

(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2016-72246

(P2016-72246A)

(43) 公開日 平成28年5月9日 (2016.5.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/02 (2006.01)	H05B 33/02	2H148
G02B 5/20 (2006.01)	G02B 5/20 101	3K107
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 A	4F100
H05B 33/12 (2006.01)	H05B 33/12 E	4J043
H05B 33/10 (2006.01)	H05B 33/10	
審査請求 未請求 請求項の数 23 O L (全 59 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2015-187649 (P2015-187649)
 (22) 出願日 平成27年9月25日 (2015.9.25)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-200267 (P2014-200267)
 (32) 優先日 平成26年9月30日 (2014.9.30)
 (33) 優先権主張国 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 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
 (72) 発明者 脇田 潤史
 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 野中 晴支
 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 的羽 良典
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ディスプレイ用支持基板、それを用いたカラーフィルターおよびその製造方法、有機EL素子およびその製造方法、ならびにフレキシブル有機ELディスプレイ

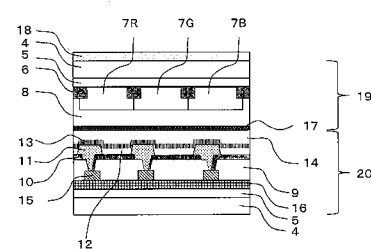
(57) 【要約】

【課題】 煩雑な操作を行うことなく、カラーフィルターや有機EL素子等に適用でき、高精細なディスプレイが作製可能で、CTEが小さく、複屈折が小さく、かつ可撓性を備えたディスプレイ用支持基板を提供すること。

【解決手段】 ポリイミド樹脂を含む膜Aの少なくとも片面にポリシロキサン樹脂を含む膜Bを有するディスプレイ用支持基板であって、前記膜Bに無機酸化物粒子を含むことを特徴とするディスプレイ用支持基板。

【選択図】 図5

[005]



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリイミド樹脂を含む膜 A の少なくとも片面にポリシロキサン樹脂を含む膜 B を有するディスプレイ用支持基板であって、前記膜 B に無機酸化物粒子を含むことを特徴とするディスプレイ用支持基板。

【請求項 2】

前記膜 A と前記膜 B の膜厚比率が膜 A / 膜 B = 2.5 / 1 ~ 1.5 / 1 であることを特徴とする請求項 1 に記載のディスプレイ用支持基板。

【請求項 3】

前記ディスプレイ用支持基板の線膨張係数が 40 ppm / 以下である請求項 1 または 2 に記載のディスプレイ用支持基板。

10

【請求項 4】

前記膜 A の複屈折を ΔN_A 、前記膜 B の複屈折を ΔN_B とした時に $(\Delta N_A - \Delta N_B) > 0.065$ である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のディスプレイ用支持基板。

【請求項 5】

前記膜 B 中の前記無機酸化物粒子の含有量が 20 ~ 80 重量 % である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のディスプレイ用支持基板。

【請求項 6】

前記無機酸化物粒子が二酸化ケイ素である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のディスプレイ用支持基板。

20

【請求項 7】

透明であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のディスプレイ用支持基板。

【請求項 8】

前記膜 A の膜厚が 5.0 μm 以上 20 μm 以下であり、前記膜 B の膜厚が 0.2 μm 以上 3.0 μm 以下である請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のディスプレイ用支持基板。

【請求項 9】

前記ポリイミド樹脂が、トリフルオロメチル基および脂環式炭化水素基から選ばれる少なくとも 1 種の基を有する、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のディスプレイ用支持基板。

【請求項 10】

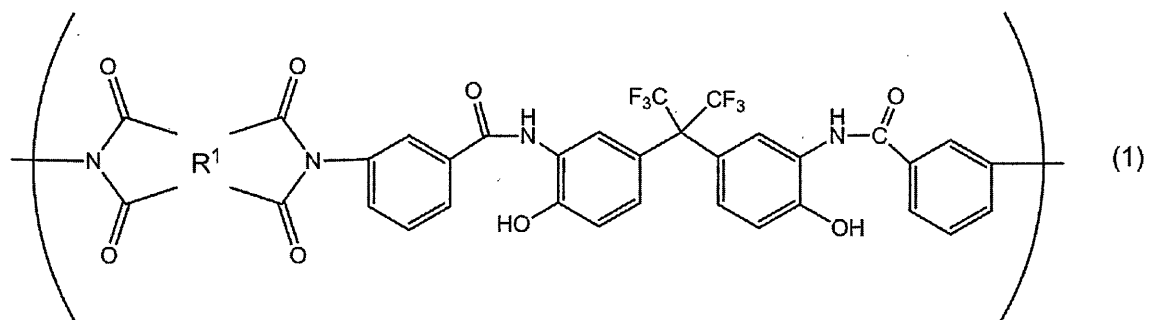
前記ポリイミド樹脂に含まれるジアミン残基の全量に対して、トリフルオロメチル基および脂環式炭化水素基から選ばれる少なくとも 1 種の基を有するジアミン残基が 50 モル % 以上含まれることを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のディスプレイ用支持基板。

30

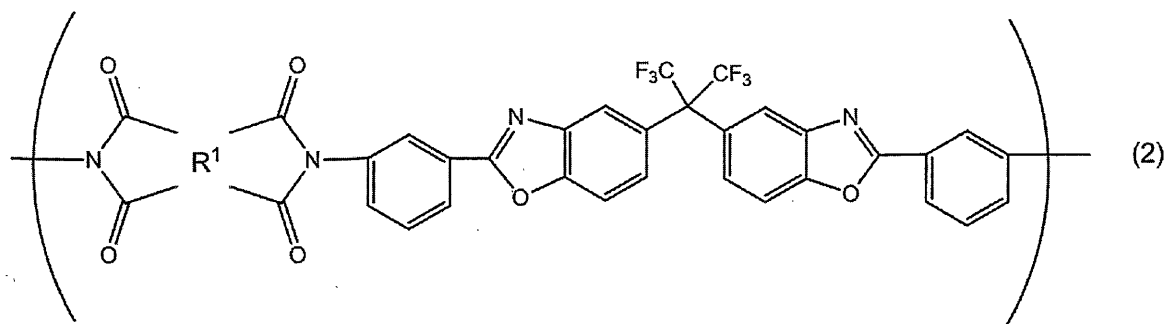
【請求項 11】

前記ポリイミド樹脂が一般式 (1) ~ (3) で表される繰り返し構造単位の少なくとも 1 つを主成分とするポリイミドである請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載のディスプレイ用支持基板。

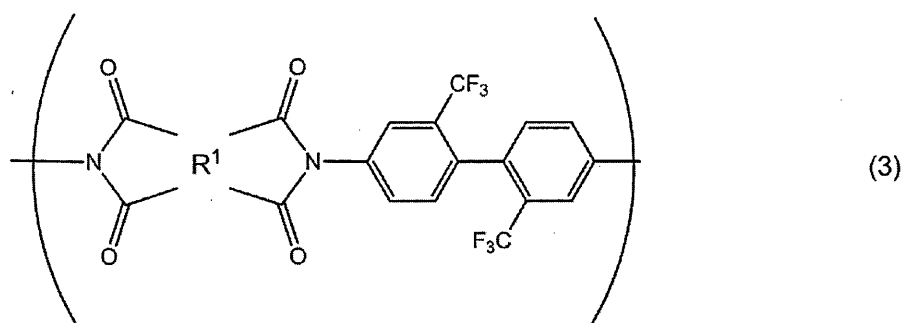
【化 1】



10



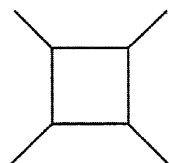
20



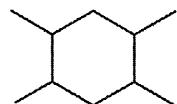
30

(一般式(1)～(3)中、 R^1 は(4)～(9)で表される少なくとも一種類以上の基である。)

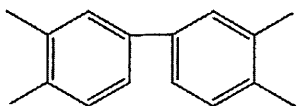
【化 2】



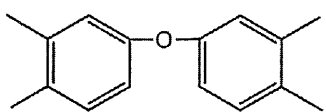
(4)



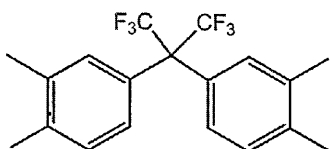
(5)



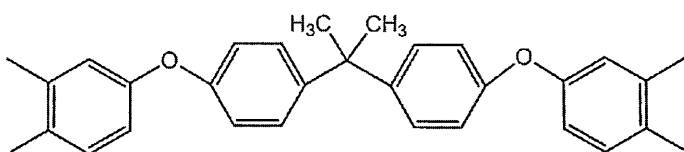
(6)



(7)



(8)



(9)

10

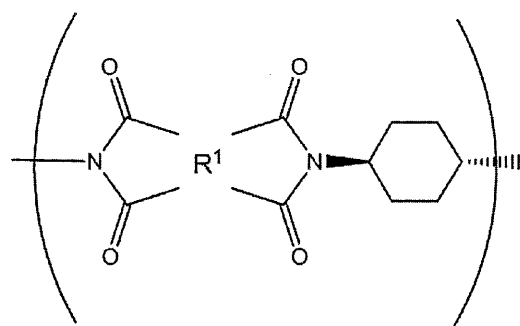
20

【請求項 12】

30

前記ポリイミド樹脂が一般式(10)で表される繰り返し構造単位を主成分とするポリイミドである請求項1～10のいずれかに記載のディスプレイ用支持基板。

【化 3】

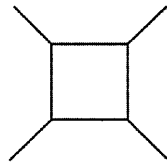


(10)

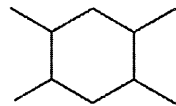
40

(一般式(10)中、 R^1 は(4)～(9)で表される少なくとも一種類以上の基である。)

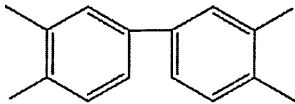
【化 4】



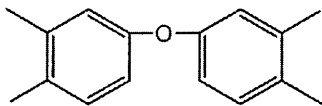
(4)



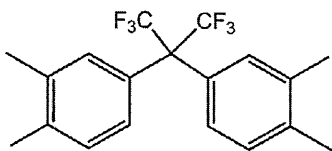
(5)



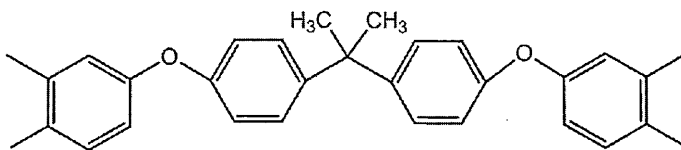
(6)



(7)



(8)



(9)

【請求項 1 3】

前記膜 B の 3 % 重量減少温度が 3 0 0 以上である請求項 1 ~ 1 2 のいずれかに記載のディスプレイ用支持基板。

【請求項 1 4】

前記膜 B の X Y Z 表色系色度図における透過色度座標が 0 . 3 0 0 x 0 . 3 2 5 および 0 . 3 0 5 y 0 . 3 2 5 の範囲にある請求項 1 ~ 1 3 のいずれかに記載のディスプレイ用支持基板。

【請求項 1 5】

請求項 1 ~ 1 4 のいずれかに記載のディスプレイ用支持基板の前記膜 B 上にブラックマトリックスおよび着色画素を備えたカラーフィルター。

【請求項 1 6】

前記カラーフィルターの前記膜 A 側に支持基板を備えた請求項 1 5 記載のカラーフィルター。

【請求項 1 7】

少なくとも下記 (1) ~ (6) の工程を含むカラーフィルターの製造方法。

(1) 支持基板上にポリイミド前駆体樹脂を含む樹脂溶液を塗布して塗布膜 A ' を得る工程。

(2) 前記膜 A ' 上にポリシロキサン樹脂組成物を塗布して膜 B ' を得る工程。

(3) 前記膜 A ' と前記膜 B ' とをそれぞれ加熱して樹脂積層体を得る工程。

(4) 前記樹脂積層体上にブラックマトリックスを形成する工程。

(5) 前記樹脂積層体上に着色画素を形成する工程。

(6) 支持基板から前記樹脂積層体を剥離する工程。

【請求項 1 8】

前記膜 B ' を得るための樹脂組成物が感光性樹脂組成物であって、前記膜 B ' を得る工程の後、膜 B ' を露光及び現像する工程を含む、請求 1 5 記載のカラーフィルターの製造方法。

【請求項 1 9】

請求項 1 ~ 1 4 のいずれかに記載のディスプレイ用支持基板の膜 B 上に有機 E L 素子を備えた有機 E L 素子。

【請求項 2 0】

前有機 E L 素子の膜 A 側に支持基板を備えた請求項 1 9 に記載の有機 E L 素子。

10

【請求項 2 1】

少なくとも下記 (1) ~ (5) の工程を含む有機 E L 素子の製造方法。

(1) 支持基板上にポリイミド前駆体樹脂を含む樹脂溶液を塗布して塗布膜 A ' を得る工程。

(2) 前記膜 A ' 上にポリシロキサン樹脂組成物を塗布して膜 B ' を得る工程。

(3) 前記膜 A ' と前記膜 B ' とをそれぞれ加熱して樹脂積層体を得る工程。

(4) 前記樹脂積層体上に有機 E L 素子を形成する工程。

(5) 支持基板から前記樹脂積層体を剥離する工程。

【請求項 2 2】

前記膜 B ' を得るための樹脂組成物が感光性樹脂組成物であって、前記膜 B ' を得る工程の後、膜 B ' を露光及び現像する工程を含む、請求項 1 9 記載の有機 E L 素子の製造方法。

20

【請求項 2 3】

請求項 1 5 に記載のカラーフィルターおよび / または請求項 1 9 に記載の有機 E L 素子を備えたフレキシブル有機 E L ディスプレイ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1】

本発明は、ディスプレイ用支持基板、それを用いたカラーフィルターおよびその製造方法、有機 E L 素子およびその製造方法、ならびにフレキシブル有機 E L ディスプレイに関する。

30

【背景技術】

【 0 0 0 2】

有機フィルムはガラスに比べて屈曲性に富み、割れにくく、軽量といった特長を有する。最近では、フラットパネルディスプレイの基板を、有機フィルムにより形成することで、ディスプレイをフレキシブル化する検討が活発化している。

【 0 0 0 3】

一般に、有機フィルムに用いられる樹脂としては、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、アクリル、エポキシなどが挙げられる。特にポリイミドは、他の樹脂に比べて高い耐熱性に加え、高機械強度、耐磨耗性、寸法安定性、耐薬品性などの優れた機械特性、および、絶縁性などの優れた電気特性を併せ持つことから、ポリイミドフィルムを使用したフレキシブル基板の開発が進められている。

40

【 0 0 0 4】

フレキシブル基板の例としては、フレキシブル T F T (T h i n F i l m T r a n s i s t o r 、薄膜トランジスタ) 基板、フレキシブル有機 E L 素子基板、フレキシブルカラーフィルター基板等のディスプレイ用基板が挙げられる。カラーフィルターは、白色光を光源とした有機エレクトロルミネッセンス表示装置や液晶表示装置をカラー表示にするために必要な部材である。赤色の着色画素、緑色の着色画素および青色の着色画素の、3色の着色画素が微細にパターンニングされている3色カラーフィルターが一般的である

50

。３色カラーフィルターにおいて白色は、赤緑青の３色の着色画素の加法混色により得られる。

【０００５】

上記に例示されるフラットパネルディスプレイ基板ならびにカラーフィルター基板に対しては、可視光領域で光線透過率が高いことが求められる。また、ＴＦＴやカラーフィルターなどの表示素子・受光素子形成時の加熱による位置あわせ精度の悪化を防ぐために、線熱膨張係数（ＣＴＥ）が低く、基板に反りが生じないことが求められる。また、斜め方向から見た場合の色ずれを防いだり、円偏光フィルムを用いた時の外光反射を抑制したりするために低複屈折であることが求められる。

【０００６】

可視光領域で高い光線透過率を示す透明ポリイミドとしては、含フッ素および／または脂環式酸二無水物と含フッ素および／または脂環式ジアミンからなるポリイミドが開示されている（例えば、特許文献１～４参照）。

【０００７】

また、ＣＴＥの差が大きくても反りが少ない有機ＥＬデバイスを作製する方法として、低ＣＴＥ層に積層させた高ＣＴＥ層とは反対側に形状保持層を積層させ、低ＣＴＥ層の両側で発生する応力を相殺し、基板の反りを抑制させる方法が開示されている（例えば、特許文献５参照）。また、低ＣＴＥ、低複屈折を両立するフレキシブル基板として、特定の酸二無水物とジアミンを用いて特定の方法で作成したポリイミドが開示されている。（例えば、特許文献６参照）

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００８】

【特許文献１】特開２００５－３３８３９４号公報

【特許文献２】特開２０１２－１４６９０５号公報

【特許文献３】特開２００８－０４５０５４号公報

【特許文献４】特開２０１０－１００６７４号公報

【特許文献５】特開２０１３－１５７２２８号公報

【特許文献６】特開２０１１－１１１５９６号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

特許文献１～４に記載されているようなポリイミド樹脂を用いて透明基板を形成した場合にはＣＴＥが５０ppm／以上の大きな値を示す。このようなポリイミド樹脂を用いてＴＦＴやカラーフィルターを作製すると基板に反りが生じ、位置合わせ精度が悪く、高精細なディスプレイを作製することが難しいといった問題がある。

【００１０】

また、そのようなポリイミド樹脂を用いて有機ＥＬ素子を作成する際は、ポリイミド上にガスバリア膜としてケイ素の酸化物または窒化物を形成することが一般的である。一般的にケイ素酸化物、窒化物のＣＴＥは３．５ppm／程度と低い。そのため、そのような場合には、上述の問題に加え、ポリイミド樹脂とガスバリア膜とのＣＴＥ差から後の加熱工程においてガスバリア膜にクラックやシワが発生し、有機ＥＬ素子に劣化が発生し易くなるという問題がある。

【００１１】

さらに、特許文献５に記載されているような手法においては基板の反りを抑制させるため、低ＣＴＥ層に接着層を介して形状保持層を貼り付ける作業が必要となり、製造工程が煩雑になるという問題がある。

【００１２】

また、特許文献６においては、特定の酸無水物、ジアミンを用いて特定の手法を用いて低ＣＴＥと低複屈折を両立させたポリイミドフィルムを得る方法が開示されているが、モ

10

20

30

40

50

ノマーが制限されているため、ポリマー設計の自由度がやや低いといった問題がある。また、化学的イミド化のため低分子化合物（イミド化剤、脱水触媒）を使用しているが、これらの化合物がモジュール製造時の加熱プロセスにおいて脱ガスの原因となり、欠陥を発生させる懸念もある。

【 0 0 1 3 】

本発明は上記問題に鑑み、煩雑な操作を行うことなく、カラーフィルターや有機ＥＬ素子等に適用でき、高精細なディスプレイが作製可能で、ＣＴＥが小さく、複屈折が小さく、かつ可撓性を備えたディスプレイ用支持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】

【 0 0 1 4 】

すなわち本発明は、ポリイミド樹脂を含む膜Ａの少なくとも片面にポリシロキサン樹脂を含む膜Ｂを有するディスプレイ用支持基板であって、前記膜Ｂに無機酸化物粒子を含むことを特徴とするディスプレイ用支持基板である。

【発明の効果】

【 0 0 1 5 】

本発明によれば、煩雑な操作を行うことなく、カラーフィルターや有機ＥＬ素子等に適用でき、高精細なディスプレイが作製可能で、ＣＴＥが小さく、複屈折が小さく、かつ可撓性を備えたディスプレイ用支持基板を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 6 】

【図１】カラーフィルターの耐屈曲性評価を行う際の模式斜視図

【図２】カラーフィルターの耐屈曲性評価を行う際の模式斜視図

【図３】カラーフィルターの一例を示す断面図

【図４】有機ＥＬ素子からなるアレイの一例を示す断面図

【図５】フレキシブル有機ＥＬディスプレイの一例を示す断面図

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 7 】

以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

【 0 0 1 8 】

本発明は、ポリイミド樹脂を含む膜Ａの少なくとも片面にポリシロキサン樹脂を含む膜Ｂを有するディスプレイ用支持基板であって、前記膜Ｂに無機酸化物粒子を含むことを特徴とするディスプレイ用支持基板である。

【 0 0 1 9 】

以下、本発明のディスプレイ用支持基板に用いられる、ポリイミド樹脂を含む膜Ａの少なくとも片面にポリシロキサン樹脂を含む膜Ｂを有する構造体を「樹脂積層体」という。

【 0 0 2 0 】

ここでいうディスプレイ用支持基板とは、ディスプレイそのものを支持する基板だけではなく、ディスプレイを構成する部材に用いられるあらゆる支持基板を含むものとする。例えば、ブラックマトリクス、着色画素を有するカラーフィルター用支持基板、ＴＦＴ、電極、有機層等を有する有機ＥＬ素子用支持基板、電極、インク層等を有する電子ペーパー用支持基板、電極、蛍光体等を有するプラズマディスプレイ用支持基板、有機ＥＬ素子上に直接カラーフィルターが形成されているオンチップ型の支持基板、樹脂積層体上にガスバリア膜を有する封止樹脂用支持基板、樹脂積層体の少なくとも片面に透明導電層を有するタッチスクリーン用支持基板、樹脂積層体の少なくとも片面に透明導電層を有するタッチデバイス用支持基板、樹脂積層体上に何らかの回路が形成された回路用支持基板、樹脂積層体の少なくとも片面に液晶層を有する液晶ディスプレイ用支持基板、樹脂積層体の少なくとも片面にＬＥＤ素子を有するＬＥＤディスプレイ用支持基板、画面の反対側が透けて見えるシースルーディスプレイ用支持基板等を挙げることができる。

【0021】

本発明におけるディスプレイ用支持基板においては、ポリイミド樹脂を含む膜（膜A）の少なくとも一方にポリシロキサン樹脂を含む膜（膜B）を有しており、かつ、ポリシロキサン樹脂を含む膜は無機酸化物粒子を含むため、ポリイミドのCTEが大きいとしても積層体としてCTEを低下させることが可能である。前記ディスプレイ用支持基板の線膨張係数は $40\text{ ppm/}^\circ\text{C}$ 以下であることが好ましく、この場合、後に述べるようにディスプレイ用支持基板の支持基板と接する側とは反対側にカラーフィルターを形成したり、有機EL素子を形成するためにガスバリア層を形成したりする際に、加工精度の悪化やガスバリア層へのクラック発生がなく、高精細なカラーフィルターや素子の劣化が抑制された有機EL素子等を作製することが可能である。

10

【0022】

また、膜Aの複屈折を ΔN_A 、膜Bの複屈折を ΔN_B とした時に $(\Delta N_A - \Delta N_B) > 0.065$ であることが好ましい。この場合、例えば円偏光フィルムを用いて外光反射を防止しようとした際に優位に反射を抑制することができ、ディスプレイの視認性を向上させることが可能である。

【0023】

本発明における樹脂積層体の厚さは特に限定はないが、膜Aと膜Bの膜厚比率が膜A / 膜B = $2.5 / 1 \sim 1.5 / 1$ であることが好ましい。中でも、膜A / 膜B = $1.0 / 1 \sim 5 / 3$ であることがさらに好ましい。各層の膜厚比率が前記範囲内にあることでディスプレイ用支持基板の可撓性を維持しつつ、CTEをより低減することが可能である。

20

【0024】

各層の膜厚に関しては、透明性、低CTE性の観点から、膜Aの膜厚が $5.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、膜Bの膜厚が $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $3.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。透明性の観点から、積層体全体の膜厚は $5.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0025】

