

明 細 書

発明の名称： 硬化膜、及び有機ＥＬ表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、硬化膜およびそれを用いた有機ＥＬ表示装置に関する。

背景技術

[0002] スマートフォン、タブレットＰＣおよびテレビなど、薄型ディスプレイを有する表示装置において、有機エレクトロルミネッセンス（以下、「有機ＥＬ」）表示装置を用いた製品が多く開発されている。

[0003] 一般に、有機ＥＬ表示装置は、基板上に、駆動回路、平坦化層、第一電極、画素分割層、有機ＥＬ層および第二電極を有し、対向する第一電極と第二電極との間に電圧を印加することで、あるいは、電流を流すことで発光することができる。これらのうち、平坦化層用材料および画素分割層用材料としては、紫外線照射によるパターンニング可能な感光性樹脂組成物の硬化膜が一般に用いられている。

[0004] 一方、有機ＥＬ表示装置に対する高信頼化要求は年々厳しくなっており、平坦化層用材料および画素分割層用材料に対しても、高温、高湿、光照射、連続駆動といった加速条件での信頼性試験後においても発光輝度低下や画素シュリンクが発生しない材料が求められている。ここで画素シュリンクとは、画素の端部から発光輝度が低下する、もしくは不点灯となる現象を指す。

[0005] これまでに提案されてきたポジ型感光性樹脂組成物の硬化膜としては、アルカリ可溶性樹脂に感光成分のナフトキノンジアジドスルホン酸エステル化合物を混合した組成物を用いた硬化膜であり、硬化前の樹脂としてポリイミド前駆体を用いたもの（例えば特許文献１参照）、ポリベンゾオキサゾール前駆体を用いたもの（例えば特許文献２参照）が挙げられる。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献１：特開２００２－９１３４３号公報

特許文献2：特開2002-116715号公報

特許文献3：国際公開第2016-047483号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、上記に挙げた特許文献で提案された材料は、長期信頼性の観点で十分な性能を有するとは言い難い。一方、有機EL表示装置の画素分割層用材料として、硬化膜中の硫黄濃度を一定範囲とすることで長期信頼性を高めたポジ型感光性樹脂組成物（例えば特許文献3参照）も提案されている。しかしながら、特許文献3に記載の樹脂組成物からなる硬化膜は、光照射に対する長期信頼性は向上するが、高温連続駆動時の発光輝度低下が十分に抑えられたとは言えなかった。本発明は、上記問題点を鑑み、長期信頼性に優れ、特に有機EL表示装置に用いた場合の高温連続駆動時の発光輝度低下が抑えられる硬化膜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

[0008] 上記課題を解決するため、本発明の硬化膜は、下記の構成を有する。

[0009] [1] ポリイミドおよび／またはポリベンゾオキサゾールを含む硬化膜であって、

該硬化膜の断面を電子線マイクロアナライザで測定した際に得られるフッ素原子と炭素原子のモル比F（フッ素原子）／C（炭素原子）が0以上0.05以下である硬化膜。

[0010] [2] さらにインデン構造を含むカルボン酸、インデン構造を含むカルボン酸エステル、インデン構造を含むスルホン酸、およびインデン構造を含むスルホン酸アリアルエステルからなる群より選ばれる1種類以上の化合物を含む、[1]に記載の硬化膜。

[0011] [3] さらにポリヒドロキシスチレン、および／または、ポリヒドロキシスチレン／ポリスチレン共重合体を有する、[1]または[2]に記載の硬化膜。

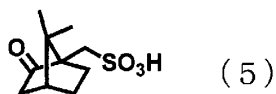
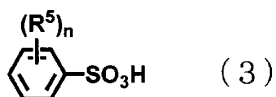
[0012] [4] さらに1つの芳香環内に少なくとも3つのフェノール性水酸基を有

する芳香族炭化水素化合物を有する、[1]～[3]のいずれかに記載の硬化膜。

[0013] [5] さらにβ-アルコキシプロピオンアミドを含有する、[1]～[4]のいずれかに記載の硬化膜。

[0014] [6] さらに式(3)～式(5)のいずれかで表される化合物からなる群より選択される1種類以上のスルホン酸、または、式(3)～式(5)のいずれかで表される化合物からなる群より選択される1種類以上のスルホン酸に由来するスルホン酸イオンを有する、[1]～[5]のいずれかに記載の硬化膜：

[0015] [化1]



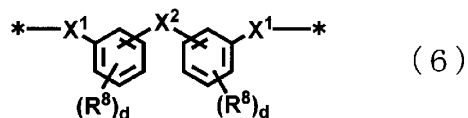
[0016] 式(3)中、R⁵はそれぞれ独立に、水素原子または炭素数1～10の1価の有機基、nは1～5の整数を表す；式(4)中、R⁶は炭素数1～10の1価の有機基を表す。

[0017] [7] 前記ポリイミドおよび／またはポリベンゾオキサゾールが、酸成分とアミン成分からなる繰り返し単位を有し、

全ての繰り返し単位における酸成分およびアミン成分をそれぞれ100m.o.l.%とした場合、酸成分およびアミン成分の合計200m.o.l.%のうち、フルオレン構造を有する酸成分およびフルオレン構造を有するアミン成分の合計が0m.o.l.%以上50m.o.l.%以下である、[1]～[6]のいずれかに記載の硬化膜。

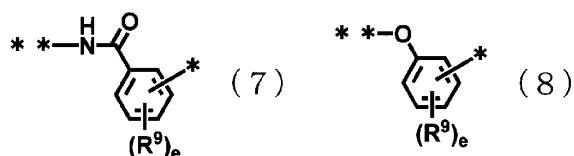
[0018] [8] 前記ポリイミドおよび／またはポリベンゾオキサゾールが式(6)で表される残基を有する、[1]～[7]のいずれかに記載の硬化膜：

[0019] [化2]



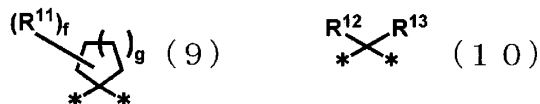
[0020] 式(6)中、 X^1 はそれぞれ独立に、直接結合、式(7)で表される2価の基、または式(8)で表される2価の基、 X^2 は式(9)または式(10)で表される2価の基、 R^8 はそれぞれ独立に、炭素数1～4のアルキル基または水酸基、 d はそれぞれ独立に、0～4の整数を表す；

[0021] [化3]



[0022] 式(7)および式(8)中、 R^9 はそれぞれ独立に、炭素数1～4のアルキル基または水酸基、 e はそれぞれ独立に、0～4の整数を表す；*は式(6)中の*を表し、**は芳香環に結合する結合点を表す；

[0023] [化4]



[0024] 式(9)および式(10)中、 R^{11} はそれぞれ独立に、炭素数1～4のアルキル基、 R^{12} および R^{13} は、それぞれ独立に、炭素数1～10の炭化水素基または水素原子、*は芳香環に結合する結合点を表す； f はそれぞれ独立に、1～4の整数、 g は1または2を表す；ただし、 R^{12} と R^{13} は異なる置換基を表す。

[0025] [9] 前記ポリイミドおよび／またはポリベンゾオキサゾールが、酸成分とアミン成分からなる繰り返し単位を有し、

全ての繰り返し単位における酸成分およびアミン成分をそれぞれ100mol%とした場合、酸成分およびアミン成分の合計200mol%のうち、

脂環構造を有する酸成分および脂環構造を有するアミン成分の合計が0 mol %以上40 mol %以下である、[1]～[8]のいずれかに記載の硬化膜。

[0026] [10] 前記ポリイミドおよび／またはポリベンゾオキサゾールが、sp²炭素に直接結合しているフッ素原子を有する繰り返し単位を含む、[1]～[9]のいずれかに記載の硬化膜。

[0027] [11] 前記ポリイミドおよび／またはポリベンゾオキサゾールが、酸成分とアミン成分からなる繰り返し単位を有し、

全ての繰り返し単位における酸成分およびアミン成分をそれぞれ100 mol %とした場合、酸成分およびアミン成分の合計200 mol %のうち、前記sp²炭素に直接結合しているフッ素原子を有する酸成分および前記sp²炭素に直接結合しているフッ素原子を有するアミン成分の合計が5 mol %以上100 mol %以下である、[10]に記載の硬化膜。

[0028] [12] 前記硬化膜の断面を電子線マイクロアナライザで測定した際に得られるケイ素原子と炭素原子のモル比Si（ケイ素原子）／C（炭素原子）が0.001以上0.005以下である、[1]～[11]のいずれかに記載の硬化膜。

[0029] [13] 膜厚2.0 μmにおける波長450 nmの光の透過率が30%以下である、[1]～[12]のいずれかに記載の硬化膜。

[0030] [14] 膜厚1 μm当たりの可視光におけるOD値が0.5～1.5である、[1]～[13]のいずれかに記載の硬化膜。

[0031] [15] [1]～[14]のいずれかに記載の硬化膜を有する有機EL表示装置。

[0032] [16] さらにブラックマトリクスを有するカラーフィルタを有する、[15]に記載の有機EL表示装置。

[0033] [17] [1]～[14]のいずれかに記載の硬化膜を有する電子部品。

発明の効果

[0034] 本発明の硬化膜は、長期信頼性に優れ、特に有機EL表示装置に用いた場

合に高温連続駆動時の発光輝度低下が抑えられる。

図面の簡単な説明

[0035] [図1]有機EL表示装置の一例の断面図である。

[図2]表示装置の一例の断面図である。

[図3]有機EL表示装置の作製手順の概略図である。

発明を実施するための形態

[0036] 本発明の硬化膜は、ポリイミドおよび／またはポリベンゾオキサゾールを含む硬化膜であって、該硬化膜の断面を電子線マイクロアナライザで測定した際に得られるフッ素と炭素のモル比 F （フッ素原子）／ C （炭素原子）（以下、 F/C 比と呼ぶ場合がある。）が0以上0.05以下である。

[0037] 本発明の硬化膜とは、組成物を硬化した硬化物の膜である。

[0038] 本発明者は鋭意検討を重ねた結果、硬化膜中のフッ素原子と炭素原子のモル比（ F/C 比）を上述の範囲内とすることで、硬化膜の長期信頼性を向上させ、特に有機EL表示装置に用いた場合に高温連続駆動時の発光輝度低下が抑えられることを突き止めるに至った。メカニズムは定かではないが、硬化膜中の F/C 比が上述の範囲内であると、硬化膜からのフッ素成分のガス化や、加工時による開口部のフッ素汚染が抑制されることにより、特に有機EL表示装置において、フッ素成分の画素内部への染み出しや、電極表面のフッ素汚染が防止され、高温連続駆動時の発光輝度低下が抑えられると考えられる。

[0039] 硬化膜の長期信頼性を向上させ、特に有機EL表示装置に用いた場合の高温連続駆動時の発光輝度低下を抑える観点から、本発明の硬化膜の断面を電子線マイクロアナライザで測定した際に得られる F/C 比は0以上0.05以下であり、0以上0.03以下が好ましく、0以上0.02以下がより好ましく、0以上0.01以下がさらに好ましく、0が特に好ましい。また該硬化膜作製時のリワーク性を向上させる観点から、 F/C 比は0以上0.05以下であり、0.01以上0.05以下が好ましく、0.02以上0.05以下がより好ましく、0.03以上0.05以下がさらに好ましい。 F/C

C比の測定方法として、例えば硬化膜を有する有機EL表示装置の場合は、該表示装置を分解および研磨することによって硬化膜を露出させ、電子線マイクロアナライザを用い、標準試料を用いた定量分析法によりフッ素および炭素のピーク強度を測定し求めた。

[0040] さらに本発明の硬化膜は、該硬化膜の断面を電子線マイクロアナライザで測定した際に得られるケイ素原子と炭素原子のモル比 $S i / C$ （ケイ素原子）／ C （炭素原子）（以下、 $S i / C$ 比と呼ぶ場合がある。）が 0.001 以上 0.005 以下であることが好ましい。 $S i / C$ 比が 0.001 以上であると、硬化膜の折り曲げ耐性を向上させることができる。メカニズムは定かではないが、 $S i / C$ 比が 0.001 以上であるとポリイミドフィルム基板との密着性が向上することで、折り曲げ時の剥離が抑制されることで折り曲げ耐性が向上すると考えられる。一方、 $S i / C$ 比が 0.005 以下であると、硬化膜の長期信頼性を向上させ、特に有機EL表示装置に用いた場合に高温連続駆動時の発光輝度低下が抑えられる。硬化膜の折り曲げ耐性を向上させる観点から $S i / C$ 比は 0.001 以上であることが好ましく、 0.002 以上であることがより好ましく、 0.003 以上であることがさらに好ましい。一方、硬化膜の長期信頼性を向上させ、特に有機EL表示装置に用いた場合の高温連続駆動時の発光輝度低下を抑える観点から、 $S i / C$ 比は 0.005 以下であることが好ましく、 0.004 以下であることがより好ましく、 0.003 以下であることがさらに好ましい。 $S i / C$ 比は、前述の電子線マイクロアナライザによる F / C 比の測定と同様にして測定することができる。ポリイミドおよび／またはポリベンゾオキサゾールを含む硬化膜の断面を電子線マイクロアナライザで測定した際に得られる $S i / C$ 比が 0.001 以上 0.005 以下となる硬化膜を得るには、後述するポリイミドおよび／またはポリベンゾオキサゾール中のケイ素原子を有する酸成分およびケイ素原子を有するアミン成分の含有量を調整する方法や、後述するシランカップリング剤の含有量を調整する方法が挙げられるがこれらに限定されない。

- [0041] 本発明の硬化膜は、膜厚 $2.0\mu\text{m}$ における波長 450nm の光の透過率が 30% 以下であることが好ましい。波長 450nm における光の透過率が 30% 以下であると、酸化物半導体薄膜トランジスタを有する有機EL表示装置に本発明の硬化膜を用いた場合において、薄膜トランジスタ（Thin Film Transistor：以下TFTと記す）への紫外光の進入による誤作動などを防ぐことができる。TFTへの紫外光の進入を防ぐため、波長 450nm における光の透過率は 30% 以下が好ましく、 20% 以下がより好ましく、 10% 以下がさらに好ましい。波長 450nm における光の透過率の下限は特に限定されないが、 0.01% 以上である。なお、硬化膜の膜厚が $2.0\mu\text{m}$ 以外の場合は、透過率を吸光度に変換し、膜厚 $2.0\mu\text{m}$ における吸光度に補正した後に、吸光度を再度透過率に変換することで、膜厚 $2.0\mu\text{m}$ における波長 450nm の光の透過率を求めた。
- [0042] また本発明の硬化膜は、膜厚 $1\mu\text{m}$ 当たりの可視光におけるOD値（光学濃度）が $0.5\sim 1.5$ であることが好ましい。OD値が 0.5 以上であると、硬化膜によって遮光性を向上させることができるため、本発明の硬化膜を有機EL表示装置または液晶表示装置などの表示装置に用いた場合において、外光反射をより低減し、画像表示におけるコントラストを向上させることができる。反射低減の観点から、膜厚 $1\mu\text{m}$ 当たりの可視光におけるOD値は 0.5 以上が好ましく、 0.6 以上がより好ましく、 0.7 以上がさらに好ましく、 0.8 以上が特に好ましい。また膜厚 $1\mu\text{m}$ 当たりの可視光におけるOD値が 1.5 以下であると、硬化膜作製時の露光感度を向上させることができる。高感度化の観点から、膜厚 $1\mu\text{m}$ 当たりの可視光におけるOD値は 1.5 以下が好ましく、 1.0 以下がより好ましい。
- [0043] 本発明の硬化膜の膜厚は特に限定されないが、絶縁性を確保する観点から、 $1.0\mu\text{m}$ 以上が好ましく、より好ましくは $1.5\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $2.0\mu\text{m}$ 以上である。また本発明の硬化膜の膜厚は、硬化膜からの脱ガスを低減する観点から、 $5.0\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $4.0\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $3.0\mu\text{m}$ 以下である。

[0044] 本発明の硬化膜はパターン形成されていることが好ましい。本発明の硬化膜がパターン形成されていることにより、後述する硬化膜の適用例に好適に用いることができる。

[0045] パターン形成された硬化膜であって、ポリイミドおよび／またはポリベンゾオキサゾールを含む硬化膜の断面を電子線マイクロアナライザで測定した際に得られるF／C比が0以上0.05以下となる硬化膜を得るための具体的な方法としては、以下を挙げることができる。

[0046] [方法1]

