



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0018418
(43) 공개일자 2016년02월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 73/10 (2006.01) *C08L 77/00* (2006.01)

(52) CPC특허분류(Coo. Cl.)
C08G 73/1039 (2013.01)
C08G 73/1032 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0111112
(22) 출원일자 2015년08월06일
심사청구일자 없음

(30) 우선권주장
62/034,399 2014년08월07일 미국(US)

(71) 출원인
아크론 폴리머 시스템즈, 인코포레이티드
미국 44308 오하이오주 아크론 노쓰 서밋 스트리트 62
스미또모 베이크라이트 가부시키가이샤
일본 도쿄도 시나가와구 히가시시나가와 2초메 5
방 8고

(72) 발명자
선 리민
미국 44308 오하이오주 아크론 노쓰 서밋 스트리트 62 아크론 폴리머 시스템즈, 인코포레이티드
씨/오
장 동
미국 44308 오하이오주 아크론 노쓰 서밋 스트리트 62 아크론 폴리머 시스템즈, 인코포레이티드
씨/오
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 폴리아미드의 제조 방법

(57) 요약

(과제) 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 합성시에 있어서의 아미드계 용매의 사용이 저감된 폴리아미드의 제조 방법을 제공한다.

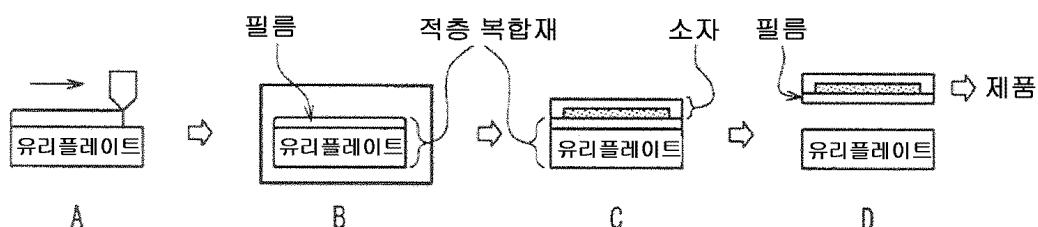
(해결 수단) 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 하기 공정 (a) ~ (c) 를 포함하는 폴리아미드의 제조 방법.

공정 (a) : 비아미드계 유기 용매, 또는 10 질량% 이하의 아미드계 유기 용매를 함유하는 비아미드계 유기 용매에 디아민을 용해시키는 것.

공정 (b) : 공정 (a) 에서 얻어진 용액에 디산디클로라이드를 첨가하여, 디아민과 디산디클로라이드를 반응시켜 폴리아미드를 얻는 것.

공정 (c) : 염산을 트랩할 수 있는 트래핑 시약을 첨가하는 것.

대 표 도



(52) CPC특허분류(Coo. Cl.)

C08L 77/00 (2013.01)

(72) 발명자

해리스 프랭크 더블유

미국 44308 오하이오주 아크론 노쓰 서밋 스트리트
62 아크론 폴리머 시스템즈, 인코포레이티드 씨/오
오카다 준

일본 도쿄도 시나가와구 히가시시나가와 2쵸메 5방
8고 스미또모 베이크라이트 가부시키가이샤 나이

가타야마 도시히코

일본 도쿄도 시나가와구 히가시시나가와 2쵸메 5방
8고 스미또모 베이크라이트 가부시키가이샤 나이

우메다 히데오

일본 도쿄도 시나가와구 히가시시나가와 2쵸메 5방
8고 스미또모 베이크라이트 가부시키가이샤 나이

가와사키 토츠야

일본 도쿄도 시나가와구 히가시시나가와 2쵸메 5방
8고 스미또모 베이크라이트 가부시키가이샤 나이

특허청구의 범위

청구항 1

하기 공정 (a) ~ (c) 를 포함하는 폴리아미드의 제조 방법.

공정 (a) : 비아미드계 유기 용매에 디아민을 용해시키는 것.

공정 (b) : 공정 (a) 에서 얻어진 용액에 디산디클로라이드를 첨가하여, 디아민과 디산디클로라이드를 반응시켜 폴리아미드를 얻는 것.

