

(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2016-76481

(P2016-76481A)

(43) 公開日 平成28年5月12日(2016.5.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/02 (2006.01)	H05B 33/02	3K107
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14	4J043
C08G 73/10 (2006.01)	C08G 73/10	

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2015-180595 (P2015-180595)	(71) 出願人	000002200
(22) 出願日	平成27年9月14日 (2015. 9. 14)		セントラル硝子株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2014-203767 (P2014-203767)		山口県宇部市大字沖宇部5253番地
(32) 優先日	平成26年10月2日 (2014. 10. 2)	(74) 代理人	100152593
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 楊井 清志
		(72) 発明者	魚山 大樹
			埼玉県川越市中台2丁目17番地5 セン
			トラル硝子株式会社化学研究所内
		(72) 発明者	情野 真
			埼玉県川越市中台2丁目17番地5 セン
			トラル硝子株式会社化学研究所内
		Fターム(参考)	3K107 AA01 BB01 CC21 CC24 CC45
			DD02 DD16 DD17 FF05 FF06
			FF14 GG06

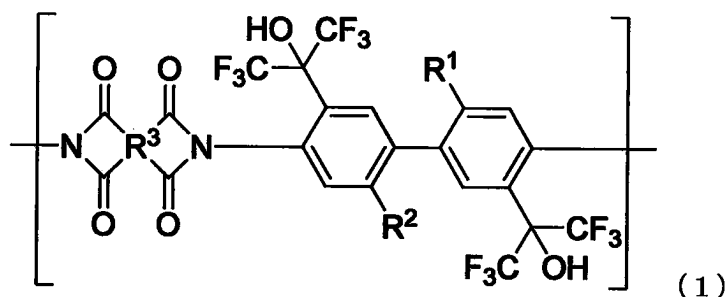
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス用基板およびそれを用いた有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】塗布によって基板成形が可能であり、透明性に優れ、耐有機溶剤性、耐熱性、寸法安定性および機械的強度を併せ持つ有機EL用基板を提供する。

【解決手段】一般式(1)で表される繰り返し単位を有するポリイミドを少なくとも含むポリイミド樹脂組成物、の成形体からなる、有機エレクトロルミネッセンス用基板。



(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基であり、 R^3 は芳香環を含む4価の有機基を表す。

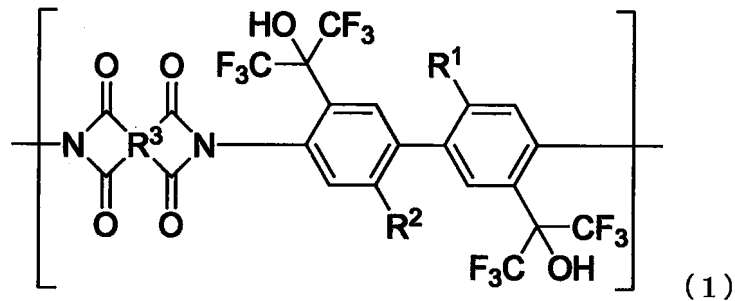
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式（１）で表される繰り返し単位を有するポリイミドを少なくとも含むポリイミド樹脂組成物、の成形体からなる、有機エレクトロルミネッセンス用基板。

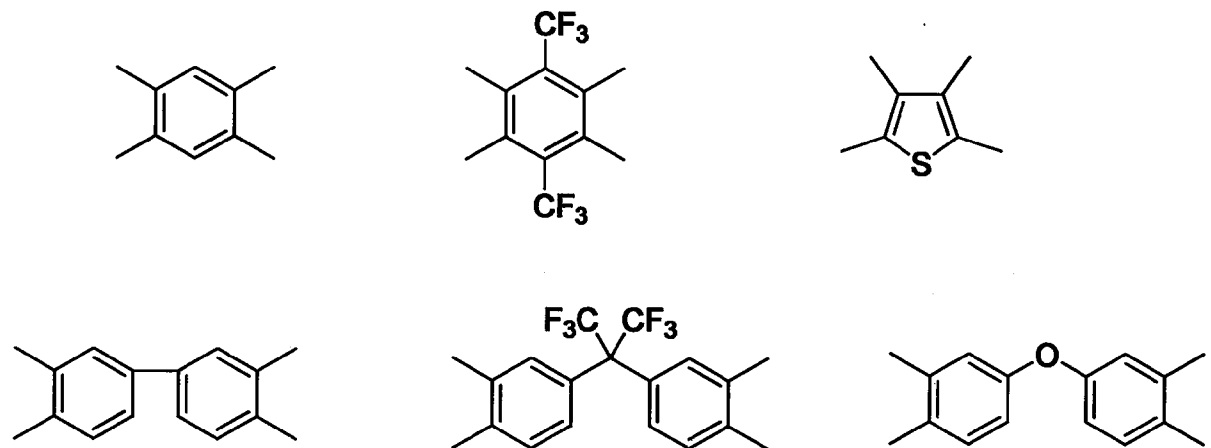
【化 1】



10

（式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基であり、 R^3 は芳香環を含む 4 価の有機基であって、以下の何れかの構造で表される。）

【化 2】



20

30

【請求項 2】

一般式（１）で表される繰り返し単位を有するポリイミドのみからなるポリイミド樹脂組成物、の成形体からなる、請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス用基板。

【請求項 3】

400～780 nm の波長領域での透過率が 60 % 以上であり、30～250 °C における熱膨張係数が 40 ppm/°C 以下である、請求項 1 または 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス用基板。

40

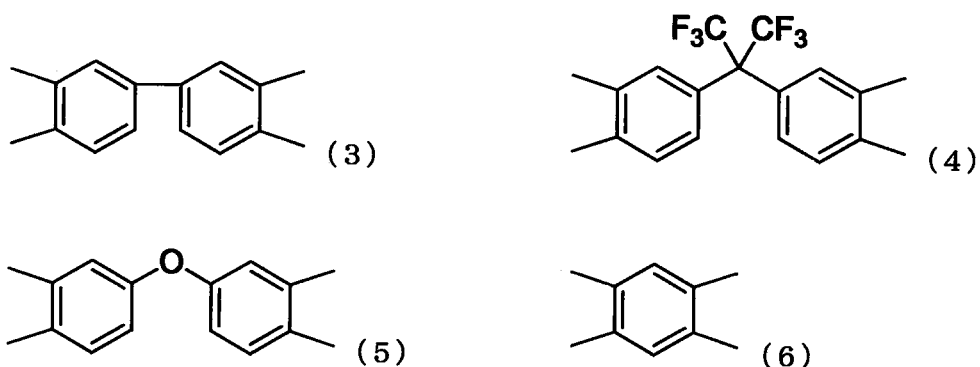
【請求項 4】

R^1 および R^2 がそれぞれメチル基である、請求項 1～3 の何れか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス用基板。

【請求項 5】

R^3 が式（３）～式（６）の何れかで表される基である、請求項 4 に記載の有機エレクトロルミネッセンス用基板。

【化 3】



10

【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス用基板を少なくとも備える、有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 7】

請求項 1～5 のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス用基板を少なくとも備える、有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ。

【請求項 8】

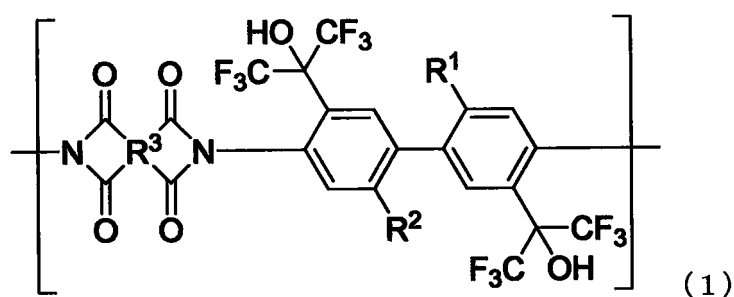
請求項 1～5 のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス用基板を少なくとも備える、ボトムエミッション型有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ。

20

【請求項 9】

一般式 (1) で表される繰り返し単位を有するポリイミドを少なくとも含むポリイミド樹脂組成物と、有機溶媒とを含む、ポリイミド溶液。

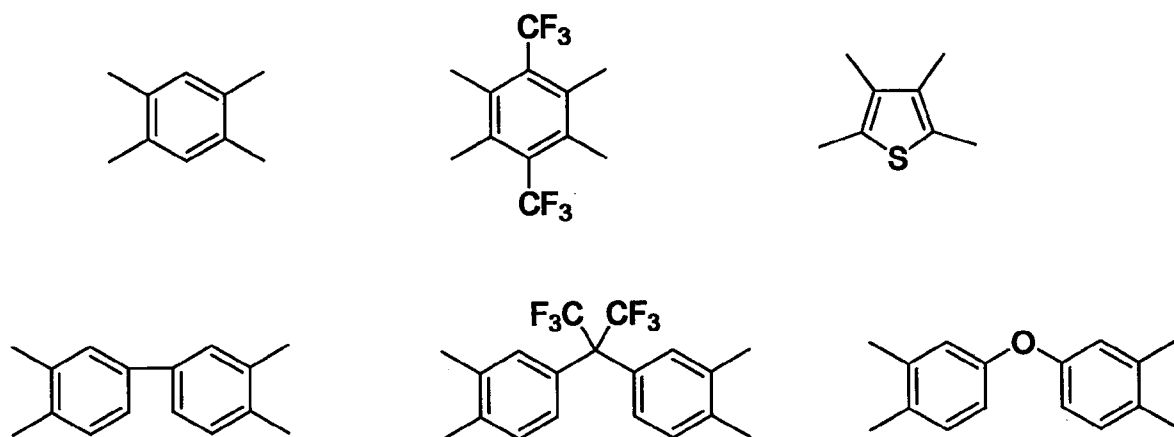
【化 4】



30

(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基であり、 R^3 は芳香環を含む 4 価の有機基であって、以下の何れかの構造で表される。)

【化 5】



10

【請求項 10】

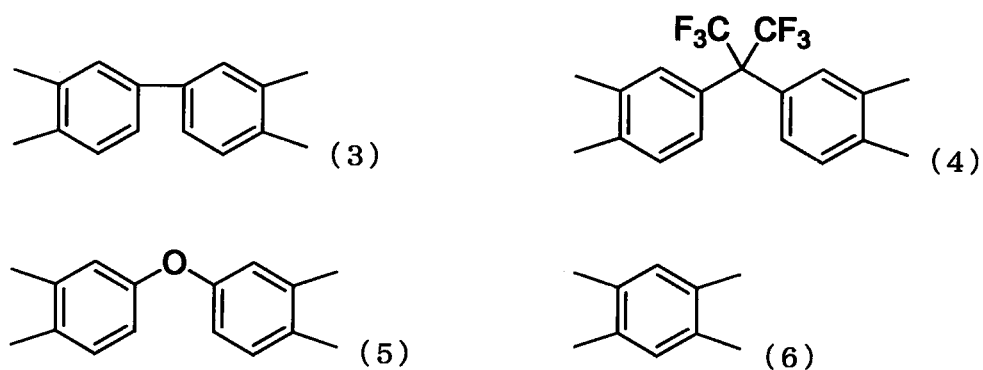
R¹ および R² がそれぞれメチル基である、請求項 9 に記載のポリイミド溶液。

【請求項 11】

R³ が式 (3) ~ 式 (6) の何れかで表される基である、請求項 10 に記載のポリイミド溶液。

【化 6】

20



30

【請求項 12】

有機溶媒が、アミド系溶媒、エーテル系溶媒、芳香族性溶媒、ハロゲン系溶媒およびラクトン系溶媒からなる群から選ばれる少なくとも一種である、請求項 9 ~ 11 の何れか一項に記載のポリイミド溶液。

【請求項 13】

有機溶媒が、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-メチルホルムアミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トリオキサン、ベンゼン、アニソール、ニトロベンゼン、ベンゾニトリル、クロロホルム、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、ε-バレロラクトン、ε-カプロラクトン、γ-カプロラクトン、ε-カプロラクトンおよび α-メチル-γ-ブチロラクトンからなる群から選ばれる少なくとも一種である、請求項 9 ~ 12 の何れか一項に記載のポリイミド溶液。