F／C比が0以上0.05以下であるポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体、およびそれらの共重合体からなる群より選択される1種類以上のポリマーを含む樹脂組成物からなる樹脂膜（以下、樹脂膜1と呼ぶ場合がある。）を形成し、樹脂膜1上にフォトリソの感光性樹脂膜（以下、感光性樹脂膜1と呼ぶ場合がある。）の形成後、感光性樹脂膜1の露光、感光性樹脂膜1の現像、感光性樹脂膜1のエッチング、感光性樹脂膜1の除去、樹脂膜1の加熱処理をする方法

[方法2]

ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体、およびそれらの共重合体からなる群より選択される1種類以上のポリマーと、感光性化合物とを含む感光性樹脂組成物であって、該感光性樹脂組成物中から溶剤を除いた固形分中のF／C比が0以上0.05以下であり、該感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂膜を形成し、該感光性樹脂膜を露光、現像後に加熱処理する方法。

[0047] ここで、ポリイミド前駆体とは、加熱処理や化学処理によりポリイミドに変換される樹脂を指し、例えば、ポリアミド酸、ポリアミド酸エステルなどである。ポリベンゾオキサゾール前駆体とは、加熱処理や化学処理によりポリベンゾオキサゾールに変換される樹脂を指し、例えば、ポリヒドロキシアミドなどである。

[0048] なお、硬化膜のF／C比を0以上0.05以下とするための方法は特に限

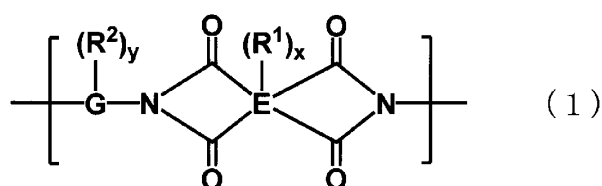
定されないが、方法1や方法2が好ましく、製造工程を簡略化させる点で、方法2が好ましい。

[0049] <ポリイミドおよび／またはポリベンゾオキサゾール>

本発明の硬化膜は、ポリイミドおよび／またはポリベンゾオキサゾール（以下、（a）成分と呼ぶ場合がある。）を含む。本発明の硬化膜が（a）成分を含むことにより、硬化膜の長期信頼性を向上でき、特に有機EL表示装置に用いた場合の高温連続駆動時の発光輝度低下を抑えることができる。

[0050] （a）成分は、酸成分とアミン成分からなる繰り返し単位を有する。なお、ここでいう酸成分およびアミン成分とは、それぞれ、（a）成分を構成する繰り返し単位のうち、（a）成分の合成原料となる酸成分に由来する繰り返し単位およびアミン成分に由来する繰り返し単位のことをいう。酸成分とアミン成分からなる繰り返し単位として、ポリイミドは下記式（1）で表される繰り返し単位を有し、ポリベンゾオキサゾールは下記式（2）で表される繰り返し単位を有する。本発明の硬化膜は、式（1）で表される繰り返し単位を有する樹脂および式（2）で表される繰り返し単位を有する樹脂のそれぞれについて2種以上含有してもよいし、式（1）で表される繰り返し単位および式（2）で表される繰り返し単位を共重合した樹脂を含有してもよい。

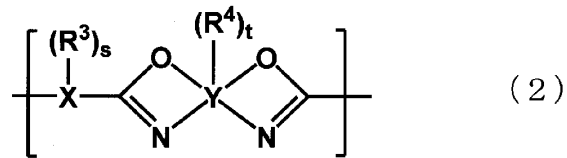
[0051] [化5]



[0052] 式（1）中、Eは炭素数4～40かつ4～10価の有機基、Gは炭素数6～40かつ2～8価の有機基を表す。R¹およびR²は、それぞれ独立に、カルボキシ基、スルホン酸基または水酸基を表す。xおよびyは、それぞれ独立に、0～6の整数を表す。ただしx+y>0である。

[0053]

[化6]



[0054] 式(2)中、Xは炭素数4～40かつ2～8価の有機基、Yは炭素数6～40かつ4～10価の有機基を表す。R³およびR⁴は、それぞれ独立に、カルボキシ基、水酸基またはスルホン酸基を表す。sおよびtは、それぞれ独立に、0～6の整数を表す。

[0055] F/C比を0.05以下まで下げ、硬化膜の長期信頼性を向上させる観点から、(a)成分中の全ての繰り返し単位における酸成分およびアミン成分の含有量をそれぞれ100mol%とした場合、酸成分およびアミン成分の合計含有量200mol%のうち、フッ素原子を有する酸成分およびフッ素原子を有するアミン成分の合計含有量は、0mol%以上50mol%以下が好ましく、0mol%以上40mol%以下がより好ましく、0mol%以上20mol%以下がさらに好ましく、0mol%以上10mol%以下が特に好ましく、0mol%が最も好ましい。

[0056] Si/C比を0.001以上0.005以下とし、硬化膜の折り曲げ耐性を向上および硬化膜の長期信頼性を向上させる観点から、(a)成分中の全ての繰り返し単位における酸成分およびアミン成分の含有量をそれぞれ100mol%とした場合、酸成分およびアミン成分の合計含有量200mol%のうち、ケイ素原子を有する酸成分およびケイ素原子を有するアミン成分の合計含有量は、2.5mol%以上12.5mol%以下が好ましく、3mol%以上11mol%以下がより好ましく、4mol%以上10mol%以下がさらに好ましく、5mol%以上8mol%以下が特に好ましい。

[0057] 硬化膜作製時のリワーク性を向上させつつ、硬化膜の長期信頼性を維持する観点から、(a)成分はsp²炭素に直接結合しているフッ素原子を有する繰り返し単位を含むことが好ましい。(a)成分がフッ素原子を有する繰り返し単位を含むことによる溶剤溶解性の向上に伴って、リワーク性が向上

するのに加え、メカニズムは定かではないが、硬化膜のF／C比が同程度の場合であっても、s p 2炭素に直接結合したフッ素原子を有する方が、C F 3基などのs p 3炭素に直接結合したフッ素原子を有する場合と比較して、硬化膜からのフッ素成分のガス化や、加工時による開口部のフッ素汚染が抑制されるためと考えられる。

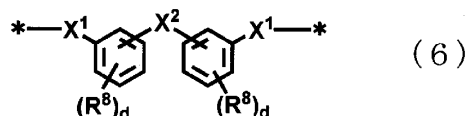
[0058] (a) 成分中の全ての繰り返し単位における酸成分およびアミン成分の含有量をそれぞれ100mol%とした場合、酸成分およびアミン成分の合計含有量200mol%のうち、前記s p 2炭素に直接結合しているフッ素原子を有する酸成分および前記s p 2炭素に直接結合しているフッ素原子を有するアミン成分の合計含有量が5mol%以上100mol%以下であることが好ましい。硬化膜作製時のリワーク性を向上させる観点から、s p 2炭素に直接結合しているフッ素原子を有する酸成分および前記s p 2炭素に直接結合しているアミン成分の合計含有量は5mol%以上が好ましく、10mol%以上がより好ましく、20mol%以上がさらに好ましい。硬化膜の長期信頼性を向上させる観点から、s p 2炭素に直接結合しているフッ素原子を有する酸成分および前記s p 2炭素に直接結合しているアミン成分の合計含有量は100mol%以下が好ましく、80mol%以下が好ましく、60mol%以下がさらに好ましい。

[0059] 硬化膜の折り曲げ耐性を向上させる観点から、(a) 成分中の全ての繰り返し単位における酸成分およびアミン成分の含有量をそれぞれ100mol%とした場合、酸成分およびアミン成分の合計含有量200mol%のうち、フルオレン構造を有する酸成分およびフルオレン構造を有するアミン成分の合計含有量は、0mol%以上50mol%以下が好ましい。硬化膜の折り曲げ耐性を向上させる観点から、フルオレン構造を有する酸成分およびフルオレン構造を有するアミン成分の合計含有量は50mol%以下が好ましく、30mol%以下がより好ましく、10mol%以下がさらに好ましく、0mol%が特に好ましい。一方、硬化膜作製時のリワーク性を向上させる観点から、フルオレン構造を有する繰り返し単位の含有量は10mol%

以上が好ましい。

[0060] (a) 成分の溶剤溶解性を向上し、硬化膜作製時のリワーク性を向上させる観点から、(a) 成分は式(6)で表される残基を有することが好ましい。

[0061] [化7]



[0062] 式(6)中、 X^1 はそれぞれ独立に、直接結合、式(7)で表される2価の基、または式(8)で表される2価の基、 X^2 は式(9)または(10)で表される2価の基、 R^8 はそれぞれ独立に、炭素数1～4のアルキル基または水酸基、 d はそれぞれ独立に、0～4の整数を表す。

[0063] [化8]



[0064] 式(7)および式(8)中、 R^9 はそれぞれ独立に、炭素数1～4のアルキル基または水酸基、 e はそれぞれ独立に、0～4の整数を表す。 $*$ は式(6)中の $*$ を表し、 $**$ は芳香環に結合する結合点を表す。

[0065] [化9]



[0066] 式(9)および(10)中、 R^{11} はそれぞれ独立に、炭素数1～4のアルキル基、 R^{12} および R^{13} は、それぞれ独立に、炭素数1～10の炭化水素基または水素原子、 $*$ は芳香環に結合する結合点を表す。 f はそれぞれ独立に、1～4の整数、 g は1または2を表す。ただし、 R^{12} と R^{13} は異なる置換基を表す。

- [0067] (a) 成分が有する式(6)で表される残基は酸成分、アミン成分どちらに含まれても良いが、原料入手が容易であることからアミン成分に含まれることが好ましい。
- [0068] (a) 成分中の全ての繰り返し単位における酸成分およびアミン成分の含有量をそれぞれ100mol%とした場合、前記式(6)で表される残基の含有量が5mol%以上100mol%以下であることが好ましい。硬化膜作製時のリワーク性を向上させる観点から、前記式(6)で表される残基の含有量は5mol%以上が好ましく、10mol%以上がより好ましく、20mol%以上がさらに好ましく、30mol%以上が特に好ましい。硬化膜の折り曲げ耐性を向上させる観点から、前記式(6)で表される残基の含有量は90mol%以下が好ましく、80mol%以下が好ましく、60mol%以下がさらに好ましい。
- [0069] 硬化膜の折り曲げ耐性を向上させる観点から、(a)成分中の全ての繰り返し単位における酸成分およびアミン成分の含有量をそれぞれ100mol%とした場合、酸成分およびアミン成分の合計含有量200mol%のうち、脂環構造を有する酸成分および脂環構造を有するアミン成分の合計含有量は、0mol%以上40mol%以下が好ましい。硬化膜の折り曲げ耐性を向上させる観点から、脂環構造を有する酸成分および脂環構造を有するアミン成分の合計含有量は40mol%以下が好ましく、30mol%以下がより好ましく、20mol%以下がさらに好ましく、10mol%以下が特に好ましい。一方、硬化膜作製時のリワーク性を向上させる観点から、脂環構造を有する酸成分および脂環構造を有するアミン成分の合計含有量は10mol%以上が好ましく、20mol%以上がさらに好ましい。
- [0070] 硬化膜が、ポリイミドおよび／またはポリベンゾオキサゾールを含むかを測定する方法としては、例えば硬化膜を赤外分光法によって分析する方法が挙げられる。また、ポリイミドおよび／またはポリベンゾオキサゾールを含む硬化膜の、全ての繰り返し単位における酸成分およびアミン成分の合計含有量に対するsp²炭素に直接結合しているフッ素原子を有する酸成分およ

びsp²炭素に直接結合しているフッ素原子を有するアミン成分の合計含有量、全ての繰り返し単位における酸成分およびアミン成分の合計含有量に対するフルオレン構造を有する酸成分およびフルオレン構造を有するアミン成分の合計含有量、全ての繰り返し単位におけるアミン成分に対する前記式(6)で表される残基の含有量、全ての繰り返し単位における酸成分およびアミン成分の合計含有量に対する脂環構造を有する酸成分および脂環構造を有するアミン成分の合計含有量は、例えば硬化膜を600℃で熱分解を行い、その後ガスクロマトグラフィーにて測定する熱分解GC/MSによって求めることができる。

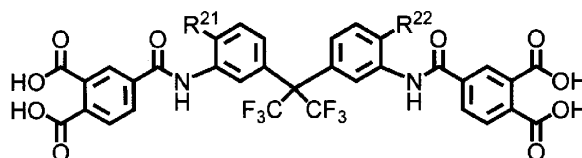
[0071] (a)成分は、式(1)、または式(2)で表される繰り返し単位を5～100000個有することが好ましい。また、式(1)、または式(2)で表される繰り返し単位に加えて、他の繰り返し単位を有してもよい。この場合、(a)成分は、式(1)または式(2)で表される繰り返し単位を、全ての繰り返し単位100モル%のうち50モル%以上有することが好ましい。

[0072] 上記式(2)中、X(R³)₂は酸の残基を表す。Xは炭素数4～40かつ2～8価の有機基であり、なかでも芳香族環または環状脂肪族基を含有する2～8価の有機基が好ましい。以下に酸の残基の例を示すが、(a)成分は、式(2)中のX(R³)₂として、以下に示す酸の残基を2種以上有していてもよい。

[0073] フッ素原子を含む酸の残基としては、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、テトラフルオロテレフタル酸、テトラフルオロイソフタル酸などのジカルボン酸の残基、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、2,2-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1,4-ジフルオロ-2,3,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸、1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン酸、ヘキサフルオロオキシジフタル酸および下記に示した構造の芳香族テトラカルボン酸の残基など

を挙げることができる。

[0074] [化10]

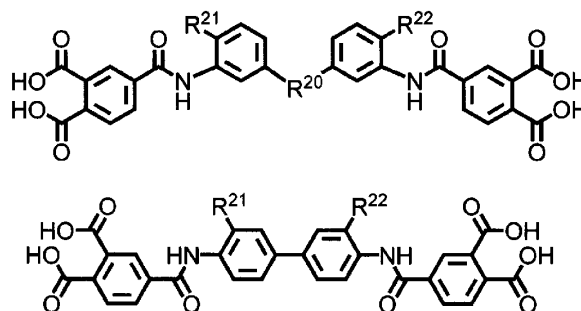


[0075] R^{21} および R^{22} はそれぞれ独立に水素原子または水酸基を表す。

[0076] フッ素原子を含まない酸の残基としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、ベンゾフェノンジカルボン酸、トリフェニルジカルボン酸などのジカルボン酸の残基、トリメリット酸、トリメシン酸、ジフェニルエーテルトリカルボン酸、ビフェニルトリカルボン酸などのトリカルボン酸の残基、ピロメリット酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、2, 3, 5, 6-ピリジンテトラカルボン酸、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸および下記に示した構造の芳香族テトラカルボン酸や、ブタンテトラカルボン酸などの脂肪族テトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸などの環状脂肪族基を含有する脂肪族テトラカルボン酸などのテトラカルボン酸の残基などを挙げることができる。

[0077]

[化11]

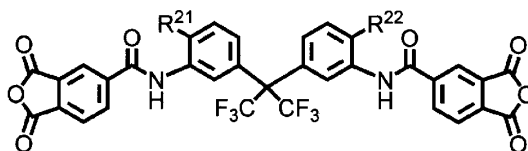


[0078] R^{20} は酸素原子、 SO_2 または $C(CH_3)_2$ を表す。 R^{21} および R^{22} はそれぞれ独立に水素原子または水酸基を表す。

[0079] 上記式(1)中、 $E(R^1)_x$ は酸二無水物の残基を表す。 E は炭素数4～40かつ4価～10価の有機基であり、なかでも芳香族環または環状脂肪族基を含有する有機基が好ましい。以下に酸二無水物の残基の例を示すが、(a)成分は、式(1)中の $E(R^1)_x$ として、以下に示す酸二無水物の残基を2種以上有していてもよい。

[0080] フッ素原子を含む酸二無水物の残基としては、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、1,4-ジフルオロ-2,3,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン酸二無水物、ヘキサフルオロオキシジフタル酸二無水物および下記に示した構造の酸二無水物などの芳香族テトラカルボン酸二無水物の残基などを挙げることができる。

[0081] [化12]

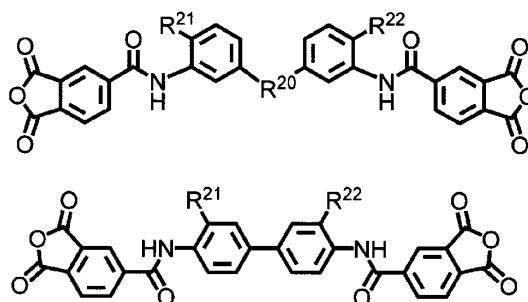


[0082] R^{21} および R^{22} はそれぞれ独立に水素原子または水酸基を表す。

[0083] フッ素原子を含まない酸二無水物の残基としては、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、2,3,

