

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6153571号  
(P6153571)

(45) 発行日 平成29年6月28日 (2017.6.28)

(24) 登録日 平成29年6月9日 (2017.6.9)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 G 69/28 (2006.01)

C O 8 G 69/28

H O 5 B 33/10 (2006.01)

H O 5 B 33/10

H O 1 L 51/50 (2006.01)

H O 5 B 33/14

A

H O 5 B 33/02 (2006.01)

H O 5 B 33/02

請求項の数 14 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2015-148813 (P2015-148813)  
 (22) 出願日 平成27年7月28日 (2015.7.28)  
 (65) 公開番号 特開2016-37604 (P2016-37604A)  
 (43) 公開日 平成28年3月22日 (2016.3.22)  
 審査請求日 平成28年11月10日 (2016.11.10)  
 (31) 優先権主張番号 62/034,399  
 (32) 優先日 平成26年8月7日 (2014.8.7)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 513071182  
 アクロン ポリマー システムズ, インク  
 .  
 アメリカ合衆国 44308 オハイオ州  
 アクロン ノース・サミット・ストリー  
 ト 62  
 (73) 特許権者 000002141  
 住友ベークライト株式会社  
 東京都品川区東品川2丁目5番8号  
 (74) 代理人 100110928  
 弁理士 遠水 進治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミドの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記工程 (a) ~ (c) を含む、ポリアミドの製造方法。

工程 (a) : アミド系有機溶媒を含有せず、かつラクトン類を含有する非アミド系有機溶媒にジアミンを溶解すること。

工程 (b) : 工程 (a) で得られた溶液にジ酸ジクロライドを添加し、前記ジアミンと前記ジ酸ジクロライドを反応させてポリアミドを得ること。

工程 (c) : 工程 (b) において、少なくとも一部の前記ジ酸ジクロライドの添加後又は添加と同時に、塩酸をトラップできるトラッピング試薬を添加すること。

【請求項 2】

前記非アミド系有機溶媒が白濁又はゲル化した状態で、前記トラッピング試薬を添加する、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

下記工程 (a') ~ (c') を含む、ポリアミドの製造方法。

工程 (a') : 10 質量 % 以下のアミド系有機溶媒を含有し、かつラクトン類を含有する非アミド系有機溶媒にジアミンを溶解すること。

工程 (b') : 工程 (a') で得られた溶液にジ酸ジクロライドを添加し、前記ジアミンと前記ジ酸ジクロライドを反応させてポリアミドを得ること。

工程 (c') : 工程 (b') の前、工程 (b') の開始と同時に、及び工程 (b') の間の少なくともいずれかに、塩酸をトラップできるトラッピング試薬を添加すること。

10

20

## 【請求項 4】

前記非アミド系有機溶媒の白濁又はゲル化が抑制された状態で、前記トラッピング試薬を添加する、請求項 3 に記載の製造方法。

## 【請求項 5】

前記非アミド系有機溶媒が、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、又はそれらの混合物を含む、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の製造方法。

## 【請求項 6】

得られた前記ポリアミドを溶媒に溶解することによりポリアミド溶液を得る工程を含む、請求項 1 から 5 のいずれかに記載の製造方法。

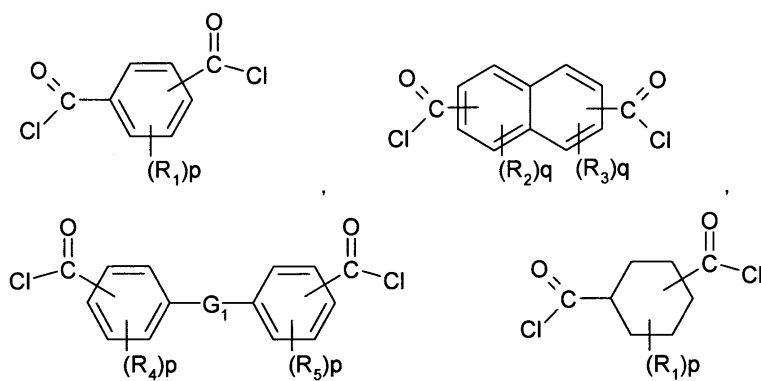
## 【請求項 7】

前記トラッピング試薬が、酸化プロピレンを含む、請求項 1 から 6 のいずれかに記載の製造方法。

## 【請求項 8】

前記ジ酸ジクロライドが、

## 【化 1】



からなる群から選択される一種以上を含む、請求項 1 から 7 のいずれかに記載の製造方法。

[ 上記式において、 $p = 4$ 、 $q = 3$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ は、水素、ハロゲン、アルキル、置換アルキル、ニトロ、シアノ、チオアルキル、アルコキシ、置換アルコキシ、アリール、置換アリール、アルキルエステル、置換アルキルエステル、及び、それらの組み合わせからなる群から選択され、 $G_1$ は、共有結合、 $CH_2$ 基、 $C(CH_3)_2$ 基、 $C(CF_3)_2$ 基、 $C(CX_3)_2$ 基（但し $X$ はハロゲン）、 $CO$ 基、 $O$ 原子、 $S$ 原子、 $SO_2$ 基、 $Si(CH_3)_2$ 基、 $9,9$ -フルオレン基、置換 $9,9$ -フルオレン基、及び $OZO$ 基からなる群から選択され、 $Z$ は、アリール基又は置換アリール基である。 ]

## 【請求項 9】

前記ジ酸ジクロライドが、テレフタロイルジクロライド、イソフタロイルジクロライド、 $2,6$ -ナフトロイルジクロライド、 $4,4'$ -ビフェニルジカルボニルジクロライド、及び、テトラヒドロテレフタロイルジクロライドからなる群から選択される一種以上を含む、請求項 1 から 8 のいずれかに記載の製造方法。

## 【請求項 10】

前記ジアミンが、

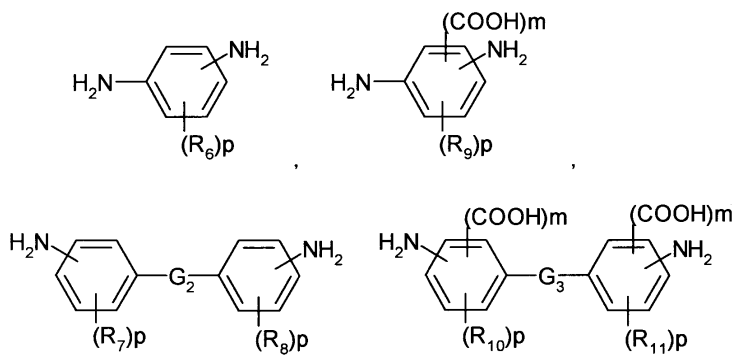
10

20

30

40

## 【化 2】



10

からなる群から選択される一種以上を含む、請求項 1 から 9 のいずれかに記載の製造方法。

〔上記式において、 $p = 4$ 、 $m = 1$  又は  $2$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$  は、水素、ハロゲン、アルキル、置換アルキル、ニトロ、シアノ、チオアルキル、アルコキシ、置換アルコキシ、アリール、置換アリール、アルキルエステル、置換アルキルエステル、及び、それらの組み合わせからなる群から選択され、 $G_2$  及び  $G_3$  は、共有結合、 $CH_2$  基、 $C(CH_3)_2$  基、 $C(CF_3)_2$  基、 $C(CX_3)_2$  基（但し  $X$  はハロゲン）、 $CO$  基、 $O$  原子、 $S$  原子、 $SO_2$  基、 $Si(CH_3)_2$  基、 $9,9$ -フルオレン基、置換  $9,9$ -フルオレン基、及び  $OZO$  基からなる群から選択され、 $Z$  は、アリール基又は置換アリール基である。〕

20

## 【請求項 11】

前記ジアミンが、 $4,4'$ -ジアミノ- $2,2'$ -ビストリフルオロメチルベンジジン、 $9,9$ -ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、 $9,9$ -ビス(3-フルオロ-4-アミノフェニル)フルオレン、 $2,2'$ -ビストリフルオロメトキシルベンジジン、 $4,4'$ -ジアミノ- $2,2'$ -ビストリフルオロメチルジフェニルエーテル、ビス(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェニルオキシル)ベンゼン、ビス(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェニルオキシル)ピフェニル、 $3,5$ -ジアミノ安息香酸、及び、ビス(4-アミノフェニル)スルホン(DDS)からなる群から選択される一種以上を含む、請求項 1 から 10 のいずれかに記載の製造方法。

30

## 【請求項 12】

前記アミド系有機溶媒が、 $N,N$ -ジメチルアセトアミド(DMAc)、 $N$ -メチル-2-ピロリドン(NMP)、 $N,N$ -ジメチルホルムアミド(DMF)、3-メトキシ- $N,N$ -ジメチルプロピオンアミド、3-ブトキシ- $N,N$ -ジメチルプロパンアミド、1-エチル-2-ピロリドン、 $N,N$ -ジメチルプロピオンアミド、 $N,N$ -ジメチルブチルアミド、 $N,N$ -ジエチルアセトアミド、 $N,N$ -ジエチルプロピオンアミド、1-メチル-2-ピペリジノンまたはこれらの混合物である、請求項 1 から 11 のいずれかに記載の製造方法。