공정 (c) : 공정 (b) 에 있어서, 적어도 일부의 디산디클로라이드의 첨가 후 또는 첨가와 동시에, 염산을 트랩 할 수 있는 트래핑 시약을 첨가하는 것.

청구항 2

하기 공정 (a') ~ (c') 를 포함하는 폴리아미드의 제조 방법.

공정 (a') : 10 질량% 이하의 아미드계 유기 용매를 함유하는 비아미드계 유기 용매에 디아민을 용해시키는 것.

공정 (b') : 공정 (a') 에서 얻어진 용액에 디산디클로라이드를 첨가하여, 디아민과 디산디클로라이드를 반응시켜 폴리아미드를 얻는 것.

공정 (c') : 공정 (b') 전, 공정 (b') 의 개시와 동시, 및 공정 (b') 의 사이의 적어도 어느 한 곳에 염산을 트랩 할 수 있는 트래핑 시약을 첨가하는 것.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

비아미드계 유기 용매가 비프로톤성 용매인 제조 방법.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

비아미드계 유기 용매가 γ -부티로락톤, α -메틸- γ -부티로락톤, 또는 그들의 혼합물인 제조 방법.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

폴리아미드가 용매에 용해된 폴리아미드 용액으로서 얻어지는 제조 방법.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

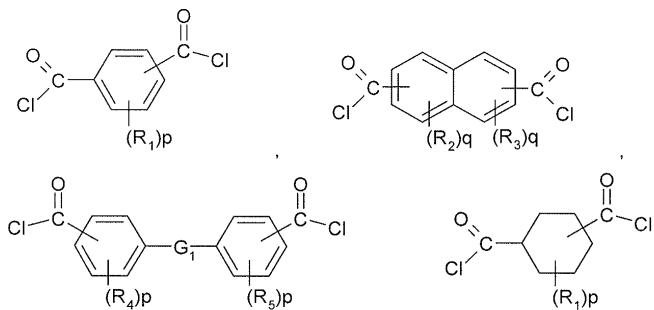
트래핑 시약이 산화프로필렌인 제조 방법.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

디산디클로라이드가,

[화학식 1]



및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 제조 방법.

[상기 식에 있어서, $p = 4$, $q = 3$, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 는 수소, 할로겐, 알킬, 치환 알킬, 니트로, 시아노, 티오알킬, 알콕시, 치환 알콕시, 아릴, 치환 아릴, 알킬에스테르, 치환 알킬에스테르, 및 그들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되고, G_1 은, 공유 결합, CH_2 기, $C(CH_3)_2$ 기, $C(CF_3)_2$ 기, $C(CX_3)_2$ 기 (단 X는 할로겐), CO 기, 0 원자, S 원자, SO_2 기, $Si(CH_3)_2$ 기, 9,9-플루오렌기, 치환 9,9-플루오렌기, 및 OZO 기로 이루어지는 군에서 선택되고, Z는 아릴기 또는 치환 아릴기이다]

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

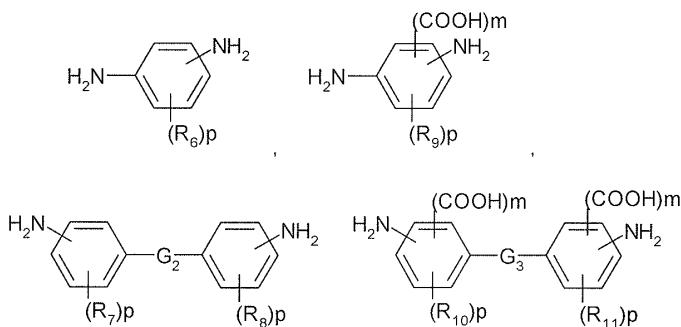
디산디클로라이드가, 테레프탈로일디클로라이드, 이소프탈로일디클로라이드, 2,6-나프탈로일디클로라이드, 4,4'-비페닐디카르보닐디클로라이드, 및 테트라하이드로테레프탈로일디클로라이드, 그리고 이들의 조합에서 선택되는 제조 방법.

청구항 9

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

디아민이,

[화학식 2]



및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 제조 방법.