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'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノ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)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、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、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、9, 9-ビス{4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル}フルオレン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、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、および下記に示した構造の酸二無水物などの芳香族テトラカルボン酸二無水物や、ブタンテトラカルボン酸二無水物などの脂肪族テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物などの環状脂肪族基を含有する脂肪族テトラカルボン酸二無水物の残基などを挙げることができる。

[0084] [化13]



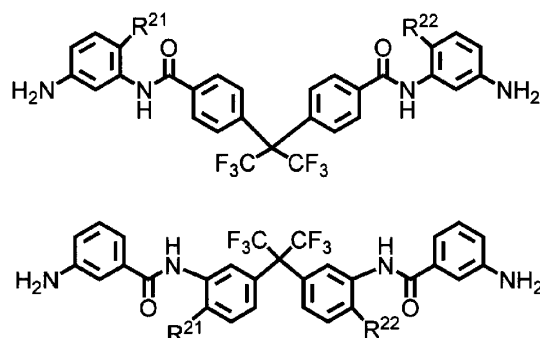
[0085] R²⁰は酸素原子、SO₂またはC(CH₃)₂を表す。R²¹およびR²²はそれぞれ独立に水素原子または水酸基を表す。

[0086] 上記式(2)中の $Y(R^4)_t$ および上記式(1)中の $G(R^2)_y$ はジアミンまたはジヒドロキシジアミンの残基を表す。 Y は炭素数6~40かつ4~10価の有機基であり、なかでも芳香族環または環状脂肪族基を含有する4~10価の有機基が好ましい。 G は炭素数6~40かつ2~8価の有機基であり、なかでも芳香族環または環状脂肪族基を含有する2~8価の有機基が好ましい。以下にジアミンおよびジヒドロキシジアミンの残基の例を示すが、(a)成分は、式(2)中の $Y(R^4)_t$ および式(1)中の $G(R^2)_y$ として、以下に示す残基を2種以上有していてもよい。

[0087] フッ素原子を含むジアミンおよびジヒドロキシジアミンの残基としては、2, 2'-ジ(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-5, 5'-ジヒドロキシベンジジン、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, 4, 5, 6-テトラフルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-1, 4-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノオクタフルオロビフェニル、9, 9-ビス(3-フルオロ-4-アミノフェニル)フルオレン、2-フルオロ-1, 4-フェニレンジアミン、2, 5-ジフルオロ-1, 4-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジフルオロビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジフルオロビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 5, 2', 5'-テトラフルオロビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 6, 2', 6'-テトラフルオロビフェニル、4, 4'-ジアミノオクタフルオロジフェニルエーテル、これらの芳香族環の水素原子の少なくとも一部をアルキル基やハロゲン原子で置換した化合物などの芳香族ジアミンの残基および下記に示した構造のジアミンの残基などを含有することができる。

[0088]

[化14]

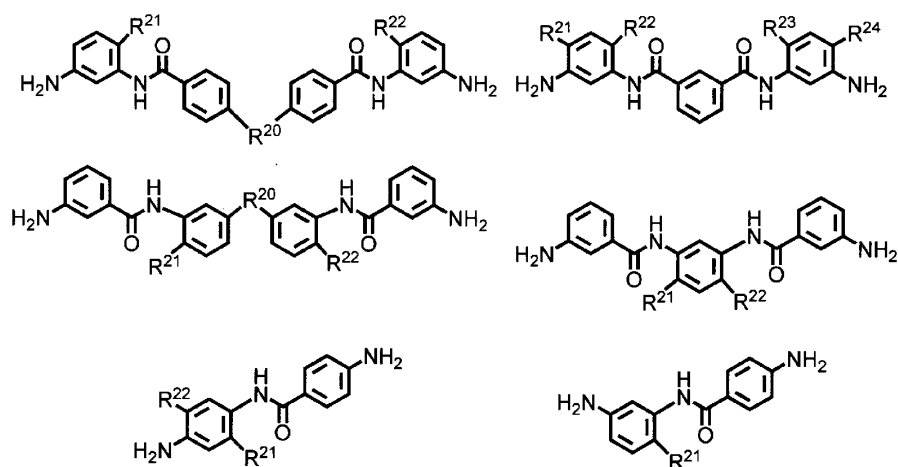


[0089] $R^{21} \sim R^{22}$ はそれぞれ独立に水素原子または水酸基を表す。

[0090] フッ素原子を含まないジアミンおよびジヒドロキシジアミンの残基としては、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、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、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)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、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジエチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2', 3, 3'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3', 4, 4'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、3, 5-ジアミノ安息香酸、3, 4-ジアミノ安息香酸、2, 5-ジアミノ安息香酸、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4, 6-ジアミノレソルシノール、9, 9-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、3, 3'-ジアミノ-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジオール、これらの芳香族環の水素原子の少なくとも一部をア

ルキル基やハロゲン原子で置換した化合物などの芳香族ジアミンおよびジヒドロキシジアミンの残基、シクロヘキシルジアミン、メチレンビスシクロヘキシルアミンなどの環状脂肪族基を含有する脂肪族ジアミンの残基、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、 α , ω -ビスアミノポリジメチルシロキサン、 α , ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、ビス(10-アミノデカメチレン)テトラメチルジシロキサン、ビス(3-アミノフェノキシメチル)テトラメチルジシロキサン、 α , ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリメチルフェニルシロキサン、 α , ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリ(ジメチルシロキサン-ジフェニルシロキサン)コポリマーなどのケイ素原子含有ジアミンの残基、下記に示した構造のジアミンの残基および前述の式(6)で表される残基を有するジアミンの残基などを含有することができる。

[0091] [化15]



[0092] R^{20} は酸素原子、 SO_2 または $C(CH_3)_2$ を表す。 $R^{21} \sim R^{24}$ はそれぞれ独立に水素原子または水酸基を表す。

[0093] (a) 成分の溶剤溶解性を向上し、硬化膜作製時のリワーク性を向上させる観点からは、式(6)中のX¹は直接結合であることが好ましい。一方、硬化膜作製時の感度を向上させる観点からは、X¹は式(7)で表される2価の

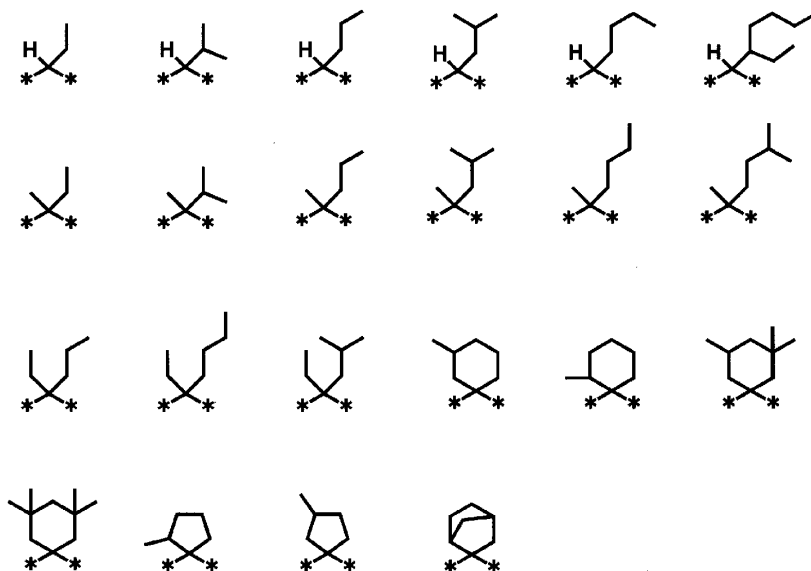
基または式(8)で表される2価の基が好ましく、式(7)で表される2価の基がより好ましい。式(6)中の X^2 は式(9)または(10)で表される2価の基を表し、硬化膜の折り曲げ耐性を向上させる観点から式(10)で表される2価の基を有することが好ましい。 R^8 はそれぞれ独立に、炭素数1～4のアルキル基または水酸基を表し、(a)成分の溶剤溶解性を向上させる観点から、炭素数1～4のアルキル基が好ましく、メチル基が好ましい。 d はそれぞれ独立に、0～4の整数を表し、(a)成分の溶剤溶解性を向上させる観点から、 d は1～4の整数が好ましい。

[0094] 式(7)および(8)中、 R^9 はそれぞれ独立に、炭素数1～4のアルキル基または水酸基を表し、(a)成分の耐熱性を高めることができる点から、メチル基であることが好ましい。 e はそれぞれ独立に、0～4の整数を表し、(a)成分の溶剤溶解性を向上させる観点から、 d は1～4の整数が好ましい。 $*$ は式(6)中の $*$ を表し、 $**$ は芳香環に結合する結合点を表す。

[0095] 式(9)中、 R^{11} はそれぞれ独立に、炭素数1～4のアルキル基を表し、(a)成分の耐熱性を高めることができる点から、メチル基であることが好ましい。 g が1または2を表し、 f が1～4の整数を表すことで、(a)成分の耐熱性と、溶剤溶解性を両立可能であるため、好ましい。式(10)中、 R^{12} および R^{13} は、それぞれ独立に、炭素数1～10の炭化水素基または水素原子を表す。(a)成分の耐熱性を高めることができる点から、 R^{12} 、 R^{13} はそれぞれ独立に、炭素数1～10の飽和炭化水素基であることが好ましく、炭素数1～6の飽和炭化水素基であることがより好ましい。ただし、 R^{12} と R^{13} は異なる置換基を表す。ここで示す「異なる置換基」とは、 R^{12} と R^{13} の関係が、組成式が異なる関係であるものに加えて、組成式が同じであるが原子間の結合状態が異なる構造異性体であるものも含む。 R^{12} と R^{13} が異なる置換基であることによって、(a)成分の溶剤溶解性を向上させることが可能である。(a)成分の溶剤溶解性を向上させる観点から、 R^{12} と R^{13} の炭素数の差は1以上が好ましく、2以上がより好ましく、3以上がさらに好ましい。式(9)および(10)で表される置換基として、例えば下

記に示した置換基が挙げられる。

[0096] [化16]



[0097] また、これらの樹脂の末端を、公知の酸性基を有するモノアミン、酸無水物、酸クロリド、モノカルボン酸、活性エステル化合物により封止してもよい。

[0098] (a) 成分は、公知の方法により合成すればよいが、重合溶剤として、 β -アルコキシプロピオンアミドを含む溶剤を用いることが好ましい。(a) 成分の重合溶剤が β -アルコキシプロピオンアミドを含むことで、 β -アルコキシプロピオンアミドを含有する(a)成分が得られ、樹脂組成物として加熱処理した際に、 β -アルコキシプロピオンアミドを含有する硬化膜を得ることができる。硬化膜が β -アルコキシプロピオンアミドを含有することにより、硬化膜の長期信頼性を向上させることができる。

[0099] 本発明における硬化膜は、(a)成分以外の樹脂を含有してもよい。(a)成分以外の樹脂としては、酸性基を有するラジカル重合性モノマーの重合体、カルド樹脂、フェノール樹脂、シロキサン樹脂などが挙げられるが、これに限定されない。

[0100] 酸性基を有するラジカル重合性モノマーの重合体としては、アクリル樹脂

、ポリヒドロキシスチレンおよび／またはポリヒドロキシスチレン／ポリスチレンの共重合体などが挙げられる。酸性基を有するラジカル重合性モノマーとしては、公知の材料を用いることができるが、例えば、*o*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレンおよび*p*-ヒドロキシスチレン、ならびにこれらのアルキル置換体もしくはアルコキシ置換体、メタクリル酸およびアクリル酸、ならびにこれらの α -位のハロアルキル置換体、アルコキシ置換体、ハロゲン置換体、ニトロ置換体もしくはシアノ置換体を挙げることができる。

- [0101] 硬化膜の長期信頼性を向上させ、特に有機EL表示装置に用いた場合の高温連続駆動時の発光輝度低下を抑える観点から、本発明の硬化膜は、ポリヒドロキシスチレンおよび／またはポリヒドロキシスチレン／ポリスチレン共重合体を含むことが好ましい。本発明において、ポリヒドロキシスチレンおよび／またはポリヒドロキシスチレン／ポリスチレン共重合体の含有量は、
- (a) 成分100質量部に対して、5質量部以上が好ましく、10質量部以上がより好ましく、15質量部以上がさらに好ましい。ポリヒドロキシスチレンおよび／またはポリヒドロキシスチレン／ポリスチレン共重合体の含有量を(a)成分100質量部に対して、5質量部以上とすることで、硬化膜の長期信頼性を向上させることができる。また、ポリヒドロキシスチレンおよび／またはポリヒドロキシスチレン／ポリスチレン共重合体の含有量は、
- (a) 成分100質量部に対して、60質量部以下が好ましく、50質量部以下がより好ましく、40質量部以下がさらに好ましく、30質量部以下が特に好ましい。ポリヒドロキシスチレンおよび／またはポリヒドロキシスチレン／ポリスチレン共重合体の含有量を(a)成分100質量部に対して、60質量部以下とすることで、硬化膜の耐薬品性を維持することができる。

- [0102] 硬化膜が、ポリヒドロキシスチレンおよび／またはポリヒドロキシスチレン／ポリスチレン共重合体を含むか否かを確認する方法としては、例えば硬化膜を赤外分光法によって分析する方法、硬化膜を600℃で熱分解を行い、その後ガスクロマトグラフィーにて測定する熱分解GC/MSによって分

析する方法、有機溶剤等にて硬化膜中の成分を抽出し、抽出液を液体クロマトグラフィーにて測定する方法、飛行時間型二次イオン質量分析法を用いて、硬化膜中の成分を測定する方法などが挙げられる。

[0103] カルド樹脂としては、カルド構造、即ち、環状構造を構成している4級炭素原子に二つの環状構造が結合した骨格構造、を有する樹脂が挙げられる。カルド構造の一般的なものはフルオレン環にベンゼン環が結合したものである。

[0104] フェノール樹脂としては、種々のフェノール類の単独あるいはそれらの複数種の混合物をホルマリンなどのアルデヒド類で重縮合することにより得られる公知のノボラックフェノール樹脂やレゾールフェノール樹脂などが挙げられる。

[0105] シロキサン樹脂としては、例えば、4官能オルガノシラン、3官能オルガノシラン、2官能オルガノシランおよび1官能オルガノシランから選ばれる1種類以上を加水分解し、脱水縮合させて得られる公知のシロキサン樹脂が挙げられる。

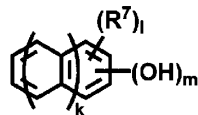
[0106] <1つの芳香環内に少なくとも3つのフェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素化合物>

本発明の硬化膜は、1つの芳香環内に少なくとも3つのフェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素化合物（以下、（b）成分と呼ぶ場合がある。）を含むことが好ましい。本発明の硬化膜が（b）成分を含むことにより、硬化膜の長期信頼性を向上させ、特に有機EL表示装置に用いた場合の高温連続駆動時の発光輝度低下を抑えることができる。

[0107] 硬化膜が、（b）成分を含むか否かを確認する方法としては、例えば硬化膜を600℃で熱分解を行い、その後ガスクロマトグラフィーにて測定する熱分解GC/MSによって分析する方法、有機溶剤等にて硬化膜中の成分を抽出し、抽出液を液体クロマトグラフィーにて測定する方法、飛行時間型二次イオン質量分析法を用いて、硬化膜中の成分を測定する方法などが挙げられる。

[0108] (b) 成分が有する芳香族炭化水素構造としては、公知の単環式構造または縮合多環式構造が挙げられる。また、前記芳香族炭化水素は1つの芳香環内に少なくとも3つのフェノール性水酸基を有する。本発明において、1つの芳香環内に少なくとも3つのフェノール性水酸基を有する状態とは、単一の芳香環内に少なくとも3つのフェノール性水酸基を有する状態を表し、例えばフェノール性水酸基を1つ有する芳香環を3つ有する化合物は、本発明の(b)成分には含まれない。(b)成分として、具体的には下記に示した構造を有する化合物が挙げられるがこれに限定されない。

[0109] [化17]



[0110] R^7 は独立に炭素数1～20の1価の有機基、 k は0～2の整数、 l は0～7の整数、 m は3～10の整数を表す。ただし、 $\{(2k+6)-(l+m)\} \geq 0$ である。