## 【請求項 13】

40

下記ステップ(I)及び(II)を含む、ディスプレイ用素子、光学用素子、照明用素子又はセンサ素子の製造方法。

(I) 請求項 1 から 12 のいずれかに記載の製造方法により製造されたポリアミドの溶液を支持材へ塗布してポリアミドフィルムを形成する。

(II) 前記ポリアミドフィルムの一側の面上にディスプレイ用素子、光学用素子、照明用素子、又は、センサ素子を形成する。

ただし、前記支持材又はその表面は、ガラス又はシリコンウエハーで構成される。

## 【請求項 14】

さらに、形成されたディスプレイ用素子、光学用素子、照明用素子又はセンサ素子を支持材から剥離する工程を含む、請求項 13 に記載のディスプレイ用素子、光学用素子、照

50

明用素子又はセンサ素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、ポリアミドの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ディスプレイ用素子には透明性が必要とされるため、その基板としてガラス板を用いたガラス基板が使用されていた。しかし、ガラス基板を用いたディスプレイ用素子は、重量が重い、割れる、曲がらない等の問題点が指摘されることがあった。そこで、ガラス基板に換えて透明樹脂フィルムを使用する試みが提案された。光学用途の透明樹脂としては、透明度が高いポリカーボネート等が知られるが、ディスプレイ用素子の製造に用いる場合には耐熱性や機械強度が問題となる。一方、耐熱性の樹脂としてポリイミドが挙げられるが、一般的なポリイミドは茶褐色に着色しているため光学用途には問題があり、また、透明性を有するポリイミドとしては、環状構造を有するポリイミドが知られているが、これは耐熱性が低下するという問題がある。

【0003】

特許文献1又は2は、マイクロエレクトロニクス機器の透明フレキシブル基板のための芳香族ポリアミドフィルムに関する。これらの文献は、ポリアミドの合成方法として、アミド系溶剤(DMAc)にジアミンを溶解し、ついでジ酸ジクロライドを添加してゲルを形成させ、その後PRO(酸化プロピレン)を添加し、ゲルを粉碎して均一なポリアミド溶液を得る方法を開示する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】WO2012/129422

【特許文献2】特表2014-508851号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

アミド系溶媒は、近年、その環境負荷が懸念されている。そこで、本開示は、一又は複数の実施形態において、合成時におけるアミド系溶媒の使用が低減されたポリアミドの製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本開示は、一又は複数の実施形態において、下記工程(a)~(c)を含む、ポリアミドの製造方法に関する。

工程(a): アミド系有機溶媒を含有せず、かつラクトン類を含有する非アミド系有機溶媒にジアミンを溶解すること。

工程(b): 工程(a)で得られた溶液にジ酸ジクロライドを添加し、前記ジアミンと前記ジ酸ジクロライドを反応させてポリアミドを得ること。

工程(c): 工程(b)において、少なくとも一部の前記ジ酸ジクロライドの添加後又は添加と同時に、塩酸をトラップできるトラッピング試薬を添加すること。

【0007】

本開示は、その他の一又は複数の実施形態において、下記工程(a')~(c')を含む、ポリアミドの製造方法に関する。

工程(a'): 10質量%以下のアミド系有機溶媒を含有する非アミド系有機溶媒にジアミンを溶解すること。

工程(b'): 工程(a')で得られた溶液にジ酸ジクロライドを添加し、ジアミンとジ酸ジクロライドを反応させてポリアミドを得ること。

工程(c')：工程(b')の前、工程(b')の開始と同時、及び工程(b')の間の少なくともいずれかに、塩酸をトラップできるトラッピング試薬を添加すること。

【0008】

本開示は、一又は複数の実施形態において、本開示に係る製造方法により製造されたポリアミド溶液に関し、また、下記ステップ(I)及び(II)を含む、ディスプレイ用素子、光学用素子、照明用素子又はセンサ素子の製造方法に関する。

(I)本開示に係る製造方法により製造されたポリアミド溶液を支持材へ塗布してフィルムを形成する。

(II)前記ポリアミドフィルムの一方向の面上にディスプレイ用素子、光学用素子、照明用素子、又は、センサ素子を形成する。

ここで、前記支持材又はその表面は、ガラス又はシリコンウエハーで構成される。

【発明の効果】

【0009】

本開示によれば、一又は複数の実施形態において、ポリアミドの重合反応におけるアミド系溶媒の使用が低減されたポリアミドの製造方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】図1は、一実施形態にかかるOLED素子又はセンサ素子の製造方法を説明する概略図である。

【図2】図2は、一実施形態にかかる有機EL素子1の構成を示す概略断面図である。

【図3】図3は、一実施形態にかかるセンサ素子10の構成を示す概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

アミド系溶媒にジアミンを溶解し、ついでジ酸ジクロライドを添加して反応してポリアミドを合成する場合、重合反応により発生する塩酸と前記ジアミンとが塩酸塩を形成して白濁又はゲル化し、重合反応が進まなくなる。そのため、塩酸をトラップする薬剤(例えば、酸化プロピレン(PrO)、以下、「トラッピング試薬」ともいう)が、ジ酸ジクロライドの添加前、添加と同時、あるいは、添加後に、反応液に添加される。

【0012】

本発明者らは、アミド系溶媒に替えて非アミド系溶媒を使用することを検討した。非アミド系溶媒にジアミンを溶解し、ついでジ酸ジクロライドを添加すると、アミド系溶媒の場合と同様に、重合反応により発生する塩酸と前記ジアミンとが塩酸塩を形成して白濁又はゲル化し、重合反応が進まなくなる。そこで、トラッピング試薬の使用を検討した。

【0013】

まず、非アミド系溶媒にジアミンを溶解し、ついでトラッピング試薬を添加し、その後にジ酸ジクロライドを添加するという順番を試みた。しかし、この添加順では、ポリアミドの重合反応が開始されないことが見出された。これは、アミド系溶媒の場合と異なり非アミド系溶媒中では、ジ酸ジクロライドより先に添加されたトラッピング試薬がジアミンと反応又は安定化してしまうことが原因だと考えられる。

【0014】

次に、非アミド系溶媒にジアミンを溶解し、ついでジ酸ジクロライドを添加し、重合反応により発生した塩酸と前記ジアミンとの塩酸塩で白濁又はゲル化した状態にトラッピング試薬を添加するという順番を試みた。すると、トラッピング試薬がジアミンと反応又は安定化することなく塩酸をトラップでき、その結果、白濁及びゲル化が透明化し、重合反応が促進され増粘することが見出された。すなわち、本開示は、一又は複数の実施形態において、アミド系溶媒を使用せず、かつ、非アミド系溶媒を使用する場合であっても、ジアミン、ジ酸ジクロライド、トラッピング試薬の順に添加することで、ポリアミドの合成が可能になる、という知見に基づく。すなわち、本開示は、一又は複数の実施形態において、下記工程(a)~(c)を含む、ポリアミドの製造方法(以下、「本開示の第1の製造方法」ともいう。)に関する。

10

20

30

40

50

工程 ( a ) : 非アミド系有機溶媒にジアミンを溶解すること。

工程 ( b ) : 工程 ( a ) で得られた溶液にジ酸ジクロライドを添加し、ジアミンとジ酸ジクロライドを反応させてポリアミドを得ること。

工程 ( c ) : 工程 ( b ) において、少なくとも一部のジ酸ジクロライドの添加後又は添加と同時に、塩酸をトラップできるトラッピング試薬を添加すること。

【 0 0 1 5 】

本開示の第 1 の製造方法によれば、アミド系溶媒を使用せずにポリアミドの合成ができるという効果が奏されうる。アミド系溶媒の非存在下で白濁又はゲル化した状態にトラッピング試薬を添加しても、トラッピング試薬がジアミンと反応又は安定化することなく塩酸をトラップできるメカニズムの詳細は明らかではないが、以下のように推察される。すなわち、白濁又はゲル化の状態ではジアミンはジ酸ジクロライドと安定化しており、トラッピング試薬がジアミンと反応又は安定化することなく塩酸をトラップできると考えられる。但し、本開示はこのメカニズムに限定して解釈されなくてもよい。

10

【 0 0 1 6 】

本開示の第 1 の製造方法では、工程 ( b ) において、重合反応により発生する塩酸と前記ジアミンとが塩酸塩を形成して反応液の白濁及びゲル化が発生する。本開示は、その他の一又は複数の実施形態において、溶媒として少量のアミド系有機溶媒を含有する非アミド系有機溶媒を使用すると、前記白濁及びゲル化の発生を抑制できるという知見に基づく。

【 0 0 1 7 】

20

すなわち、本開示は、一又は複数の実施形態において、下記工程 ( a ' ) ~ ( c ' ) を含む、ポリアミドの製造方法 ( 以下、「本開示の第 2 の製造方法」ともいう。 ) に関する。

工程 ( a ' ) : 1 0 質量 % 以下のアミド系有機溶媒を含有する非アミド系有機溶媒にジアミンを溶解すること。

工程 ( b ' ) : 工程 ( a ' ) で得られた溶液にジ酸ジクロライドを添加し、ジアミンとジ酸ジクロライドを反応させてポリアミドを得ること。

工程 ( c ' ) : 工程 ( b ' ) の前、工程 ( b ' ) の開始と同時、及び工程 ( b ' ) の間の少なくともいずれかに、塩酸をトラップできるトラッピング試薬を添加すること。