[상기 식에 있어서, $p = 4$, $m = 1$ 또는 2, R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} 은 수소, 할로겐, 알킬, 치환 알킬, 니트로, 시아노, 티오알킬, 알콕시, 치환 알콕시, 아릴, 치환 아릴, 알킬에스테르, 치환 알킬에스테르, 및 그들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되고, G_2 및 G_3 은 공유 결합, CH_2 기, $C(CH_3)_2$ 기, $C(CF_3)_2$ 기, $C(CX_3)_2$ 기 (단 X는 할로겐), CO 기, 0 원자, S 원자, SO_2 기, $Si(CH_3)_2$ 기, 9,9-플루오렌기, 치환 9,9-플루오렌기, 및 OZO 기로 이루어지는 군에서 선택되고, Z는 아릴기 또는 치환 아릴기이다]

청구항 10

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

디아민이, 4,4'-디아미노-2,2'-비스트리플루오로메틸벤자린, 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌, 9,9-비스(3-플루오로-4-아미노페닐)플루오렌, 2,2'-비스트리플루오로메톡실벤자린, 4,4'-디아미노-2,2'-비스트리플루오로메틸디페닐에테르, 비스(4-아미노-2-트리플루오로메틸페닐옥실)벤젠, 비스(4-아미노-2-트리플루오로메틸페닐옥실)비페닐, 3,5-디아미노벤조산, 및 비스(4-아미노페닐)술폰 (DDS) 그리고 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 제조 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

공정 (a) 및 (b) 가 아미드계 용매의 부존재하에서 실시되는 제조 방법.

청구항 12

제 2 항에 있어서,

아미드계 용매가, N,N-디메틸아세트아미드 (DMAc), N-메틸-2-피롤리돈 (NMP), N,N-디메틸포름아미드 (DMF), 3-메톡시-N,N-디메틸프로피온아미드, 3-부톡시-N,N-디메틸프로판아미드, 1-에틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸프로피온아미드, N,N-디메틸부틸아미드, N,N-디에틸아세트아미드, N,N-디에틸프로피온아미드, 1-메틸-2-피페리디논, 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 제조 방법.

청구항 13

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 제조 방법에 의해 제조된 폴리아미드 용액.

청구항 14

하기 스텝 (I) 및 (II) 를 포함하는, 디스플레이용 소자, 광학용 소자, 조명용 소자 또는 센서 소자의 제조 방법.

(I) 제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 제조 방법에 의해 제조된 폴리아미드 용액을 지지재에 도포하여 필름을 형성한다.

(II) 상기 폴리아미드 필름의 일방의 면상에 디스플레이용 소자, 광학용 소자, 조명용 소자, 또는 센서 소자를 형성한다.

여기서, 상기 지지재 또는 그 표면은 유리 또는 실리콘 웨이퍼로 구성된다.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

추가로, 형성된 디스플레이용 소자, 광학용 소자, 조명용 소자 또는 센서 소자를 지지재로부터 박리하는 공정을 포함하는, 디스플레이용 소자, 광학용 소자, 조명용 소자 또는 센서 소자의 제조 방법.

명세서**기술분야**

[0001] 본 개시는 폴리아미드의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 디스플레이용 소자에는 투명성이 필요하게 되기 때문에, 그 기판으로서 유리판을 사용한 유리 기판이 사용되고 있었다. 그러나, 유리 기판을 사용한 디스플레이용 소자는, 중량이 무겁고, 균열되고, 구부러지지 않는 등의 문제점이 지적되는 경우가 있었다. 그래서, 유리 기판 대신에 투명 수지 필름을 사용하는 시도가 제안되었다. 광학 용도의 투명 수지로는, 투명도가 높은 폴리카보네이트 등이 알려졌지만, 디스플레이용 소자의

제조에 사용하는 경우에는 내열성이나 기계 강도가 문제가 된다. 한편, 내열성의 수지로서 폴리이미드를 들 수 있지만, 일반적인 폴리이미드는 다갈색으로 착색되어 있기 때문에 광학 용도에는 문제가 있고, 또한, 투명성을 갖는 폴리이미드로는, 고리형 구조를 갖는 폴리이미드가 알려져 있지만, 이것은 내열성이 저하된다는 문제가 있다.