40

【請求項 14】

溶液中、ポリイミド樹脂組成物の濃度が 5 ~ 50 質量%である、請求項 9 ~ 13 の何れか一項に記載のポリイミド溶液。

【請求項 15】

50

請求項 9～14 の何れか一項に記載のポリイミド溶液を支持基材に塗布する工程と、塗布したポリイミド溶液を乾燥させて、樹脂膜を得る工程と、得られた樹脂膜を加熱処理してポリイミド成形体を得る工程と、を少なくとも含む、ポリイミド成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス（以下、有機 EL と呼ぶことがある）用基板 およびそれを用いた有機 EL ディスプレイに関する。 10

【背景技術】

【0002】

有機 EL ディスプレイは、高コントラスト比、高応答速度、広い視野角、低消費電力等の特徴を有する次世代ディスプレイとして実用化が始まっている。有機 EL ディスプレイの用途をさらに広げるために、有機 EL ディスプレイの基板を従来のガラスから薄型化、軽量化、フレキシブル化可能なプラスチックへと置き換える取り組みが行われている。

【0003】

有機 EL 用基板に求められる性能としては、素子のリーク、ショートと密接に関係する表面の平坦性、素子作製プロセスで損傷しない程度の耐熱性または耐溶剤性が挙げられる。また、素子作製プロセスにおいては、昇温および冷却を繰り返すため、基板の伸縮による有機層または電極等の欠陥発生を防ぐための熱変化に対する寸法安定性も必要となる。さらに、有機 EL ディスプレイが基板側から光を取り出すボトムエミッション構造の場合には、基板には可視光領域の透明性が必須となる。 20

【0004】

有機 EL ディスプレイ用のプラスチック基板の材料として、機械特性、絶縁性および耐熱性に優れたポリイミドの応用が検討されている。例えば、特許文献 1、特許文献 2 では、トップエミッション構造の有機 EL 素子にポリイミド基板を使用した例が記載されている。

【0005】

しかしながら、ポリイミドは、一般的に溶解性が低いため、ポリイミドの前駆体となるポリアミック酸の状態で加工成形し、支持基材上で加熱による脱水環化反応を行い、ポリイミド基板とするため、支持基材上で分子構造の変化が大きく、ハジキ、ヘコミおよびワレ等の欠陥が生じやすく、平坦性の高い均一な基板を作製することは容易ではない。加えて、ポリイミドは、基板として成形した場合、茶色や黄色に着色するものが多く、透明性が必須のボトムエミッション構造の有機 EL デバイスへの応用が困難である。 30

【0006】

一方、ポリイミドが有する溶解性が低い、成形性が劣る、成形後に着色するという問題は、屈曲性の高く柔軟な脂肪族構造を主鎖骨格に導入したり、嵩高く柔軟な置換基を側鎖に導入したりすることで解決することができる。しかしながら、このような柔軟な脂肪族構造または嵩高く柔軟な置換基の導入は、耐熱性や機械的強度等の物性の低下、熱膨張係数（以下、CTE と呼ぶことがある）が上昇する等の新たな問題点が生じる原因となり、基板材料に不適合になりやすいことが、特許文献 3～5 に記載されている。 40

【0007】

また、特許文献 6～12 には、ヘキサフルオロイソプロパノール基（ $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{OH}$ 、以下、HFIP 基と呼ぶことがある）を有するポリイミドが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献 1】特開 2014-026969 号公報 50

- 【特許文献2】特開2014-048619号公報
【特許文献3】特開2012-146905号公報
【特許文献4】特開2007-169304号公報
【特許文献5】特開2008-297360号公報
【特許文献6】WO2012/165455A1の国際公開のパンフレット
【特許文献7】WO2014/084185A1の国際公開のパンフレット
【特許文献8】WO2014/084186A1の国際公開のパンフレット
【特許文献9】WO2014/084187A1の国際公開のパンフレット
【特許文献10】WO2014/084188A1の国際公開のパンフレット
【特許文献11】WO2006/043501A1の国際公開のパンフレット
【特許文献12】特開2006-206879号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

溶液での塗布によって容易に基板成形が可能であることに加え、基板成形後は、可視光領域における透明性に優れ、耐有機溶剤性、耐熱性、寸法安定性および機械的強度をバランスよく併せ持つ有機EL用基板を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

有機EL用基板に必要な成形加工性、透明性、耐熱性、耐有機溶剤性、寸法安定性および機械的強度をバランスよく有するポリイミドは知られていないのが現状である。

20

特許文献6に記載のポリイミドは、溶解性、成形加工性に優れるが、ポリイミド成形体における耐有機溶剤性、耐熱性、熱膨張係数、機械物性に関する記載はない。また、特許文献7～9に記載のポリイミドは、溶解性、ポリイミド成形体における耐熱性に優れるが、耐有機溶剤性、耐熱性、熱膨張係数、機械物性に関する記載はない。特許文献10に記載のポリイミドは、成形加工性、ポリイミド成形体における耐有機溶剤性、耐熱性、熱膨張係数、機械物性に関する記載はない。特許文献11に記載のポリイミドは、溶解性、ポリイミド成形体における透明性、耐熱性に優れるが、熱膨張係数、機械物性に関する記載はなく、透明性に関する詳細は記載されていない。特許文献12に記載のポリイミドは、溶解性、ポリイミド成形体における透明性に優れ、低熱膨張係数を示すが、機械物性、耐熱性に関する記載はなく、透明性に関する詳細は記載されていない。また、これらの特許文献6～12に記載のポリイミドについて、有機EL基板用途に関する具体的な記載はない。

30

【0011】

上述のように、HFIP基を有するポリイミドは、知られていたが、有機EL基板への応用についての検討はなされておらず、有機EL基板に要求される種々の物性をバランスよく有するかどうかは不明であった。

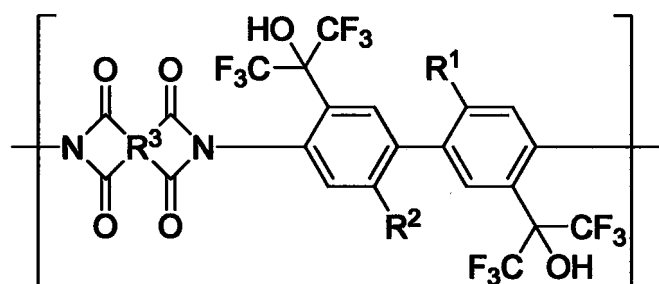
【0012】

本発明者らは、上記課題を解決するための鋭意検討を行った。その結果、下記の繰り返し単位を含むポリイミドを少なくとも含むポリイミド樹脂組成物を用いることで、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。

40

【0013】

【化 1】

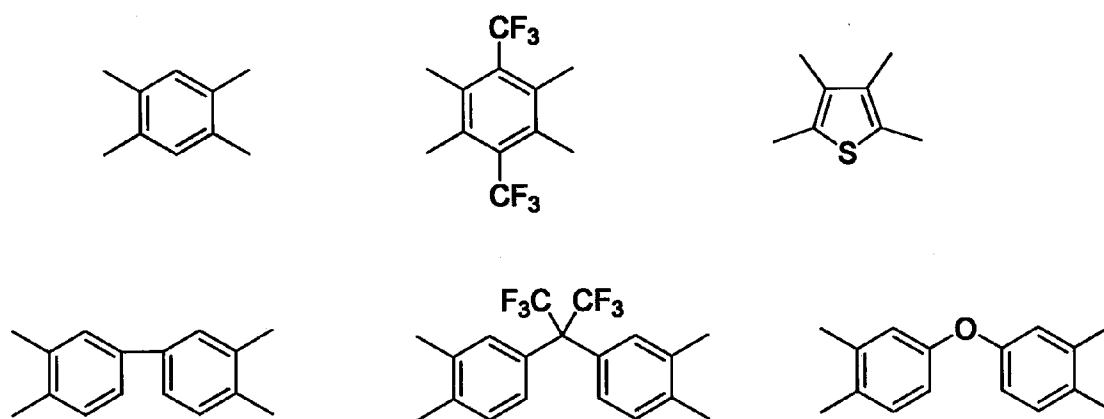


10

【0014】

(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基であり、 R^3 は芳香環を含む4価の有機基であって、以下の何れかの構造で表される。)

【化 2】



20

30

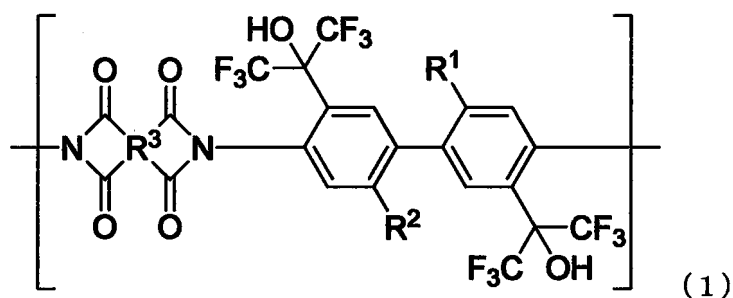
【0015】

即ち、本発明は以下の各発明を含む。

【発明 1】

一般式(1)で表される繰り返し単位を有するポリイミドを少なくとも含むポリイミド樹脂組成物、の成形体からなる、有機エレクトロルミネッセンス用基板。

【化 3】

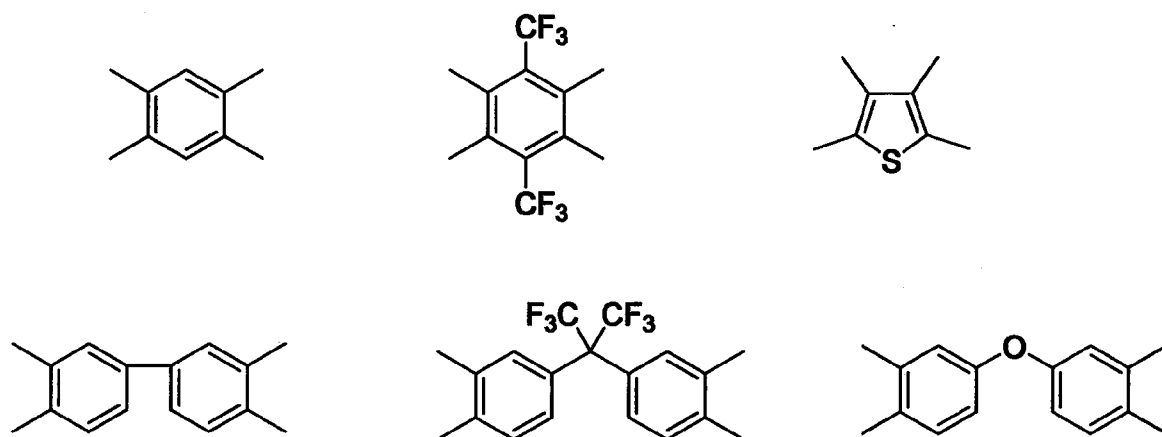


(1)

40

(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基であり、 R^3 は芳香環を含む4価の有機基であって、以下の何れかの構造で表される。)

【化 4】



10

[発 明 2]

一般式 (1) で表される繰り返し単位を有するポリイミドのみからなるポリイミド樹脂組成物、の成形体からなる、発明 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス用基板。

[発 明 3]

400～780nmの波長領域での透過率が60%以上であり、30～250℃における熱膨張係数が40ppm/℃以下である、発明 1 または 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス用基板。

20

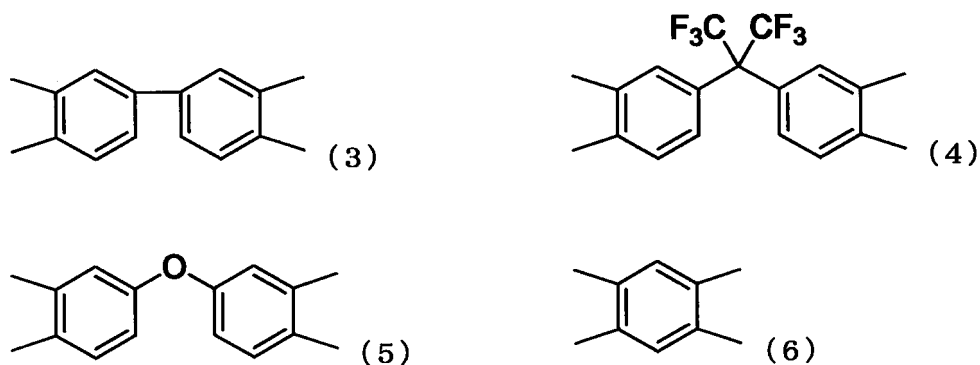
[発 明 4]