【 0 0 1 8 】

30

本開示の第 2 の製造方法によれば、一又は複数の実施形態において、アミド系溶媒の使用を抑制しつつポリアミドの合成ができるという効果が奏されうる。また、本開示の第 2 の製造方法によれば、一又は複数の実施形態において、反応液の白濁又はゲル化を発生させることなくポリアミドを合成できるという効果が奏されうる。白濁又はゲル化が発生しないことで、重合反応がより均一に進むと考えられる。

【 0 0 1 9 】

本開示の第 2 の製造方法において、白濁又はゲル化が抑制できるメカニズムの詳細は明らかではないが、以下のように推察される。すなわち、トラッピング試薬がジ酸ジクロライドの後に添加される場合、重合反応で発生した塩酸は、非アミド系有機溶媒に含有されるアミド系溶媒にいったん捕捉され、その後、添加されるトラッピング試薬にトラップされる。そのため、塩酸とジアミンとの塩酸塩の形成がされず、白濁又はゲル化が抑制できると考えられる。また、トラッピング試薬が、ジ酸ジクロライドの前に添加される場合、トラッピング試薬は、非アミド系有機溶媒に含有されるアミド系溶媒にいったん捕捉されるため、ジアミンと反応又は安定化することがなく、重合反応の開始が阻害されない。また、重合反応で発生した塩酸はトラッピング試薬によりトラップされるため、塩酸とジアミンとの塩酸塩の形成がされず、白濁又はゲル化が抑制できると考えられる。但し、本開示はこのメカニズムに限定して解釈されなくてもよい。

40

【 0 0 2 0 】

[ 非アミド系有機溶媒 ]

本開示に係る製造方法において、ポリアミドの重合反応に用いる非アミド系有機溶媒、

50

すなわち、工程（a）又は（a'）における非アミド系有機溶媒は、一又は複数の実施形態において、非プロトン性溶媒であり、さらなる一又は複数の実施形態において、ポリアミド重合反応におけるアミド系溶媒の使用低減の観点から、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、又はそれらの混合物が好ましい。なお、本開示において、「本開示に係る製造方法」は、本開示の第1の製造方法及び本開示の第2の製造方法を含む。

#### 【0021】

本開示の第1の製造方法は、一又は複数の実施形態では、重合反応の溶媒は、非アミド系有機溶媒のみを使用し、あるいは、アミド系溶媒を使用しない。したがって、本開示の第1の製造方法では、ポリアミドの合成をアミド系溶媒の不存在下で行うことができる。

#### 【0022】

本開示の第2の製造方法では、一又は複数の実施形態では、10質量%以下のアミド系有機溶媒を含有する非アミド系有機溶媒を使用する。

#### 【0023】

##### 〔アミド系有機溶媒〕

本開示の第2の製造方法で使用するアミド系溶媒は、一又は複数の実施形態において、N,N-ジメチルアセトアミド（DMAc）、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロピオンアミド、3-ブトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、1-エチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルプロピオンアミド、N,N-ジメチルブチルアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジエチルプロピオンアミド、1-メチル-2-ピペリジノン、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

#### 【0024】

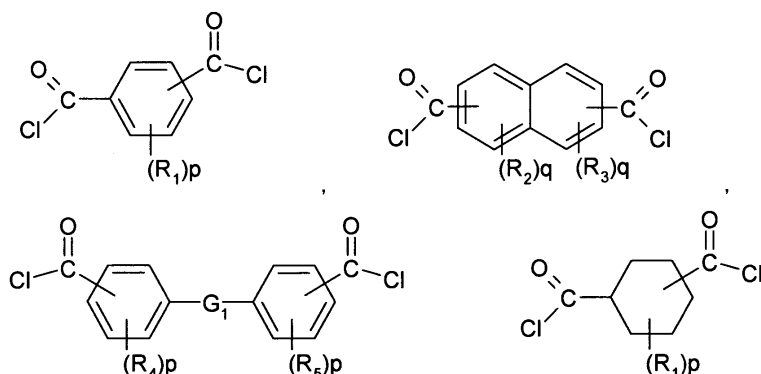
本開示の第2の製造方法の重合反応に用いる溶媒について、アミド系有機溶媒の全溶媒に対する含有量、又は、非アミド系有機溶媒及びアミド系有機溶媒の合計に対する含有量は、一又は複数の実施形態において、ポリアミド重合反応におけるアミド系溶媒の使用低減の観点から、10質量%以下、9質量%以下、又は8質量%以下である。また、重合反応における白濁又はゲル化を抑制する観点から、5質量%以上、6質量%以上、又は7質量%以上である。したがって、本開示の第2の製造方法では、ポリアミドの合成におけるアミド系溶媒の使用を低減して行うことができる。

#### 【0025】

##### 〔ジ酸ジクロライド〕

本開示に係る製造方法に使用するジ酸ジクロライドは、特に制限されず、ポリアミドフィルムを合成するモノマーとして使用される公知の、及び今後モノマーとして使用されるジ酸ジクロライドが挙げられる。ジ酸ジクロライドは、一又は複数の実施形態において、ディスプレイ用素子、光学用素子、照明用素子又はセンサ素子など電子部品に使用するポリアミドフィルムに使用するポリアミドを製造する観点から、

#### 【化1】



及びこれらの組み合わせからなる群から選択されるものが挙げられる。

## 【 0 0 2 6 】

上記ジ酸ジクロライドの式において、 $p = 4$ 、 $q = 3$ であり、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ は水素、ハロゲン（フッ化物、塩化物、臭化物、及びヨウ化物）、アルキル、ハロゲン化アルキル等の置換アルキル、ニトロ、シアノ、チオアルキル、アルコキシ、ハロゲン化アルコキシ等の置換アルコキシ、アリール、ハロゲン化アリール等の置換アリール、アルキルエステル、及びハロゲン化アリール等の置換アルキルエステル、並びにその組み合わせからなる群から選択される。なお、 $R_1$ はそれぞれ異なってもよく、 $R_2$ はそれぞれ異なってもよく、 $R_3$ はそれぞれ異なってもよく、 $R_4$ はそれぞれ異なってもよく、 $R_5$ はそれぞれ異なってもよい。 $G_1$ は共有結合、 $CH_2$ 基、 $C(CH_3)_2$ 基、 $C(CF_3)_2$ 基、 $C(CX_3)_2$ 基（但しXはハロゲン）、CO基、O原子、S原子、 $SO_2$ 基、 $Si(CH_3)_2$ 基、9,9-フルオレン基、置換9,9-フルオレン基、及びOZO基からなる群から選択され、Zはフェニル基、ビフェニル基、パーフルオロビフェニル基、9,9-ビスフェニルフルオレン基、及び置換9,9-ビスフェニルフルオレン基等のアリール基又は置換アリール基である。

10

## 【 0 0 2 7 】

これらのなかでも、ジ酸ジクロライドは、一又は複数の実施形態において、ディスプレイ用素子、光学用素子、照明用素子又はセンサ素子など電子部品に使用するポリアミドフィルムに使用するポリアミドを製造する観点から、テレフタロイルジクロライド、イソフタロイルジクロライド、2,6-ナフトロイルジクロライド、4,4'-ビフェニルジカルボニルジクロライド、及び、テトラヒドロテレフタロイルジクロライド、並びにこれらの組み合わせが挙げられる。

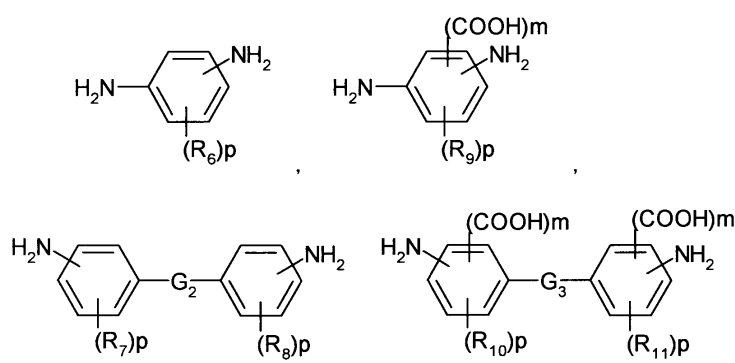
20

## 【 0 0 2 8 】

## 〔 ジアミン 〕

本開示に係る製造方法に使用するジアミンは、特に制限されず、ポリアミドフィルムを合成するモノマーとして使用される公知の、及び今後モノマーとして使用されるジアミンが挙げられる。一又は複数の実施形態において、ディスプレイ用素子、光学用素子、照明用素子又はセンサ素子など電子部品に使用するポリアミドフィルムに使用するポリアミドを製造する観点から、

## 【 化 2 】



30

及びこれらの組み合わせが挙げられる。

## 【 0 0 2 9 】

上記ジアミンの式において、 $p = 4$ 、 $m = 1$ 又は2、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ は水素、ハロゲン（フッ化物、塩化物、臭化物、及びヨウ化物）、アルキル、ハロゲン化アルキル等の置換アルキル、ニトロ、シアノ、チオアルキル、アルコキシ、ハロゲン化アルコキシ等の置換アルコキシ、アリール、ハロゲン化アリール等の置換アリール、アルキルエステル、及びハロゲン化アリール等の置換アルキルエステル、並びにその組み合わせからなる群から選択される。なお、 $R_6$ はそれぞれ異なってもよく、 $R_7$ はそれぞれ異なってもよく、 $R_8$ はそれぞれ異なり、 $R_9$ はそれぞれ異なってもよく、 $R_{10}$ はそれぞれ異なってもよく、 $R_{11}$ はそれぞれ異なってもよい。 $G_2$ 及び $G_3$ は共有結合、