[0111] 1つの芳香環内に少なくとも3つのフェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素としては、例えばフロログシノール、ピロガロール、1, 2, 4-トリヒドロキシベンゼン、2, 4, 5-トリヒドロキシベンズアルデヒド、2, 3, 4-トリヒドロキシベンズアルデヒド、3, 4, 5-トリヒドロキシベンズアルデヒド、ガラセトフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシ安息香酸、没食子酸、没食子酸メチル、没食子酸エチル、没食子酸プロピル、没食子酸オクチル、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、4, 4'-イソプロピリデンジピロガロール、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキシベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラヒドロキシベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラヒドロキシベンゼン、ロイコニザリンなどが挙げられる。

[0112] 後述する熱架橋剤と組み合わせて、硬化膜の300nm～500nmの光の透過率をより下げる観点、つまり波長450nmの光の透過率を30%以

下とする観点から、(b)成分としては、(b)成分中のいずれかのフェノール性水酸基に対するそれ以外のフェノール性水酸基の少なくとも1つの置換位置が、オルト位またはパラ位であることが好ましく、パラ位であることがより好ましい。

[0113] (b)成分のうち、いずれかのフェノール性水酸基に対するそれ以外のフェノール性水酸基の少なくとも1つの置換位置が、オルト位である化合物(b1)としては、例えばピロガロール、1,2,4-トリヒドロキシベンゼン、2,4,5-トリヒドロキシベンズアルデヒド、2,3,4-トリヒドロキシベンズアルデヒド、3,4,5-トリヒドロキシベンズアルデヒド、ガラセトフェノン、2,3,4-トリヒドロキシ安息香酸、没食子酸、没食子酸メチル、没食子酸エチル、没食子酸プロピル、没食子酸オクチル、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、4,4'-イソプロピリデンジピロガロール、1,2,3,4-テトラヒドロキシベンゼン、1,2,3,5-テトラヒドロキシベンゼン、1,2,4,5-テトラヒドロキシベンゼンなどが挙げられる。後述する熱架橋剤と組み合わせて、硬化膜の300nm～500nmの光の透過率をより下げる観点から、ピロガロールまたは1,2,4-トリヒドロキシベンゼンが好ましい。(b)成分のうち、いずれかのフェノール性水酸基に対するそれ以外のフェノール性水酸基の少なくとも1つの置換位置が、パラ位である化合物(b2)としては、1,2,4-トリヒドロキシベンゼン、2,4,5-トリヒドロキシベンズアルデヒド、1,2,3,4-テトラヒドロキシベンゼン、1,2,3,5-テトラヒドロキシベンゼン、1,2,4,5-テトラヒドロキシベンゼン、ロイコキニザリンなどが挙げられる。後述する熱架橋剤と組み合わせて、硬化膜の300nm～500nmの光の透過率をより下げる観点から、1,2,4-トリヒドロキシベンゼンが好ましい。

[0114] (b)成分の分子量の上限は、特に限定されないが、1000以下が好ましく、800以下が好ましく、600以下がさらに好ましい。(b)成分の

分子量の下限は126以上である。

[0115] 本発明において、(b)成分の含有量は、(a)成分100質量部に対して、1質量部以上が好ましく、5質量部以上がより好ましく、10質量部以上がさらに好ましい。(b)成分の含有量を(a)成分100質量部に対して、1質量部以上とすることで、本発明の硬化膜の長期信頼性を向上させることができる。また、(b)成分の含有量は、(a)成分100質量部に対して、50質量部以下が好ましく、40質量部以下がより好ましく、30質量部以下がさらに好ましく、20質量部以下が特に好ましい。(b)成分の含有量を(a)成分100質量部に対して、50質量部以下とすることで、硬化膜の耐薬品性を維持することができる。

[0116] <感光性化合物に由来する化合物>

本発明の硬化膜は、感光性化合物(以下、(c)成分と呼ぶ場合がある。)に由来する化合物を含むことが好ましい。本発明の硬化膜が感光性化合物に由来する化合物を含むことにより、硬化膜の製造工程を簡略化することができる。(c)成分としては、光重合開始剤(以下、(c1)成分と呼ぶ場合がある。)、ナフトキノンジアジド化合物(以下、(c2)成分と呼ぶ場合がある。)などが挙げられる。

[0117] (c1)成分としては、公知の光重合開始剤が挙げられる。例えば、ベンジルケタール系化合物、 α -ヒドロキシケトン系化合物、 α -アミノケトン系化合物、アシルホスフィンオキシド系化合物、ビミダゾール系化合物、オキシムエステル系化合物、アクリジン系化合物、チタノセン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、アセトフェノン系化合物、芳香族ケトエステル系化合物、または安息香酸エステル系化合物が挙げられる。硬化膜作製時の感度向上の観点から、本発明の硬化膜は、 α -ヒドロキシケトン系化合物、 α -アミノケトン系化合物、アシルホスフィンオキシド系化合物、ビミダゾール系化合物、またはオキシムエステル系化合物が好ましく、露光時の感度向上、ハーフトーン特性向上、および現像後の残渣抑制の観点から、オキシムエステル系化合物がさらに好ましい。

- [0118] 硬化膜が、(c)成分に由来する化合物を含むか否かを確認する方法としては、例えば硬化膜を600℃で熱分解を行い、その後ガスクロマトグラフィーにて測定する熱分解GC/MSによって分析する方法、有機溶剤等にて硬化膜中の成分を抽出し、抽出液を液体クロマトグラフィーにて測定する方法、飛行時間型二次イオン質量分析法を用いて、硬化膜中の成分を測定する方法などが挙げられる。
- [0119] (c1)成分に由来する化合物の含有量は、本発明の硬化膜作製時の感度向上の観点から、(a)成分100質量部に対して、0.1質量部以上が好ましく、より好ましくは1質量部以上であり、10質量部以上がさらに好ましい。一方、本発明の硬化膜作製時の残渣抑制の観点から、(c1)成分に由来する化合物の含有量は、(a)成分100質量部に対して、50質量部以下が好ましい。
- [0120] (c2)成分としては、公知のナフトキノンジアジド化合物が挙げられる。例えば、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル化合物および/または1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル化合物が挙げられる。
- [0121] 本発明の硬化膜の長期信頼性を向上させる観点から、本発明の硬化膜に含まれる感光性化合物に由来する化合物としては、(c2)成分に由来する化合物が好ましい。ナフトキノンジアジド化合物に由来する化合物とは、具体的にはインデン構造を含むカルボン酸、インデン構造を含むカルボン酸エステル、インデン構造を含むスルホン酸、およびインデン構造を含むスルホン酸アリールエステルからなる群より選ばれる1種類以上の化合物が挙げられる。インデン構造を含むカルボン酸、インデン構造を含むカルボン酸エステル、インデン構造を含むスルホン酸、およびインデン構造を含むスルホン酸アリールエステルからなる群より選ばれる1種類以上の化合物が好ましい。
- [0122] (c2)成分に由来する化合物の含有量は、本発明の硬化膜作製時の感度向上の観点から、(a)成分100質量部に対して0.1質量部以上が好ましく、より好ましくは10質量部以上であり、25質量部以上がさらに好ま

しい。一方、本発明の硬化膜作製時の残渣抑制の観点から、(c2)成分に由来する化合物の含有量は、(a)成分100質量部に対して100質量部以下が好ましい。

[0123] <β-アルコキシプロピオンアミド>

本発明の硬化膜は、β-アルコキシプロピオンアミドを含むことが好ましい。本発明の硬化膜がβ-アルコキシプロピオンアミドを含むことにより、硬化膜の長期信頼性を向上させ、特に有機EL表示装置に用いた場合の高温連続駆動時の発光輝度低下を抑えることができる。

[0124] β-アルコキシプロピオンアミドを含む硬化膜を得るための具体的な方法としては、本発明の硬化膜を得るための樹脂組成物にβ-アルコキシプロピオンアミドを添加し、該樹脂組成物を加熱処理して硬化膜を得る方法、(a)成分の重合溶剤としてβ-アルコキシプロピオンアミドを用いることで、β-アルコキシプロピオンアミドを含有する(a)成分を含む樹脂組成物を加熱処理して硬化膜を得る方法等が挙げられる。加熱処理中のβ-アルコキシプロピオンアミドの揮発を抑え、硬化膜の長期信頼性を向上させる観点から、(a)成分の重合溶剤としてβ-アルコキシプロピオンアミドを用いることで、β-アルコキシプロピオンアミドを含有する(a)成分を含む樹脂組成物を加熱処理して硬化膜を得る方法が好ましい。

[0125] 硬化膜が、β-アルコキシプロピオンアミドを含むか否かを確認する方法としては、例えば硬化膜から発生する成分をページ・アンド・トラップ法にて吸着捕集600℃で熱分解を行い、その後ガスクロマトグラフィーにて測定するページ・アンド・トラップGC/MSによって分析する方法が挙げられる。

[0126] β-アルコキシプロピオンアミドとしては、β-メトキシプロピオンアミド、β-メトキシ-N-メチルプロピオンアミド、β-メトキシ-N,N-ジメチルプロピオンアミド、β-メトキシ-N-エチルプロピオンアミド、β-メトキシ-N,N-ジエチルプロピオンアミド、β-メトキシ-(N-プロピル)プロピオンアミド、β-メトキシ-(N,N-ジプロピル)プロ

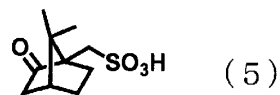
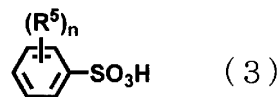
ピオンアミド、 β -メトキシ-N-ブチルプロピオンアミド、 β -メトキシ-N, N-ジブチルプロピオンアミド、 β -エトキシ-N, N-ジメチルプロピオンアミド、 β -プロポキシ-N, N-ジメチルプロピオンアミド、 β -ブトキシ-N, N-ジメチルプロピオンアミドなどが挙げられる。汎用性の観点から β -アルコキシプロピオンアミドとしては、 β -メトキシ-N, N-ジメチルプロピオンアミドまたは β -ブトキシ-N, N-ジメチルプロピオンアミドが好ましい。

[0127] β -アルコキシプロピオンアミドの含有量は、硬化膜の長期信頼性を向上させる観点から、硬化膜中で0.01質量%以上5質量%以下が好ましく、0.05質量%以上1質量%以下がより好ましく、0.1質量%以上0.5質量%以下がさらに好ましい。

[0128] <スルホン酸および／またはスルホン酸イオン>

本発明の硬化膜は、式(3)～式(5)のいずれかで表される群から選ばれる1種類以上のスルホン酸、または、該スルホン酸に由来するスルホン酸イオン（以下、特定のスルホン酸および／またはスルホン酸イオンと呼ぶ場合がある。）を含むことが好ましい。

[0129] [化18]



[0130] 式(3)中、 R^5 はそれぞれ独立に、水素原子または炭素数1～10の1価の有機基、 n は1～5の整数を表す。式(4)中、 R^6 は炭素数1～10の1価の有機基を表す。

[0131] 本発明の硬化膜が、特定のスルホン酸および／またはスルホン酸イオンを含むことにより、硬化膜の長期信頼性を向上させ、特に有機EL表示装置に

用いた場合の高温連続駆動時の発光輝度低下を抑えることができる。

- [0132] 特定のスルホン酸および／またはスルホン酸イオンを含む硬化膜を得るための具体的な方法としては、特定のスルホン酸および／またはスルホン酸イオンを含む化合物を用いた組成物を加熱処理して硬化膜を得る方法、加熱処理中に特定のスルホン酸および／またはスルホン酸イオンが発生する熱酸発生剤を含む組成物を加熱処理して硬化膜を得る方法などが挙げられ、硬化膜の長期信頼性を向上させる観点から、加熱処理中に特定のスルホン酸および／またはスルホン酸イオンが発生する熱酸発生剤を含む組成物を加熱処理して硬化膜を得る方法が好ましい。
- [0133] 硬化膜が、特定のスルホン酸および／またはスルホン酸イオンを含むか否かを確認する方法としては、例えば硬化膜を600℃で熱分解を行い、その後ガスクロマトグラフィーにて測定する熱分解GC/MSによって分析する方法、有機溶剤等にて硬化膜中の成分を抽出し、抽出液を液体クロマトグラフィーにて測定する方法、飛行時間型二次イオン質量分析法を用いて、硬化膜中の成分を測定する方法などが挙げられる。
- [0134] 加熱処理中に特定のスルホン酸および／またはスルホン酸イオンが発生する熱酸発生剤としては、スルホン酸エステル構造を有する熱酸発生剤が好ましく、具体的には、“Irgacure”（登録商標）PAG103、PAG121（商品名、BASFジャパン（株）製）、PA-411、PA-480（商品名、ヘレウス（株）製）、PAI-01、PAI-101、PAI-106、PAI-1001、PAI-1002、PAI-1003、PAI-1004（商品名、みどり化学（株）製）、SP-082、SP-601、SP-606、SP-607、SP-612（商品名、（株）ADEKA製）、NIT、MIN、ILP-110、ILP-110N、ILP-118、ILP-113、PA-223、PA-298（商品名、ヘレウス（株）製）、NAI-105、NAI-106、NAI-109（商品名、みどり化学（株）製）の他、式（3）～式（5）で表される群から選ばれる1種類以上のスルホン酸とアルコール類またはフェノール類を用いて公知の

方法で合成したスルホン酸エステルが挙げられる。

[0135] 式(3)中、 R^5 はそれぞれ独立に、水素原子または炭素数1～10の1価の有機基、 n は1～5の整数を表す。炭素数1～10の1価の有機基としては、アルキル基、アルキニル基、アルケニル基、アリール基、 CF_3 などが挙げられる。原料入手が容易である観点から、 R^5 は水素原子または炭素数1～10のアルキル基が好ましく、メチル基がさらに好ましい。原料入手が容易である観点から、 n は1～3の整数が好ましく、1がより好ましい。式(3)で表されるスルホン酸の例としては、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、スチレンスルホン酸などが挙げられる。

[0136] 式(4)中、 R^6 は炭素数1～10の1価の有機基を表す。炭素数1～10の1価の有機基としては、アルキル基、アルキニル基、アルケニル基、ベンジル基、 CF_3 などが挙げられる。原料入手が容易である観点から、 R^5 は炭素数1～10のアルキル基または CF_3 が好ましく、炭素数1～10のアルキル基がさらに好ましい。式(4)で表されるスルホン酸の例としては、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、ブタンスルホン酸、オクタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンジルスルホン酸、ビニルスルホン酸などが挙げられる。

[0137] 特定のスルホン酸および／またはスルホン酸イオンの含有量は、硬化膜の長期信頼性を向上の観点から、(a)成分100質量部に対して1質量部以上が好ましく、より好ましくは2質量部以上であり、3質量部以上がさらに好ましい。一方、硬化膜の耐熱性を向上させる観点から、特定のスルホン酸および／またはスルホン酸イオンの含有量は、(a)成分100質量部に対して15質量部以下が好ましく、10質量部以下がより好ましく、8質量部以下がさらに好ましい。

[0138] <着色剤(d)>

本発明の硬化膜は、さらに着色剤(d)(以下、(d)成分と呼ぶ場合がある。)を含有することが好ましい。本発明の硬化膜が(d)成分を含有することにより、硬化膜の遮光性を向上させ、表示装置に用いた場合の外光反

射を抑制させることができる。また、本発明の硬化膜が（d）成分を含有することにより、波長450nmにおける光の透過率を下げ、酸化物半導体TFTを有する有機EL表示装置に本発明の硬化膜を用いた場合において、TFTへの紫外光の進入による誤作動などを防ぐことができる。硬化膜の可視光遮光性を向上させ、膜厚1μm当たりの可視光におけるOD値を向上させる観点から、（d）成分は波長300nm以上850nm以下の範囲のいずれかに最大吸収波長を有することが好ましい。また、波長450nmの光の透過率を30%以下とする観点から、（d）成分は300nm以上600nm以下の範囲のいずれかに最大吸収波長を有することが好ましく、400nm以上500nm以下の範囲のいずれかに最大吸収波長を有することがさらに好ましい。

[0139] （d）成分としては、染料（d1）および／または顔料（d2）を含有することが好ましい。（d）成分は少なくとも1種類以上を含有することが好ましく、例えば、1種の染料（d1）または顔料（d2）を含有したり、または2種以上の染料（d1）または顔料（d2）を含有したり、1種以上の染料（d1）と1種以上の顔料（d2）を含有したりすることもできる。また、（d）成分としては黒色剤および／または2色以上の着色剤混合物が好ましい。