R¹ および R² がそれぞれメチル基である、発明 1～3 の何れかに記載の有機エレクトロルミネッセンス用基板。

[発 明 5]

R³ が式 (3) ～式 (6) の何れかで表される基である、発明 4 に記載の有機エレクトロルミネッセンス用基板。

【化 5】



30

40

[発 明 6]

発明 1～5 のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス用基板を少なくとも備える、有機エレクトロルミネッセンス素子。

[発 明 7]

発明 1～5 のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス用基板を少なくとも備える、有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ。

[発 明 8]

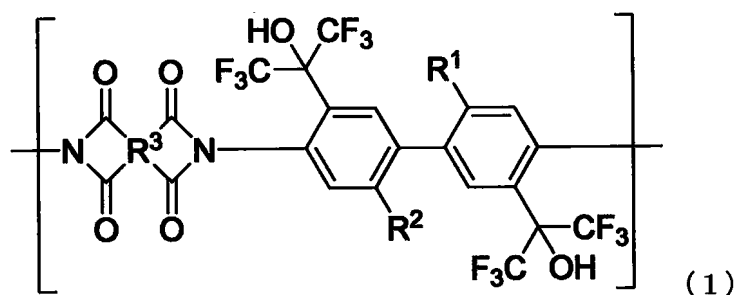
発明 1～5 のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス用基板を少なくとも備える、ボトムエミッション型有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ。

50

[発 明 9]

一般式（１）で表される繰り返し単位を有するポリイミドを少なくとも含むポリイミド樹脂組成物と、有機溶媒とを含む、ポリイミド溶液。

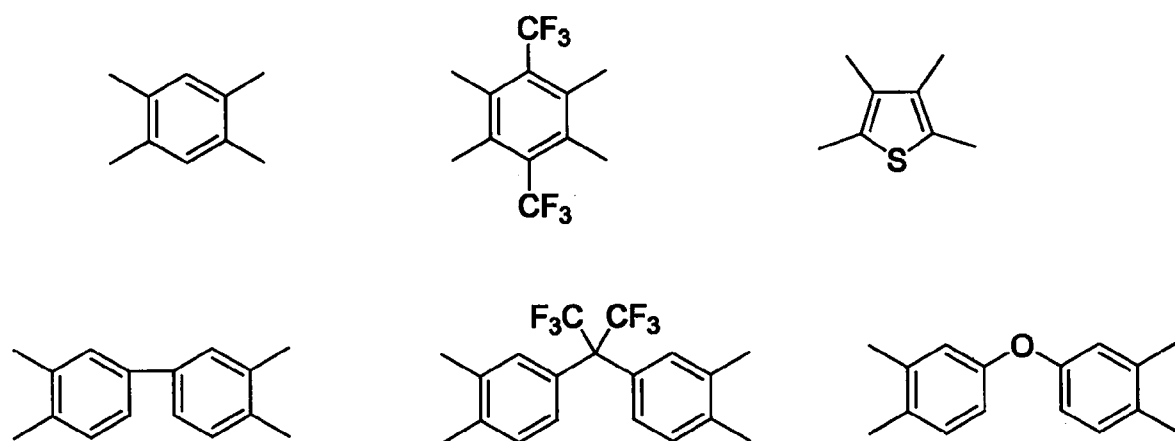
【化 6】



10

（式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基であり、 R^3 は芳香環を含む４価の有機基であって、以下の何れかの構造で表される。）

【化 7】



20

30

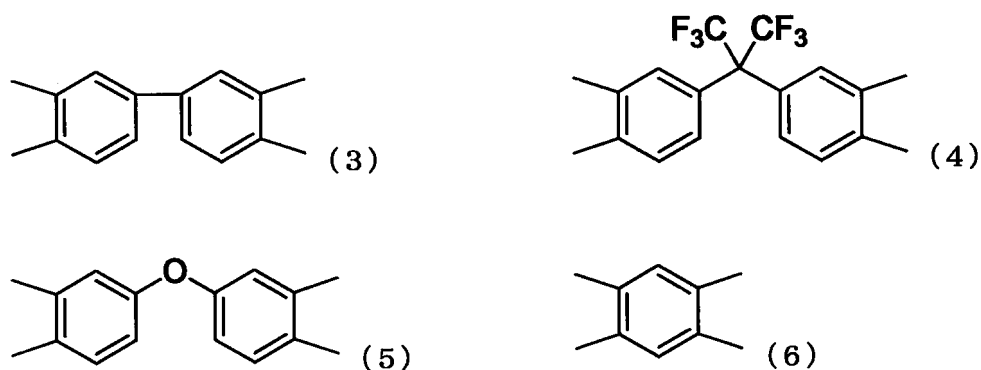
[発 明 1 0]

R^1 および R^2 がそれぞれメチル基である、発明 9 に記載のポリイミド溶液。

[発 明 1 1]

R^3 が式（３）～式（６）の何れかで表される基である、発明 1 0 に記載のポリイミド溶液。

【化 8】



40

50

[発明 1 2]

有機溶媒が、アミド系溶媒、エーテル系溶媒、芳香族性溶媒、ハロゲン系溶媒およびラクトン系溶媒からなる群から選ばれる少なくとも一種である、発明 9～11 の何れか一項に記載のポリイミド溶液。

[発明 1 3]

有機溶媒が、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－メチルホルムアミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、N－メチル－2－ピロリドン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トリオキサン、ベンゼン、アニソール、ニトロベンゼン、ベンゾニトリル、クロロホルム、ジクロロメタン、1，2－ジクロロエタン、1，1，2，2－テトラクロロエタン、 γ －ブチロラクトン、 γ －バレロラクトン、 ϵ －バレロラクトン、 ϵ －カプロラクトン、 γ －カプロラクトンおよび α －メチル－ γ －ブチロラクトンからなる群から選ばれる少なくとも一種である、発明 9～12 の何れかに記載のポリイミド溶液。

10

[発明 1 4]

溶液中、ポリイミド樹脂組成物の濃度が 5～50 質量%である、発明 9～13 の何れかに記載のポリイミド溶液。

[発明 1 5]

発明 9～14 の何れかに記載のポリイミド溶液を支持基材に塗布する工程と、塗布したポリイミド溶液を乾燥させて、樹脂膜を得る工程と、得られた樹脂膜を加熱処理してポリイミド成形体を得る工程と、を少なくとも含む、ポリイミド成形体の製造方法。

20

【0016】

本明細書において、有機 EL とは、有機物に電圧をかけることで発光する現象を指し、有機 EL 素子は、赤、緑、青などの色に発光する有機材料を組み合わせることで、白色を含めたあらゆる色の光を発することが可能な発光素子を指す。また、有機 EL ディスプレイとは、有機 EL 素子を用いた表示画面装置を指す。

【発明の効果】

【0017】

本発明に係るポリイミド樹脂組成物は、極性有機溶剤に対する溶解性が高く、ポリイミド溶液の状態では支持基材に塗布し、支持基材上に成形することができる。成形後のポリイミドは、可視光領域における透明性に優れ、耐有機溶剤性、耐熱性、寸法安定性および機械的強度をバランスよく併せ持ち、有機 EL 用基板として有用である。

30

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明についてさらに詳しく説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0019】

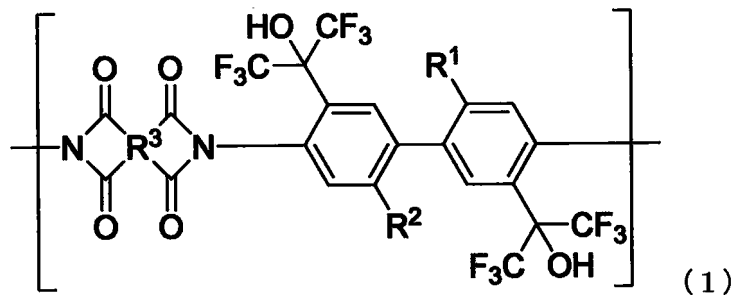
[ポリイミド樹脂組成物]

本発明に係るポリイミド樹脂組成物（以下、単に「本発明に係る組成物」と呼ぶことがある）は、下記一般式（1）で表される繰り返し単位を有するポリイミドを少なくとも含む。

40

【0020】

【化 9】



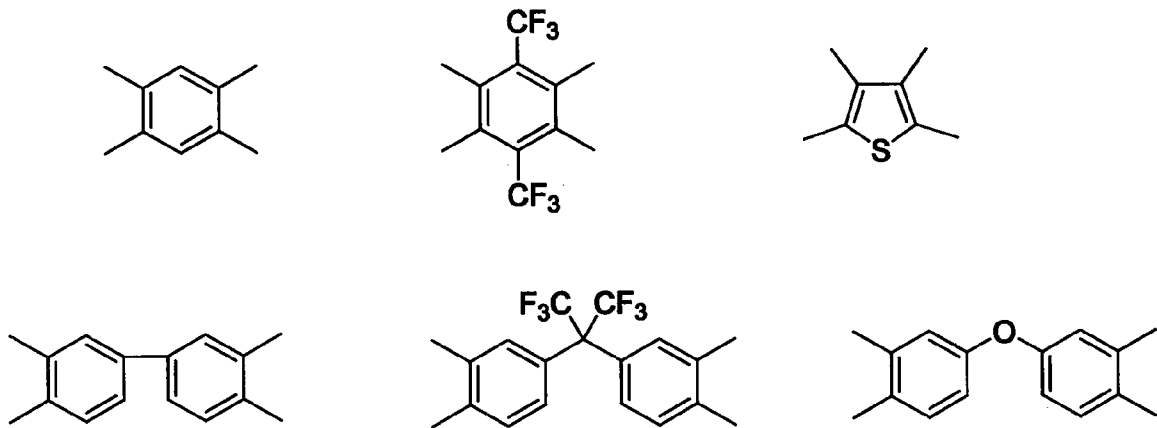
10

【0021】

一般式(1)中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基である。 R^3 は芳香環を含む4価の有機基であって、例えば、以下の何れかの構造で表される。

【0022】

【化10】



20

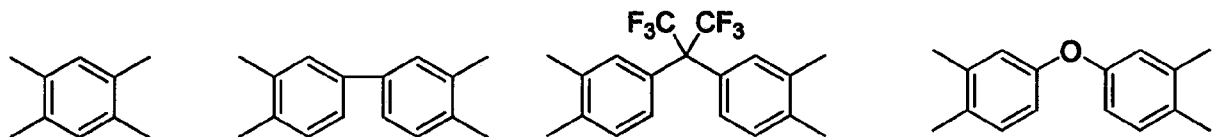
30

【0023】

これらの中でも、以下の4価の有機基が好ましい。

【0024】

【化11】



40

【0025】

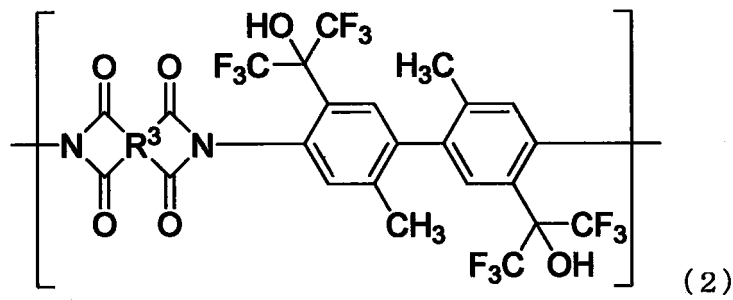
後述するように、一般式(1)中、 R^1 および R^2 は、一般式(7)で表されるジアミン化合物中の R^1 および R^2 にそれぞれ由来し、一般式(1)中、 R^3 は、一般式(9)で表されるテトラカルボン酸二無水物中の R^3 に由来する。

【0026】

一般式(1)中、 R^1 および R^2 はそれぞれメチル基であることが好ましい。すなわち、上記一般式(1)で表される繰り返し単位は、下記一般式(2)で表される繰り返し単位であることが好ましい。