40

50



$\text{CH}_2$ 基、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 基、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 基、 $\text{C}(\text{CX}_3)_2$ 基（但しXはハロゲン）、C  
O基、O原子、S原子、 $\text{SO}_2$ 基、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 基、9,9-フルオレン基、置換9,  
9-フルオレン基、及びOZO基からなる群から選択され、Zはフェニル基、ビフェニル  
基、パーフルオロビフェニル基、9,9-ビスフェニルフルオレン基、及び置換9,9-  
ビスフェニルフルオレン基等のアリール基又は置換アリール基である。

#### 【0030】

これらのなかでも、ジアミンは、一又は複数の実施形態において、ディスプレイ用素子  
、光学用素子、照明用素子又はセンサ素子など電子部品に使用するポリアミドフィルムに  
使用するポリアミドを製造する観点から、4,4'-ジアミノ-2,2'-ビストリフル  
オロメチルベンジジン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、9,9-ビス  
(3-フルオロ-4-アミノフェニル)フルオレン、2,2'-ビストリフルオロメトキ  
シルベンジジン、4,4'-ジアミノ-2,2'-ビストリフルオロメチルジフェニルエ  
ーテル、ビス(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェニルオキシル)ベンゼン、ビス  
(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェニルオキシル)ビフェニル、3,5-ジアミ  
ノ安息香酸、及び、ビス(4-アミノフェニル)スルホン(DDS)並びにこれらの組み  
合わせが挙げられる。

#### 【0031】

##### [トラッピング試薬]

本開示において、トラッピング試薬とは、塩酸をトラップできる化合物又は該化合物を  
含む組成物をいう。トラッピング試薬としては、重合反応で発生する塩酸をトラップでき  
るものであれば特に限定されず、トラッピング試薬としては使用される公知の、及び今後  
使用されるものが使用できる。一又は複数の実施形態において、トラッピング試薬は、酸  
化プロピレン(PrO)である。酸化プロピレンは、クロロプロパノールとなることで塩  
酸をトラップする。

#### 【0032】

##### [第1の実施形態]

本開示の第1の製造方法は、下記工程(a)~(c)を含む。

工程(a)：非アミド系有機溶媒にジアミンを溶解すること。

工程(b)：工程(a)で得られた溶液にジ酸ジクロライドを添加し、ジアミンとジ酸  
ジクロライドを反応させてポリアミドを得ること。

工程(c)：工程(b)において、少なくとも一部のジ酸ジクロライドの添加後又は添  
加と同時に、塩酸をトラップできるトラッピング試薬を添加すること。

#### 【0033】

工程(b)におけるジ酸ジクロライドの添加方法としては、一又は複数の実施形態にお  
いて、急激な発熱を抑制する点から、数回に分けて添加することが挙げられる。添加する  
ジ酸ジクロライドの形態は、一又は複数の実施形態において、溶解し易さの点から粉末が  
挙げられるが、塊状でも、加熱溶融状態であってもよい。分ける回数は、限定されない一  
又は複数の実施形態において、2~10回、又は3~5回が挙げられる。工程(b)の反  
応系の温度は、一又は複数の実施形態において、反応熱による高温化を抑制する点から、  
冷却すること、或いは、0を超え50以下、30~40、若しくは40~100の  
範囲に冷却又は維持することが挙げられる。

#### 【0034】

工程(c)におけるトラッピング試薬の添加方法としては、一又は複数の実施形態にお  
いて、重合反応促進の観点から、少なくとも一部のジ酸ジクロライドを上述のように数回  
に分けて添加し、少なくとも一部のジ酸ジクロライドの添加後又は添加中にトラッピング  
試薬を添加することが挙げられ、又は、少なくとも一部のジ酸ジクロライドの添加後にト  
ラッピング試薬を添加することが挙げられる。前記少なくとも一部のジ酸ジクロライドの  
量としては、一又は複数の実施形態において、添加するジ酸ジクロライド全体の80~100  
mol%、90~100mol%、又は、95~100mol%が挙げられる。トラッ  
ピング試薬の添加方法としては、その他の一又は複数の実施形態において、ジ酸ジクロラ

イドを上述のように数回に分けて添加し、添加後又は添加中に反応液が白濁したタイミングでトラッピング試薬を添加することが挙げられる。添加するジ酸ジクロライドの総量は、一又は複数の実施形態において、最終的に得られるポリアミド溶液の所期の粘度に到達する量となるように適宜設定できる。トラッピング試薬の添加量としては、一又は複数の実施形態において、ジアミンモノマーのモル数の1.5～5.0倍、2.0～4.0倍、又は2.2～3.0倍が挙げられる。

#### 【0035】

本開示の第1の製造方法によれば、一又は複数の実施形態において、ポリアミドを、溶媒に溶解したポリアミド溶液の形態として合成することができる。また、本開示の第1の製造方法によれば、一又は複数の実施形態において、該ポリアミドの製造を、アミド系溶媒の不存在下で行うことができる。

10

#### 【0036】

##### [第2の実施形態]

本開示の第2の製造方法は、下記工程(a')～(c')を含む。

工程(a')：10質量%以下のアミド系有機溶媒を含有する非アミド系有機溶媒にジアミンを溶解すること。

工程(b')：工程(a')で得られた溶液にジ酸ジクロライドを添加してジアミンとジ酸ジクロライドを反応させてポリアミドを得ること。

工程(c')：工程(b')の前、工程(b')の開始と同時に、及び工程(b')の間の少なくともいずれかに、塩酸をトラップできるトラッピング試薬を添加すること。

20

#### 【0037】

工程(b')におけるジ酸ジクロライドの添加方法としては、一又は複数の実施形態において、上記工程(b)と同様にすることができる。

#### 【0038】

工程(c')におけるトラッピング試薬は、一又は複数の実施形態において、白濁の発生を抑制する観点から、溶媒に含まれるアミド系有機溶媒が捕捉できる塩酸量を超える前に添加することが好ましい。なお、トラッピング試薬を工程(b')の前又は工程(b')の開始と同時に添加しても、溶媒中にアミド系溶媒が存在するため、トラッピング試薬とジアミンとが反応又は安定化することによる重合反応阻害が抑制される。トラッピング試薬の添加量としては、一又は複数の実施形態において、ジアミンモノマーのモル数の1.5～5.0倍、2.0～4.0倍、又は2.2～3.0倍が挙げられる。

30

#### 【0039】

本開示の第2の製造方法によれば、一又は複数の実施形態において、ポリアミドを、溶媒に溶解したポリアミド溶液の形態として合成することができる。また、本開示の第2の製造方法によれば、一又は複数の実施形態において、アミド系溶媒の使用を低減しつつ、反応溶液の白濁及びゲル化を抑制してポリアミド溶液を製造することができる。

#### 【0040】

本開示に係る製造方法は、一又は複数の実施形態において、ポリアミドフィルムの耐熱特性を高める観点から、さらに、前記ポリアミドの末端の-COOH基及び-NH<sub>2</sub>基の一方又は双方をエンドキャップする工程を含む。ポリアミドの末端が-NH<sub>2</sub>の場合は、重合化ポリアミドを塩化ベンゾイルと反応させることによって、またポリアミドの末端が-COOHの場合は、重合化ポリアミドをアニリンと反応させることによって、ポリアミドの末端をエンドキャップすることができるが、エンドキャップの方法はこの方法に限定されない。

40

#### 【0041】

本開示に係る製造方法は、一又は複数の実施形態において、ポリアミド溶液をディスプレイ用素子、光学用素子、照明用素子又はセンサ素子の製造に使用する観点から、無機塩の非存在下で行うことができる。

#### 【0042】

本開示に係る製造方法は、一又は複数の実施形態において、ディスプレイ用素子、光学

50

用素子、照明用素子又はセンサ素子の製造に使用する観点から、合成されたポリアミドの溶液中のポリアミドを沈殿させて溶媒へ再溶解することにより、新たな溶媒に溶解したポリアミド溶液とすることができる。沈殿は通常の方法で行うことができ、一又は複数の実施形態において、例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等への添加により沈殿し、洗浄し、溶媒に溶解することが挙げられる。

#### 【0043】

##### [再溶解する溶媒]

前記再溶解する溶媒としては、一又は複数の実施形態によれば、ポリアミドの溶媒への溶解性を高める観点から、前記溶媒は極性溶媒又は1つ以上の極性溶媒を含む混合溶媒が挙げられる。前記溶媒は、一又は複数の実施形態において、ポリアミドの溶媒への溶解性を高める観点及びポリアミドフィルムと支持材との接着性を高める観点から、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール（IPA）、ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン（MIBK）、トルエン、クレゾール、キシレン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、N,N-ジメチルアセトアミド（DMAc）又はN-メチル-2-ピロリドン（NMP）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、ブチルセロソルブ、-ブチロラクトン、-メチル- -ブチロラクトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロピオンアミド、3-ブトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、1-エチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルプロパンアミド、1-メチル-2-ピペリジノン、プロピレンカーボネート、及び、これらの組み合わせ、又は前記溶媒を少なくとも1つ含む混合溶媒が挙げられる。

#### 【0044】

##### [ポリアミド溶液]

本開示は、その他の態様において、ポリアミド溶液であって、上述した本開示に係る製造方法で製造されたポリアミドを含む溶液（以下、「本開示に係るポリアミド溶液」ともいう。）に関する。本開示に係るポリアミド溶液における溶媒は、合成時に使用した溶媒であってもよく、再溶解で使用した前記溶媒であってもよい。

