として使用でき

50

る。特に有機ELディスプレイ、液晶ディスプレイ、マイクロLEDディスプレイ、電子ペーパーなどの表示デバイス、タッチパネル、カラーフィルターなどの表示デバイス用部材、太陽電池などの受光デバイスの基板として好適に用いられる。従来、これらのデバイスは大面積のガラスを基板として使用し、その上に各種素子を形成して製造してきた。ガラス基板を支持体とし、樹脂組成物を塗布し加熱して硬化させて得られた樹脂膜の上に、同様に各種素子を形成して最後の段階でガラス基板を取り除けば、樹脂膜を基板としたデバイスを製造できる。特に本発明から得られる樹脂膜は、ストレスが小さいため大面積のガラス基板が支持体であっても反りが小さく済む。加えて、後述するように、ガラス基板の除去も容易であるため、これらの用途に好適に用いられる。

## 【0075】

本発明における樹脂膜の膜厚は特に限定されるものではないが、膜厚は3μm以上が好ましい。より好ましくは5μm以上であり、さらに好ましくは7μm以上である。また、膜厚は100μm以下が好ましい。より好ましくは50μm以下であり、さらに好ましくは30μm以下である。膜厚が3μm以上であれば表示デバイスまたは受光デバイスの基板として十分な機械特性が得られる。また、膜厚が30μm以下であれば、表示デバイスまたは受光デバイスの基板として十分な韌性が得られる。

## 【0076】

<表示デバイスまたは受光デバイスの製造方法>

本発明の樹脂組成物を用いた表示デバイスまたは受光デバイスの製造方法は、支持体に上記樹脂組成物を塗布する工程と、該塗布膜を加熱して該支持体の上に樹脂膜を形成する工程と、該樹脂膜の上に表示デバイスまたは受光デバイスを形成する工程とを含む。

## 【0077】

まず、上述の方法で、ガラス基板などの支持体の上に樹脂膜を製造する。このとき、後述する支持体からの剥離を容易にさせるために、あらかじめプライマー層を支持体の上に設けて構わない。例えば、支持体上に、離型剤を塗布したり、犠牲層を設けることが挙げられる。離型剤としては、シリコーン系、フッ素系、芳香族高分子系、アルコキシラン系等が挙げられる。犠牲層としては、金属膜、金属酸化物膜、アモルファスシリコン膜等が挙げられる。

## 【0078】

樹脂膜の上には、必要に応じて無機膜を設ける。これにより基板外部から水分や酸素が樹脂膜を通過して画素駆動素子や発光素子の劣化を引き起こすのを防ぐことができる。無機膜としては、例えばケイ素酸化物(SiO<sub>x</sub>)、ケイ素窒化物(SiNy)、ケイ素酸窒化物(SiO<sub>x</sub>Ny)などが挙げられ、これらは単層、あるいは複数の種類を積層して用いることができる。また、これらの無機膜は例えばポリビニルアルコールなどの有機膜と交互に積層して用いることもできる。これらの無機膜の成膜方法は、化学気相成長法(CVD)や物理気相成長法(PVD)などの蒸着法を用いて行われることが好ましい。

## 【0079】

必要に応じて前記無機膜の上に樹脂膜を形成したり、更に無機膜を形成したりすることで、無機膜や樹脂膜を複数層具備する表示デバイスまたは受光デバイスの基板を製造することができる。なお、プロセスの簡略化の観点から、各樹脂膜の製造に用いられる樹脂組成物は同一の樹脂組成物であることが好ましい。

## 【0080】

つづいて、得られた耐熱性樹脂膜上(その上に無機膜等がある場合はさらにその上)に、表示素子または受光素子の構成要素を形成する。例えば、有機ELディスプレイの場合、画像駆動素子であるTFT、第一電極、有機EL発光素子、第二電極、封止膜を順に形成して画像表示素子を形成する。カラーフィルター用基板の場合、必要に応じてブラックマトリックスを形成した後、赤、緑、青などの着色画素を形成する。タッチパネル用基板の場合、配線層と絶縁層を形成する。