【0027】

【化 1 2】



10

【0028】

一般式(2)中、 R^3 は一般式(1)中の R^3 と同義である。

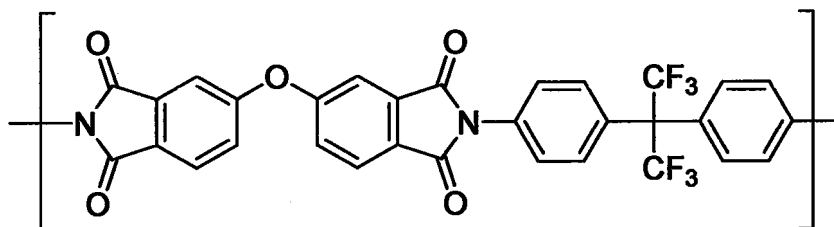
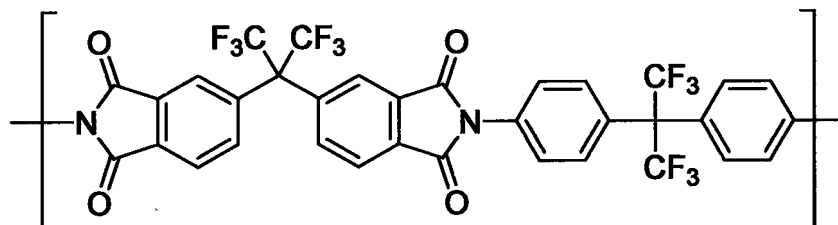
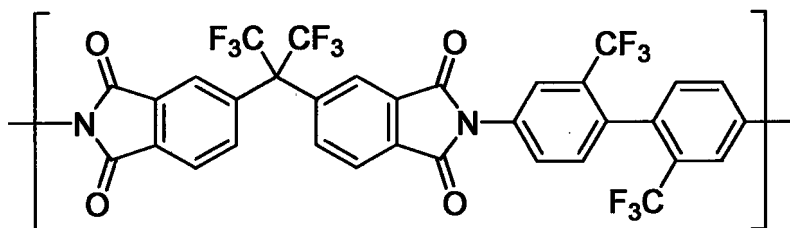
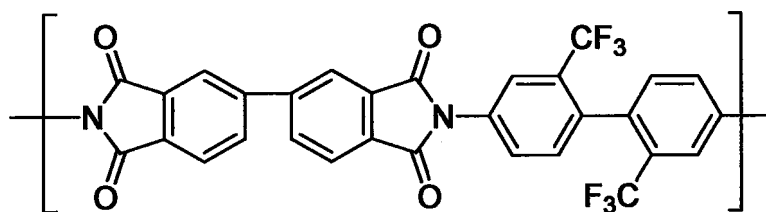
【0029】

本発明に係るポリイミドは、上記一般式(1)で表される繰り返し単位を有していれば、その他の骨格については特に制限されない。例えば、上記一般式(1)で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位を有していてもよい。本発明に係るポリイミドは、上記一般式(1)で表される繰り返し単位を50モル%以上有していてもよく、好ましくは75モル%以上、より好ましくは、該繰り返し単位のみからなる。また、上記一般式(1)の繰り返し単位は、ポリイミド中に規則的に配列されていてもよいし、ランダムに存在していてもよい。上記一般式(1)で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位としては、以下の何れかで表される繰り返し単位が好ましい例として挙げられるが、これらに限定されない。

20

【0030】

【化 1 3】



10

20

30

【0031】

本発明に係るポリイミドの重量平均分子量は、特に制限されるものではないが、下限は30,000であってもよく、40,000が好ましく、50,000が特に好ましい。上限は1,000,000であってもよく、500,000が好ましく、200,000が特に好ましい。本発明に係るポリイミドの重量平均分子量は、30,000～1,000,000であってもよく、40,000～500,000が好ましく、50,000～200,000が特に好ましい。重量平均分子量が30,000未満だと、成形後の基板の安定性が悪く、基板割れ等の問題を生じやすく、1,000,000超だと、溶液の粘度が高く、成形するのが困難になることがある。なお、上記重量平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ（以下、GPCと呼ぶことがある）による標準ポリスチレン換算の値をいう。

40

【0032】

本発明に係る組成物は、一般式（1）で表される繰り返し単位を有するポリイミドを少なくとも含み、該ポリイミドのみからなることが好ましい。本発明に係る組成物はこのポリイミド以外にその他の成分を含んでいてもよい。その他の成分を含む場合の含有割合は

50

、組成物中50モル%以下であってもよく、25モル%以下であることが好ましく、10モル%以下であることがさらに好ましい。その他の成分の種類は、特に限定されないが、一般式(1)で表される繰り返し単位を有するポリイミド以外のポリイミドであってもよい。このポリイミドは、特に限定されるものではなく、公知のポリイミドを一種若しくは二種以上適宜選択して使用することができる。このポリイミドは、後述の「他のジアミン化合物」や後述のテトラカルボン酸二無水物を原料として合成されるポリイミドであってもよい。

【0033】

[有機EL用基板]

本発明の有機EL用基板（以下、単に「本発明の基板」と呼ぶことがある）は、本発明に係るポリイミド樹脂組成物の成形体である。このポリイミド成形体は、透明性、耐有機溶剤性、耐熱性、寸法安定性、機械的強度をバランスよく併せ持つため、有機EL用基板として好適に用いることができる。

【0034】

従来のポリイミドは、一般的に溶解性が低いため、ポリイミド成形体の作成においては、ポリイミド前駆体であるポリアミック酸の状態ですupport基板上に塗布した後、該support基材上で加熱による脱水環化反応でポリイミド化して、ポリイミド成形体とする。そのため、support基材上での加熱処理による分子構造の変化が大きく、クラックやハジキが起こり易く、平坦性の高い均一な基板を作製することは容易ではない。一方、本発明の基板の作成においては、ポリイミドの状態ですupport基材上に形成することができるので、support基材上での加熱処理による分子構造の変化が小さく、クラックやハジキが起こり難く、所望の平坦性の高く均一な状態のポリイミド成形体（基板）を得ることが容易である。成形後は透明性に優れ、耐有機溶剤性、耐熱性を併せ持ち、デバイス作製プロセスにおける基板の欠陥も生じ難い。

【0035】

本発明の基板は有機ELディスプレイ用に好適に使用できる。特に、有機ELディスプレイがボトムエミッション構造の場合、本発明の有機EL用基板が好適に使用できる。また、可視光領域の光透過性の高いものについてはボトムエミッション型有機ELディスプレイにも使用できる。本発明の技術範囲はこれら有機EL用基板を含む、有機EL素子および有機ELディスプレイに及ぶ。

【0036】

以下、本発明の基板、すなわち、本発明に係るポリイミド成形体の好ましい物性および特性について説明する。

【0037】

<透明性>

本発明に係るポリイミド成形体は420nm以上の高波長の全可視光領域、すなわち420～780nmの波長領域で透過率（以下、T%と表記することがある）が60%以上であることが好ましく、本発明に係るポリイミド成形体を有機ELディスプレイ用のボトムエミッション方式の基板に用いる場合は、400nm以上の高波長の全可視光領域、すなわち400～780nmの波長領域で透過率は60%以上であることが特に好ましく、400nm以上の高波長の全可視光領域で70%以上の透過率であることがさらに好ましい。

また、カットオフ周波数は380nm以下の短波長であることが好ましい。

【0038】

<熱膨張係数（CTE）およびガラス転移温度（Tg）>

本発明に係るポリイミド成形体の熱膨張係数（以下、CTEと呼ぶことがある）は、30～250℃の範囲において、上限値は50ppm/℃が好ましく、30ppm/℃がより好ましい。下限値は特に限定されないが、0.5ppm/℃が好ましく、1ppm/℃がより好ましい。0.5ppm/℃以上、50ppm/℃以下が好ましく、1ppm/℃以上、30ppm/℃以下がより好ましい。50ppm/℃より大きいと寸法安定性に劣

り、クラック発生または意図せぬ基板の剥離等の問題の原因となることがある。

本発明に係るポリイミド成形体のガラス転移温度（以下、 T_g と呼ぶことがある）は、耐熱性の観点から 250°C 以上が好ましく、プロセス温度が高くても対応できるという観点から 300°C 以上がより好ましい。ここで、ガラス転移温度（ T_g ）は、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の条件で測定したときの値を指す。なお、熱膨張係数（ CTE ）およびガラス転移温度（ T_g ）は、熱機械分析（ TMA ）などで測定することができる。

【0039】

＜熱分解温度（ T_{d_5} ）＞

本発明に係るポリイミド成形体の分解温度は 5% 重量減少温度（以下、 T_{d_5} と呼ぶことがある）を指標とし、 5% 重量減少温度は 300°C 以上が好ましく、 350°C 以上がより好ましい。 5% 重量減少温度が 300°C より低いと、デバイス作製プロセスで基板の劣化の原因となる。なお、 5% 重量減少温度は、熱分析装置を用いて熱重量測定を行い、初期の重量に対して 5% の重量損失があった温度のことをいう。

【0040】

＜機械物性＞

本発明に係るポリイミド成形体の弾性率（引張弾性率）は、 1.0GPa 以上、 6.0GPa 以下が好ましく、 1.5GPa 以上、 5.0GPa 以下がより好ましい。弾性率が 6.0GPa より大きいと、硬化後に基板が反る傾向にある。

最大応力（引張応力）は、 70MPa 以上が好ましく、 100MPa 以上がより好ましい。引張強度が 70MPa より小さいと脆く、有機EL用基板として用いた場合に取扱いが難しくなる。

破断伸度は、 5% 以上が好ましく、 10% 以上がより好ましい。破断伸びが 5% より小さいと、ポリイミド成形体を基板として用いた場合の曲げ応力が弱く、基板の信頼性が低下する。

なお、引張弾性率、引張応力、破断伸度等の機械物性は、 JIS K 7161 （プラスチック—引張特性の求め方—）に準じて、引っ張り試験を行うことで求めることができる。

【0041】

＜耐有機溶剤性＞

一般的に、有機EL用基板は有機ELディスプレイの製造工程で使用される有機溶剤であるジメチルアセトアミド（ DMAc ）、テトラヒドロフラン（ THF ）、アセトン（ Acetone ）、酢酸エチル（ EtOAc ）、イソプロパノール（ IPA ）、トルエン（ Toluene ）およびヘキサン（ Hexane ）等の溶剤に浸され難いことが好ましい。後述の実施例からも明らかなように、本発明に係るポリイミドは成形前の状態ではこれらの有機溶剤に対する溶解性に優れるが、成形後の状態、すなわち、本発明の基板においては耐有機溶剤性に優れ、これらの有機溶剤に侵され難い。このことから、本発明に係るポリイミドは、溶液での塗布によって容易に基板成形が可能であり、成形後の基板、すなわち、本発明の基板は、耐有機溶剤性を有する。

【0042】

＜膜厚＞

本発明に係るポリイミド成形体の厚さは、特に限定されないが、下限は $0.5\mu\text{m}$ であってもよく、 $1\mu\text{m}$ が好ましく、 $10\mu\text{m}$ が特に好ましい。上限は $500\mu\text{m}$ であってもよく、 $100\mu\text{m}$ が好ましく、 $80\mu\text{m}$ が特に好ましい。 $0.5\sim 500\mu\text{m}$ であってもよく、 $1\sim 100\mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $10\sim 80\mu\text{m}$ が特に好ましい。

【0043】

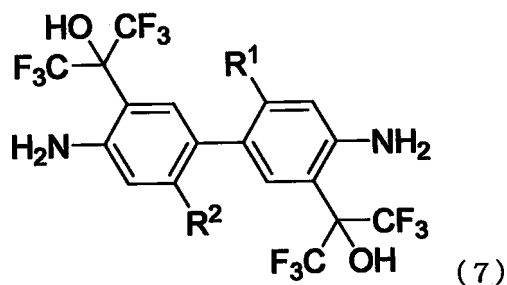
〔ポリイミドの製造方法〕

本発明に係るポリイミドの製造方法は特に限定されない。例えば、特許文献6に記載の HFIP 基を有するポリイミドの合成方法に準じて、本発明に係るポリイミドを製造することができる。具体例として、下記一般式（7）で表される HFIP 基を有するジアミンと、下記一般式（9）で表されるテトラカルボン酸二無水物とを必須原料とし、 150°C