[0140] 本発明の硬化膜に含まれる（d）成分としては、溶剤溶解性の観点から、染料（d1）を含有することが好ましい。さらに、本発明の硬化膜作製時の感度向上の観点から、染料（d1）としては、有機イオン同士のイオン対を形成しているイオン性染料が好ましい。また、高感度化の観点および残渣を低減する観点から（d）成分は、スルホン酸基および／またはスルホナート基を有することが好ましい。

[0141] 染料（d1）の骨格構造としては、アントラキノ系、アゾ系、フタロシアニン系、メチン系、オキサジン系、キノリン系、トリアリールメタン系、キサンテン系などの骨格構造が挙げられるがこれらに限定しない。これらのうち、溶剤に対する溶解性や耐熱性の観点から、アントラキノ系、アゾ系

、メチン系、トリアリールメタン系、またはキサンテン系の骨格構造が好ましい。また、耐熱性を向上させる観点からキサンテン系の骨格構造がさらに好ましい。またこれら各染料は単独でも含金属錯塩系として用いてもよい。

[0142] 本発明の硬化膜に含まれる（d）成分としては、硬化膜の耐熱性を向上させる観点から、顔料（d2）を含有することが好ましい。顔料（d2）としては特に有機黒色顔料が好ましく、ベンゾフラノン系黒色顔料、ペリレン系黒色顔料、およびアゾ系黒色顔料からなる群より選ばれる1種類以上を含むことが好ましい。

[0143] （d）成分の含有量は、（a）成分100質量部に対して、0.1～300質量部が好ましく、さらに0.2～200質量部が好ましく、特に1～200質量部が好ましい。（d）成分の含有量が（a）成分100質量部に対して、0.1質量部以上とすることで、対応する波長の光を吸収させることができる。また、（d）成分の含有量を300質量部以下とすることで、硬化膜の耐熱性、機械特性を維持しつつ、対応する波長の光を吸収させることができる。

[0144] <熱架橋剤に由来する化合物>

本発明の硬化膜は、熱架橋剤に由来する化合物を含有してもよい。熱架橋剤とは、アルコキシメチル基、メチロール基、エポキシ基、オキセタニル基などの熱反応性の官能基を分子内に少なくとも2つ有する化合物を指す。本発明の硬化膜が、熱架橋剤に由来する化合物を含有することにより、熱架橋剤と（a）成分との間、または熱架橋剤同士で架橋し、硬化膜の耐熱性、耐薬品性および折り曲げ耐性を向上させることができる。前述の（b）成分と併用した際に、硬化後の300nm～500nmの光の透過率を下げる観点から、熱架橋剤としてアルコキシメチル基またはメチロール基が好ましく、窒素原子に直接置換したアルコキシメチル基またはメチロール基を有することがより好ましい。前述の（b）成分と併用した際に、硬化後の300nm～500nmの光の透過率を下げる観点から、熱架橋剤に由来する化合物は、トリアジン環を有することが好ましい。

[0145] 熱架橋剤に由来する化合物の含有量は、硬化膜100質量%中に1質量%以上30質量%以下が好ましい。熱架橋剤に由来する化合物の含有量が1質量%以上であれば、硬化膜の耐薬品性および折り曲げ耐性をより高めることができる。また、熱架橋剤に由来する化合物の含有量が30質量%以下であれば、硬化膜からのアウトガス量をより低減することができる。

[0146] <密着改良剤に由来する化合物>

本発明の硬化膜は、密着改良剤に由来する化合物を含有してもよい。密着改良剤に由来する化合物としては、公知のシランカップリング剤、チタンキレート剤、アルミキレート剤、芳香族アミン化合物とアルコキシ基含有ケイ素化合物を反応させて得られる化合物に由来する化合物などを含有することができる。これらを2種以上含有してもよい。これらの密着改良剤に由来する化合物を含有することにより、硬化膜のシリコンウエハ、酸化インジウムスズ（ITO）、SiO₂、窒化ケイ素、ポリイミドフィルム基板などの下地基材との密着性を高めることができる。

[0147] Si/C比を0.001以上0.005以下とし、硬化膜の折り曲げ耐性を向上および硬化膜の長期信頼性を向上させる観点から、本発明の硬化膜は、密着改良剤として公知のシランカップリング剤を含有することが好ましい。公知のシランカップリング剤としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、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、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、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、

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-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリアルコキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、トリス-(トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート、3-メルカプトプロピルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。これらの中でも保存安定性を向上させる観点からビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、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、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、および3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランからなる群より選択される1種類以上のシランカップリング剤が好ましく、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランまたは3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランがより好ましい。

[0148] 密着改良剤の含有量は、硬化膜100質量%中に0.01~10質量%が好ましい。Si/C比を0.001以上0.005以下とし、硬化膜の折り曲げ耐性を向上および硬化膜の長期信頼性を向上させる観点から、本発明の硬化膜が密着改良剤として公知のシランカップリング剤を含有する場合、公知のシランカップリング剤の含有量は、硬化膜100質量%中に0.6~6.0質量%が好ましく、さらに1.0~5.0質量%が好ましく、特に2.0~4.0質量%が好ましい。

[0149] <無機粒子>

本発明の硬化膜は、無機粒子を含有してもよい。無機粒子の好ましい具体例としては、例えば、酸化珪素、酸化チタン、チタン酸バリウム、アルミナ、タルクなどからなる粒子を挙げることができる。無機粒子の一次粒子径は100nm以下が好ましく、60nm以下がより好ましい。

[0150] 無機粒子の含有量は、硬化膜100質量%中に、好ましくは5～90質量%である。

[0151] <硬化膜の製造方法>

本発明の硬化膜の製造方法について、基板上に、感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂膜を形成し、該感光性樹脂膜を露光および現像した後に加熱処理する方法を例に説明する。

[0152] まず、基板上に、感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂膜を形成する工程について説明する。

[0153] 本発明の硬化膜製造に用いる感光性樹脂組成物は、例えば、ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体、およびそれらの共重合体からなる群より選択される1種類以上のポリマーと、(c)成分、必要により、(b)成分、 β -アルコキシプロピオンアミド、特定のスルホン酸および／またはスルホン酸イオンが発生する熱酸発生剤、(d)成分、熱架橋剤、密着改良剤、界面活性剤、無機粒子、溶剤などを混合して溶解させることにより得ることができる。

[0154] 続いて、上記感光性樹脂組成物を下地基材上に塗布して感光性樹脂組成物の塗布膜を得て、該塗布膜を乾燥することにより感光性樹脂膜を得ることができる。下地基材としては、ガラス基板など公知の基板を使用できる。本発明の感光性樹脂組成物を塗布する方法としては、例えば、スピンコート法、スリットコート法、ディップコート法、スプレーコート法、印刷法などが挙げられる。

[0155] 感光性樹脂組成物を塗布後、必要に応じて減圧乾燥処理を施す。減圧乾燥速度は、真空チャンバー容積、真空ポンプ能力やチャンバーとポンプ間の配管径等にもよるが、例えば、塗布基板のない状態で、真空チャンバー内が60秒経過後40Paまで減圧される条件等に設定することが好ましい

塗布後または減圧乾燥後、得られた塗布膜を加熱乾燥することが一般的である。この工程をプリバークとも言う。乾燥にはホットプレート、オーブン、赤外線などを使用する。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塗布膜を保持して加熱する。加熱時間は1分間～数時間が好ましい。加熱温度は塗布膜の種類や目的により様々であるが、プリベーク時の溶剤乾燥を促進する観点から、80℃以上が好ましく、90℃以上がさらに好ましい。一方、プリベーク時の硬化進行を低減する観点から加熱温度は150℃以下が好ましく、140℃以下がさらに好ましい。

[0156] 次に上記感光性樹脂膜を露光する工程について説明する。例えば、感光性樹脂膜に、所望のパターンを有するフォトマスクを通して化学線を照射することにより露光し、現像することにより、所望のパターンを形成することができる。

[0157] 露光に用いられる化学線としては、紫外光、可視光、電子線、X線などが挙げられる。本発明においては、水銀灯のi線(365nm)、h線(405nm)、g線(436nm)を用いることが好ましい。感光性樹脂膜がポジ型の感光性を有する場合、露光部が現像液に溶解する。感光性樹脂膜がネガ型の感光性を有する場合、露光部が硬化し、現像液に不溶化する。

[0158] 次に、露光した感光性樹脂膜を現像する工程について説明する。

[0159] 露光後、感光性樹脂膜がポジ型の場合は露光部を、ネガ型の場合は非露光部を、現像液により除去することによって所望のパターンが形成される。現像液としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ジエタノールアミン、ジエチルアミノエタノール、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、トリエチルアミン、ジエチルアミン、メチルアミン、ジメチルアミン、酢酸ジメチルアミノエチル、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエチルメタクリレート、シクロヘキシルアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのアルカリ性を示す化合物の水溶液が好ましい。これらのアルカリ水溶液に、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、ジメチルアクリルアミドなどの極性溶剤；メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類；乳

酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類；シクロペンタノン、シクロヘキサノン、イソブチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類などを1種以上添加してもよい。現像方式としては、スプレー、パドル、浸漬、超音波等の方式が挙げられる。

[0160] 次に、現像によって形成されたパターンを、蒸留水によりリンス処理することが好ましい。エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類；乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類などを蒸留水に加えてリンス処理してもよい。

[0161] 次に、現像した感光性樹脂膜を加熱処理して硬化膜を得る工程について説明する。

[0162] 上記のようにして現像した感光性樹脂膜を加熱処理することによって、硬化膜を得ることができる。本発明の硬化膜製造に用いる感光性樹脂組成物が、ポリイミド前駆体またはポリベンゾオキサゾール前駆体を含む場合、加熱処理によりポリイミドまたはポリベンゾオキサゾールを含む硬化膜を得ることができる。

[0163] 加熱処理温度は、硬化膜から発生するアウトガス量をより低減させる観点から、180℃以上が好ましく、200℃以上がより好ましく、230℃以上がさらに好ましく、250℃以上が特に好ましい。一方、硬化膜の膜靱性を向上させる観点から、加熱処理温度は500℃以下が好ましく、450℃以下がより好ましい。この温度範囲において、段階的に昇温してもよいし、連続的に昇温してもよい。加熱処理時間は、アウトガス量をより低減させる観点から、30分間以上が好ましい。また、硬化膜の膜靱性を向上させる観点から、加熱処理時間は3時間以下が好ましい。例えば、150℃および250℃で各30分間ずつ加熱処理する方法や、室温から300℃まで2時間かけて直線的に昇温しながら加熱処理する方法などが挙げられる。

[0164] 加熱処理時の雰囲気としては、硬化膜の長期信頼性を向上させ、特に有機EL表示装置に用いた場合の高温連続駆動時の発光輝度低下を抑える観点から、酸素濃度5%未満の低酸素濃度下が好ましい。酸素濃度5%未満とする

ための不活性ガスとしては、窒素やアルゴンなどが挙げられる。不活性ガス雰囲気中の酸素濃度は５％未満が好ましく、１％未満がより好ましく、０．５％未満がさらに好ましく、０．０１％未満が特に好ましい。

[0165] <硬化膜の適用例>

本発明の硬化膜は、半導体素子の表面保護層や層間絶縁層、有機ＥＬ素子の画素分割層、有機ＥＬ素子を用いた表示装置のＴＦＴ基板の平坦化層、回路基板の配線保護絶縁層、固体撮像素子のオンチップマイクロレンズや各種表示装置・固体撮像素子用平坦化層などに好適に用いられる。例えば、耐熱性の低いＭＲＡＭ、次世代メモリとして有望なポリマーメモリ（Polymer Ferroelectric RAM：PFRAM）や相変化メモリ（Phase Change RAM：PCRAM、Ovonic Unified Memory：OUM）などの表面保護層や層間絶縁層として好適である。

[0166] <有機ＥＬ表示装置>

本発明の有機ＥＬ表示装置は本発明の硬化膜を有する。本発明の硬化膜を用いた有機ＥＬ表示装置は、少なくとも基板、第一電極、第二電極、有機ＥＬ層、平坦化層および画素分割層を具備し、前記硬化膜が平坦化層および／または画素分割層に含まれることが好ましい。平坦化層および／または画素分割層に本発明の硬化膜が含まれることで、長期信頼性に優れた有機ＥＬ表示装置を提供することが可能となる。

[0167] 本発明の硬化膜を用いた有機ＥＬ表示装置は、マトリックス上に形成された複数の画素を有する有機ＥＬ表示装置である。有機ＥＬ表示装置の駆動方式としては、電極を列と行に分け、電極間に挟まれている画素だけを発光させるパッシブマトリックス型と、数個のＴＦＴをそれぞれの画素に設けてスイッチングするアクティブマトリックス型に大別されるが、特に限定されない。有機ＥＬ表示装置は、基板上に、平坦化層、第一電極、画素分割層、有機ＥＬ層、第二電極の順に形成する。アクティブマトリックス型の有機ＥＬ表示装置は、ガラスなどの基板上にＴＦＴとＴＦＴの側方部に位置しＴＦＴ

と接続された配線からなる駆動回路とを有し、その駆動回路上に凹凸を覆うようにして平坦化層を有し、さらに平坦化層上に有機ＥＬ層が設けられている。有機ＥＬ層と配線とは、平坦化層に形成されたコンタクトホールを介して接続される。また、本発明の実施形態の有機ＥＬ表示装置では、第一電極上に画素分割層が形成される。

[0168] 図１に基板１上に設けられた有機ＥＬ表示装置の断面図を示す。基板１上に、ボトムゲート型またはトップゲート型のＴＦＴ２が行列状に設けられ、このＴＦＴ２を覆う状態でＴＦＴ絶縁層３が形成される。また、このＴＦＴ絶縁層３の下にＴＦＴ２に接続された配線４が設けられている。さらにＴＦＴ絶縁層３上には、平坦化層５が設けられる。平坦化層５には、配線４が露出するようにコンタクトホール６が設けられる。そして、このコンタクトホール６を介して、配線４に接続された状態で、平坦化層５上に第一電極７が形成される。そして第一電極７の周縁を覆うように画素分割層８が形成される。さらにその上には有機ＥＬ層９と第二電極１０が形成される。この有機ＥＬ表示装置は、基板１の反対側から発光光を放出するトップエミッション型でもよいし、基板１側から光を取り出すボトムエミッション型でもよい。

[0169] また、この有機ＥＬ表示装置において、有機ＥＬ層として赤、緑、青色領域にそれぞれ発光ピーク波長を有する有機ＥＬ素子が配列することにより、もしくは全面に白色の有機ＥＬ層を設けてカラーフィルタと組み合わせて使用することによりカラーディスプレイを得ることができる。カラーディスプレイにおいて、通常、表示される赤色領域の光のピーク波長は５６０～７００ｎｍ、緑色領域は５００～５６０ｎｍ、青色領域は４２０～５００ｎｍの範囲である。

[0170] 有機ＥＬ素子において、対向配置された第一電極と第二電極とが交差し重なる部分であって、第一電極上の画素分割層により規制される範囲の一つ一つを発光画素と呼ぶ。発光画素の形状は特に限定されるものではなく、例えば矩形でも円形でもよく、画素分割層の形状によっても容易に変化させることができる。アクティブマトリックス型ディスプレイにおいては、スイッチ

ング手段が形成される部分が発光画素の一部を占有するように配置されることがあるので、発光画素の形状は矩形状ではなく、一部分が欠落したような形になる場合もある。

[0171] 本発明の有機EL素子の作製においては、マスク蒸着法によって有機EL層が形成される。マスク蒸着法とは、蒸着マスクを用いて有機化合物を蒸着してパターンニングする方法で、所望のパターン形状の開口部を有する蒸着マスクを基板の蒸着源側に配置して蒸着を行う。高精度の蒸着パターンを得るためには、平坦性の高い蒸着マスクを基板に密着させて用いることが重要であり、一般的に、蒸着マスクに張力をかける技術や、基板背面に配置した磁石によって蒸着マスクを基板に密着させる技術などが用いられる。

[0172] 所望のパターン形状の開口部を有する蒸着マスクの製造方法としては、エッチング法や機械的研磨、サンドブラスト法、焼結法、レーザー加工法、感光性樹脂の利用などが挙げられるが、微細なパターンが必要な場合は、加工精度に優れるエッチング法や電鍍法を用いることが多い。

[0173] 本発明の有機EL素子に含まれる有機EL層の構成は特に限定されず、例えば、(1)正孔輸送層／発光層、(2)正孔輸送層／発光層／電子輸送層、(3)発光層／電子輸送層のいずれであってもよい。