膜Aの膜厚は $5.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。上記範囲内にあることにより、ディスプレイ用支持基板の透過色調がより良好となる。膜Bの膜厚は、下限としては $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましく、上限としては $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。上記膜厚範囲内であることにより、CTEがより低く、基板の反りがないとともに透明性、耐クラック性に特に優れた樹脂膜積層体を作製することができる。

30

【0026】

膜厚については、断面を走査電子顕微鏡（SEM）で観察することによって測定することが可能である。本発明では積層体の断面方向に 1 mm の間隔で5点、測定点を定め各層の厚さを測定し、平均値を各層の膜厚とする。

【0027】

また、本発明における樹脂積層体の透明性については特に制限はないが、カラーフィルターやシースルーディスプレイのように基板に透明性が求められる場合は、樹脂積層体が透明であることが好ましい。ここで言う透明とは、前記樹脂積層体において、波長 400 nm における可視光線透過率が 65% 以上であることを示す。可視光領域で透明性があることで、高透明性が求められるフレキシブルディスプレイ基板等に有効に利用することが可能となる。波長 400 nm における可視光線透過率は 75% 以上であることがさらに好ましい。なお、可視光線透過率はガラス基板に本発明の樹脂膜積層体を形成させ、紫外可視分光光度計を用いて測定することができる。

40

【0028】

<ポリイミド樹脂>

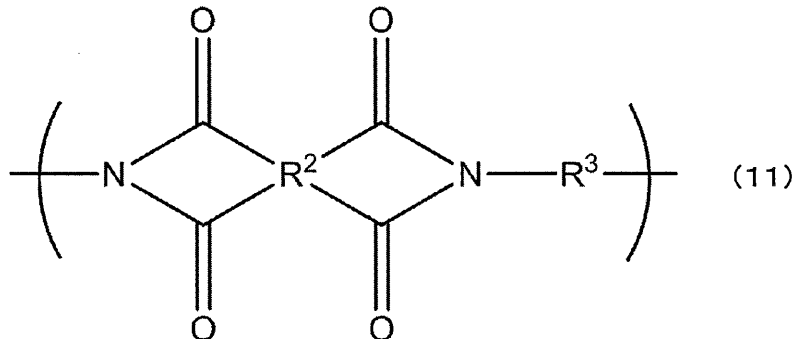
本発明において膜Aに含まれるポリイミド樹脂は、特に制限はなく、一般的に、下記一般式（11）で表されるポリイミド樹脂を用いることができる。これは例えば下記一般式（12）で表されるポリイミド前駆体樹脂をイミド閉環（イミド化反応）させることで得

50

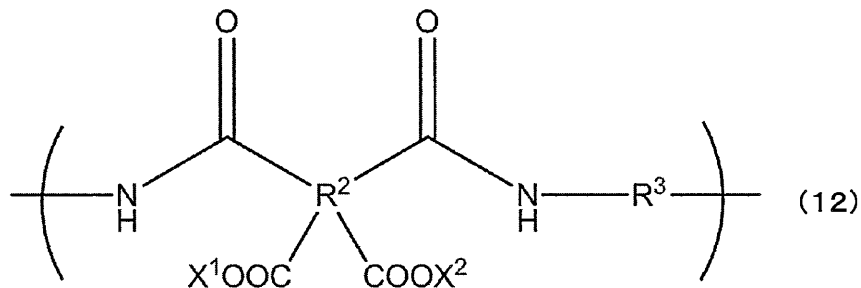
られる。イミド化反応の方法としては特に限定されず、熱イミド化や化学イミド化が挙げられる。中でも、ポリイミド樹脂膜の耐熱性、可視光領域での透明性の観点から、熱イミド化が好ましい。

【 0 0 2 9 】

【 化 1 】



10



20

【 0 0 3 0 】

一般式 (1 1) および (1 2) 中、 R^2 は 4 価の有機基、 R^3 は 2 価の有機基を示す。 X^1 、 X^2 は各々独立に水素原子、炭素数 1 ~ 1 0 の 1 価の有機基または炭素数 1 ~ 1 0 の 1 価のアルキルシリル基を示す。

30

【 0 0 3 1 】

ポリアミド酸やポリアミド酸エステル、ポリアミド酸シリルエステルなどのポリイミド前駆体樹脂は、ジアミン化合物と酸二無水物又はその誘導体との反応により合成することができる。誘導体としては、該酸二無水物のテトラカルボン酸、そのテトラカルボン酸のモノ、ジ、トリ、又はテトラエステル、酸塩化物などが挙げられ、具体的にはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基などでエステル化された構造が挙げられる。重合反応の反応方法は、目的のポリイミド前駆体樹脂が製造できれば特に制限はなく、公知の反応方法を用いることができる。

40

【 0 0 3 2 】

具体的な反応方法としては、所定量の全てのジアミン成分および溶剤を反応器に仕込み溶解させた後、所定量の酸二無水物成分を仕込み、室温 ~ 8 0 °C で 0 . 5 ~ 3 0 時間攪拌する方法などが挙げられる。

【 0 0 3 3 】

ポリイミド前駆体樹脂の合成に用いられる酸二無水物とジアミンは既知のものを使用することができる。

【 0 0 3 4 】

酸二無水物としては特に限定されず、芳香族酸二無水物、脂環式酸二無水物、又は脂肪族酸二無水物が挙げられる。

50

【 0 0 3 5 】

芳香族酸二無水物としては、4、4'-オキシジフタル酸無水物、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2-ビス(4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル)プロパン二無水物、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ターフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-オキシフタル酸二無水物、2,3,3',4'-オキシフタル酸二無水物、2,3,2',3'-オキシフタル酸二無水物、ジフェニルスルホン-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノン-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2,2-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1,1-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1,1-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、1,4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、ビス(1,3-ジオキソ-1,3-ジヒドロイソベンズフラン-5-カルボン酸)1,4-フェニレン-2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、9,9-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)フルオレン二無水物、2,3,5,6-ピリジンテトラカルボン酸二無水物、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2,2-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二無水物、2,2-ビス(4-(3,4-ジカルボキシベンゾイルオキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、1,6-ジフルオロピロメリット酸二無水物、1-トリフルオロメチルピロメリット酸二無水物、1,6-ジトリフルオロメチルピロメリット酸二無水物、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ビフェニル二無水物、2,2'-ビス[(ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物、2,2'-ビス[(ジカルボキシフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン二無水物、9,9'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)フルオレン酸二無水物あるいはこれらの芳香族環にアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子などで置換した酸二無水物化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

20

30

【 0 0 3 6 】

脂環式酸二無水物としては、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-テトラメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2-ジメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,3-ジメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロヘプタンテトラカルボン酸二無水物、2,3,4,5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、3,4-ジカルボキシ-1-シクロヘキシルコハク酸二無水物、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物、ビシクロ[3,3,0]オクタン-2,4,6,8-テトラカルボン酸二無水物、ビシクロ[4,3,0]ノナン-2,4,7,9-テトラカルボン酸二無水物、ビシクロ[4,4,0]デカン-2,4,7,9-テトラカルボン酸二無水物、ビシクロ[4,4,0]デカン-2,4,8,10-テトラカルボン酸二無水物、トリシクロ[6,3,0,0<2,6>]ウンデカン-3,5,9,11-テトラカルボン酸二無水物、ビシクロ[2,2,2]オクタン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、ビシクロ[2,2,2]オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、ビシクロ[2,2,1]ヘプタンテトラカルボン酸二無水物、ビシクロ[2,2,1]ヘプタン-5-カルボキシメチル-2,3,6-トリカルボン酸二無水物、7-オキサビシクロ[2,2,1]ヘプタン-2,4,6,8-テトラカルボン酸二無水物、オクタヒドロナ

40

50

フタレン - 1, 2, 6, 7 - テトラカルボン酸二無水物、テトラデカヒドロアントラセン - 1, 2, 8, 9 - テトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ジシクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - オキシジシクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、5 - (2, 5 - ジオキソテトラヒドロ - 3 - フラニル) - 3 - メチル - 3 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボンサン無水物、及び“リカシッド”（登録商標）BT - 100（以上、商品名、新日本理化（株）製）及びそれらの誘導体、あるいはこれらの脂環にアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子などで置換した酸二無水物化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0037】

脂肪族酸二無水物としては、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - ペンタンテトラカルボン酸二無水物及びそれらの誘導体などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0038】

これらの芳香族酸二無水物、脂環式酸二無水物、又は脂肪族酸二無水物は、単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0039】

これらのうち、市販され手に入れやすい観点、反応性の観点の観点から、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - オキシフタル酸二無水物、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二無水物、2, 2' - ビス[(ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物、2, 3, 6, 7 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5 - シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ジシクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、4, 4' - オキシジフタル酸無水物、2, 2 - ビス(4 - (3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)フェニル)プロパン二無水物を用いることが好ましい。

【0040】

ジアミンとしては特に限定されず、芳香族ジアミン化合物、脂環式ジアミン化合物、又は脂肪族ジアミン化合物が挙げられる。

【0041】

芳香族ジアミン化合物としては、3, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、3, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、3, 3' - ジアミノジフェニルスルホン、3, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、3, 4' - ジアミノジフェニルスルヒド、4, 4' - ジアミノジフェニルスルヒド、1, 4 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、ベンジジン、2, 2' - ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン、3, 3' - ビス(トリフルオロメチル)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' 3, 3' - テトラメチルベンジジン、2, 2' - ジクロロベンジジン、3, 3' - ジクロロベンジジン、2, 2' 3, 3' - テトラクロロベンジジン、m - フェニレンジアミン、p - フェニレンジアミン、1, 5 - ナフタレンジアミン、2, 6 - ナフタレンジアミン、ビス(4 - アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(3 - アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス(4 - アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス{4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル}エーテル、1, 4 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、9, 9 - ビス(4 - アミノフェニル)フルオレン、2, 2' - ビス[3 - (3 - アミノベンズアミド) - 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 - ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4 - アミノフェニル - 4 - アミノベンゼンスルホナート、3 - アミノフェニル - 4 - アミノベンゼンスルホナート、1, 4 - フェニレン - ビス(4 - アミノベンゼンスルホナート)あるいはこれらの芳香族環にアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子などで置換したジアミン化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 2 】

脂環式ジアミン化合物としては、シクロブタンジアミン、イソホロンジアミン、ピシクロ [2 , 2 , 1] ヘプタンビスメチルアミン、トリシクロ [3 , 3 , 1 , 1 3 , 7] デカン - 1 , 3 - ジアミン、1 , 2 - シクロヘキシルジアミン、1 , 3 - シクロヘキシルジアミン、1 , 4 - シクロヘキシルジアミン、trans - 1 , 4 - ジアミノシクロヘキサン、4 , 4 ' - ジアミノジシクロヘキシルメタン、3 , 3 ' - ジメチル - 4 , 4 ' - ジアミノジシクロヘキシルメタン、3 , 3 ' - ジエチル - 4 , 4 ' - ジアミノジシクロヘキシルメタン、3 , 3 ' , 5 , 5 ' - テトラメチル - 4 , 4 ' - ジアミノジシクロヘキシルメタン、3 , 3 ' , 5 , 5 ' - テトラエチル - 4 , 4 ' - ジアミノジシクロヘキシルメタン、3 , 5 - ジエチル - 3 ' , 5 ' - ジメチル - 4 , 4 ' - ジアミノジシクロヘキシルメタン、4 , 4 ' - ジアミノジシクロヘキシルエーテル、3 , 3 ' - ジメチル - 4 , 4 ' - ジアミノジシクロヘキシルエーテル、3 , 3 ' - ジエチル - 4 , 4 ' - ジアミノジシクロヘキシルエーテル、3 , 3 ' , 5 , 5 ' - テトラメチル - 4 , 4 ' - ジアミノジシクロヘキシルエーテル、3 , 3 ' , 5 , 5 ' - テトラエチル - 4 , 4 ' - ジアミノジシクロヘキシルエーテル、3 , 5 - ジエチル - 3 ' , 5 ' - ジメチル - 4 , 4 ' - ジアミノジシクロヘキシルエーテル、2 , 2 - ビス (4 - アミノシクロヘキシル) プロパン、2 , 2 - ビス (3 - メチル - 4 - アミノシクロヘキシル) プロパン、2 , 2 - ビス (3 - エチル - 4 - アミノシクロヘキシル) プロパン、2 , 2 - ビス (3 , 5 - ジメチル - 4 - アミノシクロヘキシル) プロパン、2 , 2 - ビス (3 , 5 - ジエチル - 4 - アミノシクロヘキシル) プロパン、2 , 2 - (3 , 5 - ジエチル - 3 ' , 5 ' - ジメチル - 4 , 4 ' - ジアミノジシクロヘキシル) プロパン、あるいはこれらの脂環にアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子などで置換したジアミン化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

20

【 0 0 4 3 】

脂肪族ジアミン化合物としては、エチレンジアミン、1 , 3 - ジアミノプロパン、1 , 4 - ジアミノブタン、1 , 5 - ジアミノペンタン、1 , 6 - ジアミノヘキサン、1 , 7 - ジアミノヘプタン、1 , 8 - ジアミノオクタン、1 , 9 - ジアミノノナン、1 , 1 0 - ジアミノデカンなどのアルキレンジアミン類、ビス (アミノメチル) エーテル、ビス (2 - アミノエチル) エーテル、ビス (3 - アミノプロピル) エーテルなどのエチレングリコールジアミン類、及び 1 , 3 - ビス (3 - アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン、1 , 3 - ビス (4 - アミノブチル) テトラメチルジシロキサン、 α , ω - ビス (3 - アミノプロピル) ポリジメチルシロキサンなどのシロキサジアミン類が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

30

【 0 0 4 4 】

これらの芳香族ジアミン、脂環式ジアミン、又は脂肪族ジアミンは、単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

【 0 0 4 5 】

カラーフィルターやタッチスクリーン等に用いるディスプレイ用支持基板のポリイミド樹脂には、耐熱性、低吸水性および可視光領域での高透明性が求められるので透明性を付与するために酸二無水物やジアミン成分に嵩高いフッ素置換基としてトリフルオロメチル基や、脂環式モノマー成分を有していることが好ましい。すなわち、ポリイミド樹脂が、トリフルオロメチル基および脂環式炭化水素基から選ばれる少なくとも 1 種の基を有することが好ましい。また、低吸水性を付与するために酸二無水物やジアミン成分にトリフルオロメチル基を有していることが好ましい。トリフルオロメチル基含有モノマー、脂環式モノマー成分は酸二無水物とジアミン成分の両方に用いても、片方に用いてもよいが、モノマーの入手し易さの観点からジアミン成分に用いることが好ましい。また、十分な透明性や低吸水性を発現するため、ポリイミド樹脂に含まれるジアミン残基の全量に対して、トリフルオロメチル基また脂環式炭化水素基から選ばれる少なくとも 1 種の基を有するジアミン残基が 5 0 モル % 以上含まれることが好ましい。

40

【 0 0 4 6 】

この場合の酸二無水物として 4 , 4 ' - オキシジフタル酸無水物 (O D P A) 、 3 , 3

50

、4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)、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(6FDA)、2,2-ビス(4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル)プロパン二無水物(BSAA)、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物(CBDA)、1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物(PMDA-H)を含むことが好ましい。ジアミンとしては2,2-ビス[3-(3-アミノベンズアミド)-4-ヒドロキシフェニル]ヘキサフルオロプロパン(HFHA)、trans-1,4-ジアミノシクロヘキサン(t-DACH)、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン(TFMB)を含むことが好ましい。

【0047】

一方、有機EL素子に用いるディスプレイ用支持基板のポリイミド樹脂には、耐熱性、低吸水性が求められる。この場合の酸二無水物として、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)、4,4'-オキシジフタル酸無水物(ODPA)、1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物(PMDA-H)、2,2-ビス(4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル)プロパン二無水物(BSAA)、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(6FDA)、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物(CBDA)を含むことが好ましく、ジアミンとしては、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、p-フェニレンジアミン、3,3'-ジメチルベンジジン、2,2-ビス[3-(3-アミノベンズアミド)-4-ヒドロキシフェニル]ヘキサフルオロプロパン(HFHA)、trans-1,4-ジアミノシクロヘキサン、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン(TFMB)を含むことが好ましい。また、ディスプレイ用支持基板側から光を取り出す場合は透明であることが求められるので、ディスプレイ用支持基板側から光を取り出す場合は酸二無水物やジアミン成分にトリフルオロメチル基や脂環式モノマー成分を導入することが有効である。この場合の酸二無水物として4,4'-オキシジフタル酸無水物(ODPA)、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)、2,2-ビス(4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル)プロパン二無水物(BSAA)、4,4'-オキシジフタル酸無水物(ODPA)、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(6FDA)、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物(CBDA)を含むことが好ましい。ジアミンとしては2,2-ビス[3-(3-アミノベンズアミド)-4-ヒドロキシフェニル]ヘキサフルオロプロパン(HFHA)、trans-1,4-ジアミノシクロヘキサン、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン(TFMB)を含むことが好ましい。

【0048】

特に好ましいポリイミド樹脂として、一般式(1)~(3)で表される繰り返し構造単位の少なくとも1つを主成分とするポリイミドが挙げられる。

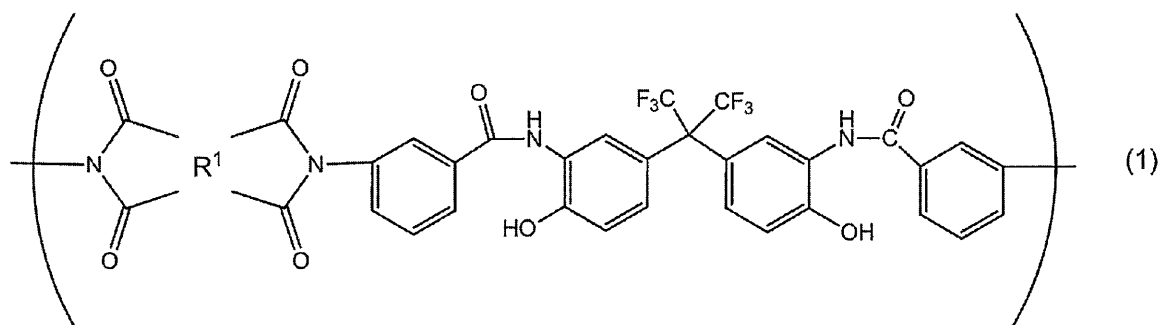
【0049】

10

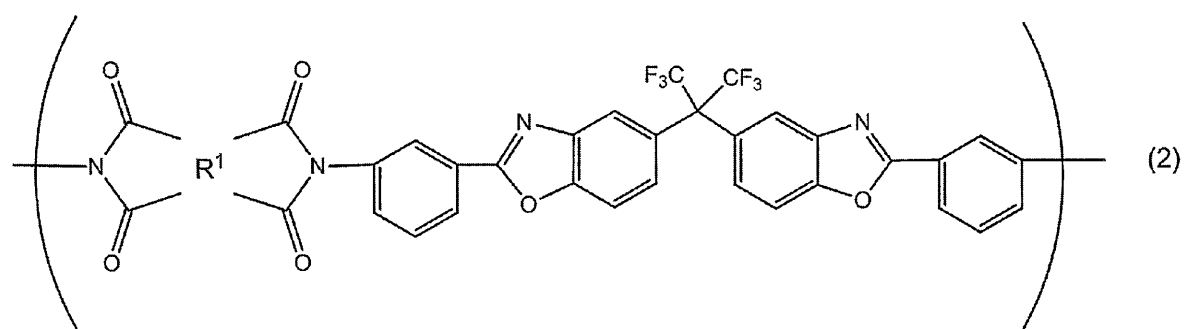
20

30

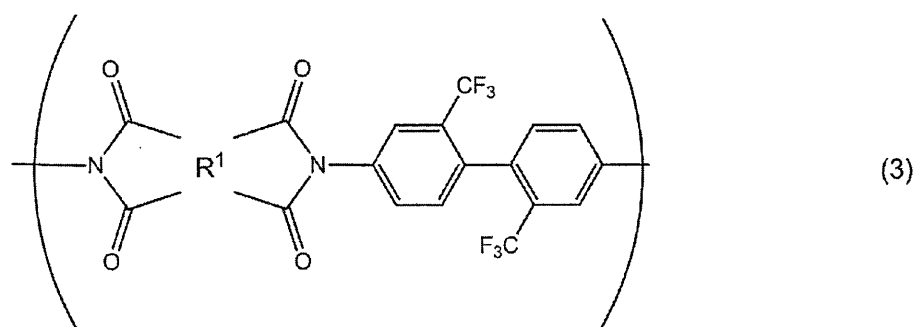
【化 2】



10



20



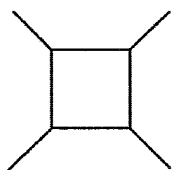
30

【 0 0 5 0 】

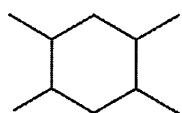
一般式(1)～(3)中、R¹は(4)～(9)で表される少なくとも一種類以上の基である。

【 0 0 5 1 】

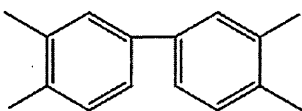
【化 3】



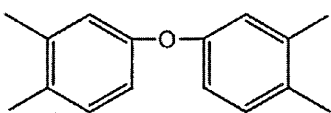
(4)



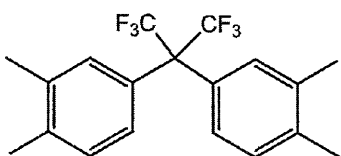
(5)



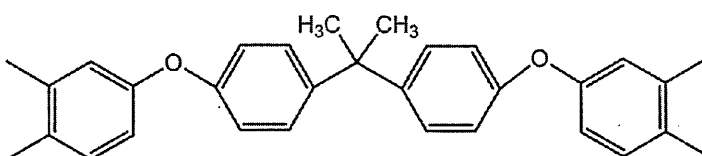
(6)



(7)



(8)



(9)

10

20

30

【 0 0 5 2 】

ここで、主成分とは、一般式(1)～(3)で表される構造単位をポリマーの全構造単位の50モル%以上有することを意味する。ポリイミドのジアミン部位に一般式(1)～(3)で示される構造有することでポリイミド樹脂の低吸水性、透明性、耐熱性を向上させることが可能である。また、酸無水物部位に一般式(4)～(9)で表される芳香族、脂環式酸無水物を有することで耐熱性が高く、可撓性が良好なポリイミド樹脂を得ることが可能である。