[0003] 특허문헌 1 또는 2 는, 마이크로일렉트로닉스 기기의 투명 플렉시블 기관을 위한 방향족 폴리아미드 필름에 관한 것이다. 이들 문헌은, 폴리아미드의 합성 방법으로서, 아미드계 용매 (DMAc) 에 디아민을 용해시키고, 이어서 디산디클로라이드를 첨가하여 젤을 형성시키고, 그 후 PrO (산화프로필렌) 를 첨가하여, 젤을 분쇄하여 균일한 폴리아미드 용액을 얻는 방법을 개시한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) W02012/129422

(특허문헌 0002) 일본 공표특허공보 2014-508851호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 아미드계 용매는 최근 그 환경 부하가 염려되고 있다. 그래서, 본 개시는, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 합성시에 있어서의 아미드계 용매의 사용이 저감된 폴리아미드의 제조 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 개시는, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 하기 공정 (a) ~ (c) 를 포함하는 폴리아미드의 제조 방법에 관한 것이다.

[0007] 공정 (a) : 비아미드계 유기 용매에 디아민을 용해시키는 것.

[0008] 공정 (b) : 공정 (a) 에서 얻어진 용액에 디산디클로라이드를 첨가하여, 디아민과 디산디클로라이드를 반응시켜 폴리아미드를 얻는 것.

[0009] 공정 (c) : 공정 (b) 에 있어서, 적어도 일부의 디산디클로라이드의 첨가 후 또는 첨가와 동시에, 염산을 트랩 할 수 있는 트래핑 시약을 첨가하는 것.

[0010] 본 개시는, 그 밖의 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 하기 공정 (a') ~ (c') 를 포함하는 폴리아미드의 제조 방법에 관한 것이다.

[0011] 공정 (a') : 10 질량% 이하의 아미드계 유기 용매를 함유하는 비아미드계 유기 용매에 디아민을 용해시키는 것.

[0012] 공정 (b') : 공정 (a') 에서 얻어진 용액에 디산디클로라이드를 첨가하여, 디아민과 디산디클로라이드를 반응시켜 폴리아미드를 얻는 것.

[0013] 공정 (c') : 공정 (b') 전, 공정 (b') 의 개시와 동시, 및 공정 (b') 의 사이의 적어도 어느 한 곳에 염산을 트랩 할 수 있는 트래핑 시약을 첨가하는 것.

[0014] 본 개시는, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 본 개시에 관련된 제조 방법에 의해 제조된 폴리아미드 용액에 관한 것이고, 또, 하기 스텝 (I) 및 (II) 를 포함하는 디스플레이용 소자, 광학용 소자, 조명용 소자 또는 센서 소자의 제조 방법에 관한 것이다.

[0015] (I) 본 개시에 관련된 제조 방법에 의해 제조된 폴리아미드 용액을 지지재에 도포하여 필름을 형성한다.

[0016] (II) 상기 폴리아미드 필름의 일방의 면상에 디스플레이용 소자, 광학용 소자, 조명용 소자, 또는 센서 소자를 형성한다.

[0017] 여기서, 상기 지지재 또는 그 표면은 유리 또는 실리콘 웨이퍼로 구성된다.

발명의 효과

[0018] 본 개시에 의하면, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 폴리아미드의 중합 반응에 있어서의 아미드계 용매의 사용이 저감된 폴리아미드의 제조 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1 은, 하나의 실시형태에 관련된 OLED 소자 또는 센서 소자의 제조 방법을 설명하는 개략도이다.

도 2 는, 하나의 실시형태에 관련된 유기 EL 소자 (1) 의 구성을 나타내는 개략 단면도이다.

도 3 은, 하나의 실시형태에 관련된 센서 소자 (10) 의 구성을 나타내는 개략 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 아미드계 용매에 디아민을 용해시키고, 이어서 디산디클로라이드를 첨가하여 반응시켜 폴리아미드를 합성하는 경우, 중합 반응에 의해 발생하는 염산과 상기 디아민이 염산염을 형성하여 백탁 또는 겔화되어 중합 반응이 진행되지 않게 된다. 그 때문에, 염산을 트랩하는 약제 (예를 들어, 산화프로필렌 (Pro), 이하, 「트래핑 시약」 이라고도 한다) 가 디산디클로라이드의 첨가 전, 첨가와 동시, 혹은 첨가 후에 반응액에 첨가된다.