#### 【0045】

##### [ポリアミドの含有量]

本開示に係るポリアミド溶液におけるポリアミドは、フィルムをディスプレイ用素子、光学用素子、照明用素子又はセンサ素子に用いる観点から、一又は複数の実施形態において、2重量%以上、3重量%以上、又は、5重量%以上が挙げられ、同様の観点から、30重量%以下、20重量%以下、又は、15重量%以下が挙げられる。

#### 【0046】

本開示に係るポリアミド溶液は、一又は複数の実施形態において、無機フィラーを含有していてもよい。

#### 【0047】

本開示に係るポリアミド溶液は、一又は複数の実施形態において、ディスプレイ用素子、光学用素子、照明用素子又はセンサ素子の製造方法に使用するためのポリアミド溶液である。

#### 【0048】

有機EL（OEL）や有機発光ダイオード（OLED）などのディスプレイ用素子、光学用素子、照明用素子又はセンサ素子は、しばしば、図1に示すようなプロセスで製造される。つまり、ポリマー溶液（ワニス）がガラス支持材又はシリコンウエハー支持材に塗布され（工程A）、塗布されたポリマー溶液が硬化されてフィルムを形成し（工程B）、OLEDなどの素子が前記フィルム上に形成され（工程C）、その後、OLEDやセンサ素子などの素子（製品）が前記支持材から剥離される（工程D）。本開示に係るポリアミド溶液は、一又は複数の実施形態において、前記ポリマー溶液（ワニス）として使用できる。

## 【 0 0 4 9 】

[ ディスプレイ用素子、光学用素子、照明用素子又はセンサ素子の製造方法 ]

したがって、本開示は、その他の態様において、下記ステップ ( I ) 及び ( I I ) を含む、ディスプレイ用素子、光学用素子、照明用素子又はセンサ素子の製造方法 ( 以下、「本開示に係る素子の製造方法」ともいう。 ) に関する。

( I ) 本開示に係る製造方法により製造されたポリアミド溶液を支持材へ塗布してフィルムを形成する。

( I I ) 前記ポリアミドフィルムの一方向の面上にディスプレイ用素子、光学用素子、照明用素子、又は、センサ素子を形成する。

ここで、前記支持材又はその表面は、ガラス又はシリコンウエハーで構成される。

10

## 【 0 0 5 0 】

本開示に係る素子の製造方法は、一又は複数の実施形態において、さらに、形成されたディスプレイ用素子、光学用素子、照明用素子又はセンサ素子を支持材から剥離する工程を含む。

## 【 0 0 5 1 】

[ 積層複合材 ]

本開示において、「積層複合材」は、支持材とポリアミド樹脂層とが積層されたものをいう。支持材とポリアミド樹脂層とが積層されているとは、限定されない一又は複数の実施形態において、支持材とポリアミド樹脂層とが直接積層されていることをいい、また、限定されない一又は複数の実施形態において、支持材とポリアミド樹脂層とが一若しくは複数の層を介して積層されたものをいう。

20

## 【 0 0 5 2 】

積層複合材は、限定されない一又は複数の実施形態において、図 1 に代表されるディスプレイ用素子、光学用素子、照明用素子又はセンサ素子の製造方法に使用でき、また、限定されない一又は複数の実施形態において、図 1 の製造方法の工程 B で得られる積層複合材として使用できる。したがって、本開示は、その他の態様において、ガラスプレートの一方向の面上にポリアミド樹脂層が積層されている積層複合材であって、前記ポリアミド樹脂層のポリアミド樹脂が、本開示に係る製造方法により形成されたものであるものに関する。

## 【 0 0 5 3 】

本開示に係る積層複合材は、一又は複数の実施形態において、ポリアミド樹脂層のガラスプレートと対向する面と反対の面上にディスプレイ用素子、光学用素子、照明用素子、又は、センサ素子を形成することを含むディスプレイ用素子、光学用素子、照明用素子又はセンサ素子の製造方法に使用するための積層複合材である。

30

## 【 0 0 5 4 】

本開示に係る積層複合材は、一又は複数の実施形態において、ポリアミド樹脂層以外にさらなる有機樹脂層及び / 又は無機層を含んでもよい。さらなる有機樹脂層としては、限定されない一又は複数の実施形態において、平坦化コート層等が挙げられる。また、無機層としては、限定されない一又は複数の実施形態において、水、酸素の透過を抑制するガスバリア層、TFT 素子へのイオンマイグレーションを抑制するバッファークोट層等が挙げられる。

40

## 【 0 0 5 5 】

[ ポリアミド樹脂層の厚み ]

本開示に係る積層複合材におけるポリアミド樹脂層の厚みは、フィルムをディスプレイ用素子、光学用素子、照明用素子又はセンサ素子に用いる観点、及び、樹脂層のクラック発生抑制の観点から、一又は複数の実施形態において、500  $\mu\text{m}$  以下、200  $\mu\text{m}$  以下、又は、100  $\mu\text{m}$  以下であることが挙げられる。また、ポリアミド樹脂層の厚みは、限定されない一又は複数の実施形態において、例えば、1  $\mu\text{m}$  以上、2  $\mu\text{m}$  以上、又は、3  $\mu\text{m}$  以上であることが挙げられる。

## 【 0 0 5 6 】

50

## 〔ポリアミド樹脂層の透過率〕

本開示にかかる積層複合材におけるポリアミド樹脂層の全光線透過率は、積層複合材がディスプレイ用素子、光学用素子、照明用素子又はセンサ素子の製造に好適に用いられる観点から、一又は複数の実施形態において、70%以上、75%以上、又は80%以上であることが挙げられる。

## 【0057】

## 〔支持材〕

本開示に係る積層複合材における支持材の材質は、フィルムをディスプレイ用素子、光学用素子、照明用素子又はセンサ素子に用いる観点から、一又は複数の実施形態において、ガラス、ソーダライムガラス、無アルカリガラス、シリコンウエハー等が挙げられる。本開示に係る積層複合材における支持材の厚みは、フィルムをディスプレイ用素子、光学用素子、照明用素子又はセンサ素子に用いる観点から、一又は複数の実施形態において、0.3mm以上、0.4mm以上、又は、0.5mm以上であることが挙げられる。また、支持材の厚みは、一又は複数の実施形態において、例えば、3mm以下、又は、1mm以下であることが挙げられる。

## 【0058】

## 〔積層複合材の製造方法〕

本開示に係る積層複合材は、限定されない一又は複数の実施形態において、本開示に係るポリアミド溶液をガラスプレートに塗布し、乾燥し、必要に応じて硬化させることにより製造することができる。したがって、本開示は、一又は複数の実施形態において、下記工程を含む積層複合材の製造方法に関する。

i) 芳香族ポリアミドの溶液を支持材に塗布する工程；

ii) 工程i)の後、キャストされたポリアミド溶液を加熱してポリアミドフィルムを形成する工程。

## 【0059】

したがって、本開示に係る素子の製造方法は、一又は複数の実施形態において、本開示に係る積層複合材のポリアミド樹脂層のガラスプレートと対向する面と反対の面上にディスプレイ用素子、光学用素子、照明用素子、又は、センサ素子を形成する工程を含む製造方法である。該製造方法は、一又は複数の実施形態において、さらに、形成されたディスプレイ用素子、光学用素子、照明用素子又はセンサ素子をガラスプレートから剥離する工程を含む。

## 【0060】

## 〔ディスプレイ用素子、光学用素子、又は照明用素子〕

本開示において、「ディスプレイ用素子、光学用素子、又は照明用素子」とは、表示体（表示装置）、光学装置、又は照明装置を構成する素子をいい、例えば有機EL素子、液晶素子、有機EL照明等をいう。また、それらの一部を構成する薄膜トランジスタ（TFT）素子、カラーフィルタ素子等も含む。本開示に係るディスプレイ用素子、光学用素子、又は照明用素子は、一又は複数の実施形態において、本開示に係るポリマー溶液を用いて製造されるもの、及び/又は、本開示に係る積層複合材を用いて製造されるもの、及び/又は、本開示に係る素子の製造方法により製造されたものを含む。

## 【0061】

## ＜有機EL素子の限定されない一実施形態＞

以下に図を用いて本開示に係るディスプレイ用素子の一実施形態である有機EL素子の一実施形態を説明する。

## 【0062】

図2は、一実施形態にかかる有機EL素子1を示す概略断面図である。有機EL素子1は、基板A上に形成される薄膜トランジスタB及び有機EL層Cを備える。なお、有機EL素子1全体は封止部材400で覆われている。有機EL素子1は、支持材500から剥離されたものであってもよく、支持材500を含むものであってもよい。以下、各構成につき詳細に説明する。

## 【0063】

## 1. 基板A

基板Aは、透明樹脂基板100及び透明樹脂基板100の上面に形成されるガスバリア層101を備える。ここで、透明樹脂基板100は、本開示に係るポリアミド溶液から作成されるフィルムである。なお、透明樹脂基板100に対して、熱によるアニール処理を行ってもよい。これにより、歪みを取り除くことができたり、環境変化に対する寸法の安定化を強化したりできる等の効果がある。