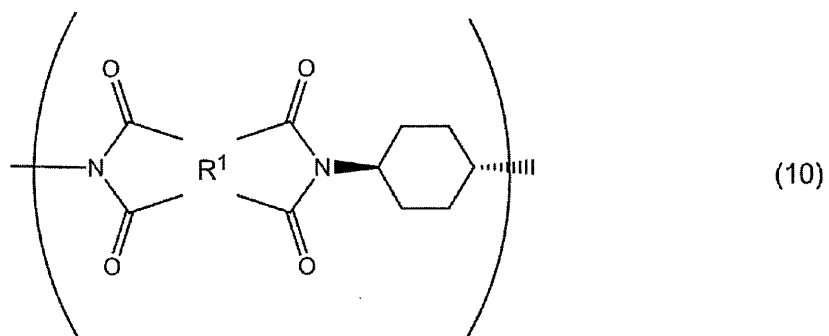
【 0 0 5 3 】

また、特に好ましいポリイミド樹脂として、一般式(10)で表される繰り返し構造単位を主成分とするポリイミドが挙げられる。

40

【 0 0 5 4 】

【化 4】



10

【 0 0 5 5 】

一般式 (1 0) 中、 R^1 は (4) ~ (9) で表される少なくとも一種類以上の基である。

【 0 0 5 6 】

【化 5】



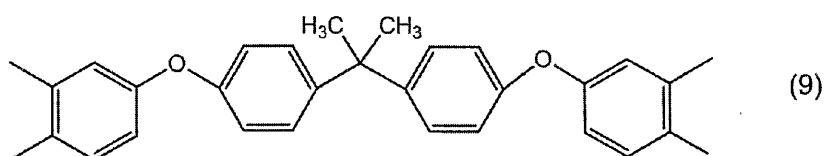
20



30



40



【 0 0 5 7 】

ここで、主成分とは、一般式 (1 0) で表される構造単位をポリマーの全構造単位の 50 モル % 以上有することを意味する。

【 0 0 5 8 】

ポリイミドのジアミン部位に一般式 (1 0) で示される構造を有することでポリイミド

50

樹脂の透明性、耐熱性を向上させることが可能である。また、酸無水物部位に一般式(4)～(9)で表される芳香族、脂環式酸無水物を有することで耐熱性が高く、可撓性が良好なポリイミド樹脂を得ることが可能である。

【0059】

前記ポリイミド、及びポリイミド前駆体樹脂は、分子量を好ましい範囲に調整するために末端封止剤により両末端を封止してもよい。酸二無水物と反応する末端封止剤としては、モノアミンや一価のアルコールなどが挙げられる。また、ジアミン化合物と反応する末端封止剤としては、酸無水物、モノカルボン酸、モノ酸クロリド化合物、モノ活性エステル化合物、二炭酸エステル類、ビニルエーテル類などが挙げられる。また、末端封止剤を反応させることにより、末端基として種々の有機基を導入することができる。

10

【0060】

酸無水物基末端の封止剤に用いられるモノアミンとしては、5-アミノ-8-ヒドロキシキノリン、4-アミノ-8-ヒドロキシキノリン、1-ヒドロキシ-8-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-6-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-5-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-4-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-3-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-2-アミノナフタレン、1-アミノ-7-ヒドロキシナフタレン、2-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-6-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-5-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-4-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-3-アミノナフタレン、1-アミノ-2-ヒドロキシナフタレン、1-カルボキシ-8-アミノナフタレン、1-カルボキシ-7-アミノナフタレン、1-カルボキシ-6-アミノナフタレン、1-カルボキシ-5-アミノナフタレン、1-カルボキシ-4-アミノナフタレン、1-カルボキシ-3-アミノナフタレン、1-カルボキシ-2-アミノナフタレン、1-アミノ-7-カルボキシナフタレン、2-カルボキシ-7-アミノナフタレン、2-カルボキシ-6-アミノナフタレン、2-カルボキシ-5-アミノナフタレン、2-カルボキシ-4-アミノナフタレン、2-カルボキシ-3-アミノナフタレン、1-アミノ-2-カルボキシナフタレン、2-アミノニコチン酸、4-アミノニコチン酸、5-アミノニコチン酸、6-アミノニコチン酸、4-アミノサリチル酸、5-アミノサリチル酸、6-アミノサリチル酸、アメライド、2-アミノ安息香酸、3-アミノ安息香酸、4-アミノ安息香酸、2-アミノベンゼンスルホン酸、3-アミノベンゼンスルホン酸、4-アミノベンゼンスルホン酸、3-アミノ-4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-アミノフェノール、3-アミノフェノール、4-アミノフェノール、5-アミノ-8-メルカプトキノリン、4-アミノ-8-メルカプトキノリン、1-メルカプト-8-アミノナフタレン、1-メルカプト-7-アミノナフタレン、1-メルカプト-6-アミノナフタレン、1-メルカプト-5-アミノナフタレン、1-メルカプト-4-アミノナフタレン、1-メルカプト-3-アミノナフタレン、1-メルカプト-2-アミノナフタレン、1-アミノ-7-メルカプトナフタレン、2-メルカプト-7-アミノナフタレン、2-メルカプト-6-アミノナフタレン、2-メルカプト-5-アミノナフタレン、2-メルカプト-4-アミノナフタレン、2-メルカプト-3-アミノナフタレン、1-アミノ-2-メルカプトナフタレン、3-アミノ-4,6-ジメルカプトピリミジン、2-アミノチオフェノール、3-アミノチオフェノール、4-アミノチオフェノール、2-エチルアニリン、3-エチルアニリン、4-エチルアニリン、2,4-ジエチルアニリン、2,5-ジエチルアニリン、2,6-ジエチルアニリン、3,4-ジエチルアニリン、3,5-ジエチルアニリン、1-エチル-2-アミノナフタレン、1-エチル-3-アミノナフタレン、1-エチル-4-アミノナフタレン、1-エチル-5-アミノナフタレン、1-エチル-6-アミノナフタレン、2-エチル-1-アミノナフタレン、2-エチル-3-アミノナフタレン、2-エチル-4-アミノナフタレン、2-エチル-5-アミノナフタレン、2-エチル-6-アミノナフタレン、2-エチル-7-アミノナフタレン、2-エチル-8-アミノナフタレン、3,5-ジエチル-1-アミノナフタレン、3,5-ジエチル-2-

20

30

40

50

アミノナフタレン、3, 6 - ジエチニル - 1 - アミノナフタレン、3, 6 - ジエチニル - 2 - アミノナフタレン、3, 7 - ジエチニル - 1 - アミノナフタレン、3, 7 - ジエチニル - 2 - アミノナフタレン、4, 8 - ジエチニル - 1 - アミノナフタレン、4, 8 - ジエチニル - 2 - アミノナフタレン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0061】

酸無水物基末端の封止剤として用いられる一価のアルコールとしては、メタノール、エタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール、1 - ブタノール、2 - ブタノール、1 - ペンタノール、2 - ペンタノール、3 - ペンタノール、1 - ヘキサノール、2 - ヘキサノール、3 - ヘキサノール、1 - ヘプタノール、2 - ヘプタノール、3 - ヘプタノール、1 - オクタノール、2 - オクタノール、3 - オクタノール、1 - ノナノール、2 - ノナノール、1 - デカノール、2 - デカノール、1 - ウンデカノール、2 - ウンデカノール、1 - ドデカノール、2 - ドデカノール、1 - トリデカノール、2 - トリデカノール、1 - テトラデカノール、2 - テトラデカノール、1 - ペンタデカノール、2 - ペンタデカノール、1 - ヘキサデカノール、2 - ヘキサデカノール、1 - ヘプタデカノール、2 - ヘプタデカノール、1 - オクタデカノール、2 - オクタデカノール、1 - ノナデカノール、2 - ノナデカノール、1 - イコサノール、2 - メチル - 1 - プロパノール、2 - メチル - 2 - プロパノール、2 - メチル - 1 - ブタノール、3 - メチル - 1 - ブタノール、2 - メチル - 2 - ブタノール、3 - メチル - 2 - ブタノール、2 - プロピル - 1 - ペンタノール、2 - エチル - 1 - ヘキサノール、4 - メチル - 3 - ヘプタノール、6 - メチル - 2 - ヘプタノール、2, 4, 4 - トリメチル - 1 - ヘキサノール、2, 6 - ジメチル - 4 - ヘプタノール、イソノニルアルコール、3, 7 - ジメチル - 3 - オクタノール、2, 4 - ジメチル - 1 - ヘプタノール、2 - ヘプチルウンデカノール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール 1 - メチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロペンタンモノメチロール、ジシクロペンタンモノメチロール、トリシクロデカンモノメチロール、ノルボネオール、テルピネオール等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0062】

アミノ基末端の封止剤として用いられる酸無水物、モノカルボン酸、モノ酸クロリド化合物およびモノ活性エステル化合物としては、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水ナジック酸、シクロヘキサジカルボン酸無水物、3 - ヒドロキシフタル酸無水物等の酸無水物、2 - カルボキシフェノール、3 - カルボキシフェノール、4 - カルボキシフェノール、2 - カルボキシチオフエノール、3 - カルボキシチオフエノール、4 - カルボキシチオフエノール、1 - ヒドロキシ - 8 - カルボキシナフタレン、1 - ヒドロキシ - 7 - カルボキシナフタレン、1 - ヒドロキシ - 6 - カルボキシナフタレン、1 - ヒドロキシ - 5 - カルボキシナフタレン、1 - ヒドロキシ - 4 - カルボキシナフタレン、1 - ヒドロキシ - 3 - カルボキシナフタレン、1 - ヒドロキシ - 2 - カルボキシナフタレン、1 - メルカプト - 8 - カルボキシナフタレン、1 - メルカプト - 7 - カルボキシナフタレン、1 - メルカプト - 6 - カルボキシナフタレン、1 - メルカプト - 5 - カルボキシナフタレン、1 - メルカプト - 4 - カルボキシナフタレン、1 - メルカプト - 3 - カルボキシナフタレン、1 - メルカプト - 2 - カルボキシナフタレン、2 - カルボキシベンゼンスルホン酸、3 - カルボキシベンゼンスルホン酸、4 - カルボキシベンゼンスルホン酸、2 - エチニル安息香酸、3 - エチニル安息香酸、4 - エチニル安息香酸、2, 4 - ジエチニル安息香酸、2, 5 - ジエチニル安息香酸、2, 6 - ジエチニル安息香酸、3, 4 - ジエチニル安息香酸、3, 5 - ジエチニル安息香酸、2 - エチニル - 1 - ナフトエ酸、3 - エチニル - 1 - ナフトエ酸、4 - エチニル - 1 - ナフトエ酸、5 - エチニル - 1 - ナフトエ酸、6 - エチニル - 1 - ナフトエ酸、7 - エチニル - 1 - ナフトエ酸、8 - エチニル - 1 - ナフトエ酸、2 - エチニル - 2 - ナフトエ酸、3 - エチニル - 2 - ナフトエ酸、4 - エチニル - 2 - ナフトエ酸、5 - エチニル - 2 - ナフトエ酸、6 - エチニル - 2 - ナフトエ酸、7 - エチニル

- 2 - ナフトエ酸、8 - エチニル - 2 - ナフトエ酸等のモノカルボン酸類およびこれらのカルボキシ基が酸クロリド化したモノ酸クロリド化合物、およびテレフタル酸、フタル酸、マレイン酸、シクロヘキサジカルボン酸、3 - ヒドロキシフタル酸、5 - ノルボルネン - 2, 3 - ジカルボン酸、1, 2 - ジカルボキシナフタレン、1, 3 - ジカルボキシナフタレン、1, 4 - ジカルボキシナフタレン、1, 5 - ジカルボキシナフタレン、1, 6 - ジカルボキシナフタレン、1, 7 - ジカルボキシナフタレン、1, 8 - ジカルボキシナフタレン、2, 3 - ジカルボキシナフタレン、2, 6 - ジカルボキシナフタレン、2, 7 - ジカルボキシナフタレン等のジカルボン酸類のモノカルボキシ基だけが酸クロリド化したモノ酸クロリド化合物、モノ酸クロリド化合物とN - ヒドロキシベンゾトリアゾールやN - ヒドロキシ - 5 - ノルボルネン - 2, 3 - ジカルボキシイミドとの反応により得られる活性エステル化合物が挙げられる。

10

【0063】

アミノ基末端の封止剤として用いられる二炭酸エステル化合物としては、二炭酸ジ - t e r t - ブチル、二炭酸ジベンジル、二炭酸ジメチル、二炭酸ジエチルが挙げられる。

【0064】

アミノ基末端の封止剤として用いられるビニルエーテル化合物としては、クロロギ酸 - t e r t - ブチル、クロロギ酸 - n - ブチル、クロロギ酸イソブチル、クロロギ酸ベンジル、クロロギ酸アリル、クロロギ酸エチル、クロロギ酸イソプロピルなどのクロロギ酸エステル類、イソシアン酸ブチル、イソシアン酸1 - ナフチル、イソシアン酸オクタデシル、イソシアン酸フェニルなどのイソシアナート化合物類、ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、2 - エチルヘキシルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n - プロピルビニルエーテル、t e r t - ブチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテルなどが挙げられる。

20

【0065】

アミノ基末端の封止剤として用いられるその他の化合物としては、クロロギ酸ベンジル、ベンゾイルクロリド、クロロギ酸フルオレニルメチル、クロロギ酸2, 2, 2 - トリクロロエチル、クロロギ酸アリル、メタンスルホン酸クロリド、p - トルエンスルホン酸クロリド、フェニルイソシアネートなどが挙げられる。

【0066】

酸無水物基末端の封止剤の導入割合は、酸二無水物成分に対して、0.1 ~ 60モル%の範囲が好ましく、特に好ましくは0.5 ~ 50モル%である。また、アミノ基末端の封止剤の導入割合は、ジアミン成分に対して、0.1 ~ 100モル%の範囲が好ましく、特に好ましくは0.5 ~ 70モル%である。複数の末端封止剤を反応させることにより、複数の異なる末端基を導入してもよい。

30

【0067】

ポリイミド前駆体樹脂やポリイミド樹脂に導入された末端封止剤は、以下の方法で容易に検出できる。例えば、末端封止剤が導入されたポリマーを酸性溶液に溶解し、ポリマーの構成単位であるアミン成分と酸無水成分に分解し、これをガスクロマトグラフィー (G C) や、N M R測定することにより、末端封止剤を容易に検出できる。その他に、末端封止剤が導入されたポリマーを直接、熱分解ガスクロマトグラフ (P G C) や赤外スペクトル、¹ H N M Rスペクトル測定および¹³ C N M Rスペクトル測定でも、容易に検出可能である。

40

【0068】

< 熱架橋剤 >

膜Aは、熱架橋剤を含有していてもよい。熱架橋剤としては、エポキシ化合物やアルコキシメチル基またはメチロール基を少なくとも2つ有する化合物が好ましい。これらの基を少なくとも2つ有することで、樹脂および同種分子と縮合反応して架橋構造体が形成され、加熱処理後の硬化膜の機械強度や耐薬品性を向上させることができる。

【0069】

エポキシ化合物の好ましい例としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビ

50

スフェノールF型エポキシ樹脂、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリメチル（グリシジロキシプロピル）、シロキサン等のエポキシ基含有シリコンなどを挙げることができるが、本発明は何らこれらに限定されない。具体的には、エピクロン850-S、エピクロンHP-4032、エピクロンHP-7200、エピクロンHP-820、エピクロンHP-4700、エピクロンEXA-4710、エピクロンHP-4770、エピクロンEXA-859CRP、エピクロンEXA-1514、エピクロンEXA-4880、エピクロンEXA-4850-150、エピクロンEXA-4850-1000、エピクロンEXA-4816、エピクロンEXA-4822（以上商品名、大日本インキ化学工業（株）製）、リカレジンBEO-60E、リカレジンBPO-20E、リカレジンHBE-100、リカレジンDME-100（以上商品名、新日本理化（株）製）、EP-4003S、EP-4000S（以上商品名、（株）アデカ製）、PG-100、CG-500、EG-200（以上商品名、大阪ガスケミカル（株）製）、NC-3000、NC-6000（以上商品名、日本化薬（株）製）、EPOX-MK R508、EPOX-MK R540、EPOX-MK R710、EPOX-MK R1710、VG3101L、VG3101M80（以上商品名、（株）プリンテック製）、セロキサイド2021P、セロキサイド2081、セロキサイド2083、セロキサイド2085（以上商品名、ダイセル化学工業（株）製）などが挙げられる。

【0070】

アルコキシメチル基またはメチロール基を少なくとも2つ有する化合物としては、例えば、DML-PC、DML-PEP、DML-OC、DML-OEP、DML-34X、DML-PTBP、DML-PCHP、DML-OCHP、DML-PFP、DML-PSBP、DML-POP、DML-MBOC、DML-MBPC、DML-MTrisPC、DML-BisOC-Z、DML-BisOCHP-Z、DML-BPC、DML-BisOC-P、DMOM-PC、DMOM-PTBP、DMOM-MBPC、TrimL-P、TrimL-35XL、TML-HQ、TML-BP、TML-pp-BPF、TML-BPE、TML-BPA、TML-BPAF、TML-BPAP、TMOM-BP、TMOM-BPE、TMOM-BPA、TMOM-BPAF、TMOM-BPAP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP、HMOM-TPPHBA、HMOM-TPHAP（以上、商品名、本州化学工業（株）製）、NIKALAC（登録商標）MX-290、NIKALAC MX-280、NIKALAC MX-270、NIKALAC MX-279、NIKALAC MW-100LM、NIKALAC MX-750LM（以上、商品名、（株）三和ケミカル製）が挙げられる。これらを2種以上含有してもよい。

【0071】

熱架橋剤は、樹脂100重量部に対し、0.01～50重量部含有することが好ましい。

【0072】

<カップリング剤>

膜Aは基材との接着性向上のため、シランカップリング剤、チタンカップリング剤等のカップリング剤を添加することができる。カップリング剤は、樹脂100重量部に対し、0.1～10重量部含有することが好ましい。

【0073】

<無機フィラー>

膜Aは、無機フィラーを含有していてもよい。無機フィラーとしては、シリカ微粒子、アルミナ微粒子、チタニア微粒子、ジルコニア微粒子などが挙げられる。無機フィラーの形状は特に限定されず、球状、楕円形状、偏平状、ロッド状、繊維状などが挙げられる。含有させた無機フィラーは光の散乱を防ぐため粒径が小さいことが好ましい。平均粒径は0.5～100nmであり、0.5～30nmの範囲が好ましく、無機フィラーは、樹脂100重量部に対し、1～100重量部含有することが好ましい。前記粒径範囲の無機フ

10

20

30

40

50

イラーを樹脂 100 重量部に対し、1 ~ 100 重量部添加することによって、可撓性を損なわず、ポリイミド樹脂の CTE や複屈折を低下させることが可能である。

【0074】

< ポリシロキサン樹脂 >

本発明において膜 B に含まれるポリシロキサン樹脂としては特に制限はない。膜 B の形成に用いるポリシロキサン樹脂組成物が非感光性またはポジ型感光性である場合は塗液の保存安定性の観点からフェニル基又はナフチル基を有するものが好ましく、耐薬品性の観点から、エポキシ基又はアミノ基を有するものが好ましい。また、膜 B の形成に用いるポリシロキサン樹脂組成物がネガ型感光性である場合は塗液の保存安定性の観点から、フェニル基又はナフチル基を有するものが好ましく、硬化性の観点から、(メタ)アクリル基又はビニル基を有するものが好ましく、パターン加工性の観点から、カルボキシル基又はフェノール性水酸基を有するものが好ましい。

10

【0075】

ポリシロキサン樹脂の合成方法としては、オルガノシラン化合物を加水分解縮合する方法が一般的である。ポリシロキサンの合成に用いるオルガノシラン化合物としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、1 - ナフチルトリメトキシシラン、2 - ナフチルトリメトキシシラン、1 - ナフチルトリエトキシシラン、2 - ナフチルトリエトキシシラン、4 - ヒドロキシフェニルトリメトキシシラン、4 - ヒドロキシフェニルトリエトキシシラン、4 - ヒドロキシベンジルトリメトキシシラン、4 - ヒドロキシベンジルトリエトキシシラン、2 - (4 - ヒドロキシフェニル)エチルトリメトキシシラン、2 - (4 - ヒドロキシフェニル)エチルトリエトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - クロロプロピルトリメトキシシラン、3 - (N, N - ジグリシジル)アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ - アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - β - (アミノエチル) - γ - アミノプロピルトリメトキシシラン、 β - シアノエチルトリエトキシシラン、グリシドキシメチルトリメトキシシラン、グリシドキシメチルトリエトキシシラン、 α - グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 α - グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 β - グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 β - グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 α - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 α - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 α - グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 α - グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 β - グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 β - グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 γ - グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 γ - グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 δ - グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 δ - グリシドキシブチルトリエトキシシラン、(3, 4 - エポキシクロヘキシル)メチルトリメトキシシラン、(3, 4 - エポキシクロヘキシル)メチルトリエトキシシラン、2 - (3, 4 - エポキシクロヘキシル)エチルトリプロポキシシラン、2 - (3, 4 - エポキシクロヘキシル)エチルトリブトキシシラン、2 - (3, 4 - エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2 - (3, 4 - エポキシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、2 - (3, 4 - エポキシクロヘキシル)エチルトリフェノキシシラン、3 - (3, 4 - エポキシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシラン、3 - (3, 4 - エポキシクロヘキシル)プロピルトリエトキシシラン、4 - (3, 4 - エポキシクロヘキシル)ブチルトリメトキシシラン、4 - (3, 4 - エポキシクロヘキシル)ブチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、 γ - グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ - アミノ

20

30

40

50

プロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、グリシドキシメチルジメトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジエトキシシラン、 α -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、 β -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 β -グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジエトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、オクタデシルメチルジメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルシリケート、トリフルオロメチルトリメトキシシラン、トリフルオロメチルトリエトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、3-トリメトキシシリルプロピオン酸、3-トリエトキシシリルプロピオン酸、3-ジメチルメトキシシリルプロピオン酸、3-ジメチルエトキシシリルプロピオン酸、4-トリメトキシシリル酪酸、4-トリエトキシシリル酪酸、4-ジメチルメトキシシリル酪酸、4-ジメチルエトキシシリル酪酸、5-トリメトキシシリル吉草酸、5-トリエトキシシリル吉草酸、5-ジメチルメトキシシリル吉草酸、5-ジメチルエトキシシリル吉草酸、3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物、3-トリエトキシシリルプロピルコハク酸無水物、3-ジメチルメトキシシリルプロピルコハク酸無水物、3-ジメチルエトキシシリルプロピルコハク酸無水物、3-トリメトキシシリルプロピルシクロヘキシルジカルボン酸無水物、3-トリエトキシシリルプロピルシクロヘキシルジカルボン酸無水物、3-ジメチルメトキシシリルプロピルシクロヘキシルジカルボン酸無水物、3-ジメチルエトキシシリルプロピルシクロヘキシルジカルボン酸無水物、3-トリメトキシシリルプロピルフタル酸無水物、3-トリエトキシシリルプロピルフタル酸無水物、3-ジメチルメトキシシリルプロピルフタル酸無水物、3-ジメチルエトキシシリルプロピルフタル酸無水物、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルメチルジメトキシシラン、アリルメチルジエトキシシラン、スチリルトリメトキシシラン、スチリルトリエトキシシラン、スチリルメチルジメトキシシラン、スチリルメチルジエトキシシラン、 γ -アクリロイルプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロイルプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロイルプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アクリロイルプロピルメチルジメトキシシラン又は γ -アクリロイルプロピルメチルジエトキシシランが挙げられる。

【0076】

オルガノシラン化合物の加水分解反応条件は適宜設定すればよいが、例えば、溶媒中、オルガノシラン化合物に酸触媒及び水を1~180分かけて添加した後、室温~110で1~180分反応させることが好ましい。このような条件で加水分解反応を行うことにより、急激な反応を抑制することができる。反応温度は、30~105が好ましい。また、加水分解反応は、酸触媒の存在下で行うことが好ましい。酸触媒としては、蟻酸、酢酸又はリン酸を含む酸性水溶液が好ましい。これら酸触媒の含有量は、加水分解反応時に使用される全オルガノシラン化合物100重量部に対して、0.1~5重量部が好ましい。酸触媒の含有量を上記範囲とすることで、加水分解反応が必要かつ十分に進行するよう容易に制御できる。縮合反応の条件としては、オルガノシラン化合物の加水分解反応によりシラノール化合物を得た後、反応液をそのまま50~溶媒の沸点で1~100時間加熱することが好ましい。また、ポリシロキサンの重合度を上げるために、再加熱又は塩基触媒を添加しても構わない。また、必要に応じて加水分解反応後に、生成アルコール等を