以上で相互に溶融させる方法が挙げられる。その他の例として、これらの原料化合物を有機溶媒中で縮重合して得られるポリアミック酸を脱水閉環することで本発明に係るポリイミドを製造する方法が挙げられる。この縮重合反応は $-20 \sim 80^{\circ}\text{C}$ で行い、前記ジアミンと前記テトラカルボン酸二無水物とをモル比で表して1対1で反応させることが好ましい。

【0044】

【化14】



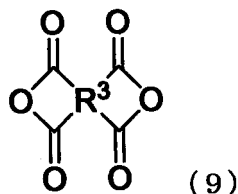
【0045】

一般式(7)中、 R^1 および R^2 はそれぞれ、一般式(1)中の R^1 および R^2 と同義である。

20

【0046】

【化15】



【0047】

一般式(9)中、 R^3 は、一般式(1)中の R^3 と同義である。

【0048】

前記縮重合反応に使用できる有機溶媒は、原料化合物が溶解すれば特に制限されず、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-メチルホルムアミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トリオキサン等のエーテル系溶媒、ベンゼン、アニソール、ニトロベンゼン、ベンゾニトリル等の芳香族性溶媒、クロロホルム、ジクロロメタン、1，2-ジクロロエタン、1，1，2，2-テトラクロロエタン等のハロゲン系溶媒、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 ϵ -バレロラクトン、 ϵ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 α -メチル- γ -ブチロラクトンのラクトン系溶媒を例示することができる。これらの有機溶媒は単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

40

【0049】

本発明に係るポリイミドは、縮重合反応で得られたポリアミック酸をさらに脱水閉環させイミド化することで得られる。この脱水閉環反応は、環化を促進する、加熱法、化学法等の条件で行う。加熱法は、重合直後のポリアミック酸を $150 \sim 250^{\circ}\text{C}$ の高温加熱でイミド化し、化学法は、室温($0 \sim 50^{\circ}\text{C}$)でピリジンまたはトリエチルアミン等の塩基

50

と無水酢酸を原料のジアミンに対してそれぞれ2モル当量以上10当量未満を加えることでイミド化し、本発明に係るポリイミドの溶液を得ることができる。この溶液中のポリイミドの濃度は、5質量%以上、50質量%以下が好ましい。5質量%より少ないと工業的に実用的でない。50質量%を超えると溶解し難い。さらに、好ましくは10質量%以上、40質量%以下である。

【0050】

このようにして得られた本発明に係るポリイミドの溶液は、本発明の基板の製造、すなわち、本発明に係るポリイミド成形体の製造にそのまま用いることができる。また、本発明に係るポリイミドの溶液中に含まれる残存モノマー、低分子量体を除去する目的で、水またはアルコール等の貧溶媒中に、本発明に係るポリイミドの溶液を加え、該ポリイミドを沈殿、単離精製した後、改めて有機溶媒に前記濃度になるように溶解させて調整し、その調整した溶液を本発明に係るポリイミド成形体の製造に用いてもよい。この有機溶媒としては、本発明に係るポリイミドが溶解すれば特に制限されず、例えば、前記縮重合反応に使用できる有機溶媒で挙げたものと同様の種類の有機溶媒が挙げられ、単独で用いてもよいし、二種以上の混合溶媒を用いてもよい。

10

【0051】

<HFIP基を有するジアミン>

本発明に係るポリイミドの製造において、原料化合物の一つとして、一般式(7)で表されるHFIP基を有するジアミンを用いる。

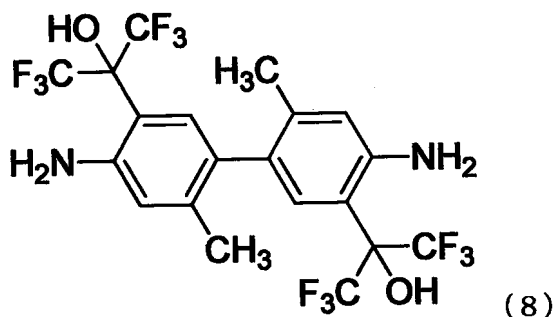
【0052】

20

中でも、原料の入手容易性から、式(8)で表されるジアミン(以下、HFIP-mTBと呼ぶことがある。)が特に好ましい。

【0053】

【化16】



30

【0054】

有機EL用基板を作製する際に重要となる有機溶剤溶解性、成形性、および、基板とした際の強度、表面特性(撥水性、撥油性)、耐性(耐候性、耐腐食性等)、その他の特性(透明性、低屈折性、低誘電率等)、耐熱性を調整するために、一般式(7)で表されるHFIP基を有するジアミンとそれ以外のジアミン化合物(以下、他のジアミン化合物と呼ぶことがある)を併用してもよい。他のジアミン化合物の使用量としては、全体のジアミンの重量に対して、質量%で表して、5%以上、50%以下であり、好ましくは、10%以上、30%以下である。他のジアミン化合物の含有割合が5%未満の場合、機械的強度等の調整の効果が小さくなり、他のジアミン化合物の含有割合が50%より多い場合、耐熱性、寸法安定性、機械的強度、またはフッ素原子由来の物性や耐熱性の低下が生じる恐れがある。

40

【0055】

併用できる他のジアミン化合物を具体的に例示すると、ベンジジン、2,2'-ジメトキシベンジジン、3,3'-ジメトキシベンジジン、2,2'-ジメチルベンジジン、3,3'-ジメチルベンジジン、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン、3,

50

3'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2,4-ジアミノトルエン、2,5-ジアミノトルエン、2,4-ジアミノ-m-キシレン、2,4-ジアミノ-1,3,5-トリメチルベンゼン、2,3,5,6-テトラメチル-1,4-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、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(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、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)スルホン、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、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(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、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-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-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、2,2-ビス(3-アミノ-4-メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ジアミノベンズアニリド、4,4'-エチレンジアニリン、1,1-ビス(4-アミノフェニル)シクロヘキサン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、2,7-ジアミノフルオレン、 α, α' -ビス(4-アミノフェニル)-1,4-ジイソプロピルベンゼン、または1,3-ビス(1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル)ベンゼン等を例示することができる。上記ジアミンの芳香環の水素原子の一部がフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、アルキル基、フルオロアルキル基、カルボキシ基、HFIP基、ヒドロキシ基、またはシアノ基で置換されていてもよい。また、これらは、単独で使用してもよく、2種以上併用することもできる。

【0056】

上記の中でも、入手の容易性から、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2,4-ジアミノトルエン、2,5-ジアミノトルエン、4-ジアミノ-m-キシレン、2,4-ジアミノキシレン、2,2'-ジメチルベンジジン、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジンがよく、CTEの上昇の小さい2,2'-ジメチルベンジジン、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジンが特に好ましい。

【0057】

<テトラカルボン酸二無水物>

本発明に係るポリイミドの製造において、原料化合物の一つとして、一般式(9)で表されるテトラカルボン酸二無水物を用いる。

具体的には、以下のテトラカルボン酸二無水物が挙げられるが、これらに限定されない：

ベンゼン-1,2,4,5-テトラカルボン酸二無水物(以下、PMDAと呼ぶことがある)、3,6-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン-1,2,4,5-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(以下、BPDAと呼ぶことがある)、4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物(以下、6FDAと呼ぶことがある)、4,4'-オキシジフタル酸二無水物(以下、ODPAと呼ぶことがある)、チオフェン-2,3,4,5-テトラカルボン酸二無水物等。

これらのテトラカルボン酸二無水物は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

【0058】

この中でも、入手の容易性から、PMDA、BPDA、6FDAまたはODPAが好ましく、フッ素原子由来の物性である表面特性(撥水性、撥油性)、耐性(耐候性、耐腐食性等)、その他の特性(透明性、低屈折性、低誘電率等)が高い基板が得られることから6FDA、強靱で寸法安定性のある基板が得られることからBPDAが特に好ましい。

【0059】

<本発明に係るポリイミド成形体の製造方法>

本発明に係るポリイミド成形体は、本発明に係る組成物を加熱処理することで得られる。具体的には、本発明に係る組成物を含む溶液（本発明に係る組成物を前記有機溶媒に溶解させた溶液）を支持基材に塗布する工程（塗布工程）、溶媒を除去・乾燥する工程（溶媒除去工程）、得られた樹脂膜をさらに加熱処理する工程（加熱工程）を経て得ることができる。

【0060】

塗布工程で使用される塗布方法は、特に制限されず、公知の塗布方法を採用することができる。所望の塗布厚および樹脂粘度等に応じて、スピンコーター、バーコーター、ドクターブレードコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、ロータリーコーター、フローコーター、ダイコーター、リップコーター等の公知塗布機器を適宜使用できる。

【0061】

前記支持基材は、特に限定されない。例えば、ガラス、シリコンウェハ、ステンレス、アルミナ、銅、ニッケル等の無機基材、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレングリコールテレフタレート、ポリエチレングリコールナフタレート、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリプロピレン、ポリエーテルスルホン、ポリエチレンテレフタレート、ポリフェニレンスルホン、ポリフェニレンスルフィド等の有機基材を例示することができる。耐熱性の観点から、ガラス、シリコンウェハ、ステンレス等の無機基材を用いることが好ましい。

【0062】

支持基材に塗布する際、本発明に係る組成物を含む塗膜の厚みは、本発明に係る組成物を含む溶液中のポリイミド樹脂成分の濃度により適宜調整することができ、通常 $1\mu\text{m}$ 以上、 $1000\mu\text{m}$ 以下であり、 $5\mu\text{m}$ 以上、 $500\mu\text{m}$ 以下が好ましい。塗膜が $1\mu\text{m}$ より薄いと成形後の基板に十分な強度が得られず、 $1000\mu\text{m}$ より厚いと基板のハジキ、ヘコミ、ワレ等の欠陥が発生し、均一な基板が得られない原因となる場合がある。

【0063】

前記塗布工程により塗膜を得た後、さらに塗膜から溶媒を除去・乾燥する溶媒除去工程と、乾燥後の塗膜（樹脂膜）を熱処理し硬化させ、ポリイミド成形体を得る加熱工程を経ることで、本発明に係るポリイミド成形体を得られるがある。

【0064】

溶媒除去工程で溶媒を除去・乾燥を行う際の温度は、本発明に係る組成物を溶解させた有機溶媒の種類にもよるが、 50°C 以上、 220°C 以下が好ましく、 80°C 以上、 200°C 以下がより好ましい。 50°C より低いと乾燥が不十分となり、 220°C より高いと急激な溶媒蒸発が起こりハジキ、ヘコミ、ワレ等の欠陥、均一な基板とならない原因となる。

【0065】

溶剤除去工程後の加熱工程では、樹脂膜を高温で熱処理することで硬化させて本発明に係るポリイミド成形体を得ることができる。この工程では、溶媒除去工程で取り除くことができなかった残存溶媒の除去、イミド化率の向上、物理特性の改善も期待される。

【0066】

加熱工程において、樹脂膜を加熱処理し硬化する際の温度は、 150°C 以上、 400°C 以下が好ましく、 200°C 以上、 300°C 以下がより好ましい。 150°C より低いと溶剤が残存する恐れがあり、 400°C より高いと、得られた有機EL用基板にひび割れなどの基板の欠陥が発生する原因となる。

【0067】

加熱工程は、イナータガスオープンやホットプレート、箱型乾燥機またはコンベヤー型乾燥機の装置を用いて行うことが好ましいが、これらの装置の使用に限定されるものではない。

【0068】

加熱工程は、樹脂膜の酸化の防止、溶媒除去の観点から、不活性ガス気流下で行うこと

が好ましい。不活性ガスとしては、窒素、アルゴン等を例示することができる。不活性ガスの流速は1 L／分以上、5 L／分以下が好ましい。不活性ガスの流速が1 L／分より遅いと溶媒除去・樹脂膜の乾燥が不十分となることがあり、5 L／分より速いと樹脂膜表面のみの乾燥が生じ割れ等の発生の原因となる。

【0069】

溶媒除去工程、加熱工程における加熱時間は、通常0.5時間以上、3時間以下であり、それぞれの工程を連続若しくは別個に行うこともできる。

【0070】

本発明の基板は、支持基材から剥離してデバイスを作製することもできるが、新たな支持基板に固定するためには高度な技術が必要であり、工程数も増えることから支持基材から剥離せずに支持基材に固定されたままの成形体の状態で有機EL用基板とし、次いでデバイスを作製する方が好ましい。