## 【0064】

ガスバリア層101は、 $\text{SiO}_x$ 、 $\text{SiN}_x$ などからなる薄膜であり、スパッタ法、CVD法、真空蒸着法等の真空成膜法により形成される。ガスバリア層101の厚みとしては、通常10nm～100nm程度であるが、この厚みに限定されるものではない。ここで、ガスバリア層101は図2のガスバリア層101と対向する透明樹脂基板100の面に形成してもよく、透明樹脂基板100の両面に形成してもよい。

10

## 【0065】

## 2. 薄膜トランジスタ

薄膜トランジスタBは、ゲート電極200、ゲート絶縁膜201、ソース電極202、活性層203、及びドレイン電極204を備える。薄膜トランジスタBは、ガスバリア層101上に形成される。

## 【0066】

ゲート電極200、ソース電極202、及びドレイン電極204は、酸化インジウムスズ(ITO)、酸化インジウム亜鉛(IZO)、酸化亜鉛(ZnO)等からなる透明薄膜である。透明薄膜を形成する方法としては、スパッタ法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等が挙げられる。これらの電極の膜厚は、通常50nm～200nm程度であるが、この厚さに限定されるものではない。

20

## 【0067】

ゲート絶縁膜201は、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等からなる透明な絶縁薄膜であり、スパッタ法、CVD法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等により形成される。ゲート絶縁膜201の膜厚は、通常10nm～1μm程度であるが、この厚さに限定されるものではない。

## 【0068】

活性層203は、例えば、単結晶シリコン、低温ポリシリコン、アモルファスシリコン、酸化物半導体等であり、適時最適なものが使用される。活性層はスパッタ法等により形成される。

30

## 【0069】

## 3. 有機EL層

有機EL層Cは、導電性の接続部300、絶縁性の平坦化層301、有機EL素子1の陽極である下部電極302、正孔輸送層303、発光層304、電子輸送層305、及び有機EL素子1の陰極である上部電極306を備える。有機EL層Cは、少なくともガスバリア層101上又は薄膜トランジスタB上に形成され、下部電極302と薄膜トランジスタBのドレイン電極204は接続部300により電氣的に接続されている。なお、これに替えて、下部電極302と薄膜トランジスタBのソース電極202が接続部300により接続されるようにしてもよい。

40

## 【0070】

下部電極302は、有機EL素子1の陽極であり、酸化インジウムスズ(ITO)、酸化インジウム亜鉛(IZO)、酸化亜鉛(ZnO)等の透明薄膜である。なお、高透明性、高電導性等が得られるので、ITOが好ましい。

## 【0071】

正孔輸送層303、発光層304及び電子輸送層305としては、従来公知の有機EL素子用材料をそのまま用いることができる。

## 【0072】

50

上部電極 306 は、例えばフッ化リチウム (LiF) とアルミニウム (Al) をそれぞれ 5 nm ~ 20 nm、50 nm ~ 200 nm の膜厚に成膜した膜よりなる。膜を形成する方法としては、例えば真空蒸着法が挙げられる。

【0073】

また、ボトムエミッション型の有機 EL 素子を作製する場合、有機 EL 素子 1 の上部電極 306 は光反射性の電極にしてもよい。これにより、有機 EL 素子 1 で発生して表示側と逆方向の上部側に進んだ光が上部電極 306 により表示側方向に反射される。したがって、反射光も表示に利用されるので、有機 EL 素子の発光の利用効率を高めることができる。

【0074】

< 有機 EL 素子の作製方法の限定されない一実施形態 >

次に、以下に図を用いて本開示にかかるディスプレイ用素子の製造方法の一実施形態である有機 EL 素子の製造方法の一実施形態を説明する。

【0075】

図 2 の有機 EL 素子 1 の作製方法は、固定工程、ガスバリア層作製工程、薄膜トランジスタ作製工程、有機 EL 層作製工程、封止工程及び剥離工程を備える。以下、各工程につき詳細に説明する。

【0076】

1. 固定工程

固定工程では、支持材 500 上に透明樹脂基板 100 が固定される。固定する方法は特に限定されるものではないが、支持材 500 と透明樹脂基板 100 の間に粘着剤を塗布する方法や、透明樹脂基板 100 の一部を支持材 500 に融着させる方法等が挙げられる。また、支持の材料としては、例えば、ガラス、金属、シリコン、又は樹脂等が用いられる。これらは単独で用いられてもよいし、2 以上の材料を適時組み合わせて使用してもよい。さらに、支持材 500 に離型剤等を塗布し、その上に透明樹脂基板 100 を張り付けて固定してもよい。一又は複数の実施形態において、支持材 500 上に本開示に係るポリアミド溶液を塗布し、乾燥等によりポリアミドフィルム 100 を形成する。

【0077】

2. ガスバリア層作製工程

ガスバリア層作製工程では、透明樹脂基板 100 上にガスバリア層 101 が作製される。作製する方法は特に限定することなく、公知の方法を用いることができる。

【0078】

3. 薄膜トランジスタ作製工程

薄膜トランジスタ作製工程では、ガスバリア層上に薄膜トランジスタ B が作製される。作製する方法は特に限定することなく、公知の方法を用いることができる。

【0079】

4. 有機 EL 層作製工程

有機 EL 層作製工程は、第 1 工程と第 2 工程を備える。第 1 工程では、平坦化層 301 が形成される。平坦化層 301 を形成する方法としては、感光性透明樹脂をスピンコート法、スリットコート法、インクジェット法等が挙げられる。この際、第 2 工程で接続部 300 を形成できるよう、平坦化層 301 には開口部を設けておく必要がある。平坦化層の膜厚は、通常 100 nm ~ 2 μm 程度であるが、これに限定されるものではない。

【0080】

第 2 工程では、まず接続部 300 及び下部電極 302 が同時に形成される。これらを形成する方法としては、スパッタ法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等が挙げられる。これらの電極の膜厚は、通常 50 nm ~ 200 nm 程度であるが、これに限定されるものではない。その後、正孔輸送層 303、発光層 304、電子輸送層 305、及び有機 EL 素子 1 の陰極である上部電極 306 が形成される。これらを形成する方法としては真空蒸着法や塗布法など、用いる材料及び積層構成に適切な方法を用いることができる。また、有機 EL 素子 1 の有機層の構成は、本実施例の記載に関わらず、その他正孔注入層や電

10

20

30

40

50

子輸送層、正孔ブロック層、電子ブロック層など、公知の有機層を取捨選択して構成してもよい。

#### 【0081】

##### 5. 封止工程

封止工程では、有機EL層Cが封止部材307によって上部電極306の上から封止される。封止部材307としては、ガラス、樹脂、セラミック、金属、金属化合物、又はこれらの複合体等で形成することができ、適時最適な材料を選択可能である。

#### 【0082】

##### 6. 剥離工程

剥離工程では作製された有機EL素子1が支持材500から剥離される。剥離工程を実現する方法としては、例えば、物理的に支持材500から剥離する方法が挙げられる。この際、支持材500に剥離層を設けても良いし、支持材500と表示素子の間にワイヤを挿入して剥離しても良い。また、その他の方法としては支持材500の端部のみ剥離層を設けず、素子作製後端部より内側を切断して素子を取り出す方法、支持材500と素子の間にシリコン層等からなる層を設け、レーザー照射により剥離する方法、支持材500に対して熱を加え、支持材500と透明基板を分離する方法、支持材500を溶媒により除去する方法等が挙げられる。これらの方法は単独で用いてもよく、任意の複数の方法を組み合わせ用いてもよい。一又は複数の実施形態において、ポリアミドフィルムと支持材と間の接着はシランカップリング剤により制御でき、それにより有機EL素子1は、上記の複雑な工程を使用することなく物理的に剥がすこともできる。

#### 【0083】

##### [表示装置、光学装置、照明装置]

本開示は、その態様において、本開示にかかるディスプレイ用素子、光学用素子、又は照明用素子を用いた表示装置、光学装置、又は照明装置に関し、また、それらの製造方法に関する。これらに限定されないが、前記表示装置としては、撮像素子などが挙げられ、光学装置としては、光/電気複合回路などが挙げられ、照明装置としては、TFT-LCD、OEL照明などが挙げられる。

#### 【0084】

##### [センサ素子]

本開示において、「センサ素子」とは、インプットデバイスに使用されうるセンサ素子である。「センサ素子」としては、限定されない一又は複数の実施形態において、電磁波を受光できるセンサ素子、又は磁場を検出できるセンサ素子が挙げられ、一又は複数の実施形態において、撮像素子、放射線センサ素子、フォトセンサ素子、又は磁気センサ素子が挙げられる。前記放射線センサ素子としては、一又は複数の実施形態において、X線センサ素子が挙げられる。本開示におけるセンサ素子は、一又は複数の実施形態において、本開示に係るポリアミド溶液を用いて製造されるもの、及び/又は、本開示に係る積層複合材を用いて製造されるもの、及び/又は、本開示に係る素子の製造方法により製造されたものを含む。また、本開示における、センサ素子の形成は、一又は複数の実施形態において、光電変換素子及びその駆動素子を形成することを含む。