10

20

30

40

50

加熱及び／又は減圧によって適量を留出、除去し、その後に任意溶媒を添加しても構わない。

【0077】

膜Bに含まれるポリシロキサン樹脂の重量平均分子量(Mw)は、GPCで測定されるポリスチレン換算で、1000～100000であることが好ましい。Mwを上記範囲とすることで、塗布特性及びパターン形成する際の現像液への溶解性が良好となる。

【0078】

<無機酸化物粒子>

ポリシロキサン樹脂を含む膜Bは無機酸化物粒子を含有する。無機酸化物粒子を含有することで、膜BのCTEを低下させることができ、膜Bを膜Aの少なくとも一方に形成することによって樹脂積層体のCTEを低下させることが可能である。

10

【0079】

無機酸化物粒子の数平均粒子径は1～200nmであることが好ましく、透過率の高い硬化膜を得るためには、1～70nmであることがより好ましい。ここで無機酸化物粒子の数平均粒子径は、以下のようにして算出することができる。膜B表面をSEM(走査型電子顕微鏡)を用いて倍率一万倍で観察し、粒子の画像をイメージアナライザー(たとえばケンブリッジインストルメント製QTM900)に結び付ける。観察箇所を変えてデータを取り込み、合計粒子数5000個以上となったところで次の数値処理を行ない、それによって求めた数平均径dを平均粒径(直径)とする。

【0080】

20

$$d = \sum d_i / N$$

ここで d_i は粒子の等価円直径(粒子の断面積と同じ面積を持つ円の直径)、Nは個数である。

【0081】

無機酸化物の種類としては各種のものが例示され、特に制限されないが、好ましくは酸化珪素(シリカ)、中空シリカ、酸化アルミニウム(アルミナ)、酸化チタン、酸化アンチモン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化ジルコニウムなどが用いられる。中でもポリシロキサン樹脂に分散させた際の透明性、CTE低減、価格、入手し易さの観点から二酸化ケイ素が好ましい。

【0082】

30

これらの無機酸化物は、1種又は2種以上が適宜選択して用いられる。添加する無機酸化物の形態は特に限定されないが、粉体、ゾル等の形態が好適である。

【0083】

無機酸化物粒子は適当なナノ粒子粉体を調達し、ビーズミル等の分散機を用いて粉碎又は分散することができる。市販品のナノ粒子粉体としては、例えば、REA200, RA200SH, RA200H(シリカ;日本アエロジル社製)、T-BTO-020RF(チタン酸バリウム;戸田工業株式会社製)、UEP-100(酸化ジルコニウム;第一稀元素化学工業株式会社製)又はSTR-100N(酸化チタン;堺化学工業株式会社製)が挙げられる。また、分散体として調達することもできる。シリカ粒子として、数平均粒子径12nmのIPA-ST、MIBK-ST、数平均粒子径45nmのIPA-ST-L、数平均粒子径100nmのIPA-ST-ZL、数平均粒子径15nmのPGM-ST(以上、商品名、日産化学工業(株)製)、数平均粒子径12nmの“オスカル(登録商標)”101、数平均粒子径60nmの“オスカル”105、数平均粒子径120nmの“オスカル”106、数平均粒子径5～80nmの“カタロイド(登録商標)”-S(以上、商品名、触媒化成工業(株)製)、数平均粒子径16nmの“クォートロン(登録商標)”PL-2L-PGME、数平均粒子径17nmの“クォートロン”PL-2L-BL、“クォートロン”PL-2L-DAA、数平均粒子径18～20nmの“クォートロン”PL-2L、GP-2L(以上、商品名、扶桑化学工業(株)製)、数平均粒子径100nmのシリカ(SiO₂)SG-SO100(商品名、共立マテリアル(株)製)、数平均粒子径5～50nmの“レオロシール(登録商標)”(商品名、(株)トクヤマ

40

50

製)などが挙げられる。また、数平均粒子径60nmの中空シリカ粒子である“スルーリア”4110が挙げられる。酸化ケイ素-酸化チタン粒子としては、例えば、“オプトレイク”(登録商標)TR-502、“オプトレイク”TR-503、“オプトレイク”TR-504、“オプトレイク”TR-513、“オプトレイク”TR-520、“オプトレイク”TR-527、“オプトレイク”TR-528、“オプトレイク”TR-529、“オプトレイク”TR-544又は“オプトレイク”TR-550(いずれも日揮触媒化成工業(株)製)が挙げられる。酸化ジルコニウムとしては、例えば、バイラールZr-C20(平均粒径=20nm;多木化学(株)製)、ZSL-10A(平均粒径=60-100nm;第一稀元素株式会社製)、ナノユースOZ-30M(平均粒径=7nm;日産化学工業(株)製)、SZR-M若しくはSZR-K(いずれも堺化学(株)製)又はHXU-120JC(住友大阪セメント(株)製)が挙げられる。

【0084】

無機酸化物粒子の含有量は、特に限定はされないが、膜B中20~80重量%の範囲が好ましい。また、耐クラック性の観点から、20~65重量%がより好ましい。含有量がこの範囲であると、膜Bのクラック発生をより抑えられ、積層体のCTEがより低減される。

【0085】

<膜Bの形成に用いられるポリシロキサン樹脂組成物>

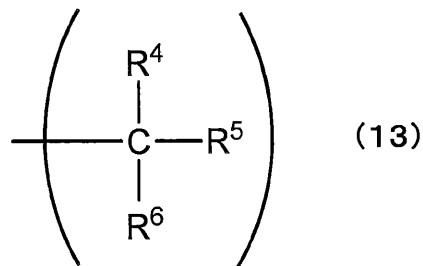
膜Bの形成に用いるポリシロキサン樹脂組成物の固形分濃度は、膜厚が制御し易いことから、5~35wt%が好ましい。

【0086】

ポリシロキサン樹脂組成物は、感光剤を含有していてもよい。ポリシロキサン樹脂組成物を感光化させることにより、一回の露光及び現像にて一括で膜AおよびBよりなる樹脂積層体をパターン加工して得ることができる。より具体的には、膜A'(ポリイミド前駆体樹脂を含む膜)上に、膜B'形成用の感光性ポリシロキサン樹脂組成物を塗布し、露光、現像及びキュアすることにより、パターン加工された膜A及び膜Bを得ることができる。感光性樹脂組成物がポジ型の場合、感光性を付与する成分としては、キノンジアジド化合物が好ましい。キノンジアジド化合物とアルカリ可溶性樹脂との混合物は、露光及びアルカリ現像によってポジ型を形成する。キノンジアジド化合物としては、フェノール性水酸基を有する化合物にナフトキノンジアジドスルホン酸がエステル結合した化合物が好ましく、該化合物のフェノール性水酸基のオルト位、及びパラ位にそれぞれ独立して水素又は下記一般式(13)で表される置換基を有する化合物が用いられる。

【0087】

【化6】



【0088】

R⁴~R⁶はそれぞれ同じでも異なってもよく、炭素数1~10のアルキル基、カルボキシル基、フェニル基又は置換フェニル基のいずれかを示すか、あるいは、R⁴とR⁵、R⁴とR⁶またはR⁵とR⁶で環を形成しても構わない。

【0089】

一般式(13)で表される置換基において、R⁴~R⁶はそれぞれ同じでも異なってもよく、炭素数1~10の置換若しくは無置換アルキル基、カルボキシル基、フェニル

基又は置換フェニル基のいずれかを示す。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、トリフルオロメチル基又は2-カルボキシエチル基が挙げられる。フェニル基の水素を置換する置換基としては、水酸基が挙げられる。また、 R^4 と R^5 、 R^4 と R^6 または R^5 と R^6 で形成される環としては、例えば、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、アダマンタン環又はフルオレン環が挙げられる。

【0090】

フェノール性水酸基のオルト位及びパラ位が水素又は一般式(13)で表される置換基以外の場合、熱硬化によって酸化分解が起こり、キノイド構造に代表される共役系化合物が形成され、硬化膜が着色して無色透明性が低下してしまう。なお、キノンジアジド化合物は、フェノール性水酸基を有する化合物と、ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドとの公知のエステル化反応により合成することができる。

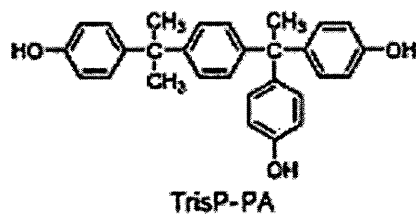
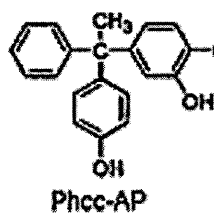
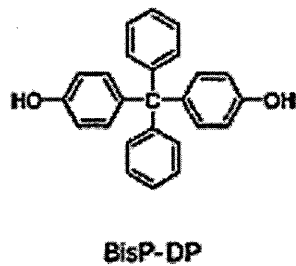
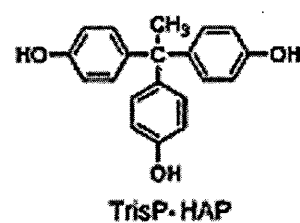
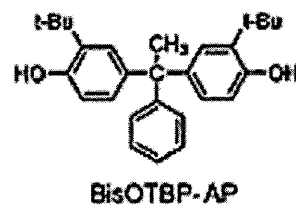
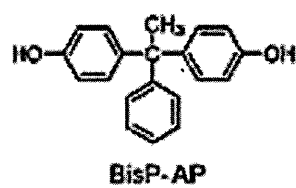
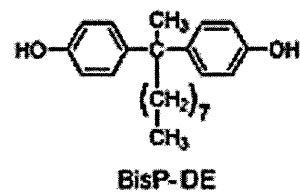
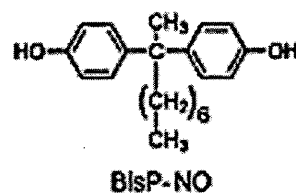
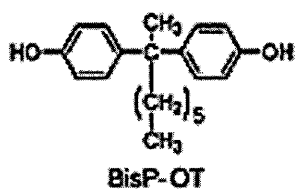
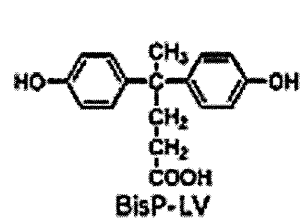
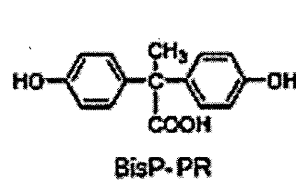
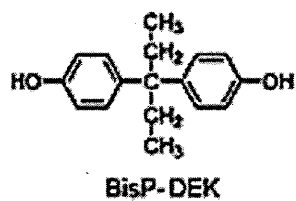
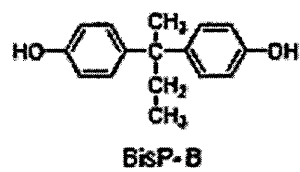
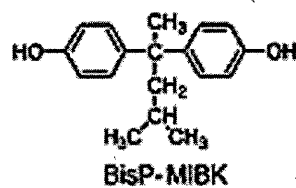
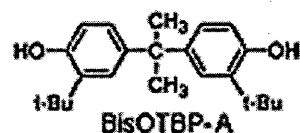
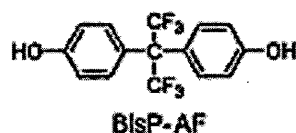
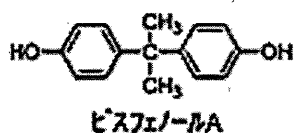
10

【0091】

フェノール性水酸基を有する化合物としては、例えば、以下の化合物が挙げられる(本州化学工業(株)製)。

【0092】

【化 7】



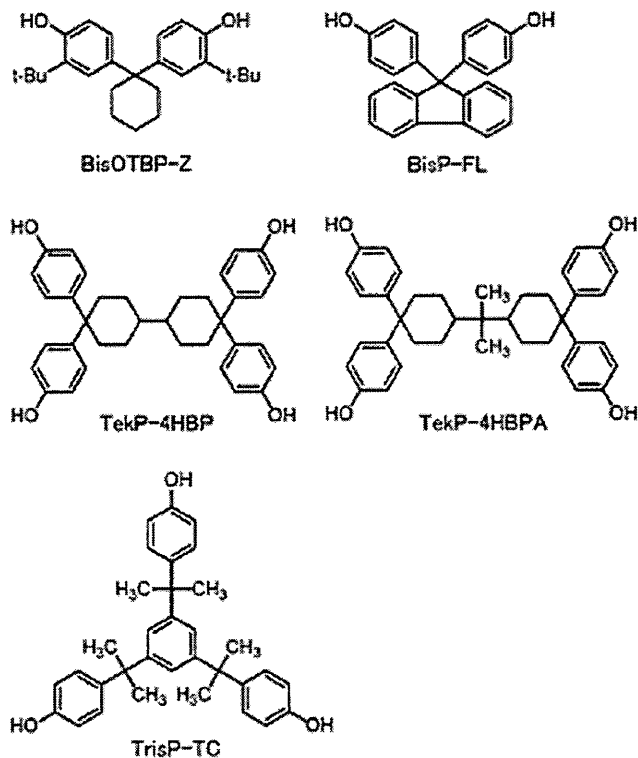
10

20

30

【 0 0 9 3 】

【化 8】



10

20

【0094】

ナフトキノンジアジドスルホン酸としては、例えば、4 - ナフトキノンジアジドスルホン酸又は5 - ナフトキノンジアジドスルホン酸が挙げられる。4 - ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル化合物は i 線（波長 365 nm）領域に吸収を持つため、i 線露光に適している。また、5 - ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル化合物は広範囲の波長領域に吸収が存在するため、広範囲の波長での露光に適している。露光する波長によって、4 - ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル化合物又は5 - ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル化合物を適宜選択することが好ましい。4 - ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル化合物と5 - ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル化合物とを混合して用いても構わない。

30

【0095】

ナフトキノンジアジド化合物の分子量は、300 ~ 1500 が好ましく、350 ~ 1200 がより好ましい。ナフトキノンジアジド化合物の分子量が1500 より大きいと、4 ~ 10 重量%の添加量ではパターン形成ができなくなる可能性がある。一方、ナフトキノンジアジド化合物の分子量が300 より小さいと、無色透明性が低下する可能性がある。

【0096】

感光性ポリシロキサン組成物がネガ型の場合、感光性を付与する成分としては、光重合開始剤及び多官能モノマーが好ましい。

40

【0097】

感光性を付与する成分である光重合開始剤は、光（紫外線及び電子線を含む）により分解及び/又は反応し、ラジカルを発生させるものが好ましい。光により分解及び/又は反応し、ラジカルを発生させる光重合開始剤としては、例えば、2 - メチル - [4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オン、2 - ジメチルアミノ - 2 - (4 - メチルベンジル) - 1 - (4 - モルフォリン - 4 - イル - フェニル) - ブタン - 1 - オン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) - ブタン - 1、2、4、6 - トリメチルベンゾイルフェニルホスフィンオキシド、ビス(2、4、6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルフォスフィンオキシド、ビス(2、6 -

50

ジメトキシベンゾイル) - (2, 4, 4 - トリメチルペンチル) - フォスフィンオキシド、1 - フェニル - 1, 2 - プロパンジオン - 2 - (o - エトキシカルボニル) オキシム、1, 2 - オクタンジオン、1 - [4 - (フェニルチオ) - 2 - (O - ベンゾイルオキシム)]、1 - フェニル - 1, 2 - ブタジオン - 2 - (o - メトキシカルボニル) オキシム、1, 3 - ジフェニルプロパントリオン - 2 - (o - エトキシカルボニル) オキシム、エタノン、1 - [9 - エチル - 6 - (2 - メチルベンゾイル) - 9H - カルバゾール - 3 - イル] - , 1 - (O - アセチルオキシム)、4, 4 - ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4 - ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、p - ジメチルアミノ安息香酸エチル、2 - エチルヘキシル - p - ジメチルアミノベンゾエート、p - ジエチルアミノ安息香酸エチル、ジエトキシアセトフェノン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、ベンジルジメチルケタール、1 - (4 - イソプロピルフェニル) - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、4 - (2 - ヒドロキシエトキシ)フェニル - (2 - ヒドロキシ - 2 - プロピル)ケトン、1 - ヒドロキシシクロヘキシル - フェニルケトン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾフェノン、o - ベンゾイル安息香酸メチル、4 - フェニルベンゾフェノン、4, 4 - ジクロロベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、4 - ベンゾイル - 4' - メチル - ジフェニルサルファイド、アルキル化ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4' - テトラ(t - ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、4 - ベンゾイル - N, N - ジメチル - N - [2 - (1 - オキソ - 2 - プロペニルオキシ)エチル]ベンゼンメタナミニウムブロミド、(4 - ベンゾイルベンジル)トリメチルアンモニウムクロリド、2 - ヒドロキシ - 3 - (4 - ベンゾイルフェノキシ) - N, N, N - トリメチル - 1 - プロペンアミニウムクロリド水塩、2 - イソプロピルチオキサントン、2, 4 - ジメチルチオキサントン、2, 4 - ジエチルチオキサントン、2, 4 - ジクロロチオキサントン、2 - ヒドロキシ - 3 - (3, 4 - ジメチル - 9 - オキソ - 9H - チオキサンテン - 2 - イロキシ) - N, N, N - トリメチル - 1 - プロパナミニウムクロリド、2, 2' - ビス(o - クロロフェニル) - 4, 5, 4', 5' - テトラフェニル - 1, 2 - ビイミダゾール、10 - ブチル - 2 - クロロアクリドン、2 - エチルアンスラキノン、ベンジル、9, 10 - フェナンスレンキノン、カンファークノン、メチルフェニルグリオキシエステル、 η 5 - シクロペンタジエニル - η 6 - クメニル - アイアン(1+) - ヘキサフルオロフォスフェイト(1-)、ジフェニルスルフィド誘導体、ビス(η 5 - 2, 4 - シクロペンタジエン - 1 - イル) - ビス(2, 6 - ジフルオロ - 3 - (1H - ピロール - 1 - イル) - フェニル)チタニウム、チオキサントン、2 - メチルチオキサントン、2 - クロロチオキサントン、4 - ベンゾイル - 4 - メチルフェニルケトン、ジベンジルケトン、フルオレノン、2, 3 - ジエトキシアセトフェノン、2, 2 - ジメトキシ - 2 - フェニル - 2 - フェニルアセトフェノン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオフェノン、p - t - ブチルジクロロアセトフェノン、ベンジルメトキシエチルアセタール、アントラキノン、2 - t - ブチルアントラキノン、2 - アミノアントラキノン、 β - クロルアントラキノン、アントロン、ベンズアントロン、ジベンズスベロン、メチレンアントロン、4 - アジドベンザルアセトフェノン、2, 6 - ビス(p - アジドベンジリデン)シクロヘキサン、2, 6 - ビス(p - アジドベンジリデン) - 4 - メチルシクロヘキサノン、ナフタレンスルフォニルクロライド、キノリンスルホニルクロライド、N - フェニルチオアクリドン、ベンズチアゾールジスルフィド、トリフェニルホスフィン、四臭素化炭素、トリプロモフェニルスルホン、過酸化ベンゾイル又はエオシン若しくはメチレンブルー等の光還元性の色素とアスコルビン酸若しくはトリエタノールアミン等の還元剤との組み合わせが挙げられる。また、これらを2種以上含有しても構わない。硬化膜の硬化性をより高くするためには、 α - アミノアルキルフェノン化合物、アシルホスフィンオキシサイド化合物、オキシムエステル化合物、アミノ基を有するベンゾフェノン化合物又はアミノ基を有する安息香酸エステル化合物が好ましい。

【0098】

α - アミノアルキルフェノン化合物としては、例えば、2 - メチル - [4 - (メチルチ

10

20

30

40

50

オ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モルフォリン-4-イル-フェニル)-ブタン-1-オン又は2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1が挙げられる。アシルホスフィンオキサイド化合物としては、例えば、2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド又はビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-(2,4,4-トリメチルベンチル)-ホスフィンオキサイドが挙げられる。オキシムエステル化合物のとしては例えば、1-フェニル-1,2-プロパジオン-2-(α -エトキシカルボニル)オキシム、1,2-オクタジオン、1-[4-(フェニルチオ)-2-(α -ベンゾイルオキシム)]、1-フェニル-1,2-ブタジオン-2-(α -メトキシカルボニル)オキシム、1,3-ジフェニルプロパントリオン-2-(α -エトキシカルボニル)オキシム又はエタノン、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(α -アセチルオキシム)が挙げられる。アミノ基を有するベンゾフェノン化合物としては、例えば、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン又は4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等が挙げられる。アミノ基を有する安息香酸エステル化合物としては、例えば、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、2-エチルヘキシル-p-ジメチルアミノベンゾエート又はp-ジエチルアミノ安息香酸エチルが挙げられる。

【0099】

感光性を付与する成分である多官能モノマーとしては、例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパングリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパングジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1,3-ブタジオールジアクリレート、1,3-ブタジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,4-ブタジオールジアクリレート、1,4-ブタジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,9-ノナジオールジメタクリレート、1,10-デカンジオールジメタクリレート、ジメチロール-トリシクロデカンジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリペンタエリスリトールヘプタアクリレート、トリペンタエリスリトールオクタアクリレート、テトラペンタエリスリトールノナアクリレート、テトラペンタエリスリトールデカアクリレート、ペンタペンタエリスリトールウンデカアクリレート、ペンタペンタエリスリトールドデカアクリレート、トリペンタエリスリトールヘプタメタクリレート、トリペンタエリスリトールオクタメタクリレート、テトラペンタエリスリトールノナメタクリレート、テトラペンタエリスリトールデカメタクリレート、ペンタペンタエリスリトールウンデカメタクリレート、ペンタペンタエリスリトールドデカメタクリレート、ジメチロール-トリシクロデカンジアクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート、9,9'-ビス[4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)フェニル]フルオレン、9,9'-ビス[4-(2-メタクリロイルオキシエトキシ)フェニル]フルオレン、9,9'-ビス[4-(2-メタクリロイルオキシエトキシ)-3-メチルフェニル]フルオレン、(2-アクリロイルオキシプロポキシ)-3-メチルフェニル]フルオレン、9,9'-ビス[4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)-3,5-ジメチルフェニル]フルオレン又は9,9'-ビス[4-(2-メタクリロイルオキシエトキシ)-3,5-ジメチルフェニル]フルオレン、が挙げられるが、感度向上の観点から、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリペンタエリスリトールヘプタアクリレート又はトリペンタエリスリトールオクタアクリレートが好ましく、疎水性向上の観点から、ジ