## 【0081】

最後に、支持体と耐熱性樹脂膜の界面で両者を剥離することで、支持体を除去する。剥

10

20

30

40

50

離する方法には、前述のレーザーリフトオフ、機械的な剥離方法、支持体をエッティングする方法などが挙げられる。レーザーリフトオフを行う場合、ガラス基板などの支持体に対し、耐熱性樹脂膜および素子が形成されている側の反対側からレーザーを照射する。これにより、素子にダメージを与えることなく、剥離を行うことができる。

#### 【0082】

レーザー光には、紫外光から赤外光の波長範囲のレーザー光を用いることができるが、紫外光が特に好ましい。より好ましくは、308 nm のエキシマレーザーが好ましい。剥離エネルギーは 250 mJ / cm<sup>2</sup> 以下が好ましく、200 mJ / cm<sup>2</sup> 以下がより好ましい。

#### 【実施例】

#### 【0083】

以下、実施例等をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

#### 【0084】

##### (1) ポリイミドフィルムの作製

スピンドルコーター（ミカサ株式会社製 1H-DX2）を用いて、8インチのガラス基板上にポリイミドワニスをスピンドルコートし、つづいてホットプレート（アズワン株式会社製 H P D - 3000BZN）を用いて 110 °C で 10 分間、乾燥した。つづいて、イナートオーブン（光洋サーモシステム株式会社製 INH-21CD）を用いて、窒素雰囲気下（酸素濃度 20 ppm 以下）、50 °C から 400 °C まで昇温し、300 度で 30 分加熱し、ガラス基板上に、膜厚 10 μm のポリイミドフィルムを成膜した。

#### 【0085】

##### (2) 重量平均分子量の測定

合成例で得られたワニスの一部を用いて、樹脂の含有量が 0.05 ~ 0.1 質量 % の濃度になるように N - メチル - 2 - ピロリドンで希釈し測定試料とした。下記条件でゲルパーキューションクロマトグラフィー（Waters Corporation 製 alliance HPLC）を用いて測定試料の分析を行い、樹脂の重量平均分子量（標準ポリスチレン換算）を求めた。

#### 【0086】

展開溶液：塩化リチウム 2.08 g およびリン酸 4.80 g を N - メチル - 2 - ピロリドン 980 g に溶解させてものを用いた。

#### 【0087】

展開溶液流速：0.4 mL / min

カラム：TSK guard column、TSK-GEL a-4000、TSK-GEL a-2500（以上、全て東ソー株式会社製）を直列に接続して使用した。

#### 【0088】

カラム温度：50

測定波長：260 nm。

#### 【0089】

##### (3) ストレスの測定

薄膜応力測定装置（東朋テクノロジー株式会社製 FLX3300-T）を用いて、ポリイミドフィルムが成膜されたガラス基板の反り量を測定し、ストレスを算出した。ポリイミドフィルムの吸湿による影響を除くため、以下の条件を用いて測定装置内で乾燥させた後、外気にさらすことなく測定した。

#### 【0090】

加熱条件：室温から 30 分かけて 150 °C まで昇温し、150 °C に到達後は 30 °C 以下になるまで冷却した。

#### 【0091】

加熱雰囲気：窒素

##### (4) レーザーリフトオフ (LLO)

10

20

30

40

50

波長308nmのレーザー発振器(Coherent, Inc. 製)を用いて、ポリイミドフィルムが成膜されたガラス基板に対し、ポリイミドフィルムが成膜されていない側からレーザー照射した。このとき、レーザーの周波数は300Hz、一回の照射で照射されるエリアは、長さ287mm×幅0.4mmであった。照射エリアを幅方向に0.2mm／回ずつ移動させながら照射を行い、ガラス基板からポリイミドフィルムが剥離するに必要な最低照射エネルギーを求めた。

#### 【0092】

以下、実施例で使用する化合物の略称を記載する。

PMDA：ピロメリット酸二無水物

10

BPPDA：3',3',4',4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

ODPA：3',3',4',4' - ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物

DAE：4',4' - ジアミノジフェニルエーテル

DDS：4',4' - ジアミノジフェニルスルホン

ジアミンV：化学式(6)で表されるジアミン(Croda International plc製 プリアミン1075)