【0071】

[有機EL素子]

本発明の有機EL素子は、本発明の基板を少なくとも備えるものであり、それ以外の構成等は特に限定されない。

本発明の有機EL素子は、有機発光層と電極層と基板とを少なくとも備える有機EL素子において、該基板として本発明の基板を用いる、有機EL素子であってもよい。

その他の構成として、本発明の有機EL素子は、正孔注入層、正孔輸送層、正孔ブロック層、電子輸送層、電子注入層、乾燥剤、封止材、金属板、フィルタ層、色変換蛍光体層（CCM層）、パッシベーション層、平坦化層などを備えていてもよい。

【0072】

[有機ELディスプレイ]

本発明の有機ELディスプレイは、本発明の基板を少なくとも備えるものであり、それ以外の構成等は特に限定されない。

本発明の有機ELディスプレイは、本発明の有機EL素子を備えていてもよい。

【実施例】

【0073】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。

初めに、基板の評価のための測定項目およびその測定および評価方法について説明する。

【0074】

[測定項目]

<熱膨張係数およびガラス転移温度>

熱膨張係数およびガラス転移温度（以下、 T_g と呼ぶことがある）は、株式会社リガク製、機種名‘Thermo Plus Evo II TMA8310’を用いた引張り試験を行い、求めた。

【0075】

<熱分解温度>

熱分解温度は、株式会社リガク製、機種名‘RIGAKU Thermo Plus TG8310’で測定を行った。

【0076】

<機械物性>

弾性率、応力、破断伸度等の機械物性は、株式会社島津製作所製の精密万能試験機オートグラフ‘Autograph AG-IS’によって引張り試験を行い求めた。

【0077】

<透明性>

透明性は、株式会社島津製作所製、紫外可視近赤外分光光度計（UV-VIS-NIR SPECTROMETER 機種名 UV-3150）で測定した。また、透過率が1

10

20

30

40

50

%以下となる波長の最大値をカットオフ波長（nm）とした。

【0078】

<溶剤溶解性>

溶剤溶解性は、東京理化学株式会社製の恒温振盪水槽である機種名‘UNI THERMO SHAKER NTS-1300’を用いて、水浴で恒温しながら100rpmの振盪スピードで下記の時間振動攪拌した後、目視による固形物のありなしで確認した。30℃で1時間以内に溶解するものを良好、70℃で1時間以内に溶解するものを可溶、70℃で1時間以内に溶解しないものを不溶とした。

【0079】

[ポリイミド溶液の調製と基板の作製]

以下の〔実施例1～5〕および〔比較例1～2〕により、ポリイミド基板（ポリイミドの成形体）の製法について説明する。なお、本製法においては、機械的強度等の物性を測定するために支持基材からポリイミド基板の剥離を行っているが、剥離を行わずにそのまま基板上に直接デバイスを作製することが可能である。

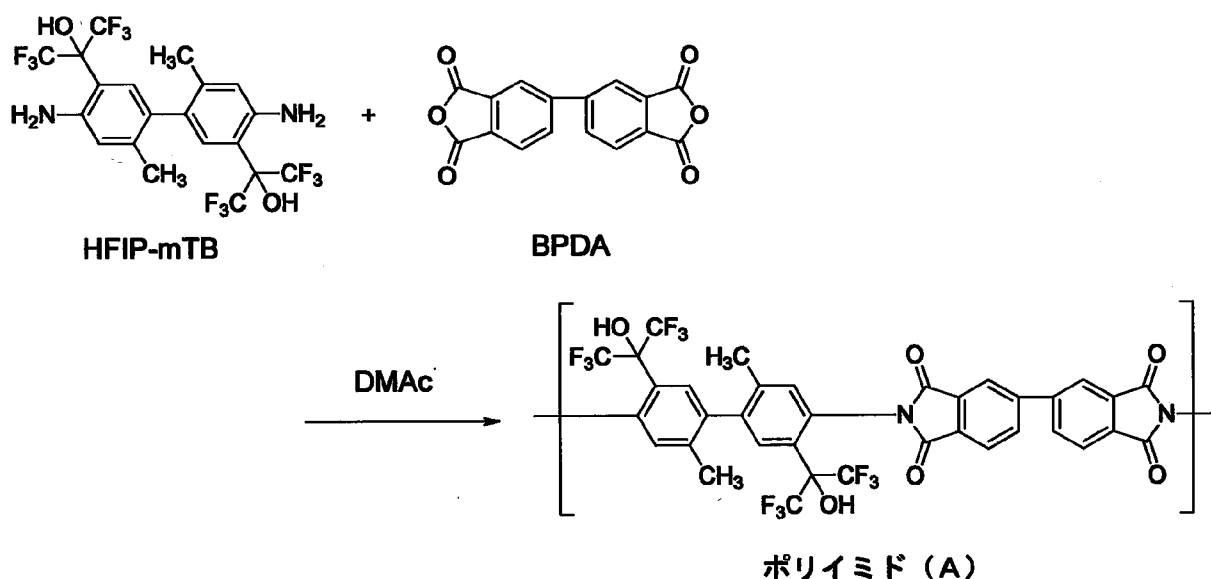
【0080】

[実施例1]

窒素導入管および攪拌翼を備えた容量500mLの三口フラスコに、それぞれの化学構造を下記反応式に示すHFIP-mTB、60.0g（110mmol）、BPDA、32.4g（110mmol）に、ジメチルアセトアミド（以下、DMAcと呼ぶことがある）220gを加え、窒素雰囲気下、20℃で攪拌し、下記反応式に示す反応を行った。得られた反応液にピリジン34.8g（440mmol）、無水酢酸44.9g（440mmol）を順に加え、さらに24時間攪拌し、イミド化を行った。その後、DMAc、150gを加え希釈し、加圧濾過することで、反応式中のポリイミド（A）のDMAc溶液を調製した。ポリイミドのDMAc溶液のゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ（以下GPCと呼ぶことがある。東ソー株式会社製、機種名 HLC-8320GPC、カラム：TSK gel SuperHZM-H、溶媒：テトラヒドロフラン（以下、THFと呼ぶことがある）での分子量の測定結果は、 $M_w = 134000$ 、 $M_w/M_n = 1.97$ であった。ポリイミドのDMAc溶液の一部を溶剤溶解性試験用サンプル、残りをポリイミド基板（ポリイミド（A）の成形体）の作製に用いた。

【0081】

[化17]



【0082】

ポリイミド（A）基板（ポリイミド（A）の成形体）は、ポリイミド（A）のDMAc

溶液をガラス基材に塗布後、乾燥、加熱処理することで作製した。

まず、ポリイミド (A) の DMAc 溶液をガラス基材上に垂らし、スピンコーターを用いて 10 秒かけて回転速度 1200 rpm に上昇させた後、回転速度 1200 rpm で 10 秒間保持し、ポリイミド (A) の DMAc 溶液を均一に塗布した。窒素雰囲気下、180℃ で 30 分間乾燥して、溶媒を除去し、さらに 200℃ で 2 時間加熱処理した後、冷却し、ガラス基材からポリイミド膜を剥がすことで、ポリイミド (A) 基板 (ポリイミド (A) の成形体) を得た。膜厚計 (株式会社ニコン製、機種名: DIGIMICRO MH-15) で厚みを測定したところ、51 μm であった。

【0083】

溶剤溶解性試験用サンプル (実施例 1 における沈殿物) は、前記のポリイミド (A) の DMAc 溶液 30 g を、水 90 g とメタノール 30 g の混合溶液中に徐々に注ぎ、ポリイミド (A) を沈殿させたものを、窒素雰囲気下 100℃ で 2 時間乾燥して作製した。

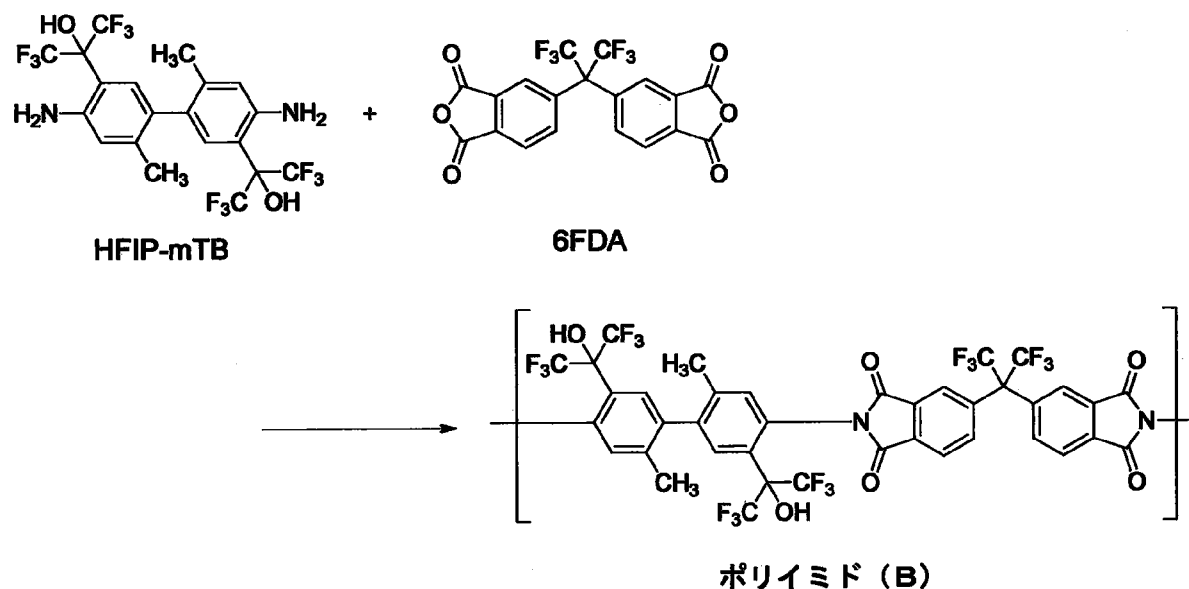
【0084】

[実施例 2]

窒素導入管および攪拌翼を備えた容量 500 mL の三口フラスコに、それぞれの化学構造を下記反応式に示す HFIP-mTB、60.0 g (110 mmol)、6FDA、48.9 g (110 mmol)、DMAc、220 g を加え、窒素雰囲気下、20℃ で攪拌し、下記反応式に示す反応を行った。得られた反応液にピリジン 34.8 g (440 mmol)、無水酢酸 44.9 g (440 mmol) を順に加え、さらに 24 時間攪拌し、イミド化を行った。その後、加圧濾過することでポリイミド (B) の DMAc 溶液を作製した。反応式中のポリイミド (B) の DMAc 溶液の前記 GPC での分子量の測定結果は、 $M_w = 86000$ 、 $M_w/M_n = 1.78$ であった。ポリイミド (B) の DMAc 溶液の一部を溶剤溶解性試験用サンプル、残りをポリイミド (B) 基板 (ポリイミド (B) の成形体) の作製に用いた。

【0085】

[化 18]



【0086】

ポリイミド (B) 基板 (ポリイミド (B) の成形体) は、ポリイミド (B) の DMAc 溶液をガラス基材に塗布後、乾燥、加熱処理することで作製した。

まず、ポリイミド (B) の DMAc 溶液をガラス基材上に垂らし、スピンコーターを用いて 10 秒かけて回転速度 1200 rpm に上昇させた後、回転速度 1200 rpm で 10 秒間保持し、ポリイミド (B) の DMAc 溶液を均一に塗布した。窒素雰囲気下、180℃ で 30 分間乾燥して溶媒を除去し、さらに 200℃ で 2 時間熱処理した後、冷却し、

ガラス基材からポリイミド膜を剥がすことで、ポリイミド（B）基板（ポリイミド（B）の成形体）を得た。前記膜厚計で厚みを測定したところ、 $53\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0087】

溶剤溶解性試験用サンプル（実施例2における沈殿物）は、前記のポリイミド（B）のDMAc溶液、30gを水90gとメタノール30gの混合溶液に徐々に注ぎ、ポリイミド（B）を沈殿させたものを、窒素雰囲気下 100°C で2時間乾燥して作製した。