10

20

30

40

50

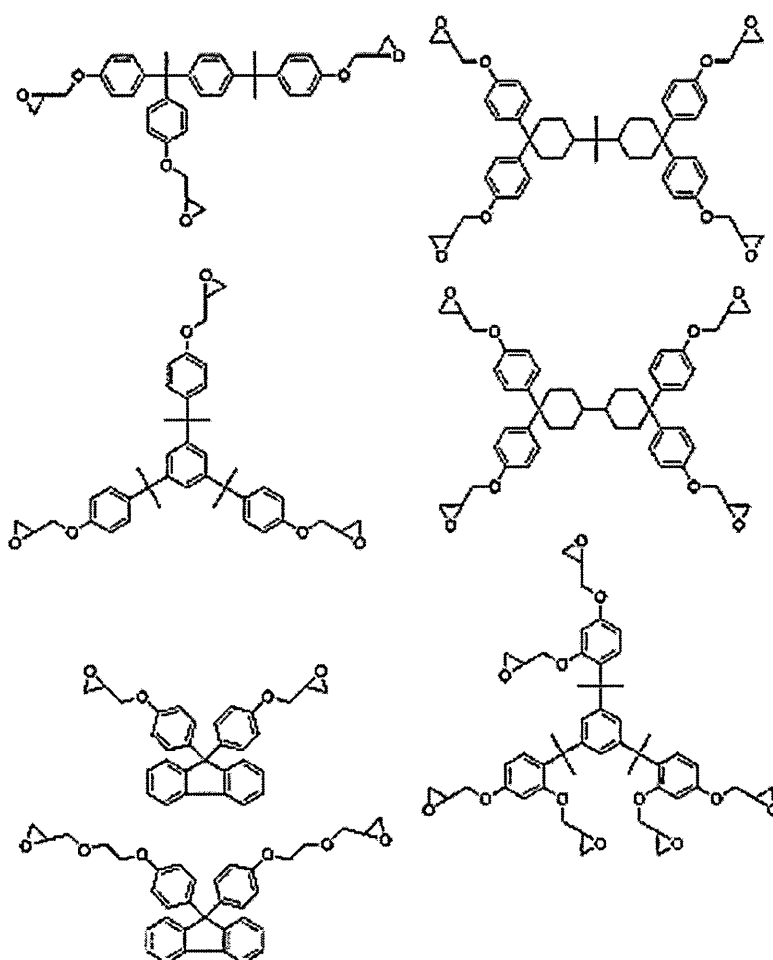
メチロール - トリシクロデカンジアクリレート、ジメチロール - トリシクロデカンジメタクリレート、エトキシ化ビスフェノール A ジアクリレート又は 9, 9 - ビス [4 - (2 - アクリロイルオキシエトキシ) フェニル] フルオレンが好ましい。

【 0 1 0 0 】

その他の多官能モノマーとしては、例えば、多官能エポキシ化合物と (メタ) アクリル酸とを反応して得られるエポキシ (メタ) アクリレートが挙げられる。多官能エポキシ化合物としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

【 0 1 0 1 】

【 化 9 】



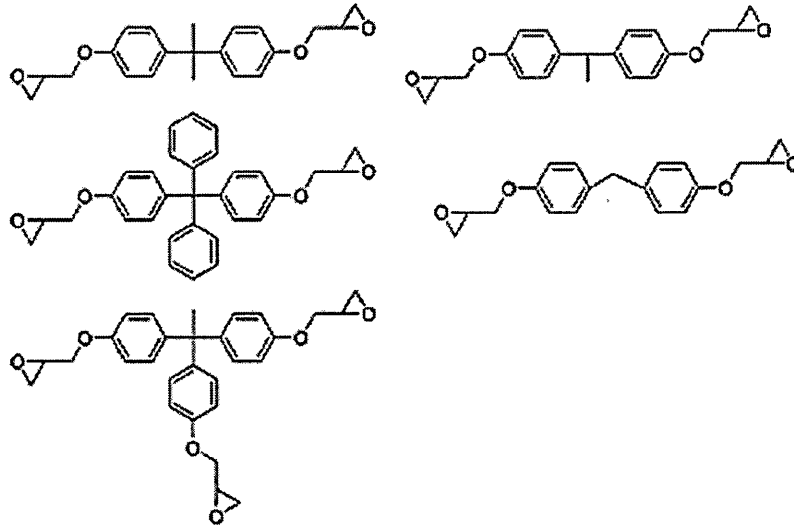
10

20

30

【 0 1 0 2 】

【化 10】



10

【0103】

本発明で用いる膜Bの3%重量減少温度(T_d3)は300 以上であることが好ましい。これにより脱ガスが抑制され、例えば本発明の樹脂積層体上にガスバリア膜を製膜した際に脱ガスによるガスバリア膜へのクラック発生が抑制され、ディスプレイの表示性能が向上する。ここで言う3%重量減少温度(T_d3)とは、第1段階で、昇温レート3.5 /minで150 まで昇温して試料の吸着水を除去し、第2段階で、降温レート10 /minで40 まで冷却し、40度まで冷却した時の重量を測定し、その重量に対し第3段階で昇温レート10 /minで本測定を実施した際に重量が3%減少した時の温度のことを言う。

20

【0104】

< 膜Bの透過色度座標 >

膜Bの樹脂層の透過色度座標は0.300 x 0.325および0.305 y 0.325の範囲にあることが好ましい。これにより、樹脂積層体を通して視認される透過光を白色に近い色調とすることができる。この透過色度座標は0.300 x 0.310および0.305 y 0.315の範囲にあることがより好ましい。ここで、「透過色度座標」とは、C光源、2度視野で測定したCIE1931表色系における透過色度の座標のことをいう。

30

【0105】

< 着色剤 >

膜Bの樹脂層は、その透過色度座標を上記範囲とするため、着色剤を含有することが好ましい。着色剤としては、例えば、有機顔料、無機顔料、又は染料が挙げられるが、透過光の色調調整のためには、青色顔料、青色染料、紫色顔料又は紫色染料が好ましい。

【0106】

青色顔料としては、例えば、C.I.ピグメントブルー1、1:2、9、14、15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、17、19、25、27、28、29、33、35、36、56、56:1、60、61、61:1、62、63、66、67、68、71、72、73、74、75、76、78又は79が挙げられるが、C.I.ピグメントブルー15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6又は60が好ましく、C.I.ピグメントブルー15:6がより好ましい。

40

【0107】

紫色顔料としては、例えば、C.I.ピグメントバイオレット1、1:1、2、2:2、3、3:1、3:3、5、5:1、14、15、16、19、23、25、27、29、31、32、37、39、42、44、47、49又は50が挙げられるが、C.I.ピグメントバイオレット19又は23が好ましく、C.I.ピグメントバイオレット23

50

がより好ましい。

【0108】

これらの顔料は、必要に応じて、ロジン処理、酸性基処理又は塩基性処理等の表面処理がされていても構わず、分散剤として顔料誘導体が添加されていても構わない。

【0109】

染料の形態としては、油溶性染料、酸性染料、直接染料、塩基性染料、媒染染料、又は酸性媒染染料等の各種染料のいずれかの形態を有するものが挙げられる。また、前記染料をレーキ化して用いる場合や、染料と含窒素化合物との造塩化合物等の形態であっても良い。

【0110】

染料としては、一般的に染料と言われるものであれば特に制約はないが、中でも、トリフェニルメタン系染料、ジフェニルメタン系染料、キノリン系染料、チアジン系染料、チアゾール系染料、キサントン系染料、フラビン系染料、オーラミン系染料、サフラニン系染料、フロキシシン系染料、メチレンブルー系染料、ローダミン系染料等を好ましく用いることができる。具体的には、C.I.ソルベントブルー2、3、4、5、718、25、26、35、36、37、38、43、44、45、48、51、58、59、59:1、63、64、67、68、69、70、78、79、83、94、97、98、100、101、102、104、105、111、112、122、124、128、129、132、136、137、138、139、143、C.I.アシッドブルー22、25、40、78、78、92、113、129、167、230、C.I.ベーシックブルー3、7、9、17、41、66、C.I.ソルベントバイオレット2、8、9、11、13、14、21、21:1、26、31、36、37、38、45、46、47、48、49、50、51、55、56、57、58、59、60、61、C.I.アシッドレッド52、87、91、92、94、289等が挙げられる。

【0111】

塩基性染料の形態の場合は、有機酸や過塩素酸を用いて造塩化した造塩化合物であることが好ましい。有機酸としては、有機スルホン酸、有機カルボン酸であることが好ましい。中でもトピラス酸等のナフタレンスルホン酸、過塩素酸であることが耐性の面で好ましい。

【0112】

また、酸性染料、直接染料、の形態の場合は、四級アンモニウム塩化合物、三級アミン化合物、二級アミン化合物、一級アミン化合物等、及びこれらの官能基を有する樹脂成分を用いて造塩化した造塩化合物であること、あるいはスルホンアミド化してスルホン酸アミド化合物とした造塩化合物であることが耐性の面で好ましい。

【0113】

これらの着色剤は、単独で用いられてもよいが、透過光を白色に近づけることが容易になるため、2種類以上組み合わせ用いられることが好ましい。着色剤の組み合わせとしては、例えば、C.I.ピグメントブルー15:6、C.I.ピグメントバイオレット23、C.I.アシッドレッド289からなる群から選ばれる着色剤の組み合わせが好ましい。

【0114】

膜Bは、これら青色顔料、青色染料、紫色顔料又は紫色染料に加えて、透過色調をより的確に調整するために他の顔料又は染料を含有してもかまわない。他の顔料としては、例えば、赤色顔料、緑色顔料、黄色顔料又はオレンジ色顔料が挙げられる。

【0115】

膜Bに占める着色剤の割合は、色調の調整が容易になることから、固形分に対して0.0001~10重量%が好ましく、0.001~1重量%がより好ましい。

【0116】

膜Bには、分散剤として顔料誘導体又は高分子分散剤が含まれることが好ましい。

【0117】

10

20

30

40

50

< 樹脂積層体の作製 >

本発明の樹脂積層体の作製方法は、特に限定は無いが、以下の工程を含むことが好ましい。

- (1) 支持基板上にポリイミド前駆体樹脂を含む樹脂溶液を塗布して膜 A' を得る工程。
- (2) 前記膜 A' 上にポリシロキサン樹脂組成物を塗布して膜 B' を得る工程。
- (3) 前記膜 A' と前記膜 B' とをそれぞれ加熱して樹脂積層体を得る工程。

【0118】

各工程について説明する。まず、(1) の工程において支持基板としては特に制限はないが、無アルカリガラス、シリコンウエハー、セラミックス類、ガリウムヒ素、ソーダ石灰硝子などを用いることができる。

【0119】

塗布方法は、例えば、スリットコート法、スピンコート法、スプレーコート法、ロールコート法、バーコート法などの方法があり、これらの手法を組み合わせることで塗布してもかまわない。

【0120】

次に、乾燥によって前記樹脂ワニス中の溶剤を除去する。乾燥はホットプレート、オープン、赤外線、真空チャンバーなどを使用する。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被加熱体を保持して加熱する。プロキシピンの材質としては、アルミニウムやステレンス等の金属材料、あるいはポリイミド樹脂や“テフロン”（登録商標）等の合成樹脂があり、いずれの材質のプロキシピンを用いてもかまわない。プロキシピンの高さは、基板のサイズ、被加熱体である樹脂層の種類、加熱の目的等により様々であるが、例えば 300 mm × 350 mm × 0.7 mm のガラス基板上に塗布した樹脂層を加熱する場合、プロキシピンの高さは 2 ~ 12 mm 程度が好ましい。

【0121】

中でも、真空チャンバーを用いて真空乾燥させることが好ましく、真空乾燥後にさらに乾燥のための加熱を行ったり、真空乾燥しながら乾燥のための加熱を行ったりすることがさらに好ましい。これにより、乾燥処理時間の短縮が可能となり、さらに、均一な塗布膜を得ることができる。乾燥のための加熱の温度は被加熱体の種類や目的により様々であり、室温から 170 °C の範囲で 1 分から数時間行うことが好ましい。室温とは通常 20 ~ 30 °C であるが好ましくは 25 °C である。さらに、乾燥工程は同一の条件、又は異なる条件で複数回行ってよい。このようにして膜 A' が形成される。

【0122】

続いて、(2) の工程において上記膜 A' と同様の手法により、ポリシロキサン樹脂組成物を膜 A' 上に塗布し、乾燥工程を行い、膜 B' を膜 A' 上に形成できる。

【0123】

次に(3) の工程において、前記樹脂塗膜を 180 °C 以上 500 °C 以下の範囲で加熱して、膜 A および膜 B よりなる樹脂積層体を得る。なお、加熱工程は、上記乾燥工程の後に何らかの工程を経てから行われても構わない。

【0124】

加熱工程の雰囲気は特に限定されず、空気でも窒素やアルゴン等の不活性ガスでもよい。ただし、酸素濃度が高い雰囲気で行うと、酸化劣化により膜 A および膜 B が脆くなるなど、機械特性が低下する。このような、機械特性の低下を抑制するためには、酸素濃度が 5 % 以下の雰囲気で行って熱硬化を行うことが好ましい。一方で、ppm オーダーでの酸素濃度管理は、製造現場では困難であることが多い。本発明の樹脂膜は、加熱時の酸素濃度が 5 % 以下であればより高い機械特性を保つことができるため好ましい。

【0125】

なお、膜 B' の形成に用いる樹脂組成物が感光性樹脂組成物であって、塗布膜 B' の形成後にパターンニングを施す場合は、膜 B' を得る工程の後、膜 B' を露光及び現像する工程を追加することができる。ステッパー、ミラープロジェクションマスクアライナー (M

10

20

30

40

50

P A)、パラレルライトマスクアライナー (P L A) 等の露光機を用いて、 10 mJ/m^2 以上 1000 mJ/m^2 以下 (波長 365 nm 露光量変換)、の光を所望のマスクを介してあるいは介さずに照射する。光源に制限はなく、i 線、g 線、h 線等の紫外線や、KrF (波長 248 nm) レーザー、ArF (波長 193 nm) レーザー等を用いることができる。

【0126】

次に、現像により未露光部、または露光部を溶解させ、パターンを形成することができる。現像方法としては、シャワー、ディッピング、パドル等の方法で現像液に5秒間以上、10分間以内で浸漬することが好ましい。

【0127】

現像液としては、公知のアルカリ現像液を用いることができる。具体例としてはアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩、ホウ酸塩、等の無機アルカリ、2-ジメチルアミノエタノール、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド、コリン等の4級アンモニウム塩を1種あるいは2種以上含有する水溶液等が挙げられる。現像後、水でリンスすることが好ましく、続いて50 以上、150 以下の範囲で乾燥ベークを行うこともできる。

【0128】

前述の、ポリイミド樹脂を含む膜Aおよびポリシロキサン樹脂を含む膜Bよりなる積層体は、以下のような2段階の製膜プロセスを経て作製してもよい。まず(1)の工程としてポリイミド前駆体樹脂を含む樹脂溶液を支持基板上に塗布した後に、(3)の工程として加熱を行い、膜Aを形成する。その後、(2)の工程としてポリシロキサン樹脂組成物を膜Aの上に塗布し、1層目と同様に(3)の工程として加熱を行う。

【0129】

上述の樹脂積層体は、カラーフィルター、有機EL素子、オンチップ型の基板、封止樹脂、タッチパネル、回路基板、液晶パネル、PDPパネル、電子ペーパー、シースルーディスプレイ等に適用可能なディスプレイ用支持基板として利用される。

【0130】

本発明の樹脂積層体は線膨張係数 (C T E) が 40 ppm/ 以下であることが好ましい。これにより、カラーフィルターを作成する際のBM位置ズレ量を低減することができるだけでなく、ガスバリア層を本樹脂積層体上に形成した際にガスバリア層にクラックが入るのを抑制する事が出来、ディスプレイの表示性能を向上させることができる。より好ましくは線膨張係数 (C T E) が 35 ppm/ 以下である。

【0131】

ここで言う線膨張係数とは、第1段階で昇温レート 5 /min で 150 まで昇温して試料の吸着水を除去し、第2段階で降温レート 5 /min で室温まで空冷し、第3段階で、昇温レート 5 /min で本測定を行い、 $50\sim200$ の線膨張係数の平均から求まる値を指す。

【0132】

< カラーフィルター >

樹脂積層体がカラーフィルター用に利用される場合は、膜B上に少なくともブラックマトリックスおよび着色画素を備えてカラーフィルターとされる。樹脂積層体が有機EL素子に利用される場合は、膜B上に少なくともTFE、電極および有機層を備えて有機EL素子とされる。これらは、それぞれ膜A側に支持基板を備えていてもよい。

【0133】

本発明のディスプレイ用支持基板を利用したカラーフィルターは、前記(1)~(3)の工程に加え、更に下記の工程を経て製造することができる。

(4) 前記樹脂積層体上にブラックマトリックスを形成する工程。

(5) 前記樹脂積層体上に着色画素を形成する工程。

(6) 支持基板から前記樹脂積層体を剥離する工程。

【0134】

ブラックマトリックスは、黒色顔料を樹脂に分散した樹脂ブラックマトリックスであることが好ましい。黒色顔料の例としては、カーボンブラック、チタンブラック、酸化チタン、酸化窒化チタン、窒化チタン又は四酸化鉄が挙げられる。特に、カーボンブラック、チタンブラックが好適である。また赤顔料、緑顔料、青顔料を混合して黒色顔料として用いることもできる。

【0135】

樹脂ブラックマトリックスに使用する樹脂としては、細いパターンが形成し易いため、ポリイミド樹脂が好ましい。ポリイミド樹脂は、酸無水物とジアミンとから合成されたポリアミック酸を、パターン加工後に熱硬化してポリイミド樹脂とすることが好ましい。酸無水物、ジアミンおよび溶剤の例としては、前述のポリイミド樹脂で挙げたものを用いることができる。

10

【0136】

樹脂ブラックマトリックスに使用する樹脂としては、感光性アクリル樹脂も好ましい。これを用いた樹脂ブラックマトリックスは、黒色顔料分散した、アルカリ可溶性のアクリル樹脂、光重合性モノマーおよび高分子分散剤および添加剤を含む。

【0137】

アルカリ可溶性樹脂の例としては、不飽和カルボン酸とエチレン性不飽和化合物との共重合体が挙げられる。不飽和カルボン酸の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル酢酸又は酸無水物が挙げられる。

【0138】

光重合性モノマーの例としては、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリアクリルホルマール、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート又はジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートが挙げられる。

20

【0139】

光重合開始剤の例としては、ベンゾフェノン、N,N'-テトラエチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、2,2'-ジエトキシアセトフェノン、 α -ヒドロキシイソブチルフェノン、チオキサントンは2-クロロチオキサントンは挙げられる。

【0140】

感光性アクリル樹脂を溶解するための溶媒の例としては、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エチルエーテルアセテート、アセト酢酸エチル、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、メトキシブチルアセテート又は3-メチル-3-メトキシブチルアセテートが挙げられる。

30

【0141】

前記樹脂膜の上に、黒色顔料を分散したポリアミック酸からなる樹脂ブラックマトリックス用黒色樹脂組成物をスピンコーター又はダイコーター等の方法でキュア後の膜厚が1 μm になるように塗布し、60 Pa以下まで減圧乾燥した後に、110~140 の熱風オープン又はホットプレートでセミキュアを行う。

40

【0142】

ポジ型レジストをスピンコーター又はダイコーター等の方法で、プリベーク後の膜厚が1.2 μm になるように塗布後、80 Paまで減圧乾燥を行い、80~110 の熱風オープン又はホットプレートでプリベークを行い、レジスト膜を形成する。その後、プロキシミティ露光機又はプロジェクション露光機等により、フォトマスクを介して紫外線により選択的に露光を行った後、1.5~3.0重量%の水酸化カリウム又はテトラメチルアンモニウムヒドロキシド等のアルカリ現像液に20~300秒浸漬することにより露光部を除去する。剥離液を用いてポジレジストを剥離後、200~300 の熱風オープン又はホットプレートで10~60分加熱することで、ポリアミック酸をポリイミドに転換させることで、前記樹脂膜に黒色顔料を分散した樹脂ブラックマトリックスを形成する。な

50

お、感光性樹脂で形成する場合は、ポジ型レジストを塗布することなく露光、現像を行うことができる。

【0143】

樹脂ブラックマトリックスを形成した後に、着色画素を形成する。着色画素は、一般的には、赤、緑、青の3色の着色画素からなる。また3色の着色画素に加えて、無色透明または、ごく薄く薄着した第4色の画素を形成することで、表示装置の白色表示の明るさを向上させることもできる。

【0144】

カラーフィルターの着色画素は、着色剤として顔料または染料を含む樹脂が用いられる。

10

【0145】

赤の着色画素に使用する顔料の例としては、PR254、PR149、PR166、PR177、PR209、PY138、PY150又はPYP139が挙げられ、緑の着色画素に使用する顔料の例としては、PG7、PG36、PG58、PG37、PB16、PY129、PY138、PY139、PY150又はPY185が挙げられ、青の着色画素に使用する顔料の例としては、PB15:6又はPV23が挙げられる。

【0146】

青色染料の例としては、C.I.ベーシックブルー(BB)5、BB7、BB9又はBB26が挙げられ、赤色染料の例としては、C.I.アシッドレッド(AR)51、AR87又はAR289が挙げられる。

20

【0147】

赤緑青の着色画素に使用する樹脂の例としては、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂又はポリイミド系樹脂が挙げられるが、カラーフィルターの製造コストを安くできるため、感光性アクリル系樹脂が好ましい。感光性アクリル系樹脂は、アルカリ可溶性樹脂、光重合性モノマーおよび光重合開始剤を含有することが一般的である。

【0148】

アルカリ可溶性樹脂の例としては、不飽和カルボン酸とエチレン性不飽和化合物との共重合体が挙げられる。不飽和カルボン酸の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル酢酸又は酸無水物が挙げられる。

【0149】

光重合性モノマーの例としては、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリアクリルホルマール、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート又はジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートが挙げられる。

30

【0150】

光重合開始剤の例としては、ベンゾフェノン、N,N'-テトラエチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、2,2'-ジエトキシアセトフェノン、 α -ヒドロキシイソブチルフェノン、チオキサントン又は2-クロロチオキサントンが挙げられる。

【0151】

感光性アクリル系樹脂を溶解するための溶媒の例としては、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エチルエーテルアセテート、アセト酢酸エチル、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、メトキシブチルアセテート又は3-メチル-3-メトキシブチルアセテートが挙げられる。

40

【0152】

カラーフィルターの着色画素は、着色剤と樹脂とを用いて作製する。着色剤として顔料を使用する場合には、顔料に高分子分散剤および溶媒を混合して分散処理を行った後、アルカリ可溶性樹脂、モノマーおよび光重合開始剤等を添加して作製する。一方、着色剤として染料を使用する場合には、染料に溶媒、アルカリ可溶性樹脂、モノマーおよび光重合

50

性開始剤等を添加して作製する。この場合の全固形分は、樹脂成分である高分子分散剤、アルカリ可溶性樹脂およびモノマーと、着色剤との合計である。

【0153】

得られた着色剤組成物を、樹脂ブラックマトリックスが形成された透明基板上に、スピンコーター又はダイコーター等の方法で加熱処理後の膜厚が $0.8 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の目的の膜厚になるように塗布後、 80 Pa まで減圧乾燥を行い、 $80 \sim 110$ の熱風オープン又はホットプレートでプリベークを行い、着色剤の塗膜を形成する。

【0154】

次に、プロキシミティ露光機又はプロジェクション露光機等によりフォトリソを介して、紫外線等により選択的に露光を行う。その後、 $0.02 \sim 1.0$ 重量%の水酸化カリウム水溶液又はテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液等のアルカリ現像液に $20 \sim 300$ 秒浸漬することにより未露光部を除去する。得られた塗膜パターンを $180 \sim 250$ の熱風オープン又はホットプレートで $5 \sim 40$ 分加熱処理することで、着色画素を形成する。着色画素の色毎に作製した着色剤組成物を使用して、上記のようなパターンニング工程を赤の着色画素、緑の着色画素および青の着色画素について順次行う。