ジアミンU：化学式(9)で表されるジアミン(Croda International plc製 プリアミン1074)

NMP：N-メチル-2-ピロリドン

シリコーンジアミンA：X-22-9409(信越化学工業株式会社製)。

#### 【0093】

合成例1：

300mL4つ口フラスコに、温度計、攪拌羽根付き攪拌棒をセットした。次に、乾燥窒素気流下、NMP120gを投入し、40℃に昇温した。昇温後、攪拌しながらDAE8.010g(40.00mmol)およびジアミンV5.346g(10.00mmol)を入れて、NMP20gで洗いこんだ。DAEが溶解したことを確認し、BPPDA14.71g(50.00mmol)を投入し、NMP20gで洗いこんだ。60℃に昇温後、4時間反応させた。冷却後、反応溶液をポリエチレン製のフィルター(フィルター孔径0.2μm)で濾過してワニスとした。

#### 【0094】

合成例2：

300mL4つ口フラスコに、温度計、攪拌羽根付き攪拌棒をセットした。次に、乾燥窒素気流下、NMP120gを投入し、40℃に昇温した。昇温後、攪拌しながらDAE10.01g(50.00mmol)を入れて、NMP20gで洗いこんだ。ジアミンが溶解したことを確認し、BPPDA14.71g(50.00mmol)を投入し、NMP20gで洗いこんだ。60℃に昇温後、4時間反応させた。冷却後、反応溶液をポリエチレン製のフィルター(フィルター孔径0.2μm)で濾過してワニスとした。

#### 【0095】

合成例3：

300mL4つ口フラスコに、温度計、攪拌羽根付き攪拌棒をセットした。次に、乾燥窒素気流下、NMP120gを投入し、40℃に昇温した。昇温後、攪拌しながらDAE8.010g(40.00mmol)およびジアミンV5.346g(10.00mmol)を入れて、NMP20gで洗いこんだ。ジアミンが溶解したことを確認し、PMDA10.91g(50.00mmol)を投入し、NMP20gで洗いこんだ。60℃に昇温後、4時間反応させた。冷却後、反応溶液をポリエチレン製のフィルター(フィルター孔径0.2μm)で濾過してワニスとした。

#### 【0096】

合成例4：

300mL4つ口フラスコに、温度計、攪拌羽根付き攪拌棒をセットした。次に、乾燥窒素気流下、NMP120gを投入し、40℃に昇温した。昇温後、攪拌しながらDAE10.01g(50.00mmol)を入れて、NMP20gで洗いこんだ。ジアミンが

20

30

40

50

溶解したことを確認し、PMDA 10.91 g (50.00 mmol) を投入し、NMP 20 g で洗いこんだ。60 に昇温後、4 時間反応させた。冷却後、反応溶液をポリエチレン製のフィルター（フィルター孔径 0.2 μm）で濾過してワニスとした。

#### 【0097】

合成例 5 :

300 mL 4 つ口フラスコに、温度計、攪拌羽根付き攪拌棒をセットした。次に、乾燥窒素気流下、NMP 120 g を投入し、40 に昇温した。昇温後、攪拌しながら DDS 9.932 g (40.00 mmol) およびジアミン V 5.346 g (10.00 mmol) を入れて、NMP 20 g で洗いこんだ。ジアミンが溶解したことを確認し、ODPA 15.51 g (50.00 mmol) を投入し、NMP 20 g で洗いこんだ。60 に昇温後、4 時間反応させた。冷却後、反応溶液をポリエチレン製のフィルター（フィルター孔径 0.2 μm）で濾過してワニスとした。

10

#### 【0098】

合成例 6 :

300 mL 4 つ口フラスコに、温度計、攪拌羽根付き攪拌棒をセットした。次に、乾燥窒素気流下、NMP 120 g を投入し、40 に昇温した。昇温後、攪拌しながら DDS 12.42 g (50.00 mmol) を入れて、NMP 20 g で洗いこんだ。ジアミンが溶解したことを確認し、ODPA 15.51 g (50.00 mmol) を投入し、NMP 20 g で洗いこんだ。60 に昇温後、4 時間反応させた。冷却後、反応溶液をポリエチレン製のフィルター（フィルター孔径 0.2 μm）で濾過してワニスとした。