[0174] 続いて第二電極を形成する。アクティブマトリックス型では、発光領域全体に渡って第二電極がベタで形成されることが多い。第二電極には、電子を効率よく注入できる陰極としての機能が求められるので、電極の安定性を考慮して金属材料が多く用いられる。なお、第一電極を陰極に、第二電極を陽極にすることも可能である。

[0175] 第二電極を形成後、封止を行い有機EL表示装置が得られる。一般的に、有機EL素子は酸素や水分に弱いとされ、信頼性の高い表示装置を得るためにはできるだけ酸素と水分の少ない雰囲気下で封止をおこなうことが好ましい。封止に使用する部材についても、ガスバリア性の高いものを選定することが好ましい。

[0176] 本発明の有機EL表示装置は、外光反射の低減効果を高めるため、さらに

ブラックマトリクスを有するカラーフィルタを具備することが好ましい。ブラックマトリクスは、例えば、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂またはシロキサン系樹脂等の樹脂を含有することが好ましい。

[0177] ブラックマトリクスは、着色剤を含有する。着色剤としては、例えば、黒色有機顔料、混色有機顔料、無機顔料などを含有することができる。黒色有機顔料としては、例えば、カーボンブラック、ペリレンブラックアニリンブラック、ベンゾフラノン系顔料などを含有することができる。混色有機顔料としては、例えば、赤、青、緑、紫、黄色、マゼンダおよび／またはシアン等の2種以上の顔料を混合して疑似黒色化したものなどを含有することができる。黒色無機顔料としては、例えば、グラファイト；チタン、銅、鉄、マンガン、コバルト、クロム、ニッケル、亜鉛、カルシウム、銀等の金属の微粒子；金属酸化物；金属複合酸化物；金属硫化物；金属窒化物；金属酸窒化物；金属炭化物などを含有することができる。これらの中でも、高い遮光性を有するカーボンブラック、チタン窒化物、チタン炭化物や、これらと銀などの金属との複合粒子が好ましい。

[0178] ブラックマトリクスのOD値としては、1.5以上であることが好ましく、2.5以上であることがより好ましく、4.5以上であることがさらに好ましい。

[0179] <有機EL表示装置以外の表示装置>

本発明の硬化膜を有する他の態様の表示装置について図2を例として説明する。この表示装置は、少なくとも金属配線、本発明の硬化膜、および複数の発光素子を有する表示装置であって、前記発光素子はいずれか一方の面に一对の電極端子を具備し、前記一对の電極端子は前記硬化膜中に延在する複数本の前記金属配線と接続し、複数本の前記金属配線は、前記硬化膜により電氣的絶縁性を保持する構成である。

[0180] 図2において、表示装置11は、対向基板15上に複数の発光素子12を配し、発光素子12上に硬化膜13を配する。ここで発光素子上とは、発光

素子の表面のみならず、支持基板や発光素子の上側にあればよい。図2に示す態様では、発光素子12の少なくとも一部と接するように配した硬化膜13の上にさらに複数の硬化膜13を積層し、硬化膜を合計して3層積層する構成を例示しているが、硬化膜13は単層であってもよい。発光素子12は対向基板15と接する面とは反対の面に一对の電極端子16を具備し、それぞれの電極端子16が硬化膜13中に延在する金属配線14と接続されている。なお、硬化膜13中に延在する複数本の金属配線14は、硬化膜13により覆われていれば、硬化膜13は、絶縁層としても機能するため、電氣的絶縁性を保持する構成となっている。金属配線が電氣的絶縁性を保持する構成となっているとは、(a)成分を含む硬化膜によって金属配線の電氣的絶縁性が必要な部分が覆われていること意味する。また、本発明において絶縁層が、電氣的絶縁性がある状態とは、絶縁層の体積抵抗率が $10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上である状態を意味する。さらに発光素子12が、対向基板15に対して対向した位置に設けられた発光素子駆動基板17に付加された駆動素子18と、金属配線14や14cを通じて電氣的に接続されることにより、発光素子12の発光を制御させることができる。また、発光素子駆動基板17は、例えばはんだバンプ20を介して金属配線14と電氣的に接続されている。さらに金属配線14などの金属の拡散を防止するため、バリアメタル19を配してもよい。

[0181] <電子部品>

本発明の電子部品は、本発明の硬化膜を有する電子部品である。本発明の硬化膜は、半導体装置等の電子部品に使用することができる。ここで、電子部品としては、トランジスタ、ダイオード、集積回路(IC)、メモリなどの半導体を有する能動部品、抵抗、キャパシタ、インダクタなどの受動部品が挙げられる。また、半導体を用いた電子部品を半導体装置または半導体パッケージとも称する。本発明でいう半導体装置とは、半導体素子の特性を利用することで機能し得る装置全般を指す。半導体素子を基板に接続した電気光学装置や半導体回路基板、複数の半導体素子を積層したもの、並びにこれ

らを含む電子装置は、全て半導体装置に含まれる。また、半導体素子を基板に接続するためのインターポザー等の電子部品も半導体装置に含める。具体的には、本発明の硬化膜は、電気絶縁性、機械強度、接着性、および耐熱性に優れるので、これらが半導体素子のパッシベーション膜やバッファークコート膜といった表面保護膜、半導体素子表面に形成された再配線間の層間絶縁膜、複数の半導体素子を接合した際の素子間の絶縁膜、高密度実装用多層配線基板やインターポザーの配線層間の絶縁膜として用いることができる。

[0182] より好ましくは、本発明の硬化膜が、半導体の表面保護膜または再配線間の層間絶縁膜として配置された半導体装置である。本発明の硬化膜が半導体の表面保護膜または再配線間の層間絶縁膜として配置されることにより、信頼性の高い半導体装置とすることができる。

[0183] さらに好ましくは、前記再配線と前記層間絶縁膜が2～10層繰り返し配置された、半導体装置である。前記再配線と前記層間絶縁膜が2～10層繰り返し配置されることにより、半導体装置の小型化ができる。

[0184] また、本発明の電子部品は、基板上に本発明の硬化膜を具備することが好ましい。硬化膜を形成する基板としては、用途、工程によって適宜選択できるが、シリコン基板、シリコンカーバイド基板、ガリウムナイトライド基板、セラミックス類、ガリウムヒ素、金属、エポキシ樹脂などが挙げられ、シリコン基板、シリコンカーバイド基板またはガリウムナイトライド基板であることが好ましく、シリコンカーバイド基板またはガリウムナイトライド基板であることがより好ましい。

実施例

[0185] 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。なお、実施例中の各評価は以下の方法により行った。

[0186] (1) 硬化膜の電子線マイクロアナライザ測定

5センチ角のガラス基板上に各実施例および比較例により得られたワニス

を加熱処理（キュア）後の膜厚が $2.0\ \mu\text{m}$ となるようにスピンコートで塗布し、 120°C で120秒間プリベークし、プリベーク膜を作製した。その後、UV露光はせずに、2.38%水酸化テトラメチルアンモニウム（以下、TMAH）水溶液で未露光部の膜減りが約 $0.5\ \mu\text{m}$ となるように現像した。次いで、光洋サーモシステム（株）製高温クリーンオープンINH-9CD-Sを用いて、窒素雰囲気下で 250°C 60分間キュアし、硬化膜を作製した。

[0187] なお、硬化膜の膜厚は、触針式プロファイラー（P-15；ケーエルエー・テンコール社製）を用いて測定した。

[0188] このようにして得られた硬化膜について、斜め研磨およびイオンミリングにより、硬化膜断面を露出させた。露出させた硬化膜断面にカーボン蒸着を行った上、電子線マイクロアナライザーJXA-8530F（日本電子（株）製）で元素分析した。測定条件は、加速電圧： $6\ \text{kV}$ 、照射電流： $25\ \text{nA}$ 、計測時間： $10\ \text{秒}$ とし、C（炭素原子）はLDE2H分光結晶を用いて $44.00\ \text{オングストローム}$ の $K\alpha$ ピーク強度、Si（ケイ素原子）はPETH分光結晶を用いて $7.12\ \text{オングストローム}$ の $K\alpha$ ピーク強度、N（窒素原子）はLDE1分光結晶を用いて $31.60\ \text{オングストローム}$ の $K\alpha$ ピーク強度、O（酸素原子）はLDE1分光結晶を用いて $23.71\ \text{オングストローム}$ の $K\alpha$ ピーク強度、F（フッ素原子）はLDE1分光結晶を用いて $18.31\ \text{オングストローム}$ の $K\alpha$ ピーク強度を測定した。各元素の標準試料として、 BaSO_4 、 SiO_2 、 AlN 、 CaF_2 、 SiC を用い、ZAF補正（Z：原子番号補正、A：吸収補正、F：蛍光励起補正）を施した。各サンプルにつき3回測定し、その平均値から、硬化膜中の各元素のモル%を算出し、フッ素原子と炭素原子のモル比であるF/C比およびケイ素原子と炭素原子のモル比であるSi/C比を算出した。

[0189] （2）硬化膜作製時のリワーク性評価

（1）と同様にして作製した現像後の樹脂膜付きガラス基板を、プロピレングリコールモノメチルエーテル中に浸漬し、室温で30分間放置した。そ

の後、ガラス基板をプロピレングリコールモノメチルエーテルから取り出し、ガラス基板上の残渣の有無を目視にて観察し、ガラス基板上に残渣が全く認められない場合は「A」、ガラス基板上に残渣がわずかに認められる場合は「B」、ガラス基板上に残渣が多く認められる場合は「C」と判定した。

[0190] (3) 硬化膜の折り曲げ耐性評価

ポリイミドフィルム基板に各実施例および比較例により得られたワニスを加熱処理（キュア）後の膜厚が $2.0\mu\text{m}$ となるようにスピンコートで塗布し、 120°C で120秒間プリベークし、プリベーク膜を作製した。その後、UV露光はせずに、 2.38% TMAH水溶液で未露光部の膜減りが約 $0.5\mu\text{m}$ となるように現像した。次いで、光洋サーモシステム（株）製高温クリーンオープンINH-9CD-Sを用いて、窒素雰囲気下で 250°C 60分間キュアし、硬化膜を作製した。

[0191] 続いて硬化膜を具備するポリイミドフィルム基板を、縦 50mm ×横 10mm の大きさに10枚切り出した。次に硬化膜の面を外側にして、ポリイミドフィルム基板を縦 25mm の線上で曲率半径が $0.1\sim 1.0\text{mm}$ の範囲で折り曲げた状態で、30秒間保持した。30秒後、折り曲げたポリイミドフィルム基板を元に戻し、FPD検査顕微鏡（MX-61L；オリンパス（株）製）を用いて、硬化膜表面の縦 25mm の線上の折り曲げ部を観察し、硬化膜表面の外観変化を評価した。折り曲げ試験を曲率半径 $0.1\sim 1.0\text{mm}$ の範囲で曲率半径を変えて実施し、ポリイミドフィルム基板からの硬化膜の剥離や硬化膜表面にクラックなどの外観変化が生じない最小の曲率半径を記録した。最小の曲率半径が、 0.2mm 未満の場合は「S」、 0.2mm 以上 0.4mm 未満の場合は「A」、 0.4mm 以上 0.6mm 未満の場合は「B」、 0.6mm 以上の場合は「C」と判定した。

[0192] (4) 硬化膜中の β -アルコキシプロピオンアミドの含有量の算出

(1)と同様の方法で作製した硬化膜を 10mg 採取し、ページ・アンド・トラップ法にて β -アルコキシプロピオンアミドを含む成分を吸着捕集した。具体的には、採取した硬化膜をページガスとしてヘリウムを用いて40

0℃で60分間加熱し、硬化膜から脱離した成分を吸着管に捕集した。捕集した成分を320℃で5分間加熱して吸着管から脱離させ、GC-MS装置7890/5975C(Agilent社製)を用い、カラム温度:40~300℃、キャリアガス:ヘリウム(1.5mL/min)、スキャン範囲:m/Z29~600の条件で、GC-MS分析を実施した。検出されたβ-アルコキシプロピオンアミドと同じβ-アルコキシプロピオンアミドを標準物質として上記と同一条件でGC-MS分析して検量線を作成することで、β-アルコキシプロピオンアミドのガス発生量を算出した。このように求めたβ-アルコキシプロピオンアミドガス発生量と測定に用いたサンプル質量から硬化膜中のβ-アルコキシプロピオンアミドの含有量(質量%)を算出した。

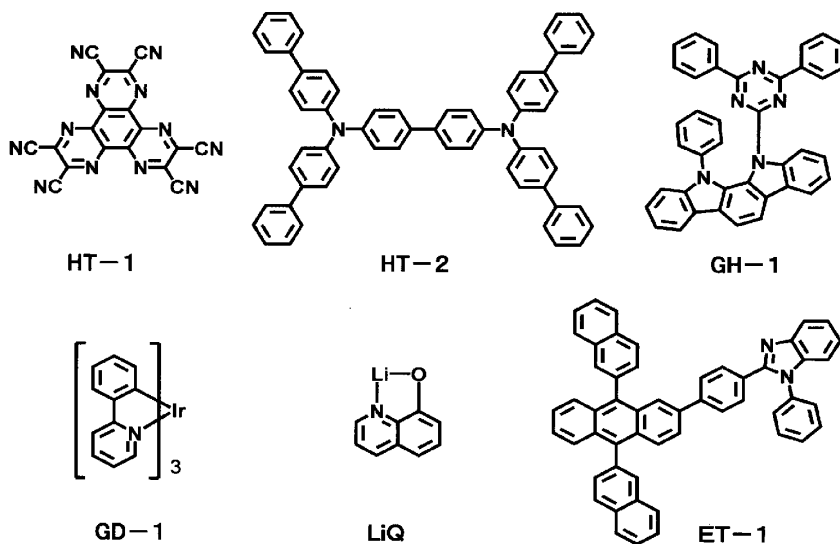
[0193] (5) 有機EL表示装置の長期信頼性評価(高温連続駆動時の輝度評価)

有機EL表示装置の作製手順の概略図を図3に示す。まず、38mm×46mmの無アルカリガラス基板21に、ITO透明導電膜10nmをスパッタ法により基板全面に形成した後、所望の形状にエッチングして第一電極(透明電極)22を形成した。また同時に、第二電極を取り出すための補助電極23も形成した(図3(1))。得られた電極付き基板をセミコクリーン56(商品名、フルウチ化学(株)製)で10分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。次にこの基板全面に、各実施例および比較例で得られた感光性樹脂組成物をスピンコート法により塗布し、120℃のホットプレート上で2分間プリベークした。得られたプリベーク膜を、所望のパターンを有するフォトマスクを介して高圧水銀灯を光源として各感光性樹脂組成物の最小露光量で露光した後、2.38質量%TMAH水溶液で現像し、不要な部分を溶解させ、純水でリンスし、樹脂パターンを得た。得られた樹脂パターンを、光洋サーモシステム(株)製高温クリーンオープンINH-9CDSを用いて、大気雰囲気下または窒素雰囲気下で230℃60分間加熱処理し、硬化させた。このようにして、幅70μm、長さ260μmの開口部が幅方向にピッチ155μm、長さ方向にピッチ465μmで配置され、それ

それぞれの開口部が第一電極を露出せしめる形状の画素分割層24を、基板有効エリアに限定して形成した。このようにして、1辺が16mmの四角形である基板有効エリアに開口率25%の画素分割層を形成した。画素分割層の厚さは約1.5 μm であった(図3(2))。

[0194] 次に、画素分割層を形成した基板上に、真空蒸着法により発光層を含む有機EL層25を形成した。なお、蒸着時の真空度は $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以下であり、蒸着中は蒸着源に対して基板を回転させた。まず、正孔注入層として化合物(HT-1)を10nm、正孔輸送層として化合物(HT-2)を50nm蒸着した。次に発光層として、ホスト材料としての化合物(GH-1)とドーパント材料としての化合物(GD-1)を、ドーパント濃度が10%になるようにして40nmの厚さに蒸着した。次に、電子輸送材料として化合物(ET-1)と化合物(LiQ)を体積比1:1で40nmの厚さに積層した。このようにして、正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送からなる有機EL層25を形成した(図3(3))。有機EL層で用いた化合物の構造を以下に示す。

[0195] [化19]



[0196] 次に、化合物(LiQ)を2nm蒸着した後、MgおよびAgを体積比10:1で10nm蒸着して第二電極(非透明電極)26とした(図3(4))

）。最後に、低湿窒素雰囲気下でキャップ状ガラス板を、エポキシ樹脂系接着剤を用いて接着することで封止をし、1枚の基板上に1辺が5mmの四角形であるトップエミッション方式の有機EL表示装置を4つ作製した。なお、ここで言う膜厚は水晶発振式膜厚モニターにおける表示値である。