10

【0155】

前記樹脂膜とブラックマトリックス/着色画素層の間に、前述したガスバリア膜を形成してもよい。

【0156】

さらに、前記カラーフィルタに平坦化層を設けてもよい。平坦化層の形成に使用する樹脂の例としては、エポキシ樹脂、アクリルエポキシ樹脂、アクリル樹脂、シロキサン樹脂又はポリイミド樹脂が挙げられる。平坦化層の膜厚としては、表面が平坦になる膜厚が好ましく、 $0.5 \sim 5.0 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $1.0 \sim 3.0 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。

20

【0157】

前記カラーフィルタの剥離方法は樹脂積層体の周囲に切り込みを入れて剥離することが好ましい。

【0158】

上記の工程を経て前記ディスプレイ用支持基板を利用したカラーフィルタを製造することができる。なお、着色画素のパターンニングの順序は特に限定されない。

30

【0159】

<有機EL素子>

本発明のディスプレイ用支持基板を利用した有機EL素子は、前記(1)～(3)の工程に加え、更に下記の工程を経て製造することができる。

(4) 前記樹脂積層体上に有機EL素子を形成する工程。

(5) 支持基板から前記樹脂積層体を剥離する工程。

【0160】

有機EL素子の形成は、例えば以下のように行うことができる。まず、前述した樹脂積層体の膜Bの上に水蒸気や酸素などのガスの透過を抑制するためのガスバリア膜を形成する。好ましいガスバリア膜としては、例えば、ケイ素、アルミニウム、マグネシウム、亜鉛、ジルコニウム、チタン、イットリウム、およびタンタルからなる群から選ばれる1種または2種以上の金属を主成分とする金属酸化物、ケイ素、アルミニウム、ホウ素の金属窒化物またはこれらの混合物を挙げることができる。中でも、ガスバリア性、透明性、表面平滑性、屈曲性、膜応力、コスト等の点からケイ素の酸化物、窒化物、または酸窒化物を主成分とすることが好ましい。

40

【0161】

これらガスバリア膜は例えばスパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、プラズマCVD法等の気相中より材料を堆積させて膜を形成する気相堆積法により作製することができる。中でも、特に優れたガスバリア性が得られるという観点から、スパッタリング法が好ましい。

【0162】

50

また、ガスバリア膜の厚さは10～300nmであることが好ましく、30～200nmであることがさらに好ましい。高いガスバリア性を得るためには、ガスバリア膜の製膜温度は高い方が好ましく、300以上が好ましく、より好ましくは400以上、さらに好ましくは500以上が好ましい。

【0163】

ガスバリア膜の上にTFTを形成する。TFTを形成するための半導体層としては、アモルファスシリコン半導体、多結晶シリコン半導体、InGaZnOに代表される酸化物半導体、ペンタセンやポリチオフェンに代表される有機物半導体が挙げられる。例えば、本発明の積層体を基材として、ガスバリア膜、ゲート電極、ゲート絶縁膜、多結晶シリコン半導体層、エッチングストップ膜、ソース・ドレイン電極を公知の方法によって順次形成してボトムゲート型TFTを作製する。

10

【0164】

次に、TFT上に平坦化層を備える。平坦化層の形成に使用する樹脂の例としては、エポキシ樹脂、アクリルエポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリシロキサン樹脂又はポリイミド樹脂が挙げられる。さらに、その上に電極および有機層を形成する。具体的には、Al/ITOなどからなる第一電極、第一電極の端部を被覆する絶縁膜を有し、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層からなる白色有機EL発光層を設け、ITOなどからなる第二電極を形成し、封止膜を形成する。前記の工程を経て作製した後、支持基板から樹脂膜を剥離することによって有機EL素子を得ることができる。

20

【0165】

また、このようにして得られた有機EL素子上に上述の手法にて直接カラーフィルターを形成することでオンチップ型の基板を作製することもできる。

<デバイス>

本発明のディスプレイ用支持基板は、液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ、電子ペーパー、PDPディスプレイ、LEDディスプレイ、シースルーディスプレイといった表示デバイス、カラーフィルター、タッチパネル、太陽電池、CMOSなどの受光デバイス等に使用することができる。特に、これらの表示デバイスや受光デバイスを折り曲げ可能なフレキシブルデバイスとして活用する上で、本発明のディスプレイ用支持基板が好ましく用いられる。

30

【0166】

フレキシブルデバイスの製造工程の一例としては、基板上に形成した樹脂膜の上に、表示デバイスや受光デバイスに必要な回路を形成し、前述のように切り込みを入れて物理的に剥がして樹脂積層体を基板から剥離することが挙げられる。

【0167】

本発明において作製されたカラーフィルターおよび有機EL素子は、フレキシブルな樹脂積層体を基材とすることから、フレキシブルカラーフィルター、フレキシブル有機EL素子とすることができる。そして、これらのフレキシブルカラーフィルター、フレキシブル有機EL素子を用いてフレキシブル有機ELディスプレイを作製することができる。例えば、本発明のフレキシブル基板を利用したカラーフィルターに発光デバイスを貼り合わせることにより、フルカラー表示のフレキシブル表示デバイスを得ることができる。特に、本発明のフレキシブル基板を利用した有機EL素子とカラーフィルターを組み合わせたフレキシブル有機ELディスプレイが好ましい。

40

【実施例】

【0168】

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。

【0169】

(1) 樹脂積層体(ガラス基板上)の作製(透過率測定)

50mm×50mm×1.1mm厚のガラス基板(テンパックス)に、ミカサ(株)製のスピンコーターMS-A200を用いて140×4分のプリベーク後の厚さが表1記

50

載の厚さになるようにポリイミド前駆体樹脂溶液をスピン塗布した。その後、大日本スクリーン（株）製ホットプレートD - S P I Nを用いて140 × 4分のプリベーク処理を行った。続いて、同様にミカサ（株）製のスピンコーターMS - A 200を用いて100 × 2分のプリベーク後の厚さが表1に記載の厚さになるようにポリシロキサン樹脂組成物をスピン塗布した。プリベーク処理後の塗膜をイナートオープン（光洋サーモシステム（株）製INH - 21CD）を用いて窒素気流下（酸素濃度20ppm以下）、3.5 / minで300 まで昇温し、30分間保持し、5 / minで50 まで冷却し、樹脂積層体（ガラス基板上）を作製した。

【0170】

（2）耐熱性樹脂膜（シリコン基板上）の作製（複屈折測定）

10

1 / 4に切断した4インチシリコン基板上に、ミカサ（株）製のスピンコーターMS - A 200を用いてプリベーク後の膜厚が $5 \pm 0.5 \mu\text{m}$ になるようにポリイミド前駆体樹脂またはポリシロキサン樹脂組成物をスピン塗布した。その後、大日本スクリーン（株）製ホットプレートD - S P I Nを用いてプリベーク処理を行った。（ポリイミド前駆体樹脂は140 × 4分、ポリシロキサン樹脂組成物は100 × 2分の条件でプリベークを行った。）プリベーク膜をイナートオープン（光洋サーモシステム株式会社製INH - 21CD）を用いて窒素気流下（酸素濃度20ppm以下）、3.5 / minで300 又は350 まで昇温し、30分間保持し、5 / minで50 まで冷却し耐熱性樹脂膜（シリコン基板上）を作製した。

【0171】

20

（3）樹脂積層体の作製（TMA測定）

6インチシリコン基板上に、東京エレクトロン（株）製の塗布現像装置Mark - 7を用いて、140 × 4分のプリベーク後の厚さが表1に記載の厚さになるようにポリイミド前駆体樹脂溶液をスピン塗布した。その後、同じくMark - 7のホットプレートを用いて140 × 4分のプリベーク処理を行った。続いて、ミカサ（株）製のスピンコーターMS - A 200を用いて100 × 2分のプリベーク後の厚さが表1に記載の厚さになるようにポリシロキサン樹脂組成物をスピン塗布した。プリベーク処理後の塗膜をイナートオープン（光洋サーモシステム（株）製INH - 21CD）を用いて窒素気流下（酸素濃度20ppm以下）、3.5 / minで300 まで昇温し、30分間保持し、5 / minで50 まで冷却し樹脂積層体を作製した。続いて、得られた樹脂積層体の周囲に切り込みを入れ、65 のお湯に1～4分間浸漬した後に物理的に引っ張って樹脂積層体を基板から剥離し、風乾した。

30

【0172】

（4）光透過率（T）の測定

紫外可視分光光度計（（株）島津製作所製MultiSpec1500）を用い、波長400nmにおける光透過率を測定した。なお、測定には（1）で作製したガラス基板上樹脂積層体を用いた。

【0173】

（5）線熱膨張係数（CTE）の測定

熱機械分析装置（エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製EXSTAR6000TMA/SS6000）を用いて、窒素気流下で測定を行った。昇温方法は、以下の条件にて行った。第1段階で昇温レート5 / minで150 まで昇温して試料の吸着水を除去し、第2段階で降温レート5 / minで室温まで空冷した。第3段階で、昇温レート5 / minで本測定を行い、50～200 の線膨張係数の平均から線膨張係数（CTE）を求めた。なお、測定には（3）で作製した樹脂積層体を用い、以下の評価方法にて判定した。

40

優良（A）：35ppm / 以下

良（B）：35ppm / 超40ppm / 以下

不良（C）：40ppm / 超。

【0174】

50

(6) 複屈折の測定

プリズムカプラー (METRICON社製、PC2010) を用い、波長 632.8 nm の TE 屈折率 ($n(TE)$) および TM 屈折率 ($n(TM)$) を測定した。 $n(TE)$ 、 $n(TM)$ は、それぞれ膜面に対して、平行、垂直方向の屈折率である。複屈折は $n(TE)$ と $n(TM)$ の差 ($n(TE) - n(TM)$) として計算し、膜 A の複屈折を ΔN_A 、膜 B の複屈折を ΔN_B とした。なお、測定には (2) で作製した樹脂膜を用いた。

【0175】

(7) 3% 重量減少温度 ($Td3$) の測定

(2) で作成したポリシロキサン樹脂膜を削り取り、アルミセルに約 15 mg 入れ、熱重量測定装置 (株式会社島津製作所製 TGA-50) を用いて窒素気流下で測定を行った。昇温方法は、以下の条件にて行った。第 1 段階で、昇温レート 3.5 /min で 150 まで昇温して試料の吸着水を除去し、第 2 段階で、降温レート 10 /min で 40 まで冷却し第 3 段階で昇温レート 10 /min で本測定を実施し、重量が 3% 減少した時の温度 ($Td3$) を求めた。

【0176】

(8) 色度の測定

無アルカリガラス (ガラス厚み 0.7 mm) 上に形成された膜 B の、XYZ 表色系色度図における透過色度座標を大塚電子 (株) 製、顕微分光光度計 "MCPD-2000" を用いて測定した。

【0177】

また、ポリイミド樹脂を含有する膜 A に無アルカリガラス (ガラス厚み 0.7 mm) を備えた樹脂積層体基板を作製した。樹脂積層体基板の C 光源 ($L^*a^*b^*$) 色空間を、大塚電子 (株) 製、顕微分光光度計 "MCPD-2000" を用いて測定し、以下のように透過色調を判定した。

A (非常に良好:) : a^* 、 b^* の値が、 $0 \leq |a^*| \leq 0.5$ かつ $0 \leq |b^*| \leq 1.0$

B (良好: ○) : a^* 、 b^* の値が、 $0 \leq |a^*| \leq 1.0$ かつ $1.0 < |b^*| \leq 1.8$

C (可:) : a^* 、 b^* の値が、 $0 \leq |a^*| \leq 1.5$ かつ $1.8 < |b^*| \leq 2.5$

D (不良: ×) : a^* 、 b^* の値が、 $|a^*| > 1.5$ 又は $|b^*| > 2.5$ 。

(9) フレキシブルカラーフィルターの耐屈曲性評価

フレキシブルカラーフィルターの耐屈曲性を以下の手法で測定した。まず、ガラス基板から剥離したカラーフィルターを 100 mm × 140 mm にサンプリングし、面上の中央部に直径 30 mm の金属円柱を固定し、この円柱に沿って、円柱の抱き角 0° (サンプルが平面の状態) の状態に置き (図 1 参照)、円柱への抱き角が 180° (円柱で折り返した状態) となる範囲 (図 2 参照) で、100 回折り曲げ動作を行った。耐屈曲性は、曲げ動作前後の膜 B におけるクラック発生の有無を指標とし、試験後に光学顕微鏡 (Nikon (製)、OPTIPHOTO300) を用いて目視で 100 枚観察を行った。

【0178】

(10) ブラックマトリックス (BM) の位置精度の評価

ガラス基板付きカラーフィルターにおける BM の理想格子からのズレ量を、SMIC-800 (ソキア・トプコン社製) を用い、以下のように測定した。まず、形成箇所をガラス基板上とすること以外は実施例 1 [2] に記載されたのと同様にして、ガラス基板上に BM パターンを作成した。その BM パターンの 24 箇所について、理想格子からのズレ量を測定した。次に、各実施例および比較例で得られたカラーフィルターにおける BM パターンの 24 箇所について、理想格子からのズレ量を測定した。いずれも、測定により得られたズレ量の絶対値の平均を計算により求め、得られた値をその水準における BM の理想格子からのズレ量とした。各実施例および比較例におけるズレ量の値を評価するとともに、BM パターンをガラス基板上に作製した場合と樹脂積層体上に作製した場合でズレ量にどの程度の違いがあるかを評価し、以下の評価方法にて判定した。

優良 (A) : BM位置ずれ量が $1.8 \mu\text{m}$ 以下

良 (B) : BM位置ずれ量が $1.8 \mu\text{m}$ 超 $2.4 \mu\text{m}$ 以下

不良 (C) : BM位置ずれ量が $2.4 \mu\text{m}$ 超。

【0179】

(11) 発光効率の測定

作製直後の有機EL素子、高温高湿試験後の有機EL素子、および屈曲試験に続く高温高湿試験後の有機EL素子における輝度 1000 cd/m^2 での電流効率 (cd/A) を測定した。前記、屈曲試験はガラス基板から剥離した有機EL素子を $100 \text{ mm} \times 140 \text{ mm}$ にサンプリングし、面上の中央部に直径 30 mm の金属円柱を固定し、この円柱に沿って、円柱の抱き角 0° (サンプルが平面の状態) の状態に置き (図1参照)、円柱への抱き角が 180° (円柱で折り返した状態) となる範囲 (図2参照) で、100回折り曲げることにより行った。また、前記、高温高湿試験はガラス基板から剥離した有機EL素子を内温 85°C 、湿度 85% の高温高湿槽に24時間入れて行った。

【0180】

合成例1：透明ポリイミド前駆体樹脂溶液 (I) の合成

乾燥窒素気流下、 200 mL 4つ口フラスコに4,4'-オキシジフタル酸無水物 (ODPA) 16.66 g (53.7 mmol)、2,2-ビス[3-(3-アミノベンズアミド)-4-ヒドロキシフェニル]ヘキサフルオロプロパン (HFHA) 32.46 g (53.7 mmol)、N-メチル-2-ピロリドン 100 g を入れて 65°C で加熱撹拌した。6時間後、冷却して透明ポリイミド前駆体樹脂溶液 (I) とした。

【0181】

合成例2：透明ポリイミド前駆体樹脂溶液 (II) の合成

乾燥窒素気流下、 200 mL 4つ口フラスコに3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) 11.53 g (39.2 mmol)、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 (CBDA) 1.92 g (9.79 mmol)、trans-1,4-ジアミノシクロヘキサン (CHDA) 5.59 g (49.0 mmol)、N-メチル-2-ピロリドン 100 g を入れて 65°C で加熱撹拌した。6時間後、冷却して透明ポリイミド前駆体樹脂溶液 (II) とした。

【0182】

合成例3：透明ポリイミド前駆体樹脂溶液 (III) の合成

乾燥窒素気流下、 200 mL 4つ口フラスコに3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) 7.90 g (26.4 mmol)、2,2-ビス(4-(3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル)プロパン二無水物 (BSAA) 14.01 g (26.4 mmol)、trans-1,4-ジアミノシクロヘキサン (CHDA) 6.1375 g (53.7 mmol)、N-メチル-2-ピロリドン 100 g を入れて 65°C で加熱撹拌した。6時間後、冷却して透明ポリイミド前駆体樹脂溶液 (III) とした。

【0183】

合成例4：透明ポリイミド前駆体樹脂溶液 (IV) の合成

乾燥窒素気流下、 200 mL 4つ口フラスコに3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA) 13.72 g (46.6 mmol)、trans-1,4-ジアミノシクロヘキサン (CHDA) 5.33 g (46.6 mmol)、N-メチル-2-ピロリドン 100 g を入れて 65°C で加熱撹拌した。6時間後、冷却して透明ポリイミド前駆体樹脂溶液 (IV) とした。

【0184】

合成例5：透明ポリイミド前駆体樹脂溶液 (V) の合成

乾燥窒素気流下、 200 mL 4つ口フラスコに1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 (CBDA) 7.23 g (36.9 mmol)、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン (TFMB) 11.81 g (36.9 mmol)、N-メチル-2-ピロリドン 100 g を入れて 65°C で加熱撹拌した。6時間後、冷却して透明ポリイミド前駆体樹脂溶液 (V) とした。

リイミド前駆体樹脂溶液 (V) とした。

【0185】

合成例 6：透明ポリイミド前駆体樹脂溶液 (VI) の合成

乾燥窒素気流下、200 mL 4 口フラスコに 1, 2, 4, 5 - シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物 (PMDA - HS) 12.04 g (53.7 mmol)、2, 2 - ビス[3 - (3 - アミノベンズアミド) - 4 - ヒドロキシフェニル]ヘキサフルオロプロパン (HFHA) 32.46 g (53.7 mmol)、N - メチル - 2 - ピロリドン 100 g を入れて 65 で加熱撹拌した。6 時間後、冷却して透明ポリイミド前駆体樹脂溶液 (VI) とした。

【0186】

合成例 7：ポリイミド前駆体樹脂溶液 (VII) の合成

乾燥窒素気流下、200 mL 4 口フラスコにピロメリット酸無水物 (PMDA) 7.03 g (32.2 mmol)、4, 4' - ビフタル酸無水物 (BPDA) 6.32 g (21.5 mmol)、1, 4 - フェニレンジアミン (PDA) 5.81 g (53.7 mmol)、N - メチル - 2 - ピロリドン 100 g を入れて 65 で加熱撹拌した。6 時間後、冷却してポリイミド前駆体樹脂溶液 (VII) とした。

【0187】

合成例 8 ポリイミド前駆体樹脂溶液 (VIII) の合成

乾燥窒素気流下、200 mL 4 口フラスコに 4, 4' - ビフタル酸無水物 (BPDA) 10.21 g (34.7 mmol)、trans - 1, 4 - ジアミノシクロヘキサン (CHDA) 1.59 g (13.9 mmol)、9, 9 - ビス(4 - アミノフェニル)フルオレン (FDA) 7.26 g (20.8 mmol)、N - メチル - 2 - ピロリドン 100 g を入れて 65 で加熱撹拌した。6 時間後、冷却してポリイミド前駆体樹脂溶液 (VIII) とした。

【0188】

合成例 9；ポリイミド前駆体樹脂溶液 (VIII) の合成

乾燥窒素気流下、4, 4' - ジアミノフェニルエーテル (ODA) 60.07 g (300.0 mmol)、1, 4 - フェニレンジアミン (PDA) 70.33 g (650.4 mmol) および 1, 3 - ビス(3 - アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン 12.43 g (50.0 mmol) を、850 g の γ - ブチロラクトンおよび 850 g の N - メチル - 2 - ピロリドンと共に仕込み、3, 3', 4, 4' - オキシジフタルカルボン酸二無水物 (ODPA) 309.43 g (997.5 mmol) を添加し、80 で 3 時間反応させた。無水マレイン酸 1.96 g (20.0 mmol) を添加し、更に 80 で 1 時間反応させ、ポリイミド前駆体樹脂溶液 (VIII) を得た。

【0189】

合成例 10：ポリシロキサン樹脂溶液 (I) の合成

500 mL の三口フラスコにメチルトリメトキシシランを 46.05 g (0.34 mol)、フェニルトリメトキシシランを 83.79 g (0.42 mol)、(2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランを 20.82 g (0.08 mol)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) を 151.68136.51 g、メタノール 15.17 g 仕込み、室温で撹拌しながら水 47.21 g (加水分解に必要な理論量) にリン酸 0.45 g (仕込みモノマーに対して 0.3 重量%) を溶かしたリン酸水溶液を滴下口で 10 分かけて添加した。その後、フラスコを 40 のオイルバスに浸けて 30 分撹拌した後、オイルバスを 30 分かけて 115 まで昇温した。昇温開始 1 時間後に溶液の内温が 100 に到達し、そこから 2 時間加熱撹拌し (内温は 100 ~ 110)、ポリシロキサン溶液 (I) を得た。なお、加熱撹拌中、窒素を 0.05 l (リットル) / min 流した。反応中に副生成物であるメタノール、水、および溶媒が合計 105 g 留出した。得られたポリシロキサンの PGMEA 溶液に、ポリマー濃度が 40 wt% となるように PGMEA を加え、ポリシロキサン溶液 (I) を得た (Mw = 5500 (ポリスチレン換算))。固形分濃度はアルミカップにポリシロキサン

10

20

30

40

50

樹脂溶液を1 g 秤取し、ホットプレートを用いて250 で30分間加熱して液分を蒸発させ、加熱後のアルミカップに残った固形分を秤量して求めた。また、重量平均分子量はGPC (Waters社製410型RI検出器、流動層：テトラヒドロフラン) にてポリスチレン換算により求めた。

【0190】

合成例11：ポリシロキサン樹脂溶液(II)の合成

500 mLのフラスコに47.67 g (0.35 mol) のメチルトリメトキシシリル、39.66 g (0.20 mol) のフェニルトリメトキシシラン、82.04 g (0.35 mol) の γ -アクリロイルプロピルトリメトキシシラン、26.23 (0.1 mol) の3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物及び195.6 gのダイアセトンアルコール(DAA)を仕込み、40 のオイルバスに漬けて攪拌しながら55.8 gの水(加水分解に必要な理論量)に0.39 gのリン酸(仕込みモノマーに対して0.2重量部)を溶かしたリン酸水溶液を滴下口で10分かけて添加した。40 で1時間攪拌した後、オイルバス温度を70 に設定して1時間攪拌し、さらにオイルバスを30分かけて115 まで昇温した。昇温開始1時間後に溶液の内温が100 に到達し、そこから2時間加熱攪拌した(内温は100~110)。反応中に副生成物であるメタノール、水が合計127 g 留出した。得られたポリシロキサン樹脂のDAA溶液に、ポリマー濃度が40 wt %となるようにDAAを加え、ポリシロキサン樹脂溶液(II)を得た(Mw = 4500 (ポリスチレン換算))。

【0191】

調製例1：ポリシロキサン樹脂組成物1の調製

合成例10で得られたポリシロキサン溶液(I) 7.42 g、無機酸化物粒子としてPMA-ST(日産化学工業(株)製；二酸化ケイ素プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート分散液；固形分濃度=30 wt %) 2.66 g、レベリング剤としてメガファックF-477(DIC製) 0.01 g、溶剤としてPGMEA 4.94 g、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル(EDM) 4.80 gを混合、攪拌して均一溶液とした後、0.45 μ mのフィルターで濾過してシリカ粒子のワニス固形分中の含有率が20 wt %であるポリシロキサン樹脂組成物1を調製した。