20

#### 【0099】

合成例 7 :

300 mL 4 つ口フラスコに、温度計、攪拌羽根付き攪拌棒をセットした。次に、乾燥窒素気流下、NMP 120 g を投入し、40 に昇温した。昇温後、攪拌しながら DDS 9.932 g (40.00 mmol) およびシリコーンジアミン A 13.40 g (10.00 mmol) を入れて、NMP 20 g で洗いこんだ。ジアミンが溶解したことを確認し、ODPA 15.51 g (50.00 mmol) を投入し、NMP 20 g で洗いこんだ。60 に昇温後、4 時間反応させた。冷却後、反応溶液をポリエチレン製のフィルター（フィルター孔径 0.2 μm）で濾過してワニスとした。

30

#### 【0100】

合成例 8 :

60 で 4 時間反応させた後に、180 で 4 時間反応させる操作を追加した以外は、合成例 5 と同様にしてワニスを得た。

#### 【0101】

合成例 9 :

60 で 4 時間反応させた後に、180 で 4 時間反応させる操作を追加した以外は、合成例 6 と同様にしてワニスを得た。

#### 【0102】

合成例 10 :

300 mL 4 つ口フラスコに、温度計、攪拌羽根付き攪拌棒をセットした。次に、乾燥窒素気流下、NMP 120 g を投入し、40 に昇温した。昇温後、攪拌しながら DAE 8.010 g (40.00 mmol) およびジアミン U 5.310 g (10.00 mmol) を入れて、NMP 20 g で洗いこんだ。DAE が溶解したことを確認し、BPDAA 14.71 g (50.00 mmol) を投入し、NMP 20 g で洗いこんだ。60 に昇温後、4 時間反応させた。冷却後、反応溶液をポリエチレン製のフィルター（フィルター孔径 0.2 μm）で濾過してワニスとした。

40

#### 【0103】

実施例 1 ~ 5、比較例 1 ~ 4

合成例 1 ~ 10 で得られたワニスを用いて、上記方法でガラス基板上にポリイミドフィルムを作製した。ガラス基板上に作製したポリイミドフィルムのストレス測定と LLO を

50

上記方法で実施した。

【0104】

実施例1～5および比較例1～4のストレス測定結果とLLOに必要な照射エネルギーの評価結果を表1に示す。

【0105】

【表1】

		単位	実施例1	比較例1	実施例2	比較例2	実施例3	比較例3	実施例4	比較例4	実施例5
		合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5	合成例6	合成例7	合成例8 <sup>*1</sup>	合成例9 <sup>*2</sup>	合成例10
樹脂 モル比	BPDA		100	100							100
	FMDA			100	100						
	ODPA					100	100	100	100	100	
	ジアミンV		20		20		20			20	
	ジアミンU										20
	DAE		80	100	80	100					80
	DDS						80	100	80	100	
	シリコーンジアミンA								20		
	樹脂の重量平均分子量		39300	29500	49100	42900	52700	47800	66500	52800	39000
	ストレス	MPa	22	28	24	35	25	45	25	25	22
LLO照射最低エネルギー		mJ/cm <sup>2</sup>	180	270	190	280	170	260	290	170	260
											210

\* 1:合成例5の反応溶液を高温処理してイミド化させた。

\* 2:合成例6の反応溶液を高温処理してイミド化させた。

### 実施例 101

実施例 1 で得られた耐熱性樹脂膜の上に CVD により SiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の積層から成るガスバリア膜を成膜した。つづいて TFT を形成し、この TFT を覆う状態で Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> から成る絶縁膜を形成した。次に、この絶縁膜にコンタクトホールを形成した後、このコンタクトホールを介して TFT に接続される配線を形成した。

#### 【0107】

さらに、配線の形成による凹凸を平坦化するために、平坦化膜を形成した。次に、得られた平坦化膜上に、ITO からなる第一電極を配線に接続させて形成した。その後、レジストを塗布、プリベークし、所望のパターンのマスクを介して露光し、現像した。このレジストパターンをマスクとして、ITO エッチャントを用いたウェットエッチングによりパターン加工を行った。その後、レジスト剥離液（モノエタノールアミンとジエチレン glycol モノブチルエーテルの混合液）を用いて該レジストパターンを剥離した。剥離後の基板を水洗し、加熱脱水して平坦化膜付き電極基板を得た。次に、第一電極の周縁を覆う形状の絶縁膜を形成した。