[0197] 上記方法により、作製した有機EL表示装置を 10 mA/cm^2 で直流駆動させ、初期の輝度を測定した。次に同じ有機EL表示装置を 85°C にて 10 mA/cm^2 で直流駆動させ続け、輝度が初期の輝度から半分に低下するまでの時間を輝度半減時間として測定した。輝度半減時間が400時間以上だった場合を「S」、380時間以上400時間未満だった場合を「A」、360時間以上380時間未満だった場合を「B」、360時間未満だった場合を「C」と判定した。

[0198] (6) 450nmの遮光性の評価(450nmの透過率)

(1)と同様の方法で作製した硬化膜について、紫外可視分光光度計MultiSpec-1500(島津製作所(株)製)を用いて波長300nm～800nmの光の透過スペクトルを測定し、キュア後の膜厚 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ における波長450nmの光の透過率を求めた。

[0199] なお、硬化膜の膜厚が $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以外の場合は、透過率を吸光度に変換し、膜厚 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ における吸光度に補正した後に、吸光度を再度透過率に変換することで、膜厚 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ における波長450nmの透過率を求めた。

[0200] (7) 可視光遮光性の評価($1\text{ }\mu\text{m}$ 当たりのOD値)

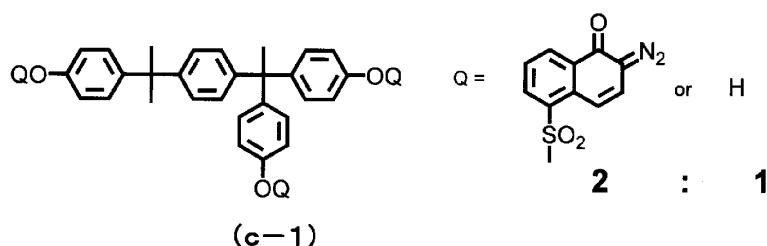
(1)と同様にして作製した硬化膜について、光学濃度計(361T; X-Rite社製)を用いてOD値を測定した。得られたOD値を硬化膜の膜厚で割り返すことで、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 当たりOD値(以降OD/ μm と呼ぶ)を求めた($1\text{ }\mu\text{m}$ 当たりのOD値=OD値/硬化膜の膜厚)。

[0201] 合成例1 キノンジアジド化合物(c-1)の合成

乾燥窒素気流下、TrisPPA(商品名、本州化学工業(株)製)21.22g(0.05mol)と5-ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリド26.87g(0.10mol)を1,4-ジオキサン450gに室温で

溶解させた。ここに、1, 4-ジオキササン50gと混合したトリエチルアミン15.18gを、系内が35℃以上にならないように滴下した。滴下後30℃で2時間攪拌した。トリエチルアミン塩を濾過して除き、得られたろ液を水に投入し、析出した沈殿をろ過で集めた。得られた沈殿を真空乾燥機で乾燥させ、下記式で表されるキノンジアジド化合物(c-1)を得た。

[0202] [化20]



[0203] 合成例2 ポリヒドロキシスチレン(p-1)の合成

テトラヒドロフラン2400gに、開始剤としてsec-ブチルリチウム2.56g(0.04mol)を加えた混合液に、p-tert-ブトキシスチレン105.75g(0.6mol)を加えて、3時間攪拌しながら重合させた後、メタノール12.82g(0.4mol)を添加して重合停止反応を行った。次にポリマーを精製するために反応混合物をメタノール3L中に注ぎ、沈降したポリマーを乾燥させた。得られたポリマーをアセトン1.6Lに溶解し、60℃で濃塩酸2g加えて7時間攪拌し、p-tert-ブトキシ基を脱保護して、p-tert-ブトキシスチレンをヒドロキシスチレンに変換した。反応終了後、溶液を水に注いでポリマーを沈殿させ、得られた沈殿物を水で3回洗浄した後、50℃の真空乾燥機で24時間乾燥し、目的のポリヒドロキシスチレン(p-1)を得た。

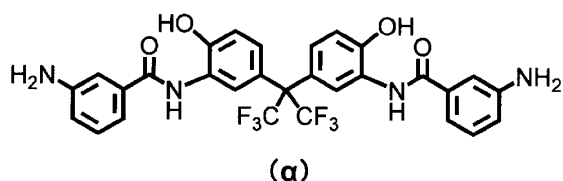
[0204] 合成例3 ジアミン化合物(α)の合成

6FAP18.3g(0.05mol)をアセトン100mLおよびプロピレンオキシド17.4g(0.3mol)に溶解させ、-15℃に冷却した。ここに3-ニトロベンゾイルクロリド20.4g(0.11mol)をアセトン100mLに溶解させた溶液を滴下した。滴下終了後、-15℃で4時間

反応させ、その後室温に戻した。析出した白色固体をろ別し、50℃で真空乾燥した。

[0205] 得られた固体30gを300mLのステンレスオートクレーブに入れ、メチルセロソルブ250mLに分散させ、5質量%パラジウム-炭素を2g加えた。ここに水素を風船で導入して、還元反応を室温で行った。約2時間後、風船がこれ以上しぼまないことを確認して反応を終了させた。反応終了後、濾過して触媒であるパラジウム化合物を除き、ロータリーエバポレーターで濃縮し、下記式で表されるフッ素原子を含むジアミン化合物(α)を得た。

[0206] [化21]



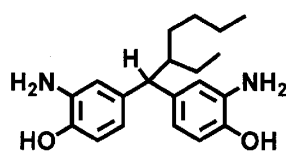
[0207] 合成例4 ジアミン化合物(β)の合成

攪拌機、熱電対および滴下ロートを備えた容量500mLの四ツ口フラスコに、4,4'-(2-エチルヘキシリデン)ジフェノールを25.66g(0.086モル)および氷酢酸100mLを仕込んで攪拌し、湯浴で内温を50℃まで上げた。これに、1時間かけて濃硝酸2mL(0.026モル)を滴下し、その後氷冷して内温を13℃まで下げ、さらに濃硝酸13.3mL(0.149モル)を1時間かけて滴下した。その後、3時間攪拌を続け、析出した黄色結晶を濾過で集め、氷酢酸40mLおよび脱イオン水80mLで順次洗浄し、減圧乾燥してジニトロ体を得た。

[0208] つづいて、攪拌機、熱電対、ジムロート冷却管および滴下ロートを備えた容量2Lの四ツ口フラスコに、上記ジニトロ体52.44g(0.135モル)、ヒドラジン・1水和物180mL(3.71モル)およびエタノール900mLを入れて氷冷下に攪拌し、そこにエタノール30mLにけん濁させた5%パラジウム-炭素(和光純薬(株)製)0.9gを1時間かけて滴下した。

。その後、この溶液を2時間還流させ、エタノール300mlで洗浄しながら、パラジウム炭素を濾過して除去した。すべての溶媒を減圧条件下の加熱で除去し、残渣を氷冷したエタノール75mlで洗浄、濾過した後、さらに脱イオン水75mlおよびジエチルエーテル150mlで順次洗浄し、減圧乾燥して、ジアミン(β)を得た。

[0209] [化22]

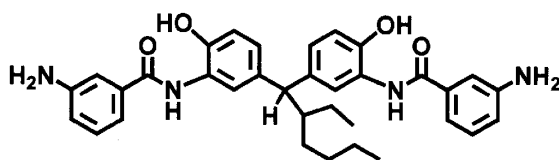


(β)

[0210] 合成例5 ジアミン化合物(γ)の合成

6FAPに代えて、合成例4で得られたジアミン化合物(β)を16.4g(0.05mol)用いたこと以外は合成例3と同様にして、ジアミン化合物(γ)を得た。

[0211] [化23]



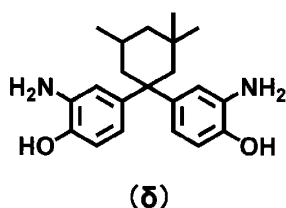
(γ)

[0212] 合成例6 ジアミン化合物(δ)の合成

4,4'-(2-ethylhexylidene)bis(2-aminophenol)に代えて4,4'-(3,3,5-トリメチルシクロヘキシリデン)ビスフェノールを26.70g(0.086mol)用いてジニトロ体を合成し、ジニトロ体を54.06g(0.135mol)用いたこと以外は合成例4と同様にして、ジアミン化合物(δ)を得た。

[0213]

[化24]



[0214] 合成例7 アルカリ可溶性樹脂 (a-1) の合成

乾燥窒素気流下、ODPA 31.02 g (0.10 mol) をMPA 500 g に溶解させた。ここにBAP 21.96 g (0.085 mol) とSiDA 1.24 g (0.005 mol) をMPA 50 g とともに加えて、40℃で2時間反応させた。次に末端封止剤として3-アミノフェノール 2.18 g (0.02 mol) をMPA 5 g とともに加え、50℃で2時間反応させた。その後、N,N-ジメチルホルムアミドジエチルアセタール 32.39 g (0.22 mol) をMPA 50 g で希釈した溶液を投入した。投入後、50℃で3時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を室温まで冷却した後、溶液を水 3 L に投入して白色沈殿を得た。得られた沈殿を濾過で集めて、水で3回洗浄した後、80℃の真空乾燥機で24時間乾燥し、アルカリ可溶性樹脂であるポリイミド前駆体 (a-1) を得た。

[0215] 合成例17 アルカリ可溶性樹脂 (a-11) の合成

乾燥窒素気流下、BAP 12.92 g (0.050 mol)、6FAP 12.82 g (0.035 mol)、SiDA 1.24 g (0.005 mol)、MAP 2.18 g (0.02 mol)、グリシジルメチルエーテル 52.8 g (0.6 mol) をMPA 500 g に溶解させ、溶液の温度を-15℃まで冷却した。ここにOBBC 29.51 g (0.10 mol) をMPA 50 g に溶解させた溶液を内部の温度が0℃を越えないように滴下した。滴下終了後、-15℃で6時間攪拌を続けた。反応終了後、メタノールを10重量%含んだ水 3 L に溶液を投入して白色の沈殿を集めた。得られた沈殿を濾過で集めて、水で3回洗浄した後、80℃の真空乾燥機で24時間乾燥し、アルカリ可溶性樹脂であるポリベンゾオキサゾール前駆体 (a-11) を得た。

[0216] 合成例 8 ～ 16、18 ～ 25、比較合成例 1 ～ 4

アミン成分、酸成分および重合溶剤を表 1 に記載の通り変更した以外は合成例 7 と同様にしてポリイミド前駆体 (a-2) ～ (a-10)、(a-12) ～ (a-19)、(a'-1) ～ (a'-4) を得た。

[0217] 比較合成例 5

アミン成分、酸成分および重合溶剤を表 1 に記載の通り変更した以外は合成例 17 と同様にしてポリベンゾオキサゾール前駆体 (a'-5) を得た。

[0218] 各実施例、比較例で用いた化合物の名称を以下に示す。市販品以外の化合物は、公知の方法を用いて合成した。

G B L : γ -ブチロラクトン

M P A : 3-メトキシ-N, N-ジメチルプロパンアミド

N M P : N-メチルピロリドン

B A P : 2, 2-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン (フッ素原子を含まないジアミン)

A B P S : ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) スルホン (フッ素原子を含まないジアミン)

B A H F : 9, 9-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) フルオレン (フッ素原子を含まず、フルオレン構造を有するジアミン)

S i D A : 1, 3-ビス (3-アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン (フッ素原子を含まず、ケイ素原子を含むジアミン)

6 F A P : 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 (フッ素原子を含むジアミン)

8 F B Z : 4, 4'-ジアミノオクタフルオロビフェニル (sp²炭素に直接結合しているフッ素原子を含むジアミン)

M A P : 3-アミノフェノール

O D P A : 3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物 (フッ素原子を含まない酸二無水物)

T D A : テトラリン二無水物 (フッ素原子を含まず、脂環構造を含む酸二無

水物)

6FDA: 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(フッ素原子を含む酸二無水物)

OBBC: ジフェニルエーテルジカルボン酸ジクロリド(フッ素原子を含まない酸クロリド)

b-1: 1, 2, 4-トリヒドロキシベンゼン(1つの芳香環内に少なくとも3つのフェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素化合物)

b'-1: 1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン

BTS: p-トルエンスルホン酸ブチル(加熱処理中に特定のスルホン酸および/またはスルホン酸イオンが発生する熱酸発生剤)

s-1: 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(シランカップリング剤)

e-1: 下記に示した構造で表される熱架橋剤

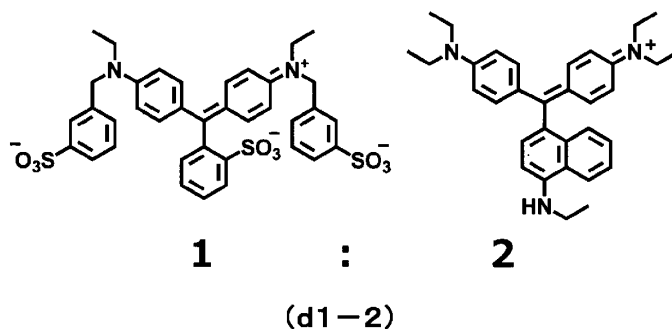
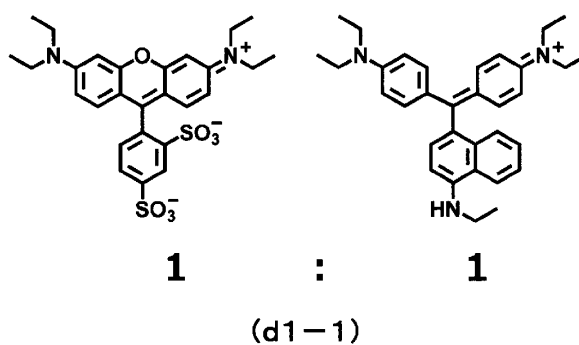
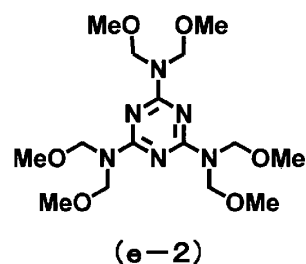
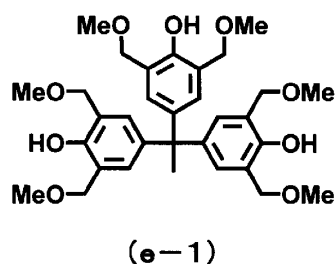
e-2: 下記に示した構造で表される熱架橋剤

d1-1: 下記に示した構造で表される染料

d1-2: 下記に示した構造で表される染料

[0219]

[化25]



[0220] 実施例 1

ポリイミド前駆体 (a-1) 10.0 g、感光性化合物 (c-1) 2.0 g、(e-1) 2.0 g を GBL 50 g に溶解した後、0.2 μm のポリテトラフルオロエチレン製のフィルターでろ過し、ポジ型感光性樹脂組成物のワニス A-1 を得た。得られたワニス A-1 を用いて前記のように硬化膜の電子線マイクロアナライザ測定、硬化膜作製時のリワーク性評価、硬化膜の折り曲げ耐性評価、硬化膜中の β-アルコキシプロピオンアミドの含有量の算出、有機 EL 表示装置の長期信頼性評価、450 nm の遮光性の評価およ

び可視光遮光性の評価を行った。

[0221] 硬化膜はキノンジアジド化合物（c-1）に由来する化合物、すなわち、インデン構造を含むカルボン酸、インデン構造を含むカルボン酸エステル、インデン構造を含むスルホン酸、およびインデン構造を含むスルホン酸アリールエステルからなる群より選ばれる1種類以上を含有する。このことは、プロトン核磁気共鳴分光分析、赤外分光分析、熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析、反応熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析、液体クロマトグラフィー質量分析、および飛行時間型二次イオン質量分析などの方法で硬化膜を分析することにより確認することができる。

[0222] 実施例2～33、比較例1～5

（a）成分、（b）成分、（c）成分、その他成分および溶剤を表2～3に記載の通り変更した以外は実施例1と同様にし、感光性樹脂組成物のワニスを得た。得られたワニスを用いて前記のように硬化膜の電子線マイクロアナライザ測定、硬化膜作製時のリワーク性評価、硬化膜の折り曲げ耐性評価、硬化膜中の β -アルコキシプロピオンアミドの含有量の算出、有機EL表示装置の長期信頼性評価、450nmの遮光性の評価および可視光遮光性の評価を行った。硬化膜中のキノンジアジド化合物（c-1）に由来する化合物については、実施例1と同様である。