【0192】

調製例2：ポリシロキサン樹脂組成物2の調製

黄色灯下にて、1.995 gのPMA-ST(日産化学工業(株)製；二酸化珪素プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート分散液；固形分濃度=30 wt %)、0.0898 gのイルガキュアOXE-02及び0.0299 gのハイドロキノンメチルエーテル(HQME)を加え、6.00 gのDAA及び1.44 gのPGMEAに溶解させ攪拌した。そこへ、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(DPHA)の50 wt % PGMEA溶液を1.257 g、ポリシロキサン溶液(II)を4.115 g、BYK-333のPGMEA 1 wt %溶液を0.075 g、それぞれ加えて、攪拌した。次いで0.45 μ mのフィルターで濾過を行い、シリカ粒子のワニス固形分中の含有率が20 wt %であるネガ型感光性のポリシロキサン樹脂組成物2を得た。

【0193】

調整例3：黄色灯下にて、1.995 gのPMA-ST(日産化学工業(株)製；二酸化珪素プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート分散液；固形分濃度=30 wt %)、0.1197 gのイルガキュアOXE-02及び0.0299 gのハイドロキノンメチルエーテル(HQME)を加え、6.00 gのDAA及び2.38 gのPGMEAに溶解させ攪拌した。そこへ、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(DPHA)の50 wt % PGMEA溶液を0.599 g、ポリシロキサン溶液(II)を2.24 g、エポキシエステル3002A(共栄社(株)製)の50 % PGMEA溶液を1.018 g、M-510(東亜合成(株)製)の50 wt % PGMEA溶液を0.539 g、BYK-333の1 wt % PGMEA溶液を0.075 g、それぞれ加えて、攪拌した。次いで0.45 μ mのフィルターで濾過を行い、シリカ粒子のワニス固形分中の含有率が20 w

t %であるネガ型感光性のポリシロキサン樹脂組成物3を得た。

【0194】

調製例4；ブラックマトリックスを形成するための黒色樹脂組成物の作製

合成例9のポリイミド前駆体樹脂溶液(VIII)250gに、50gのカーボンブラック(MA100；三菱化学(株)製)および200gのN-メチル-2-ピロリドンを混合し、ダイノームKDL-Aを用いて、直径0.3mmのジルコニアビーズを使用して、3200rpmで3時間の分散処理を行い、黒色樹脂分散液を得た。

【0195】

この黒色分散液を50gに、49.9gのN-メチル-2-ピロリドンおよび0.1gの界面活性剤(LC951；楠本化学(株)製)を添加して、非感光性の黒色樹脂組成物を得た。

【0196】

調製例5；感光性カラーレジストの作製

ピグメントレッドPR177、8.05gを3-メチル-3-メトキシブタノール50gとともに仕込み、ホモジナイザーを用い、7000rpmで5時間分散後、ガラスビーズを濾過し、除去した。アクリル共重合体溶液(ダイセル化学工業(株)製“サイクロマー”P、ACA-250、43wt%溶液)70.00g、多官能モノマーとしてペンタエリスリトールテトラメタクリレート30.00g、光重合開始剤として“イルガキュア”369、15.00gにシクロペンタノン260.00gを加えた濃度20重量%の感光性アクリル樹脂溶液(AC)134.75gを加え、感光性赤レジストを得た。同様に、ピグメントグリーンPG38とピグメントイエローPY138からなる感光性緑レジスト、ピグメントブルーPB15：6からなる感光性青レジストを得た。

【0197】

調製例6；透明保護膜を形成するための樹脂組成物の作製

65.05gのトリメリット酸に、280gのGBLおよび74.95gのγ-アミノプロピルトリエトキシシランを添加し、120℃で2時間加熱した。得られた溶液20gに、7.00gのビスフェノキシエタノールフルオレンジグリシジルエーテルおよび15.00gのジエチレングリコールジメチルエーテルを添加し、樹脂組成物を得た。

【0198】

調製例7；顔料分散液(d1)の調製

PB15：6 65g、PV23 35g、分散剤としてbicc chemie社“BYK2001”40g及びプロピレングリコールモノメチルアセテート860gを、直径0.3mmのジルコニアビーズ1000gとともにホモジナイザーを用いて、7000rpmで30分間分散処理後、ジルコニアビーズを濾過により除去し、顔料分散液(d1)を得た。

【0199】

実施例1 ディスプレイ用支持基板を用いたカラーフィルターおよび有機EL素子の作成(図3および図4)

[1] 樹脂積層体の作製

300mm×400mm×0.7mm厚のガラス基板1(AN100(旭硝子(株)製))に、合成例1で得られた透明ポリイミド前駆体樹脂溶液(I)を、140℃で10分間プリベーク後の厚さが15±0.5μmになるようにスピン塗布した。その後、送風乾燥器を用いて140℃で10分間プリベーク処理を行った。続いて、ポリイミド樹脂膜上に調製例1で得られたポリシロキサン樹脂組成物1を、100℃で2分間プリベーク後の厚さが1.2μmになるようにスピン塗布した。その後、送風乾燥器を用いて100℃で2分間プリベーク処理を行った。その後、窒素気流下(酸素濃度20ppm以下)300℃に加熱したイナーートオープン(光洋サーモシステム(株)製INH-21CD)で30分間加熱し、ポリイミド樹脂を含む膜A10μm、ポリシロキサン樹脂を含む膜B1μmよりなる樹脂積層体を作製した。得られた樹脂積層体の波長400nmにおける可視光透過率、CTEを測定したところ、透過率は87.8%、CTEは30ppm/℃であっ

10

20

30

40

50

た。また、前述の方法で複屈折の測定、耐屈曲性評価、3%重量減少温度の測定、色度の測定を行った。結果を表1に示す。

【0200】

[2] 樹脂ブラックマトリクス of 作製

[1] で作製した積層体のポリシロキサン樹脂を含む膜Bの上に調整例4で作製した黒色樹脂組成物をスピン塗布し、ホットプレートで130、10分間乾燥し、黒色の樹脂塗膜を形成した。ポジ型フォトレジスト(シプレー社製、“SRC-100”)をスピン塗布、ホットプレートで120、5分間プリベークし、超高圧水銀灯を用いて100mJ/cm²(i線換算)紫外線照射してマスク露光した後、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて、フォトレジストの現像と黒色の樹脂塗膜のエッチングを同時に行い、パターンを形成、メチルセロソルブアセテートでレジスト剥離し、ホットプレートで280、10分間加熱させることでイミド化させ、ポリイミド樹脂にカーボンブラックを分散した樹脂ブラックマトリクスを形成した。ブラックマトリクスの厚さを測定したところ、1.4μmであった。また、前述の方法でブラックマトリクスの位置精度の評価を行ったところ、BM位置ずれ量が1.7μmであった。

10

【0201】

[3] 着色層 of 作製

[1]、[2] で作製した、ブラックマトリクスがパターン加工された樹脂積層体に、調製例5で調整した感光性赤レジストを、熱処理後のブラックマトリクス開口部での膜厚が2.0μmになるようにスピン塗布し、ホットプレートで100、10分間プリベークすることにより、赤色着色層を得た。次に、キャノン(株)製、紫外線露光機“PLA-5011”を用い、ブラックマトリクス開口部とブラックマトリクス上の一部の領域についてアイランド状に光が透過するクロム製フォトマスクを介して、100mJ/cm²(i線換算)で露光した。露光後に0.2%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液からなる現像液に浸漬を行い現像し、続いて純水洗浄後、230のオープンで30分間加熱処理し、赤画素7Rを作製した。同様にして、調製例4で調整した感光性緑レジストからなる緑画素7G、感光性青レジストからなる青画素7Bを作製し、カラーフィルター(図3)を得た。続いて、熱処理後の着色層部での厚さが2.5μmになるようにスピナーの回転数を調整し、調整例6で作製した樹脂組成物を塗布した。その後、230のオープンで30分間加熱処理し、オーバーコート層を作製した。

20

30

【0202】

[4] TFT基板 of 作製

[1] の方法で作製した樹脂積層体(ガラス基板上)のポリシロキサン樹脂を含む膜B上に、プラズマCVD法を用いてSiOから成る無機ガスバリア膜を製膜した。その後、ボトムゲート型のTFTを形成し、このTFTを覆う状態でSi₃N₄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(高さ1.0μm)を絶縁膜上に形成した。この配線は、TFT間または、後の工程で形成される有機EL素子とTFTとを接続するためのものである。

40

【0203】

さらに、配線の形成による凹凸を平坦化するために、配線による凹凸を埋め込む状態で絶縁膜上へ平坦化層を形成した。平坦化層の形成は、感光性ポリイミドワニスを基板上にスピンコートし、ホットプレート上でプリベーク(120、3分間)した後、所望のパターンのマスクを介して露光、現像し、空気フロー下において230で60分間加熱処理することにより行った。ワニスを塗布する際の塗布性は良好で、露光、現像、加熱処理の後に得られた平坦化層にはしわやクラックの発生は認められなかった。さらに、配線の平均段差は500nm、作製した平坦化層には5μm四方のコンタクトホールが形成され、厚さは約2μmであった。

【0204】

[5] 白色発光型有機EL素子(図4) of 作製

50

上記の方法で得られた T F T の平坦化層上に、トップエミッション型の有機 E L 素子を形成した。まず、平坦化層上に、A 1 / I T O (A 1 : 反射電極) からなる第一電極を、コンタクトホールを介して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、I T O エッチャント用いたウエットエッチングにより第一電極の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グリコール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、200 で30分間加熱脱水して平坦化層付き電極基板を得た。平坦化層の厚さの変化は、剥離液処理前に対して加熱脱水後で1%未満であった。こうして得られた第一電極は、有機 E L 素子の陽極に相当する。

10

【0205】

次に、第一電極の端部を覆う形状の絶縁層を形成した。絶縁層には、同じく感光性ポリイミドワニスを用いた。この絶縁層を設けることによって、第一電極とこの後の工程で形成する第二電極との間のショートを防止することができる。

【0206】

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、白色有機 E L 発光層を設けた。次いで、基板上方の全面に M g / I T O からなる第二電極を形成した。さらに C V D 成膜により S i O N 封止膜を形成し、有機 E L 素子 (図 4) を得た。

20

【0207】

得られた有機 E L 素子について、前述の方法で発光効率の測定を行ったところ、作製直後、高温高湿試験後とも発光効率は 5 c d / A であった。

【0208】

実施例 2

ポリイミド前駆体樹脂溶液 (I) の代わりに合成例 2 で得られたポリイミド前駆体樹脂溶液 (II) を使用した以外、実施例 1 と同様にして樹脂積層体、カラーフィルターおよび有機 E L 素子を作製した。樹脂積層体の波長 400 nm における可視光透過率、C T E はそれぞれ 85.5%、20 ppm であった。また、前述の方法で複屈折の測定、耐屈曲性評価、3%重量減少温度の測定、色度の測定、ブラックマトリックスの位置精度の評価および発光効率の測定を行った。結果を表 1 に示す。

30

【0209】

実施例 3

ポリイミド前駆体樹脂溶液 (I) の代わりに合成例 3 で得られたポリイミド前駆体樹脂溶液 (III) を使用した以外、実施例 1 と同様にして樹脂積層体、カラーフィルターおよび有機 E L 素子を作製した。樹脂積層体の波長 400 nm における可視光透過率、C T E はそれぞれ 91.0%、32 ppm であった。また、前述の方法で複屈折の測定、耐屈曲性評価、3%重量減少温度の測定、色度の測定、ブラックマトリックスの位置精度の評価および発光効率の測定を行った。結果を表 1 に示す。

【0210】

実施例 4

ポリイミド前駆体樹脂溶液 (I) の代わりに合成例 4 で得られたポリイミド前駆体樹脂溶液 (IV) を使用した以外、実施例 1 と同様にして樹脂積層体、カラーフィルターおよび有機 E L 素子を作製した。樹脂積層体の波長 400 nm における可視光透過率、C T E はそれぞれ 86.8%、9.0 ppm であった。また、前述の方法で複屈折の測定、耐屈曲性評価、3%重量減少温度の測定、色度の測定、ブラックマトリックスの位置精度の評価および発光効率の測定を行った。結果を表 1 に示す。

40

【0211】

実施例 5

ポリイミド前駆体樹脂溶液 (I) の代わりに合成例 5 で得られたポリイミド前駆体樹脂溶液 (V) を使用した以外、実施例 1 と同様にして樹脂積層体、カラーフィルターおよび

50

有機 E L 素子を作製した。樹脂積層体の波長 400 nm における可視光透過率、CTE はそれぞれ 95.3%、19 ppm であった。また、前述の方法で複屈折の測定、耐屈曲性評価、3% 重量減少温度の測定、色度の測定、ブラックマトリックスの位置精度の評価および発光効率の測定を行った。結果を表 1 に示す。

【0212】

実施例 6

ポリイミド前駆体樹脂溶液 (I) の代わりに合成例 6 で得られたポリイミド前駆体樹脂溶液 (VI) を使用した以外、実施例 1 と同様にして樹脂積層体、カラーフィルタおよび有機 E L 素子を作製した。樹脂積層体の波長 400 nm における可視光透過率、CTE はそれぞれ 96.1%、29 ppm であった。また、前述の方法で複屈折の測定、耐屈曲性評価、3% 重量減少温度の測定、色度の測定、ブラックマトリックスの位置精度の評価および発光効率の測定を行った。結果を表 1 に示す。

10

【0213】

実施例 7

ポリイミド前駆体樹脂溶液 (I) の代わりに合成例 7 で得られたポリイミド前駆体樹脂溶液 (VII) を使用した以外、実施例 1 と同様にして樹脂積層体、カラーフィルタおよび有機 E L 素子を作製した。樹脂積層体の波長 400 nm における可視光透過率、CTE はそれぞれ 2.4%、6.0 ppm であった。また、前述の方法で複屈折の測定、耐屈曲性評価、3% 重量減少温度の測定、色度の測定、ブラックマトリックスの位置精度の評価および発光効率の測定を行った。結果を表 1 に示す。

20

【0214】

実施例 8

ポリイミド前駆体樹脂溶液 (I) の代わりに合成例 8 で得られたポリイミド前駆体樹脂溶液 (VIII) を使用した以外、実施例 1 と同様にして樹脂積層体、カラーフィルタおよび有機 E L 素子を作製した。樹脂積層体の波長 400 nm における可視光透過率、CTE はそれぞれ 65.2%、23 ppm であった。また、前述の方法で複屈折の測定、耐屈曲性評価、3% 重量減少温度の測定、色度の測定、ブラックマトリックスの位置精度の評価および発光効率の測定を行った。結果を表 1 に示す。

【0215】

実施例 9

ポリシロキサン樹脂組成物 1 の代わりに調製例 2 で得られたポリシロキサン樹脂組成物 2 を使用し、ポリシロキサン樹脂組成物 2 の塗布、プリベークに続いてキャノン (株) 製、紫外線露光機 “PLA-5011” を用い、塗布膜全面に 150 mJ/cm^2 (i 線換算) で露光し、膜 B' の光硬化を行った後に、0.2% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液からなる現像液に 1 分間浸漬を行い現像し、続いて純水洗浄したこと以外、実施例 1 と同様にして樹脂積層体、カラーフィルタおよび有機 E L 素子を作製した。樹脂積層体の波長 400 nm における可視光透過率、CTE はそれぞれ 87.4%、30 ppm であった。また、前述の方法で複屈折の測定、耐屈曲性評価、3% 重量減少温度の測定、色度の測定、ブラックマトリックスの位置精度の評価および発光効率の測定を行った。結果を表 1 に示す。

30

40

【0216】

実施例 10

調製例 1 において、顔料分散液 (d1) を 0.1 g 添加した以外、実施例 1 と同様にして樹脂積層体、カラーフィルタおよび有機 E L 素子作製した。樹脂積層体の波長 400 nm における可視光透過率、CTE はそれぞれ 87.7%、30 ppm であった。また、前述の方法で複屈折の測定、耐屈曲性評価、3% 重量減少温度の測定、色度の測定、ブラックマトリックスの位置精度の評価および発光効率の測定を行った。結果を表 1 に示す。

【0217】

実施例 11

実施例 1 において、膜 A の膜厚を $20 \mu\text{m}$ に、膜 B の膜厚を $3 \mu\text{m}$ に変えたこと以外、

50

実施例 1 と同様にして樹脂積層体、カラーフィルターおよび有機 E L 素子を作製した。樹脂積層体の波長 400 nm における可視光透過率、C T E はそれぞれ 76.3%、29 ppm であった。また、前述の方法で複屈折の測定、耐屈曲性評価、3% 重量減少温度の測定、色度の測定、ブラックマトリックスの位置精度の評価および発光効率の測定を行った。結果を表 2 に示す。

【0218】

実施例 1 2

実施例 1 において、膜 A の膜厚を 5 μ m に、膜 B の膜厚を 3 μ m に変えたこと以外、実施例 1 と同様にして樹脂積層体、カラーフィルターおよび有機 E L 素子を作製した。樹脂積層体の波長 400 nm における可視光透過率、C T E はそれぞれ 91.1%、25 ppm であった。また、前述の方法で複屈折の測定、耐屈曲性評価、3% 重量減少温度の測定、色度の測定、ブラックマトリックスの位置精度の評価および発光効率の測定を行った。結果を表 2 に示す。

10

【0219】

実施例 1 3

実施例 1 において、膜 A の膜厚を 10 μ m に、膜 B の膜厚を 2.5 μ m に変えたこと以外、実施例 1 と同様にして樹脂積層体、カラーフィルターおよび有機 E L 素子を作製した。樹脂積層体の波長 400 nm における可視光透過率、C T E はそれぞれ 85.6%、28 ppm であった。また、前述の方法で複屈折の測定、耐屈曲性評価、3% 重量減少温度の測定、色度の測定、ブラックマトリックスの位置精度の評価および発光効率の測定を行った。結果を表 2 に示す。

20

【0220】

実施例 1 4

実施例 1 において、膜 A の膜厚を 15 μ m に、膜 B の膜厚を 1.5 μ m に変えたこと以外、実施例 1 と同様にして樹脂積層体、カラーフィルターおよび有機 E L 素子を作製した。樹脂積層体の波長 400 nm における可視光透過率、C T E はそれぞれ 82.2%、31 ppm であった。また、前述の方法で複屈折の測定、耐屈曲性評価、3% 重量減少温度の測定、色度の測定、ブラックマトリックスの位置精度の評価および発光効率の測定を行った。結果を表 2 に示す。

【0221】

実施例 1 5

実施例 1 において、膜 A の膜厚を 19 μ m に変えたこと以外、実施例 1 と同様にして樹脂積層体、カラーフィルターおよび有機 E L 素子を作製した。樹脂積層体の波長 400 nm における可視光透過率、C T E はそれぞれ 77.1%、36 ppm であった。また、前述の方法で複屈折の測定、耐屈曲性評価、3% 重量減少温度の測定、色度の測定、ブラックマトリックスの位置精度の評価および発光効率の測定を行った。結果を表 2 に示す。

30

【0222】

実施例 1 6

実施例 1 において、膜 A の膜厚を 24 μ m に変えたこと以外、実施例 1 と同様にして樹脂積層体、カラーフィルターおよび有機 E L 素子を作製した。樹脂積層体の波長 400 nm における可視光透過率、C T E はそれぞれ 75.8%、38 ppm であった。また、前述の方法で複屈折の測定、耐屈曲性評価、3% 重量減少温度の測定、色度の測定、ブラックマトリックスの位置精度の評価および発光効率の測定を行った。結果を表 2 に示す。

40

【0223】

実施例 1 7 ポリシロキサン樹脂組成物 1 の代わりに調製例 3 で得られたポリシロキサン樹脂組成物 2 を使用し、ポリシロキサン樹脂組成物 2 の塗布、プリベークに続いてキャノン (株) 製、紫外線露光機 “ P L A - 5011 ” を用い、塗布膜全面に 150 mJ / cm² (i 線換算) で露光し、膜 B ' の光硬化を行った後に、0.2% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液からなる現像液に 1 分間浸漬を行い現像し、続いて純水洗浄したこと以外、実施例 1 と同様にして樹脂積層体、カラーフィルターおよび有機 E L 素子

50

を作製した。樹脂積層体の波長 400 nm における可視光透過率、CTE はそれぞれ 87.6%、30 ppm であった。また、前述の方法で複屈折の測定、耐屈曲性評価、3% 重量減少温度の測定、色度の測定、ブラックマトリックスの位置精度の評価および発光効率の測定を行った。結果を表 2 に示す。

【0224】

実施例 18

調製例 1 において、シリカ粒子のワニス固形分中の含有率を 65 wt% にした以外、実施例 1 と同様にして樹脂積層体、カラーフィルターおよび有機 EL 素子を作製した。樹脂積層体の波長 400 nm における可視光透過率、CTE はそれぞれ 88.0%、29 ppm であった。また、前述の方法で複屈折の測定、耐屈曲性評価、3% 重量減少温度の測定、色度の測定、ブラックマトリックスの位置精度の評価および発光効率の測定を行った。結果を表 2 に示す。

10

【0225】

実施例 19

調製例 1 において、シリカ粒子のワニス固形分中の含有率を 80 wt% にした以外、実施例 1 と同様にして樹脂積層体、カラーフィルターおよび有機 EL 素子を作製した。樹脂積層体の波長 400 nm における可視光透過率、CTE はそれぞれ 88.1%、27 ppm であった。また、前述の方法で複屈折の測定、耐屈曲性評価、3% 重量減少温度の測定、色度の測定、ブラックマトリックスの位置精度の評価および発光効率の測定を行った。結果を表 2 に示す。

20

【0226】

実施例 20 調製例 1 において、PMA-ST を TR-513 (日揮触媒化成製; 二酸化チタン γ -ブチロラクトン分散液; 固形分濃度 = 30 wt%) に変えたこと以外、実施例 1 と同様にして樹脂積層体、カラーフィルターおよび有機 EL 素子を作製した。樹脂積層体の波長 400 nm における可視光透過率、CTE はそれぞれ 83.5%、36 ppm であった。また、前述の方法で複屈折の測定、耐屈曲性評価、3% 重量減少温度の測定、色度の測定、ブラックマトリックスの位置精度の評価および発光効率の測定を行った。結果を表 2 に示す。

【0227】

実施例 21

実施例 1 において、膜 B の膜厚を 0.4 μ m に変えたこと以外、実施例 1 と同様にして樹脂積層体、カラーフィルターおよび有機 EL 素子を作製した。樹脂積層体の波長 400 nm における可視光透過率、CTE はそれぞれ 88.5%、39 ppm であった。また、前述の方法で複屈折の測定、耐屈曲性評価、3% 重量減少温度の測定、色度の測定、ブラックマトリックスの位置精度の評価および発光効率の測定を行った。結果を表 2 に示す。

30

【0228】

実施例 22

調製例 1 において、シリカ粒子のワニス固形分中の含有率を 90 wt% にした以外、実施例 1 と同様にして樹脂積層体、カラーフィルターおよび有機 EL 素子を作製した。樹脂積層体の波長 400 nm における可視光透過率、CTE はそれぞれ 86.2%、25 ppm であった。88.5%、25 ppm であった。また、前述の方法で複屈折の測定、耐屈曲性評価、3% 重量減少温度の測定、色度の測定、ブラックマトリックスの位置精度の評価および発光効率の測定を行った。結果を表 2 に示す。