#### 【0085】

##### [インプットデバイス]

本開示において、「センサ素子」が使用されるインプットデバイスとしては、一又は複数の実施形態において、光学的、撮像、又は磁気のインプットデバイスがあげられる。該インプットデバイスとしては、限定されない一又は複数の実施形態において、放射線の撮像装置、可視光の撮像装置、磁気センサデバイスが挙げられる。前記放射線の撮像装置としては、一又は複数の実施形態において、X線の撮像装置が挙げられる。また、本開示におけるインプットデバイスは、限定されない一又は複数の実施形態において、ディスプレイ機能などのアウトプットデバイスとしての機能を有していてもよい。したがって、本開示は、その態様において、本態様の製造方法により製造されたセンサ素子を用いたインプットデバイスに関し、また、それらの製造方法に関する。



## 【 0 0 8 6 】

< センサ素子の限定されない一実施形態 >

以下に図 3 を用いて本態様の製造方法で製造されうるセンサ素子の一実施形態を説明する。

## 【 0 0 8 7 】

図 3 は、一実施形態にかかるセンサ素子 1 を示す概略断面図である。センサ素子 1 は、複数の画素を有している。このセンサ素子 1 0 は、基板 2 の表面に、複数のフォトダイオード 1 1 A ( 光電変換素子 ) と、このフォトダイオード 1 1 A の駆動素子としての薄膜トランジスタ ( T F T : Thin Film Transistor ) 1 1 B とを含む画素回路が形成されたものである。この基板 2 が、本態様の製造方法の工程 ( A ) によって支持材 ( 図示せず ) 上に形成されるポリアミドフィルムである。そして、本態様の製造方法の工程 ( B ) において、フォトダイオード 1 1 A ( 光電変換素子 ) と、このフォトダイオード 1 1 A の駆動素子としての薄膜トランジスタ 1 1 B が形成される。

10

## 【 0 0 8 8 】

ゲート絶縁膜 2 1 は、基板 2 上に設けられており、例えば酸化シリコン ( S i O <sub>2</sub> ) 膜、酸化窒化シリコン ( S i O N ) 膜及び窒化シリコン膜 ( S i N ) のうちの 1 種よりなる単層膜又はそれらのうちの 2 種以上よりなる積層膜により構成されている。第 1 層間絶縁膜 1 2 A は、ゲート絶縁膜 2 1 上に設けられており、例えば酸化シリコン膜又は窒化シリコン膜等の絶縁膜からなる。この第 1 層間絶縁膜 1 2 A はまた、後述する薄膜トランジスタ 1 1 B 上を覆う保護膜 ( パッシベーション膜 ) としても機能するようになっている。

20

## 【 0 0 8 9 】

( フォトダイオード 1 1 A )

フォトダイオード 1 1 A は、基板 2 上の選択的な領域に、ゲート絶縁膜 2 1 及び第 1 層間絶縁膜 1 2 A を介して配設されている。具体的には、フォトダイオード 1 1 A は、第 1 層間絶縁膜 1 2 A 上に、下部電極 2 4、n 型半導体層 2 5 N、i 型半導体層 2 5 I、p 型半導体層 2 5 P 及び上部電極 2 6 がこの順に積層されてなる。上部電極 2 6 は、例えば光電変換の際の基準電位 ( バイアス電位 ) を前述した光電変換層へ供給するための電極であり、基準電位供給用の電源配線である配線層 2 7 に接続されている。この上部電極 2 6 は、例えば I T O ( Indium Tin Oxide ) 等の透明導電膜により構成されている。

30

## 【 0 0 9 0 】

( 薄膜トランジスタ 1 1 B )

薄膜トランジスタ 1 1 B は、例えば電界効果トランジスタ ( F E T : Field Effect Transistor ) からなる。この薄膜トランジスタ 1 1 B では、基板 2 上に、例えばチタン ( T i )、Al、Mo、タングステン ( W )、クロム ( C r ) 等からなるゲート電極 2 0 が形成され、このゲート電極 2 0 上に前述したゲート絶縁膜 2 1 が形成されている。また、ゲート絶縁膜 2 1 上には半導体層 2 2 が形成されており、この半導体層 2 2 はチャネル領域を有している。この半導体層 2 2 上には、ソース電極 2 3 S 及びドレイン電極 2 3 D が形成されている。具体的には、ここでは、ドレイン電極 2 3 D がフォトダイオード 1 1 A における下部電極 2 4 に接続され、ソース電極 2 3 S が、中継電極 2 8 に接続されている。

40

## 【 0 0 9 1 】

センサ素子 1 ではまた、このようなフォトダイオード 1 1 A 及び薄膜トランジスタ 1 1 B の上層に、第 2 層間絶縁膜 1 2 B、第 1 平坦化膜 1 3 A、保護膜 1 4 及び第 2 平坦化膜 1 3 B がこの順に設けられている。この第 1 平坦化膜 1 3 A にはまた、フォトダイオード 1 1 A の形成領域付近に対応して、開口部 3 が形成されている。

## 【 0 0 9 2 】

センサ素子 1 上に、例えば、波長変換部材を形成することで、放射線撮像装置を作製することができる。

## 【 0 0 9 3 】

上述した実施形態に関し、本開示はさらに以下の組成物、製造方法、或いは用途を開示する。

50

## 【 0 0 9 4 】

< 1 > 下記工程 ( a ) ~ ( c ) を含む、ポリアミドの製造方法。

工程 ( a ) : 非アミド系有機溶媒にジアミンを溶解すること。

工程 ( b ) : 工程 ( a ) で得られた溶液にジ酸ジクロライドを添加し、ジアミンとジ酸ジクロライドを反応させてポリアミドを得ること。

工程 ( c ) : 工程 ( b ) において、少なくとも一部のジ酸ジクロライドの添加後又は添加と同時に、塩酸をトラップできるトラッピング試薬を添加すること。

< 2 > 下記工程 ( a ' ) ~ ( c ' ) を含む、ポリアミドの製造方法。

工程 ( a ' ) : 10 質量 % 以下のアミド系有機溶媒を含有する非アミド系有機溶媒にジアミンを溶解すること。

工程 ( b ' ) : 工程 ( a ' ) で得られた溶液にジ酸ジクロライドを添加し、ジアミンとジ酸ジクロライドを反応させてポリアミドを得ること。

工程 ( c ' ) : 工程 ( b ' ) の前、工程 ( b ' ) の開始と同時、及び工程 ( b ' ) の間の少なくともいずれかに、塩酸をトラップできるトラッピング試薬を添加すること。

< 3 > 非アミド系有機溶媒が、非プロトン性溶媒である、< 1 > 又は < 2 > に記載の製造方法。

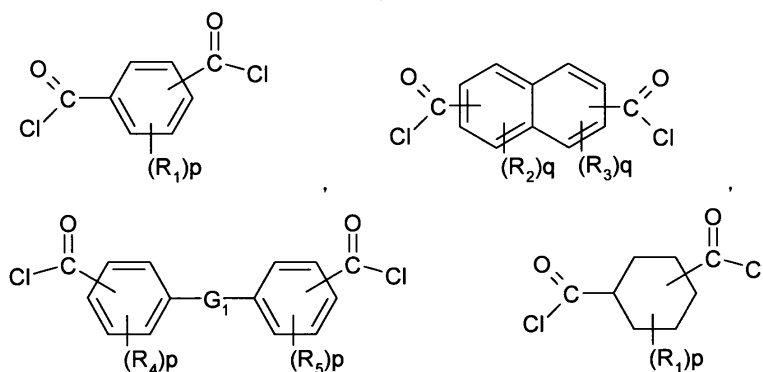
< 4 > 非アミド系有機溶媒が、 $\epsilon$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -メチル- $\epsilon$ -ブチロラクトン、又はそれらの混合物である、< 1 > から < 3 > のいずれかに記載の製造方法。

< 5 > ポリアミドが、溶媒に溶解したポリアミド溶液として得られる、< 1 > から < 4 > のいずれかに記載の製造方法。

< 6 > トラッピング試薬が、酸化プロピレンである、< 1 > から < 5 > のいずれかに記載の製造方法。

< 7 > ジ酸ジクロライドが、

## 【 化 3 】



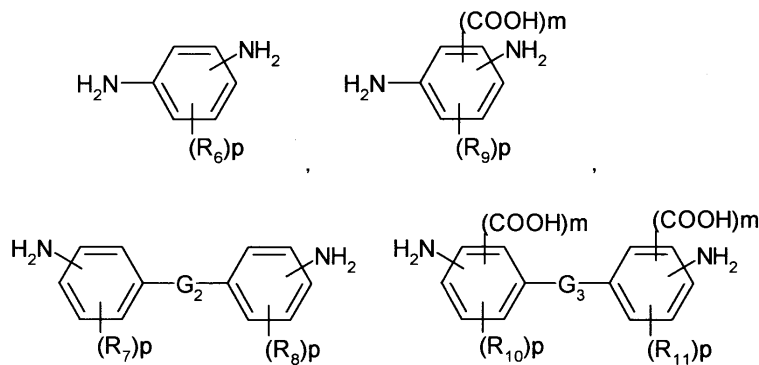
及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、< 1 > から < 6 > のいずれかに記載の製造方法。

[ 上記式において、 $p = 4$ 、 $q = 3$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ は、水素、ハロゲン、アルキル、置換アルキル、ニトロ、シアノ、チオアルキル、アルコキシ、置換アルコキシ、アリール、置換アリール、アルキルエステル、置換アルキルエステル、及び、それらの組み合わせからなる群から選択され、 $G_1$ は、共有結合、 $CH_2$ 基、 $C(CH_3)_2$ 基、 $C(CF_3)_2$ 基、 $C(CX_3)_2$ 基（但しXはハロゲン）、CO基、O原子、S原子、 $SO_2$ 基、 $Si(CH_3)_2$ 基、9,9-フルオレン基、置換9,9-フルオレン基、及びOZO基からなる群から選択され、Zは、アリール基又は置換アリール基である。]