[0223]

[表1]

【表1】

	樹脂	重合溶剤	アミン成分										酸成分				
			フッ素原子を含まないジアミン (モル比)										フッ素原子を含まない 酸二無水物 (モル比)		フッ素原子を含まない 酸クロリド (モル比)		
			BAP	ABPS	BAHF	β	γ	δ	SIDA	6FAP	α	8FBZ	モノアミン (モル比)	ODPA	TDA	DBBC	フッ素原子 を含む酸二 無水物 (モル比)
合成例7	a-1	ポリイミド前駆体	MPA	85					5				MAP	100			6FDA
合成例8	a-2	ポリイミド前駆体	MPA	85					5				20	100			
合成例9	a-3	ポリイミド前駆体	MPA		85				5				20	100			
合成例10	a-4	ポリイミド前駆体	MPA	50					5	35			20	100			
合成例11	a-5	ポリイミド前駆体	MPA	70					5	15			20	100			
合成例12	a-6	ポリイミド前駆体	MPA	80					5	5			20	100			
合成例13	a-7	ポリイミド前駆体	MPA	63					5		22		20	100			
合成例14	a-8	ポリイミド前駆体	MPA	75					5		10		20	100			
合成例15	a-9	ポリイミド前駆体	MPA	45		40			5				20	100			
合成例16	a-10	ポリイミド前駆体	NMP	75					5		10		20	100			
合成例17	a-11	ポリベンゾオキサ ゾール前駆体	MPA	50					5	35			20			100	
合成例18	a-12	ポリイミド前駆体	MPA	90									20	100			
合成例19	a-13	ポリイミド前駆体	MPA	80					10				20	100			
合成例20	a-14	ポリイミド前駆体	MPA	75					15				20	100			
合成例21	a-15	ポリイミド前駆体	MPA			85			5				20	100			
合成例22	a-16	ポリイミド前駆体	MPA				85		5				20	100			
合成例23	a-17	ポリイミド前駆体	MPA	85					5				20	100			
合成例24	a-18	ポリイミド前駆体	MPA	85					5				20	50			
合成例25	a-19	ポリイミド前駆体	MPA					85	5				20	70	30		
比較合成例1	a'-1	ポリイミド前駆体	MPA	35					5	50			20	100			
比較合成例2	a'-2	ポリイミド前駆体	MPA	50					5			35	20	100			
比較合成例3	a'-3	ポリイミド前駆体	MPA						5		85		20	100			
比較合成例4	a'-4	ポリイミド前駆体	MPA	85					5				20	100			100
比較合成例5	a'-5	ポリベンゾオキサ ゾール前駆体	MPA						5	85			20			100	

[0224]

[表2-1]

感光性樹脂組成物		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
感光性樹脂組成物組成	a-1	10. 0 g								
	a-2		10. 0 g							
	a-3			10. 0 g						
	a-4				10. 0 g					
	a-5					10. 0 g				
	a-6						10. 0 g			
	a-7							10. 0 g		
	a-8								10. 0 g	
	a-9									10. 0 g
	a-10									
	a-11									
(c) 成分	c-1	2. 0 g	2. 0 g	2. 0 g	2. 0 g	2. 0 g	2. 0 g	2. 0 g	2. 0 g	2. 0 g
(b) 成分	b-1									
	b'-1									
その他	e-1	2. 0 g	2. 0 g	2. 0 g	2. 0 g	2. 0 g	2. 0 g	2. 0 g	2. 0 g	2. 0 g
	BTS									
	p-1									
溶剤	GBL	50 g	50 g	50 g	50 g	50 g	50 g	50 g	50 g	50 g
	硬化膜のF/C比	0	0	0	0.045	0.020	0.007	0.046	0.021	0
硬化膜中のβ-アルコキシプロピオンミドの含有量（質量%）	硬化膜のSi/C比	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
	硬化膜中のβ-アルコキシプロピオンミドの含有量（質量%）	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
評価結果	硬化膜作製時のリワーク性	B	B	A	A	A	B	A	A	A
	硬化膜の折り曲げ耐性	0.1	0.1	0.5	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.3
	判定	S	S	B	A	S	S	A	S	A
	有機EL表示装置の長期信頼性	410	410	410	360	380	400	380	400	410
	判定	S	S	S	B	A	S	A	S	S
450nmの透光性	透過率（%）	88	88	88	88	88	88	88	88	88
可視光透光性	1μm当たりのOD値（00/μm）	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

[0225]

[表2-2]

[表2-2]		実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
感光性樹脂組成物		A-10	A-11	A-12	A-13	A-14	A-15	A-16	A-17	A-18
感光性樹脂組成物組成	(a) 成分	a-1								
		a-2								
		a-3								
		a-4						10.0g	10.0g	10.0g
		a-5								
		a-6								
		a-7		10.0g	10.0g	10.0g	10.0g			
		a-8								
		a-9								
		a-10	10.0g							
		a-11		10.0g						
評価結果	(c) 成分	c-1	2.0g	2.0g	2.0g	2.0g	2.0g	2.0g	2.0g	2.0g
	(b) 成分	b-1		2.0g	2.0g			2.0g		2.0g
	その他	b'-1			2.0g					
		e-1	2.0g	2.0g	2.0g	2.0g	2.0g	2.0g	2.0g	2.0g
		BTS				0.5g			0.5g	0.5g
		p-1					2.0g			
	溶剤	GBL	50g	50g	50g	50g	50g	50g	50g	50g
	硬化膜のF/C比		0.021	0.046	0.045	0.046	0.045	0.044	0.044	0.044
		硬化膜のSi/C比	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
	硬化膜中の β -アールコキシプロピオンミドの含量 (質量%)									
	硬化膜作製時のリワーク性									
評価結果	硬化膜の折り曲げ耐性	最小曲率半径 (mm)								
		判定								
	有機EL表示装置の長期信頼性	輝度半減時間 (hr)								
		判定								
	450nmの透光性	透過率 (%)								
可視光透光性		1 μ m当たりのOD値 (OD/ μ m)								
		0.1								

[0226]

[表2-3]

【表2-3】		実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	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	実施例30
感光性樹脂組成物		A-19	A-20	A-21	A-22	A-23	A-24	A-25	A-26	A-27	A-28	A-29	A-30
(a)成分	a-1				10.0g	10.0g	10.0g						
	a-12	10.0g											
	a-13		10.0g										
	a-14			10.0g									
	a-15								10.0g				
	a-16									10.0g			
	a-17										10.0g		
	a-18											10.0g	
	a-19												10.0g
	a-1	2.0g	2.0g	2.0g	2.0g	2.0g	2.0g	2.0g	2.0g	2.0g	2.0g	2.0g	2.0g
(c)成分	a-1												
(b)成分	b-1												
その他	b'-1												
	a-1	2.0g	2.0g	2.0g	2.0g	2.0g	2.0g	2.0g	2.0g	2.0g	2.0g	2.0g	2.0g
	BTS												
	p-1												
溶剤	a-1												
	GBL	50g	50g	50g	50g	50g	0.5g	2.0g					
	酸化膜のF/C比	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	酸化膜のS1/C比	0	0.004	0.006	0.003	0.009	0.005	0.011	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
	酸化膜中のβ-アルコキシプロピオンアミドの含有量(質量%)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	酸化膜作製時のリワーク性	B	B	B	B	B	B	B	A	A	A	A	A
	酸化膜の折り曲げ耐性	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.3	0.5	0.2	0.5
	判定	A	S	S	S	S	S	S	A	A	B	A	B
	硬化半減時間(h r)	410	390	370	410	360	380	360	410	410	410	410	410
	有機EL表示装置の長期信頼性	S	A	B	S	B	A	B	S	S	S	S	S
評価結果	450nmの発光性	88	88	88	88	88	88	88	88	88	88	88	88
	可視光発光性	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

[0227]

[表2-4]

【表 2-4】		感光性樹脂組成物			実施例 3 1	実施例 3 2	実施例 3 3
感光性樹脂組成物組成	(a) 成分	a-1			A-31	A-32	A-33
	(c) 成分	c-1			10.0g	10.0g	10.0g
	(b) 成分	b-1			2.0g	2.0g	2.0g
		b-2			2.0g	2.0g	2.0g
	その他	e-2			2.0g	2.0g	2.0g
		d1-1					1.0g
		d2-1					0.8g
	溶剤	GBL			50g	50g	50g
評価結果	硬化膜のF/C比				0	0	0
	硬化膜のSi/C比				0.002	0.002	0.002
	硬化膜中のβ-アルコキシプロピオンミドの含有量(質量%)				0.2	0.2	0.2
	硬化膜作製時のリワーク性				B	B	B
	硬化膜の折り曲げ耐性	最小曲率半径(mm)			0.1	0.1	0.1
		判定			S	S	S
	有機EL表示装置の長期信頼性	輝度半減時間(hr)			410	420	420
		判定			S	S	S
	450nmの遮光性	透過率(%)			5	27	4
		可視光遮光性			0.2	0.1	0.9

[0228]

[表3]

【表3】		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
感光性樹脂組成物		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
感光性樹脂組成物	(a) 成分	a'-1	10.0g			
		a'-2				
		a'-3	10.0g			
		a'-4		10.0g		
		a'-5			10.0g	
	(c) 成分	c-1	2.0g	2.0g	2.0g	2.0g
	(b) 成分	b-1				
		b'-1				
	その他	e-1	2.0g	2.0g	2.0g	2.0g
		BTS				
		p-1				
	溶剤	GBL	50g	50g	50g	50g
		硬化膜のF/C比	0.063	0.073	0.135	0.109
	硬化膜中のβ-アールコキシプロピオンアミドの含有量(質量%)		0.002	0.002	0.002	0.002
	硬化膜作製時のリワーク性		0.2	0.2	0.2	0.2
評価結果	硬化膜の折り曲げ耐性		A	A	A	A
	最小曲率半径(mm)		0.2	0.3	0.3	0.3
	判定		A	A	A	A
	有機EL表示装置の長期信頼性		340	340	330	320
	輝度半減時間(hr)		C	C	C	C
	判定		88	88	88	88
450nmの遮光性						
可視光遮光性						
1μm当たりのOD値(／μm)		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

符号の説明

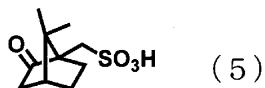
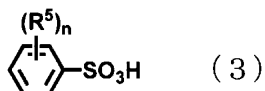
- [0229] 1 : 基板
- 2 : TFT
- 3 : TFT絶縁層
- 4 : 配線

- 5 : 平坦化層
- 6 : コンタクトホール
- 7 : 第一電極
- 8 : 画素分割層
- 9 : 有機EL層
- 10 : 第二電極
- 11 : 表示装置
- 12 : 発光素子
- 13 : 硬化膜
- 14、14c : 金属配線
- 15 : 対向基板
- 16 : 電極端子
- 17 : 発光素子駆動基板
- 18 : 駆動素子
- 19 : バリアメタル
- 20 : はんだバンプ
- 21 : 無アルカリガラス基板
- 22 : 第一電極（透明電極）
- 23 : 補助電極
- 24 : 画素分割層
- 25 : 有機EL層
- 26 : 第二電極（非透明電極）

請求の範囲

- [請求項1] ポリイミドおよび／またはポリベンゾオキサゾールを含む硬化膜であって、
- 該硬化膜の断面を電子線マイクロアナライザで測定した際に得られるフッ素原子と炭素原子のモル比F（フッ素原子）／C（炭素原子）が0以上0.05以下である硬化膜。
- [請求項2] さらにインデン構造を含むカルボン酸、インデン構造を含むカルボン酸エステル、インデン構造を含むスルホン酸、およびインデン構造を含むスルホン酸アリアルエステルからなる群より選ばれる1種類以上の化合物を含む、請求項1に記載の硬化膜。
- [請求項3] さらにポリヒドロキシスチレン、および／または、ポリヒドロキシスチレン／ポリスチレン共重合体を有する、請求項1または2に記載の硬化膜。
- [請求項4] さらに1つの芳香環内に少なくとも3つのフェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素化合物を有する、請求項1または2に記載の硬化膜。
- [請求項5] さらにβ-アルコキシプロピオンアミドを含有する、請求項1または2に記載の硬化膜。
- [請求項6] さらに式（3）～式（5）のいずれかで表される化合物からなる群より選択される1種類以上のスルホン酸、または、式（3）～式（5）のいずれかで表される化合物からなる群より選択される1種類以上のスルホン酸に由来するスルホン酸イオンを有する、請求項1または2に記載の硬化膜：

[化1]



式(3)中、 R^5 はそれぞれ独立に、水素原子または炭素数1～10の1価の有機基、 n は1～5の整数を表す；式(4)中、 R^6 は炭素数1～10の1価の有機基を表す。

[請求項7]

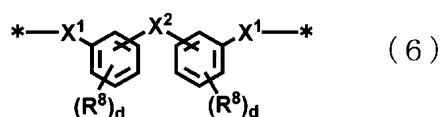
前記ポリイミドおよび／またはポリベンゾオキサゾールが、酸成分とアミン成分からなる繰り返し単位を有し、

全ての繰り返し単位における酸成分およびアミン成分をそれぞれ100mol%とした場合、酸成分およびアミン成分の合計200mol%のうち、フルオレン構造を有する酸成分およびフルオレン構造を有するアミン成分の合計が0mol%以上50mol%以下である、請求項1または2に記載の硬化膜。

[請求項8]

前記ポリイミドおよび／またはポリベンゾオキサゾールが式(6)で表される残基を有する、請求項1または2に記載の硬化膜：

[化2]



式(6)中、 X^1 はそれぞれ独立に、直接結合、式(7)で表される2価の基、または式(8)で表される2価の基、 X^2 は式(9)または式(10)で表される2価の基、 R^8 はそれぞれ独立に、炭素数1～4のアルキル基または水酸基、 d はそれぞれ独立に、0～4の整数を表す；

[化3]



式(7)および式(8)中、 R^9 はそれぞれ独立に、炭素数1～4のアルキル基または水酸基、 e はそれぞれ独立に、0～4の整数を表す； $*$ は式(6)中の $*$ を表し、 $**$ は芳香環に結合する結合点を表す；

[化4]



式(9)および式(10)中、 R^{11} はそれぞれ独立に、炭素数1～4のアルキル基、 R^{12} および R^{13} は、それぞれ独立に、炭素数1～10の炭化水素基または水素原子、 $*$ は芳香環に結合する結合点を表す； f はそれぞれ独立に、1～4の整数、 g は1または2を表す；ただし、 R^{12} と R^{13} は異なる置換基を表す。

[請求項9]

前記ポリイミドおよび／またはポリベンゾオキサゾールが、酸成分とアミン成分からなる繰り返し単位を有し、

全ての繰り返し単位における酸成分およびアミン成分をそれぞれ100m o l %とした場合、酸成分およびアミン成分の合計200m o l %のうち、脂環構造を有する酸成分および脂環構造を有するアミン成分の合計が0m o l %以上40m o l %以下である、請求項1または2に記載の硬化膜。

[請求項10]

前記ポリイミドおよび／またはポリベンゾオキサゾールが、 sp^2 炭素に直接結合しているフッ素原子を有する繰り返し単位を含む、請求項1または2に記載の硬化膜。

[請求項11]

前記ポリイミドおよび／またはポリベンゾオキサゾールが、酸成分

とアミン成分からなる繰り返し単位を有し、

全ての繰り返し単位における酸成分およびアミン成分をそれぞれ100mol%とした場合、酸成分およびアミン成分の合計200mol%のうち、前記sp²炭素に直接結合しているフッ素原子を有する酸成分および前記sp²炭素に直接結合しているフッ素原子を有するアミン成分の合計が5mol%以上100mol%以下である、請求項10に記載の硬化膜。

[請求項12] 前記硬化膜の断面を電子線マイクロアナライザで測定した際に得られるケイ素原子と炭素原子のモル比Si（ケイ素原子）/C（炭素原子）が0.001以上0.005以下である、請求項1または2に記載の硬化膜。

[請求項13] 膜厚2.0μmにおける波長450nmの光の透過率が30%以下である、請求項1または2に記載の硬化膜。

[請求項14] 膜厚1μm当たりの可視光におけるOD値が0.5～1.5である、請求項1または2に記載の硬化膜。

[請求項15] 請求項1または2に記載の硬化膜を有する有機EL表示装置。

[請求項16] さらにブラックマトリクスを有するカラーフィルタを有する、請求項15に記載の有機EL表示装置。

[請求項17] 請求項1または2に記載の硬化膜を有する電子部品。