10

#### 【0108】

さらに、真空蒸着装置内で所望のパターンマスクを介して、正孔輸送層、有機発光層、電子輸送層を順次蒸着して設けた。次いで、基板上方の全面に Al / Mg から成る第二電極を形成した。さらに CVD により SiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の積層から成る封止膜を形成した。最後にガラス基板に対し、耐熱性樹脂膜が成膜されていない側からレーザー（波長：308 nm）を照射し、耐熱性樹脂膜との界面で剥離を行った。このときの照射エネルギーは、表 1 の結果を参考にして 200 mJ / cm<sup>2</sup> とした。

20

#### 【0109】

以上のようにして、耐熱性樹脂膜上に形成された有機 EL 表示装置が得られた。駆動回路を介して電圧を印加したところ、良好な発光を示した。

#### 【0110】

##### 比較例 101

比較例 1、2、3A、4 で得られた耐熱性樹脂膜はガラス基板の反りが大きく、CVD 装置のステージで真空吸着が行えなかったことから、ガスバリア膜の成膜以降の工程が実施できなかった。

30

#### 【0111】

##### 比較例 102

比較例 3B で得られた耐熱性樹脂膜の上に CVD により SiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の積層から成るガスバリア膜を成膜した。つづいて TFT を形成し、この TFT を覆う状態で Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> から成る絶縁膜を形成した。次に、この絶縁膜にコンタクトホールを形成した後、このコンタクトホールを介して TFT に接続される配線を形成した。

40

#### 【0112】

さらに、配線の形成による凹凸を平坦化するために、平坦化膜を形成した。次に、得られた平坦化膜上に、ITO からなる第一電極を配線に接続させて形成した。その後、レジストを塗布、プリベークし、所望のパターンのマスクを介して露光し、現像した。このレジストパターンをマスクとして、ITO エッチャントを用いたウェットエッチングによりパターン加工を行った。その後、レジスト剥離液（モノエタノールアミンとジエチレン glycol モノブチルエーテルの混合液）を用いて該レジストパターンを剥離した。剥離後の基板を水洗し、加熱脱水して平坦化膜付き電極基板を得た。次に、第一電極の周縁を覆う形状の絶縁膜を形成した。

#### 【0113】

さらに、真空蒸着装置内で所望のパターンマスクを介して、正孔輸送層、有機発光層、電子輸送層を順次蒸着して設けた。次いで、基板上方の全面に Al / Mg から成る第二電極を形成した。さらに CVD により SiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の積層から成る封止膜を形成した。最後にガラス基板に対し、耐熱性樹脂膜が成膜されていない側からレーザー（波長：308 nm）を照射し、耐熱性樹脂膜との界面で剥離を行った。このときの照射エネルギーは、表 1 の結果を参考にして 200 mJ / cm<sup>2</sup> とした。

50

ーは、表 1 の結果を参考にして  $300 \text{ mJ/cm}^2$  とした。

【0114】

以上のようにして、耐熱性樹脂膜上に形成された有機 E L 表示装置が得られた。駆動回路を介して電圧を印加したが、レーザーによるダメージを受けたことにより点灯しないエリアが存在した。

---

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J043 PA04 PA19 PC015 PC016 PC035 PC036 QB15 QB26 QB31 RA35  
SA06 SA43 SA46 SA47 SA49 SB03 TA22 TA71 TB01 UA041  
UA131 UA672 UB121 UB122 UB301 UB402 VA012 VA021 VA052 XA16  
YA06 ZB11 ZB21 ZB23  
5F151 GA03

(54)【発明の名称】表示デバイスまたは受光デバイスの基板用樹脂組成物、並びに、それを用いた表示デバイスまたは受光デバイスの基板、表示デバイス、受光デバイス、表示デバイスまたは受光デバイスの製造方法。