< 8 > ジ酸ジクロライドが、テレフタロイルジクロライド、イソフタロイルジクロライド、2,6-ナフトロイルジクロライド、4,4'-ビフェニルジカルボニルジクロライド、及び、テトラヒドロテレフタロイルジクロライド、並びにこれらの組み合わせから選択される、< 1 > から < 7 > のいずれかに記載の製造方法。

< 9 > ジアミンが、

## 【化 4】



10

及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、＜ 1 ＞から＜ 8 ＞のいずれかに記載の製造方法。

[ 上記式において、 $p = 4$ 、 $m = 1$ 又は $2$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ は、水素、ハロゲン、アルキル、置換アルキル、ニトロ、シアノ、チオアルキル、アルコキシ、置換アルコキシ、アリール、置換アリール、アルキルエステル、置換アルキルエステル、及び、それらの組み合わせからなる群から選択され、 $G_2$ 及び $G_3$ は、共有結合、 $CH_2$ 基、 $C(CH_3)_2$ 基、 $C(CF_3)_2$ 基、 $C(CX_3)_2$ 基（但し $X$ はハロゲン）、 $CO$ 基、 $O$ 原子、 $S$ 原子、 $SO_2$ 基、 $Si(CH_3)_2$ 基、 $9,9$ -フルオレン基、置換 $9,9$ -フルオレン基、及び $OZO$ 基からなる群から選択され、 $Z$ は、アリール基又は置換アリール基である。]

20

＜ 10 ＞ジアミンが、 $4,4'$ -ジアミノ- $2,2'$ -ビストリフルオロメチルベンジジン、 $9,9$ -ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、 $9,9$ -ビス(3-フルオロ-4-アミノフェニル)フルオレン、 $2,2'$ -ビストリフルオロメトキシルベンジジン、 $4,4'$ -ジアミノ- $2,2'$ -ビストリフルオロメチルジフェニルエーテル、ビス(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェニルオキシル)ベンゼン、ビス(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェニルオキシル)ピフェニル、 $3,5$ -ジアミノ安息香酸、及び、ビス(4-アミノフェニル)スルホン(DD $S$ )並びにこれらの組み合わせからなる群から選択される、＜ 1 ＞から＜ 9 ＞のいずれかに記載の製造方法。

30

＜ 11 ＞工程( a )及び( b )が、アミド系溶媒の不存在下で行われる、＜ 1 ＞及び＜ 3 ＞から＜ 10 ＞のいずれかに記載の製造方法。

＜ 12 ＞アミド系溶媒が、 $N,N$ -ジメチルアセトアミド(DMAc)、 $N$ -メチル- $2$ -ピロリドン(NMP)、 $N,N$ -ジメチルホルムアミド(DMF)、 $3$ -メトキシ- $N,N$ -ジメチルプロピオンアミド、 $3$ -ブトキシ- $N,N$ -ジメチルプロパンアミド、 $1$ -エチル- $2$ -ピロリドン、 $N,N$ -ジメチルプロピオンアミド、 $N,N$ -ジメチルブチルアミド、 $N,N$ -ジエチルアセトアミド、 $N,N$ -ジエチルプロピオンアミド、 $1$ -メチル- $2$ -ピペリジノン、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、＜ 2 ＞から＜ 11 ＞のいずれかに記載の製造方法。

＜ 13 ＞＜ 1 ＞から＜ 12 ＞のいずれかに記載の製造方法により製造されたポリアミド溶液。

40

＜ 14 ＞下記ステップ( I )及び( II )を含む、ディスプレイ用素子、光学用素子、照明用素子又はセンサ素子の製造方法。

( I )＜ 1 ＞から＜ 12 ＞のいずれかに記載の製造方法により製造されたポリアミド溶液を支持材へ塗布してフィルムを形成する。

( II )前記ポリアミドフィルムの一方向の面上にディスプレイ用素子、光学用素子、照明用素子、又は、センサ素子を形成する。

ここで、前記支持材又はその表面は、ガラス又はシリコンウエハーで構成される。

＜ 15 ＞さらに、形成されたディスプレイ用素子、光学用素子、照明用素子又はセンサ素子を支持材から剥離する工程を含む、＜ 14 ＞記載のディスプレイ用素子、光学用素

50

子、照明用素子又はセンサ素子の製造方法。

【実施例】

【0095】

【実施例1】

本実施例では、上記の第一の製造方法に基づき、溶媒として非アミド系溶媒、塩酸トラップ剤としてプロピレンオキサイドを用い、ジアミンであるPFMB(4,4'-ジアミノ-2,2'-ビストリフルオロメチルベンジジン)、DAB(3,5-ジアミノ安息香酸)、ジ酸ジクロライドであるTPC(テレフタル酸ジクロリド)、IPC(イソフタル酸ジクロリド)からポリアミド溶液を製造する手順を示す。

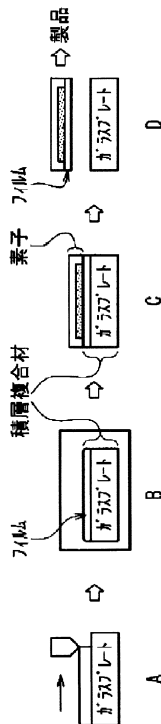
【0096】

機械式攪拌機、窒素導入口、及び排出口を備えた5Lの三口丸底フラスコに、PFMB(249.5g、0.78mol)、DAB(6.24g、0.04mol)及びGBL(\_\_\_\_-ブチロラクトン、3.9L)を加えた。PFMB、DABが完全に溶解した後に、溶液にIPC(190.1g、0.74mol)、TPC(16.6g、0.08mol)を窒素下にて加え、フラスコの壁部をGBL(4ml)で洗い流した。溶液は徐々に白濁する。PrO(143g、2.46mol)を添加した後、白濁溶液から透明溶液に徐々に変化するとともに、増粘が進行する。さらに12時間室温にて攪拌した後、反応停止剤であるベンゾイルクロライド(1.84g、0.013mol)を添加し、反応停止した。得られた反応溶液を大過剰のメタノールに投入し、析出した沈殿物をろ過により回収した。沈殿物をメタノールで洗浄し、十分に乾燥させることでポリマーを得た。

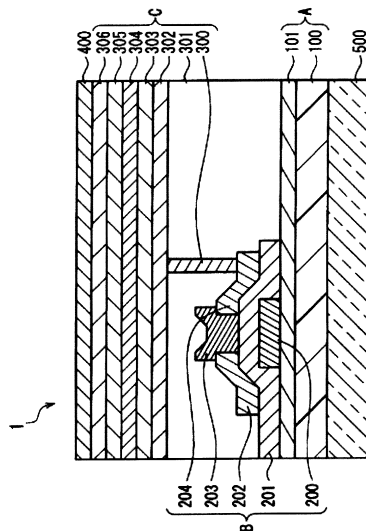
10

20

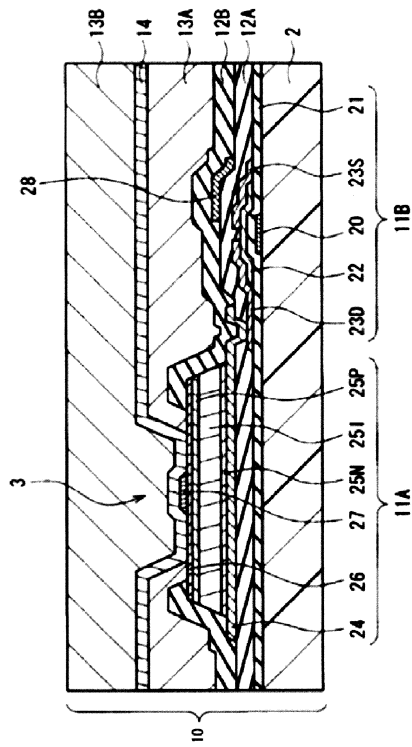
【図1】



【図2】



【図 3】



## フロントページの続き

(72)発明者 サン、リミン

アメリカ合衆国 44308 オハイオ州、 アクロン、 ノース サミット ストリート 62  
、シー/オー アクロン ポリマー システムズ, インク.

(72)発明者 チャン、ドン

アメリカ合衆国 44308 オハイオ州、 アクロン、 ノース サミット ストリート 62  
、シー/オー アクロン ポリマー システムズ, インク.

(72)発明者 ハリス、フランク ダブリュー.

アメリカ合衆国 44308 オハイオ州、 アクロン、 ノース サミット ストリート 62  
、シー/オー アクロン ポリマー システムズ, インク.

(72)発明者 岡田 潤

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベークライト株式会社内

(72)発明者 片山 敏彦

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベークライト株式会社内

(72)発明者 榎田 英雄

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベークライト株式会社内

(72)発明者 川崎 律也

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベークライト株式会社内

審査官 渡辺 陽子

(56)参考文献 特開2010-168502(JP, A)

特開平06-313864(JP, A)

特開平06-157747(JP, A)

特開平03-007730(JP, A)

米国特許第03696076(US, A)

国際公開第2014/047642(WO, A1)

国際公開第2013/006452(WO, A1)

特表2014-508851(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 69

CAplus/REGISTRY(STN)