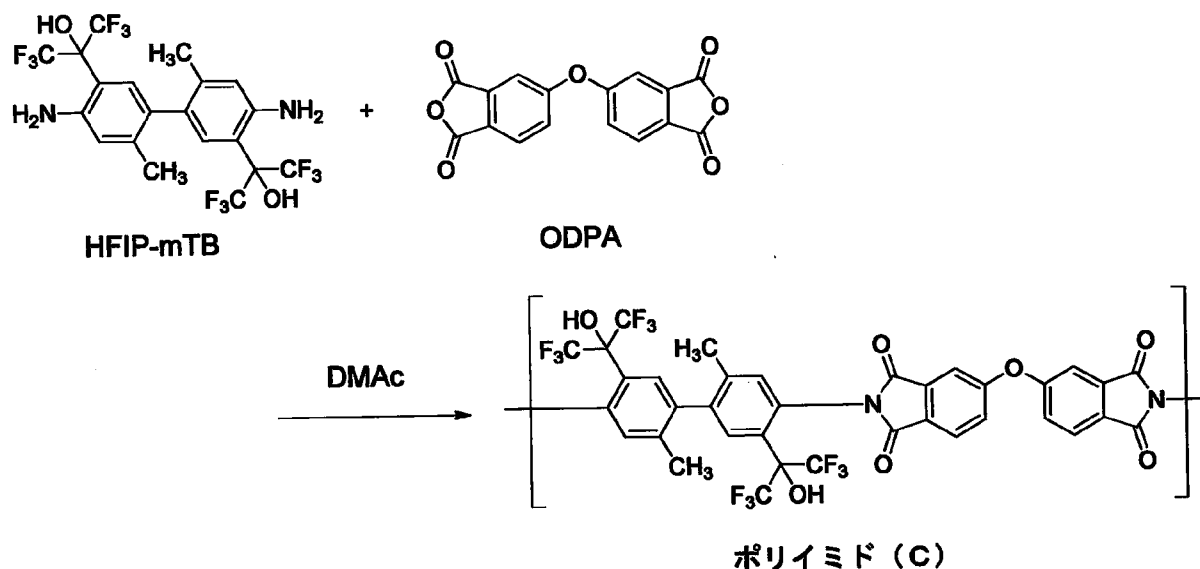
【0088】

〔実施例3〕

窒素導入管および攪拌翼を備えた容量500mLの三口フラスコに、それぞれの化学構造を下記反応式に示すHFIP-mTB、60.0g（110mmol）、ODPA、34.1g（110mmol）、溶剤としてのDMAc、160gを加え、窒素雰囲気下、 20°C で攪拌し、下記反応式に示す反応を行った。得られた反応液にピリジン34.8g（440mmol）、無水酢酸44.9g（440mmol）を順に加え、さらに24時間攪拌し、イミド化を行った。その後、加圧濾過することで、反応式中のポリイミド（C）のDMAc溶液を調製した。ポリイミド（C）のDMAc溶液の上記GPCでの分子量の測定結果は、 $M_w=84400$ 、 $M_w/M_n=2.03$ であった。ポリイミド（C）のDMAc溶液の一部を溶剤溶解性試験用サンプル、残りをポリイミド（C）基板（ポリイミド（C）の成形体）の作製に用いた。

【0089】

【化19】



【0090】

ポリイミド（C）基板（ポリイミド（C）の成形体）は、ポリイミド（C）のDMAc溶液をガラス基材に塗布後、乾燥、加熱処理して作製した。

まず、ポリイミド（C）のDMAc溶液をガラス基材上に垂らし、スピンコーターを用いて10秒かけて回転速度700rpmに上昇させた後、回転速度700rpmで10秒間保持し、ポリイミド（A）のDMAc溶液を、均一に塗布した。窒素雰囲気下、 180°C で30分間乾燥して溶媒を除去し、さらに 200°C で2時間加熱処理した後、冷却し、ガラス基材からポリイミド膜を剥がすことで、ポリイミド（C）基板（ポリイミド（C）の成形体）を得た。膜厚計で厚みを測定したところ、 $48\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0091】

溶剤溶解性試験用サンプル（実施例3における沈殿物）は、前記のポリイミド（C）のDMAc溶液30gを、水90gとメタノール30gの混合溶液中に徐々に注ぎ、ポリイミド（C）を沈殿させたものを、窒素雰囲気下 100°C で2時間乾燥して作製した。

【0092】

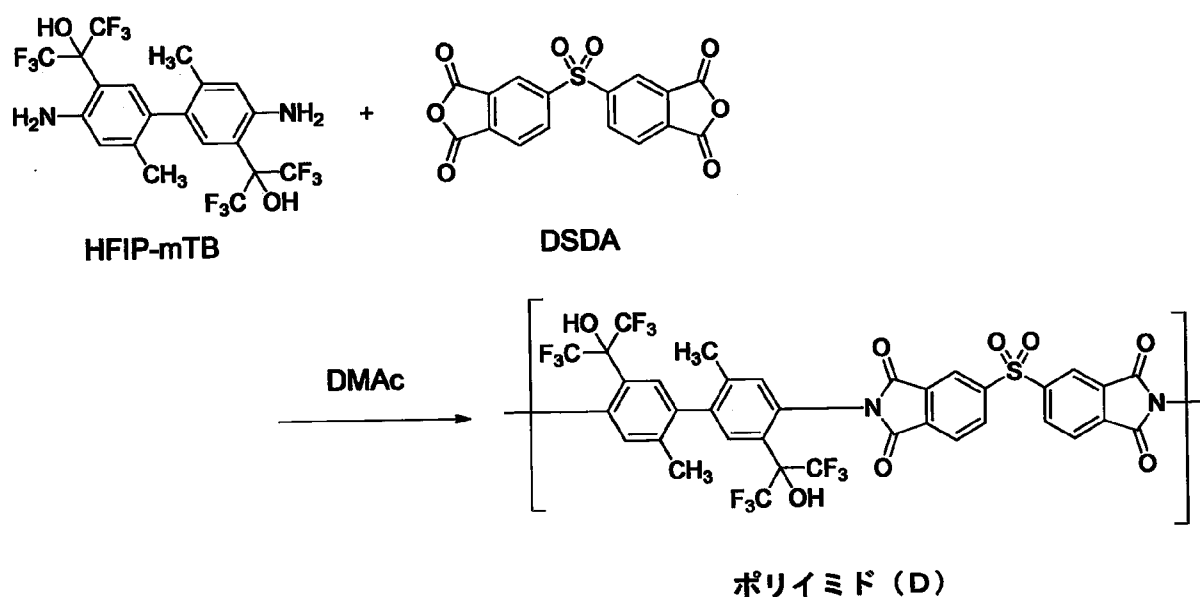
[比較例1]

窒素導入管および攪拌翼を備えた容量500mLの三口フラスコに、それぞれの化学構造を下記反応式に示すHFIP-mTB、60.0g(110mmol)、DSDA、39.4g(110mmol)に、DMAc、220gを加え、窒素雰囲気下、20℃で攪拌し、下記反応式に示す反応を行った。得られた反応液にピリジン、34.8g(440mmol)、無水酢酸、44.9g(440mmol)を順に加え、さらに24時間攪拌し、イミド化を行った。その後、加圧濾過することで、反応式中のポリイミド(D)のDMAc溶液を調製した。ポリイミド(D)のDMAc溶液のGPCでの分子量の測定結果は、 $M_w = 74900$ 、 $M_w/M_n = 1.63$ であった。ポリイミド(D)のDMAc溶液の一部を溶剤溶解性試験用サンプル、残りを基板(ポリイミド(D)の成形体)の作製に用いた。

10

【0093】

[化20]



20

30

【0094】

ポリイミド(D)基板(ポリイミド(D)の成形体)は、ポリイミド(D)のDMAc溶液をガラス基材に塗布後、乾燥、加熱処理して作製した。

まず、ポリイミド(D)のDMAc溶液をガラス基材上に垂らし、スピンコーターを用いて10秒かけて回転速度350rpmに上昇させた後、回転速度350rpmで10秒間保持し、ポリイミド(D)のDMAc溶液を、ガラス基材上に均一に塗布した。窒素雰囲気下、180℃で30分間乾燥して溶媒を除去し、さらに200℃で2時間加熱処理した後、冷却し、ガラス基材からポリイミド膜を剥がすことで、ポリイミド(D)基板(ポリイミド(D)の成形体)を得た。膜厚計で厚みを測定したところ、43μmであった。

40

【0095】

溶剤溶解性試験用サンプル(実施例4における沈殿物)は、前記のポリイミド(D)のDMAc溶液30gを、水90gとメタノール30gの混合溶液中に徐々に注ぎ、ポリイミド(D)を沈殿させたものを、窒素雰囲気下100℃で2時間乾燥して作製した。

【0096】

[比較例2]

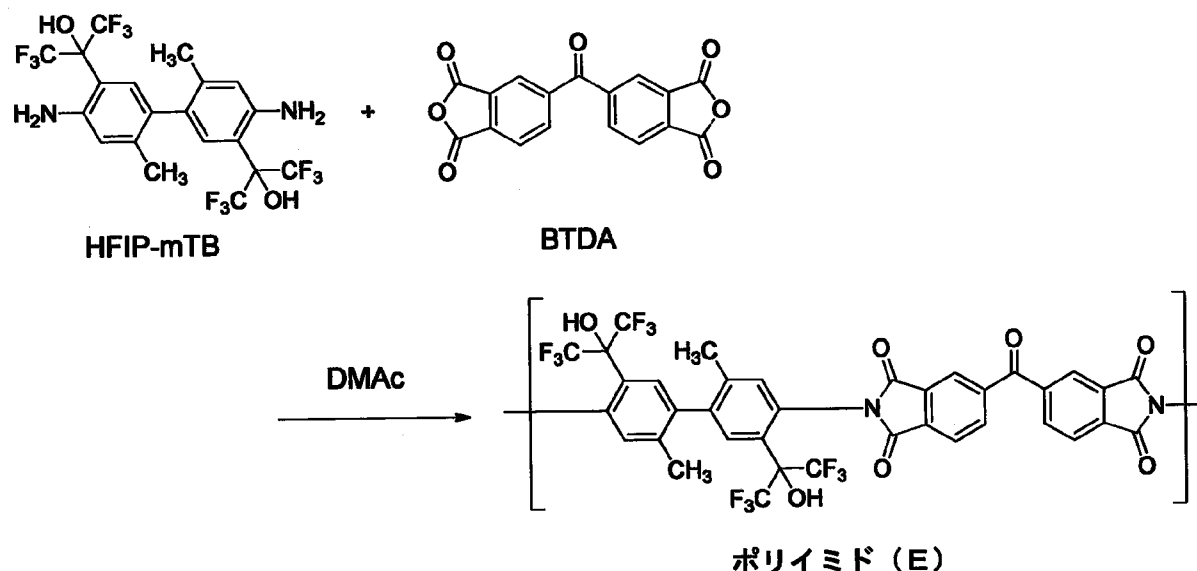
窒素導入管および攪拌翼を備えた容量500mLの三口フラスコに、それぞれの化学構造を下記反応式に示すHFIP-mTB、60.0g(110mmol)、BTDA、35.4g(110mmol)に、溶剤としてのDMAc、220gを加え、窒素雰囲気下、20℃で攪拌し、下記反応式に示す反応を行った。得られた反応液にピリジン、34.