40

【0229】

比較例 1

実施例 1 において、膜 B を形成しなかったこと以外、実施例 1 と同様にして樹脂積層体、カラーフィルターおよび有機 EL 素子を作製した。樹脂積層体の波長 400 nm における可視光透過率、CTE はそれぞれ 88.0%、48 ppm であった。また、前述の方法で複屈折の測定、耐屈曲性評価、3% 重量減少温度の測定、色度の測定、ブラックマトリックスの位置精度の評価および発光効率の測定を行った。結果を表 2 に示す。

50

【 0 2 3 0 】

比較例 2

調製例 1 において、P M A - S T を添加しなかったこと以外、実施例 1 と同様にして樹脂積層体、カラーフィルターおよび有機 E L 素子を作製した。樹脂積層体の波長 4 0 0 n m における可視光透過率、C T E はそれぞれ 8 7 . 7 %、5 3 p p m であった。また、前述の方法で複屈折の測定、耐屈曲性評価、3 % 重量減少温度の測定、色度の測定、ブラックマトリックスの位置精度の評価および発光効率の測定を行った。結果を表 2 に示す。

【 0 2 3 1 】

比較例 3

実施例 1 において、膜 A の膜厚を 2 5 μ m に、膜 B の膜厚を 0 . 5 μ m に変えたこと以外、実施例 1 と同様にして樹脂積層体、カラーフィルターおよび有機 E L 素子を作製した。樹脂積層体の波長 4 0 0 n m における可視光透過率、C T E はそれぞれ 7 3 . 4 %、4 2 p p m であった。また、前述の方法で複屈折の測定、耐屈曲性評価、3 % 重量減少温度の測定、色度の測定、ブラックマトリックスの位置精度の評価および発光効率の測定を行った。結果を表 2 に示す。

10

【 0 2 3 2 】

比較例 4

実施例 1 において、膜 A の膜厚を 4 . 0 μ m に、膜 B の膜厚を 3 . 0 μ m に変えたこと以外、実施例 1 と同様にして樹脂積層体、カラーフィルターおよび有機 E L 素子を作製した。樹脂積層体の波長 4 0 0 n m における可視光透過率、C T E はそれぞれ 9 2 . 1 %、2 3 p p m であった。また、前述の方法で複屈折の測定、耐屈曲性評価、3 % 重量減少温度の測定、色度の測定、ブラックマトリックスの位置精度の評価および発光効率の測定を行った。結果を表 2 に示す。

20

【 0 2 3 3 】

実施例 1 ~ 2 2、比較例 1 ~ 4 のディスプレイ用支持基板の透過率、C T E、複屈折、耐屈曲試験、透過色度座標、カラーフィルターの B M 位置ずれ量および有機 E L 素子の発光効率の結果を表 1、2 に示す。膜 A 上に無機酸化物微粒子を含有する膜 B を有することで透過率、耐屈曲性を損なうことなく樹脂積層体の C T E が低減され、B M の位置精度が向上するとともに、高温高湿試験を実施した際に有機 E L 素子の発光効率低下が抑制されることが分かる。比較例 4 においては積層体における膜 B の膜厚比率が大きいため、耐屈曲試験を実施した際に多くのクラック発生が見られ、十分な可撓性を確認することができなかった。

30

【 0 2 3 4 】

【表 1】

【表1】		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
各層に用いられる樹脂組成物	膜A	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	合成例9	合成例10
	膜B	合成例9	合成例9	合成例9	合成例9	合成例9	合成例9	合成例9	合成例9	合成例9	合成例9
	膜B中の無機粒子含有量[wt%]	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	膜Bに含まれる着色剤										
各層の膜厚	膜A膜厚[μm]	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	膜B膜厚[μm]	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	透過率[%T]	87.8	85.5	91.0	88.8	95.3	96.1	2.4	85.2	87.4	87.7
	CTE(ppm/°C)	A (30)	A (20)	A (32)	A (9.0)	A (19)	A (29)	A (6.0)	A (23)	A (30)	A (30)
ディスプレイ用支持基板の評価結果	複屈折	膜Aの複屈折(ΔN _a)	0.0085	0.0211	0.1174	0.0429	0.0043	0.2100	0.0509	0.0085	0.0085
		膜Bの複屈折(ΔN _b)	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003
		ΔN _a -ΔN _b	0.0082	0.0208	0.1171	0.0426	0.0040	0.2097	0.0506	0.0082	0.0082
	透過色度座標	a*	-0.25	-0.28	-0.24	-0.15	-0.15	-11.21	-1.19	-0.25	-0.1
		b*	1.65	1.8	1.25	1.58	1.04	46.08	2.41	1.69	-0.41
		L*	97.5	96.8	98.5	97.9	99	89.2	92.1	97.5	98.8
膜Bの評価結果	透過色度座標	透過色調	○	○	○	○	○	×	△	○	◎
		3%重量減少温度(Td3)(°C)	350	350	350	350	350	350	350	333	331
		x	0.315	0.315	0.315	0.315	0.315	0.315	0.315	0.320	0.308
		y	0.321	0.321	0.321	0.321	0.321	0.321	0.321	0.322	0.313
カラーフィルターの評価結果	BM位置ずれ量/μm	Y	94	94	94	94	94	94	94	93.7	93.5
		耐屈曲試験	A (1.7)	A (1.1)	A (1.8)	A (0.5)	A (1.7)	A (0.3)	A (1.4)	A (1.7)	A (1.7)
		(膜Bにおけるクラック発生数 [100枚中])	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	有機EL素子の評価結果	高温高湿試験前の発光効率cd/A	5	5	5	5	5	5	5	5	5
有機EL素子の評価結果	耐屈曲試験	高温高湿試験後の発光効率cd/A	5	5	5	5	5	5	5	5	5
		高温高湿試験後の発光効率cd/A	5	5	5	5	5	5	5	5	5
		高温高湿試験後の発光効率cd/A	5	5	5	5	5	5	5	5	5
		高温高湿試験後の発光効率cd/A	5	5	5	5	5	5	5	5	5

【 0 2 3 5 】

10

20

30

40

【表 2】

【表2】	実施例	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
		実施例1 合成例9	実施例1 合成例9	実施例1 合成例9	実施例1 合成例9	実施例1 合成例9	実施例1 合成例9	実施例1 合成例9	実施例1 合成例9	実施例1 合成例9	実施例1 合成例9	実施例1 合成例9	実施例1 合成例9	比較例1 合成例9	比較例2 合成例9	比較例3 合成例9	比較例4 合成例9
ディスプレー用 支持基板の 評価結果	膜Aに用いられる 樹脂組成物	膜A	膜A	膜A	膜A	膜A	膜A	膜A	膜A	膜A	膜A	膜A	膜A	膜A	膜A	膜A	膜A
	膜Bに用いられる 樹脂組成物	膜B	膜B	膜B	膜B	膜B	膜B	膜B	膜B	膜B	膜B	膜B	膜B	膜B	膜B	膜B	膜B
	膜B中の無機粒子 含有量(wt%)	二酸化ケイ素 酸化チタン	二酸化ケイ素 酸化チタン	二酸化ケイ素 酸化チタン	二酸化ケイ素 酸化チタン	二酸化ケイ素 酸化チタン	二酸化ケイ素 酸化チタン	二酸化ケイ素 酸化チタン	二酸化ケイ素 酸化チタン	二酸化ケイ素 酸化チタン	二酸化ケイ素 酸化チタン	二酸化ケイ素 酸化チタン	二酸化ケイ素 酸化チタン	二酸化ケイ素 酸化チタン	二酸化ケイ素 酸化チタン	二酸化ケイ素 酸化チタン	二酸化ケイ素 酸化チタン
	膜Bに含まれる着色剤	膜A膜厚[μm]	膜A膜厚[μm]	膜A膜厚[μm]	膜A膜厚[μm]	膜A膜厚[μm]	膜A膜厚[μm]	膜A膜厚[μm]	膜A膜厚[μm]	膜A膜厚[μm]	膜A膜厚[μm]	膜A膜厚[μm]	膜A膜厚[μm]	膜A膜厚[μm]	膜A膜厚[μm]	膜A膜厚[μm]	膜A膜厚[μm]
	各層の膜厚	透過率[%T]	透過率[%T]	透過率[%T]	透過率[%T]	透過率[%T]	透過率[%T]	透過率[%T]	透過率[%T]	透過率[%T]	透過率[%T]	透過率[%T]	透過率[%T]	透過率[%T]	透過率[%T]	透過率[%T]	透過率[%T]
	OTF(ppm/°C)	膜Aの複屈折(Δn _A)	膜Bの複屈折(Δn _B)	ΔnA-ΔnB	a*	b*	L*	透過色調	3%重量減少温度(Td3)(°C)	x	y	Y	BM位置ずれ量/μm	耐屈曲試験 (膜Bにおけるクラック発生数 [100枚中])	高温高湿試験前の発光効率cd/A	高温高湿試験後の発光効率cd/A	高温高湿試験後の発光効率cd/A
	複屈折	膜Aの複屈折(Δn _A)	膜Bの複屈折(Δn _B)	ΔnA-ΔnB	a*	b*	L*	透過色調	3%重量減少温度(Td3)(°C)	x	y	Y	BM位置ずれ量/μm	耐屈曲試験 (膜Bにおけるクラック発生数 [100枚中])	高温高湿試験前の発光効率cd/A	高温高湿試験後の発光効率cd/A	高温高湿試験後の発光効率cd/A
	透過色度座標	膜Aの複屈折(Δn _A)	膜Bの複屈折(Δn _B)	ΔnA-ΔnB	a*	b*	L*	透過色調	3%重量減少温度(Td3)(°C)	x	y	Y	BM位置ずれ量/μm	耐屈曲試験 (膜Bにおけるクラック発生数 [100枚中])	高温高湿試験前の発光効率cd/A	高温高湿試験後の発光効率cd/A	高温高湿試験後の発光効率cd/A
	透過色度座標	膜Aの複屈折(Δn _A)	膜Bの複屈折(Δn _B)	ΔnA-ΔnB	a*	b*	L*	透過色調	3%重量減少温度(Td3)(°C)	x	y	Y	BM位置ずれ量/μm	耐屈曲試験 (膜Bにおけるクラック発生数 [100枚中])	高温高湿試験前の発光効率cd/A	高温高湿試験後の発光効率cd/A	高温高湿試験後の発光効率cd/A
	透過色度座標	膜Aの複屈折(Δn _A)	膜Bの複屈折(Δn _B)	ΔnA-ΔnB	a*	b*	L*	透過色調	3%重量減少温度(Td3)(°C)	x	y	Y	BM位置ずれ量/μm	耐屈曲試験 (膜Bにおけるクラック発生数 [100枚中])	高温高湿試験前の発光効率cd/A	高温高湿試験後の発光効率cd/A	高温高湿試験後の発光効率cd/A

実施例 23 有機 EL ディスプレイの作製 (図 5)

[1] ガラス基板付きカラーフィルターおよび白色発光型有機 EL 素子の作製

実施例 1 に記載の方法で、ガラス基板上にカラーフィルターおよび白色発光型有機 EL 素子を作製した。

【0237】

[2] 有機 EL ディスプレイの作製

上記 [1] で得られたガラス基板付きカラーフィルターとガラス基板付き白色発光型有機 EL 素子を、粘着層を介して貼り合わせた。続いて、エキシマレーザー (波長 308 nm) をガラス基板側から照射することにより、ガラス基板からカラーフィルターと白色発光型有機 EL 素子を剥離した。続いて、カラーフィルター側の膜 A に円偏光フィルムを貼り付け、有機 EL ディスプレイ (図 5) を作製した。

10

【0238】

実施例 24

実施例 10 で作製したカラーフィルターを用いた以外は実施例 23 と同様にして有機 EL ディスプレイを作製した。

【0239】

実施例 25

実施例 4 で作製したカラーフィルターを用いた以外は実施例 23 と同様にして有機 EL ディスプレイを作製した。

【0240】

実施例 26

実施例 8 で作製したカラーフィルターを用いた以外は実施例 23 と同様にして有機 EL ディスプレイを作製した。

20

【0241】

参考例 1 : ポリイミド樹脂膜の作製

300 mm × 400 mm × 0.7 mm 厚のガラス基板 1 (AN100 (旭硝子 (株))) に、合成例 7 で得たポリイミド前駆体樹脂溶液 (VII) を、140 で 10 分間プリベーク後の厚さが $15 \pm 0.5 \mu\text{m}$ になるようにスピン塗布した。その後、送風乾燥器を用いて 140 で 10 分間プリベーク処理を行った。基板の温度が室温に下がった後、窒素気流下 (酸素濃度 20 ppm 以下) 300 に加熱したイナーートオープン (光洋サーモシステム (株) 製 INH-21CD) で 30 分間加熱し、ポリイミド樹脂膜を作製した。得られた樹脂膜の波長 400 nm の可視光透過率、CTE を測定したところ、透過率は 2.5%、CTE は 6 ppm/ であった。

30

【0242】

実施例 27 有機 EL ディスプレイの作製

[1] ガラス基板付きカラーフィルターの作製

実施例 1 に記載の方法で、ガラス基板上にカラーフィルターを作製した。

【0243】

[2] ガラス基板付き白色発光型有機 EL 素子の作製

(1) ポリイミド樹脂膜の作製

参考例 1 に記載の方法で、ガラス基板上に樹脂膜を作製した。

40

【0244】

(2) TFT 用支持基板の作製

上記 (1) で作製したポリイミド樹脂膜上に実施例 1 の [4] と同様にして TFT 用支持基板を作製した。

【0245】

(3) 白色発光型有機 EL 素子の作製

上記 (2) で作製した TFT 基板上に実施例 1 の [5] と同様にして白色発光型有機 EL 素子を作製した。

【0246】

50

[3] 有機 E L ディスプレイの作製

上記 [1] で得られたガラス基板付きカラーフィルターと [2] で得られたガラス基板付き白色発光型有機 E L 素子を、粘着層を介して貼り合わせた。続いて、エキシマレーザー（波長 308 nm）をガラス基板側から照射することにより、ガラス基板からカラーフィルターと白色発光型有機 E L 素子を剥離し、有機 E L ディスプレイを作製した。

【 0 2 4 7 】

実施例 2 8

実施例 1 6 で作製したカラーフィルターを用いた以外は実施例 2 3 と同様にして有機 E L ディスプレイを作製した。

【 0 2 4 8 】

10

実施例 2 9

実施例 2 0 で作製したカラーフィルターを用いた以外は実施例 2 3 と同様にして有機 E L ディスプレイを作製した。

【 0 2 4 9 】

比較例 5

比較例 1 で作製したカラーフィルターを用いた以外は実施例 2 3 と同様にして有機 E L ディスプレイを作製した。

【 0 2 5 0 】

比較例 6

比較例 1 で作製した白色発光型有機 E L 素子を用いた以外は実施例 2 3 と同様にして有機 E L ディスプレイを作製した。

20

【 0 2 5 1 】

各実施例、比較例のディスプレイについて以下の評価を実施した。結果を表 3 に示す。

【 0 2 5 2 】

（有機 E L ディスプレイの視認性評価）

有機 E L ディスプレイを白色表示したときの色目を目視で観察し、視認性を以下のように判定した。

優良（A）：白色に見える

良（B）：やや着色しているように見えるが、気にならない程度の白色に見える

不良（C）：明らかに着色しており、白色とは言えない。

30

【 0 2 5 3 】

（有機 E L ディスプレイの外光反射抑止性能評価）

各実施例、比較例のディスプレイについて駆動回路を介して電圧を印加し、晴天の日の屋外におけるディスプレイの視認性について確認した。

優良（A）：外光反射が十分に抑制され、視認性に優れている。

良（B）：外光反射低減効果がやや劣るものの、視認性良好である。

不良（C）：外光反射が低減されず、視認性に劣る。

【 0 2 5 4 】

（有機 E L ディスプレイの表示性能評価）

各実施例、比較例のディスプレイについて駆動回路を介して電圧を印加し、ディスプレイの鮮明さ、コントラストについて確認した。

40

優良（A）：鮮明でコントラストに優れたディスプレイである。

良（B）：鮮明さに劣るものの全体として表示良好なディスプレイである。

不良（C）：欠陥が多数見られ、表示性能に劣るディスプレイである。

【 0 2 5 5 】

【表 3】

【表3】

	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	比較例5	比較例6
カラーフィルター	実施例1	実施例10	実施例4	実施例8	実施例1	実施例16	実施例20	比較例1	実施例1
有機EL素子	実施例1	実施例1	実施例1	実施例1	参考例1	実施例1	実施例1	実施例1	比較例1
ディスプレイ	視認性 (色)	○	◎	○	○	○	○	-	-
	視認性 (外光反射低減)	○	○	△	○	○	○	-	-
	表示性能	○	○	○	○	△	△	×	×

実施例 23、24、27 の有機 EL ディスプレイはカラーフィルターの位置ずれが少なく、かつ有機 EL 素子の劣化も見られず、鮮明でコントラストの高いディスプレイを作製することが可能であった。実施例 24 においては膜 B に用いる樹脂膜の透過色度を調整することにより、ディスプレイ用支持基板の着色が低減され、視認性が良好なディスプレイを作成することが可能であった。

【0257】

実施例 25 においては外光反射低減効果がやや劣るものの、視認性、表示性能が良好なディスプレイを作成することが可能であった。

【0258】

実施例 28、29 においてはカラーフィルターの一部に欠陥が見られたが、全体として表示良好なディスプレイであった。

10

【0259】

実施例 26 においてはカラーフィルター用支持基板の透明性がやや低いため鮮明さは劣るものの、全体として表示良好なディスプレイであった。

【0260】

比較例 5 の有機 EL ディスプレイにおいてはカラーフィルターの位置精度が悪いため、多くの画素欠陥が見られた。比較例 6 の有機 EL ディスプレイにおいては白色発光素子に劣化、欠陥が見られ、鮮明さに劣るディスプレイであった。比較例 5、6 については欠陥が多くみられたため、視認性（色、外光反射低減効果）を確認することができなかった。

【符号の説明】

20

【0261】

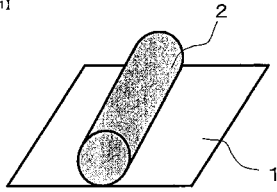
- 1 金属円柱
- 2 フレキシブルカラーフィルター
- 3 ガラス基板
- 4 膜 A
- 5 膜 B
- 6 ブラックマトリックス
- 7 R 赤色画素
- 7 G 緑色画素
- 7 B 青色画素
- 8 オーバーコート層
- 9 平坦化層
- 10 第一電極
- 11 絶縁層
- 12 白色 EL 素子
- 13 第二電極
- 14 封止層
- 15 TFT 層
- 16 ガスバリア層
- 17 粘着層
- 18 円偏光フィルム
- 19 フレキシブルカラーフィルター
- 20 フレキシブル有機 EL 素子

30

40

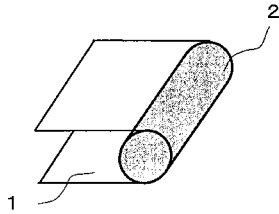
【図 1】

【図1】



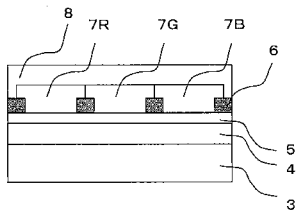
【図 2】

【図2】



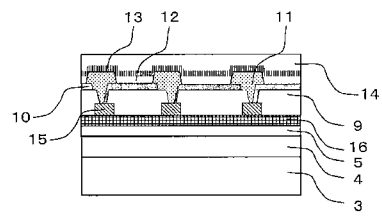
【図 3】

【図3】



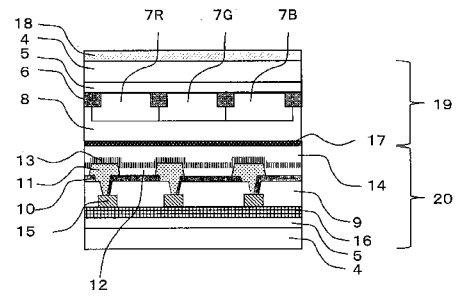
【図 4】

【図4】



【図 5】

【図5】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C 0 8 G	73/10	(2006.01)	C 0 8 G	73/10
B 3 2 B	27/34	(2006.01)	B 3 2 B	27/34
B 3 2 B	27/00	(2006.01)	B 3 2 B	27/00
				1 0 1

(72)発明者 西山 雅仁

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) 2H148 BE34 BF04 BG06

3K107 AA01 BB01 CC21 CC35 CC41 CC45 DD16 DD17 DD19 EE22

FF02 FF05 FF06 FF14 FF15

4F100 AA17B AA20B AK49A AK52B BA02 EH46A EH46B EJ91 GB41 JA02

JN18A JN18B

4J043 PA04 PA19 PC145 PC146 QB14 QB26 QB31 RA05 RA35 RA52

SA03 SA06 SA54 SA71 TA22 TB01 UA022 UA042 UA131 UA132

UA151 UA152 UA561 UB022 UB122 VA022 VA061 XA16 YA06 ZA12

ZA36 ZA52 ZA55 ZB25

专利名称(译)	<无法获取翻译>		
公开(公告)号	JP2016072246A5	公开(公告)日	2018-08-09
申请号	JP2015187649	申请日	2015-09-25
[标]申请(专利权)人(译)	东丽株式会社		
申请(专利权)人(译)	东丽株式会社		
[标]发明人	佐伯昭典 脇田潤史 野中晴支 的羽良典 西山雅仁		
发明人	佐伯 昭典 脇田 潤史 野中 晴支 的羽 良典 西山 雅仁		
IPC分类号	H05B33/02 G02B5/20 H01L51/50 H05B33/12 H05B33/10 C08G73/10 B32B27/34 B32B27/00		
FI分类号	H05B33/02 G02B5/20.101 H05B33/14.A H05B33/12.E H05B33/10 C08G73/10 B32B27/34 B32B27/00.101		
F-TERM分类号	2H148/BE34 2H148/BF04 2H148/BG06 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC21 3K107/CC35 3K107/CC41 3K107/CC45 3K107/DD16 3K107/DD17 3K107/DD19 3K107/EE22 3K107/FF02 3K107/FF05 3K107/FF06 3K107/FF14 3K107/FF15 4F100/AA17B 4F100/AA20B 4F100/AK49A 4F100/AK52B 4F100/BA02 4F100/EH46A 4F100/EH46B 4F100/EJ91 4F100/GB41 4F100/JA02 4F100/JN18A 4F100/JN18B 4J043/PA04 4J043/PA19 4J043/PC145 4J043/PC146 4J043/QB14 4J043/QB26 4J043/QB31 4J043/RA05 4J043/RA35 4J043/RA52 4J043/SA03 4J043/SA06 4J043/SA54 4J043/SA71 4J043/TA22 4J043/TB01 4J043/UA022 4J043/UA042 4J043/UA131 4J043/UA132 4J043/UA151 4J043/UA152 4J043/UA561 4J043/UB022 4J043/UB122 4J043/VA022 4J043/VA061 4J043/XA16 4J043/YA06 4J043/ZA12 4J043/ZA36 4J043/ZA52 4J043/ZA55 4J043/ZB25		
优先权	2014200267 2014-09-30 JP		
其他公开文献	JP2016072246A		

摘要(译)

甲无需执行复杂的操作，能够适用于彩色滤光片和有机EL元件等，高清晰度的显示可以由在，CTE小，双折射小，并支持灵活的与显示提供基材。本发明提供一种具有包含含有聚酰亚胺树脂，用于显示其中包含无机氧化物颗粒与膜B的支撑基板的至少一个表面的聚硅氧烷树脂膜A的膜B中的显示支撑基板。发明背景