50

8 g (440 mmol)、無水酢酸、44.9 g (440 mmol)を順に加え、さらに24時間攪拌し、イミド化を行った。その後、加圧濾過することで、反応式中のポリイミド(E)のDMAc溶液を調製した。ポリイミド(E)のDMAc溶液のGPCでの分子量の測定結果は、 $M_w = 74900$ 、 $M_w/M_n = 1.63$ であった。ポリイミド(E)のDMAc溶液の一部を溶剤溶解性試験用サンプル、残りをポリイミド(E)基板(ポリイミド(E)の成形体)の作製に用いた。

【0097】

【化21】



10

20

【0098】

ポリイミド(E)基板(ポリイミド(E)の成形体)は、ポリイミド(E)のDMAc溶液をガラス基材に塗布後、乾燥、加熱処理して作製した。

まず、ポリイミド(E)のDMAc溶液を垂らし、スピンコーターを用いて10秒かけて回転速度550 rpmに上昇させた後、回転速度550 rpmで10秒間保持し、ポリイミド(E)のDMAc溶液を、ガラス基材上に均一に塗布した。窒素雰囲気下、180℃の温度下で30分溶媒を除去乾燥させ、200℃で2時間加熱処理した後、冷却し、ガラス基材からポリイミド膜を剥がすことで、ポリイミド成形体としての上記ポリイミド(E)からなる基板を得た。膜厚計で厚みを測定したところ、50 μmであった。

30

【0099】

溶剤溶解性試験用サンプル(実施例1における沈殿物)は、前記のポリイミド(E)のDMAc溶液30gを、水90gとメタノール30gの混合溶液中に徐々に注ぎ、ポリイミド(E)を沈殿させたものを、窒素雰囲気下100℃で2時間乾燥して作製した。

【0100】

[参考例1~3]

表1中に参考例として、特許文献3の実施例1に記載のポリイミドの物性測定および評価結果を参考例1、特許文献4の実施例1及び実施例2に記載のポリイミドの物性測定および評価結果を参考例2、参考例3として記載した。

40

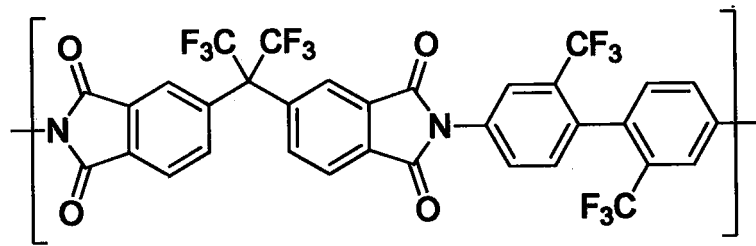
【0101】

以下、参考例1~3のポリイミド(ポリイミド(F)~ポリイミド(H))の構造式を示す。

参考例1のポリイミドの構造：

【0102】

【化 2 2】



ポリイミド (F)

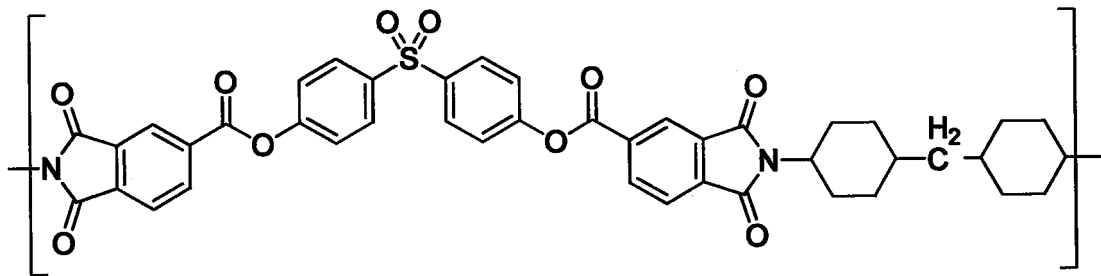
10

【0103】

参考例 2 のポリイミドの構造：

【0104】

【化 2 3】



ポリイミド (G)

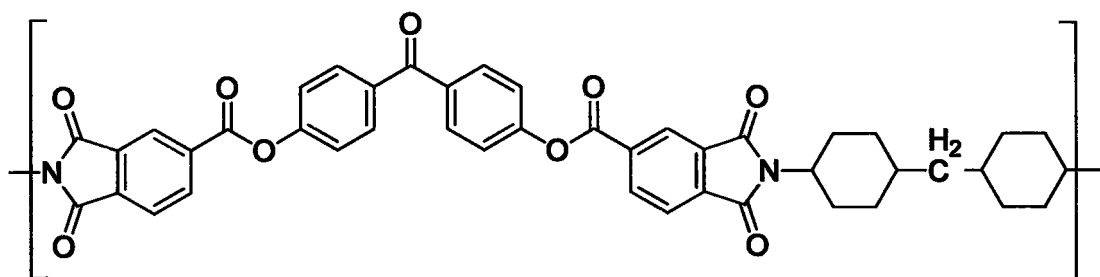
20

【0105】

参考例 3 のポリイミドの構造：

【0106】

【化 2 4】



ポリイミド (H)

40

【0107】

[基板の物性評価]

上記実施例で作製した有機 EL 用基板である実施例 1～3 および比較例 1～2 の基板の物性評価結果を表 1 に示す。

【0108】

【表 1】

	実施例			比較例			参考例		
	1	2	3	1	2	1	2	3	
ポリイミド	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)	
膜厚 [μm]	51	53	48	43	50	30	—	—	
カップ波長 [nm]	367	350	356	374	380	368	340	350	
T_{420} [%]	83.4	89.4	89.2	82.6	81.2	—	—	—	
T_{400} [%]	67.5	86.9	86.2	56.9	34.7	79	68	70	
CTE [$\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$]	11.9	34.0	35.6	30.2	27.2	58	63.4	51.6	
Tg [$^{\circ}\text{C}$]	—	—	355	—	—	328	237	215	
Td ₅ [$^{\circ}\text{C}$]	390	377	372	309	323	474	—	—	
引張応力 [MPa]	170	110	127	97.1	116	—	—	—	
破断伸度 [%]	10.8	5.5	8.0	5.6	7.6	—	10	7	
弾性率 [GPa]	2.91	2.26	2.20	2.54	2.72	—	1.82	1.83	

CTE：熱膨張係数 T_g ：ガラス転移温度 T_{d5} ：5%質量減少温度 T_g における「—」は観測されなかったことを示す。

参考例における「—」は記載がなかったことを示す。

【0109】

表1に示すように、本発明の実施例1～3の有機EL用基板は、参考例1～3の基板に比べCTEが低く、温度変化に対する寸歩安定性に優れている。類似構造を有する含フッ素ポリイミドである参考例1のポリイミド基板のCTEと比べても、非常に低い値を示していた。

【0110】

本発明の実施例1～3の有機EL用基板は、参考例1～3の基板と比較して、 T_g が高く耐熱性に優れていた。尚、実施例1～2および比較例1～2において、 $30^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ の間には T_g が観測されなかった。

【0111】

本発明の実施例 1～3 の有機 EL 用基板は、参考例 1 の基板に比べ Td_5 は劣るが、有機 EL 用基板として用いるには十分な値であり、耐熱性を有していた。

【0112】

本発明の実施例 1～3 の有機 EL 用基板は、機械強度において十分な弾性率および最大応力を有している。破断伸度は、参考例 2、参考例 3 と同等程度有しており、有機 EL 用基板として用いるには十分な引張強度を有していた。

【0113】

本発明の実施例 1～3 の有機 EL 用基板は、比較例 1～2 の基板に比べて、400nm における光透過率、カットオフ波長に優れており、ボトムエミッション型有機 EL ディスプレイ用の有機 EL 用基板として用いるには十分な透明性を有していた。

10

【0114】

[溶剤溶解性試験]

溶剤溶解試験は、ポリイミド (A)～(E) (実施例 1～3 および比較例 1～2) における沈殿物および実施例 1～5 の有機 EL 用基板の 10 種類の試験体について行った。

【0115】

スクルー式で蓋のできるビンに、試験体と表 2 に示す溶媒を入れ、溶解後は 10 質量 % の濃度になるように調整し密栓し、振動攪拌機を用いて攪拌し、溶解性を評価した。溶剤溶解試験の結果を表 2 に示す。

【0116】

水浴温度が 30℃ で 1 時間以内に溶解するものを易溶、水浴温度が 70℃ で 1 時間以内に溶解するものを可溶、水浴温度が 70℃ で 1 時間以内に溶解しないものを不溶とした。

20

【0117】

【表 2】

ポリイミド	成形前 (沈殿サンプル)					成形後 (基板サンプル)				
	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
DMAC	易溶	易溶	易溶	易溶	易溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶
THF	易溶	易溶	易溶	易溶	易溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶
Acetone	易溶	易溶	易溶	易溶	易溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶
EtOAc	易溶	易溶	易溶	易溶	易溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶
IPA	可溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶
Toluene	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶
Hexane	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶

DMAc : ジメチルアセトアミド THF : テトラヒドロフラン Acetone : アセトン EtOAc : 酢酸エチル
 IPA : イソプロパノール Toluene : トルエン Hexane : ヘキサン

易溶:30℃で1時間以内に溶解
 可溶:70℃で1時間以内に溶解
 不溶:70℃で1時間以内に溶解しない

10

20

30

40

【0118】

表2に示すように、ポリイミド(A)～(E)(実施例1～3および比較例1～2)における沈殿物は、いずれもプロトン性極性溶媒及び無極性溶媒には不溶であった。非プロトン性極性溶剤に対して溶解性を示し、特にDMAc、THFに良好な溶解性を示した。したがって、ポリイミド(A)～(E)(実施例1～3および比較例1～2)における沈殿物は、優れた成形加工性を有する。

【0119】

ポリイミド(A)～(E)(実施例1～3および比較例1～2)の基板は、試験を行っ

50

たすべての溶剤に対して不溶であったことから、本発明の透明基板は素子作製プロセスで損傷しない程度の耐溶剤性を有する。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J043 PA02 PB07 PB14 PC065 PC066 PC145 PC146 QB31 RA34 RA35
SA06 SA47 SA54 SA71 SB01 TA22 TA47 TA71 UA131 UA132
UA632 UA711 UB062 UB122 VA022 VA061 XA16 XB17 XB19 YA01
YA07 ZB50

专利名称(译)	用于有机电致发光的基板和使用其的有机电致发光显示器		
公开(公告)号	JP2016076481A	公开(公告)日	2016-05-12
申请号	JP2015180595	申请日	2015-09-14
[标]申请(专利权)人(译)	中央硝子株式会社		
申请(专利权)人(译)	中央玻璃有限公司		
[标]发明人	魚山大樹 情野真		
发明人	魚山 大樹 情野 真		
IPC分类号	H05B33/02 H01L51/50 C08G73/10		
CPC分类号	C08G73/1039 C08J5/18 C08L79/08 C08L2201/02 H01L27/32 H01L51/0096 H01L51/50		
FI分类号	H05B33/02 H05B33/14.A C08G73/10		
F-TERM分类号	3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC21 3K107/CC24 3K107/CC45 3K107/DD02 3K107/DD16 3K107/DD17 3K107/FF05 3K107/FF06 3K107/FF14 3K107/GG06 4J043/PA02 4J043/PB07 4J043/PB14 4J043/PC065 4J043/PC066 4J043/PC145 4J043/PC146 4J043/QB31 4J043/RA34 4J043/RA35 4J043/SA06 4J043/SA47 4J043/SA54 4J043/SA71 4J043/SB01 4J043/TA22 4J043/TA47 4J043/TA71 4J043/UA131 4J043/UA132 4J043/UA632 4J043/UA711 4J043/UB062 4J043/UB122 4J043/VA022 4J043/VA061 4J043/XA16 4J043/XB17 4J043/XB19 4J043/YA01 4J043/YA07 4J043/ZB50		
代理人(译)	杨井 清志		
优先权	2014203767 2014-10-02 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种有机EL基板，其可以通过涂布形成为基板，具有优异的透明性，并且具有耐有机溶剂性，耐热性，尺寸稳定性和机械强度。用于有机电致发光的基板，包括聚酰亚胺树脂组合物的成型体，所述聚酰亚胺树脂组合物至少包含具有由通式（1）表示的重复单元的聚酰亚胺。（式中，R1和R2分别独立地为氢原子，甲基或三氟甲基，R3表示含有芳香环的四价有机基团。[选择图]无

(21) 出願番号	特願2015-180595 (P2015-180595)	(71) 出願人	000002200
(22) 出願日	平成27年9月14日 (2015.9.14)		セントラル硝子株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2014-203767 (P2014-203767)		山口県宇部市大字沖宇部5 2 5 3番地
(32) 優先日	平成26年10月2日 (2014.10.2)	(74) 代理人	100152593
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 楊井 清志
		(72) 発明者	魚山 大樹
			埼玉県川越市中台2丁目17番地5 セン
			トラル硝子株式会社化学研究所内
		(72) 発明者	情野 真
			埼玉県川越市中台2丁目17番地5 セン
			トラル硝子株式会社化学研究所内
		Fターム(参考)	3K107 AA01 BB01 CC21 CC24 CC45
			DD02 DD16 DD17 FF05 FF06
			FF14 GG06
			最終頁に続く