[0021] 본 발명자들은 아미드계 용매 대신에 비아미드계 용매를 사용하는 것을 검토하였다. 비아미드계 용매에 디아민을 용해시키고, 이어서 디산디클로라이드를 첨가하면, 아미드계 용매의 경우와 동일하게, 중합 반응에 의해 발생하는 염산과 상기 디아민이 염산염을 형성하여 백탁 또는 겔화되어 중합 반응이 진행되지 않게 된다. 그래서, 트래핑 시약의 사용을 검토하였다.

[0022] 먼저, 비아미드계 용매에 디아민을 용해시키고, 이어서 트래핑 시약을 첨가하고, 그 후에 디산디클로라이드를 첨가한다는 차례를 시도하였다. 그러나, 이 첨가순으로는, 폴리아미드의 중합 반응이 개시되지 않는 것을 알아내었다. 이것은, 아미드계 용매의 경우와 달리 비아미드계 용매 중에서는, 디산디클로라이드보다 먼저 첨가된 트래핑 시약이 디아민과 반응 또는 안정화되어 버리는 것이 원인으로 생각된다.

[0023] 다음으로, 비아미드계 용매에 디아민을 용해시키고, 이어서 디산디클로라이드를 첨가하고, 중합 반응에 의해 발생한 염산과 상기 디아민의 염산염으로 백탁 또는 겔화된 상태에서 트래핑 시약을 첨가한다는 차례를 시도하였다. 그러자, 트래핑 시약이 디아민과 반응 또는 안정화되지 않고 염산을 트랩할 수 있고, 그 결과, 백탁 및 겔화가 투명화되고, 중합 반응이 촉진되어 증점되는 것을 알아내었다. 즉, 본 개시는, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 아미드계 용매를 사용하지 않고, 또한 비아미드계 용매를 사용하는 경우에도, 디아민, 디산디클로라이드, 트래핑 시약의 순서로 첨가함으로써, 폴리아미드의 합성이 가능해진다는 지견에 기초한다. 즉, 본 개시는, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 하기 공정 (a) ~ (c) 를 포함하는 폴리아미드의 제조 방법 (이하, 「본 개시의 제 1 제조 방법」 이라고도 한다) 에 관한 것이다.

[0024] 공정 (a) : 비아미드계 유기 용매에 디아민을 용해시키는 것.

[0025] 공정 (b) : 공정 (a) 에서 얻어진 용액에 디산디클로라이드를 첨가하여, 디아민과 디산디클로라이드를 반응시켜 폴리아미드를 얻는 것.

[0026] 공정 (c) : 공정 (b) 에 있어서, 적어도 일부의 디산디클로라이드의 첨가 후 또는 첨가와 동시에, 염산을 트랩 할 수 있는 트래핑 시약을 첨가하는 것.

[0027] 본 개시의 제 1 제조 방법에 의하면, 아미드계 용매를 사용하지 않고 폴리아미드의 합성을 할 수 있다는 효과가 발휘될 수 있다. 아미드계 용매의 비존재하에서 백탁 또는 겔화된 상태에서 트래핑 시약을 첨가해도, 트래핑 시약이 디아민과 반응 또는 안정화되지 않고 염산을 트랩할 수 있는 메커니즘의 자세한 것은 분명하지 않지만, 이하와 같이 추찰된다. 즉, 백탁 또는 겔화 상태에서는 디아민은 디산디클로라이드와 안정화되어 있어, 트래핑 시약이 디아민과 반응 또는 안정화되지 않고 염산을 트랩할 수 있다고 생각된다. 단, 본 개시는 이 메커니즘에 한정하여 해석되지 않아도 된다.

[0028] 본 개시의 제 1 제조 방법에서는, 공정 (b) 에 있어서, 중합 반응에 의해 발생하는 염산과 상기 디아민이 염산 염을 형성하여 반응액의 백탁 및 겔화가 발생한다. 본 개시는, 그 밖의 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 용매로서 소량의 아미드계 유기 용매를 함유하는 비아미드계 유기 용매를 사용하면, 상기 백탁 및 겔화의

발생을 억제할 수 있다는 지견에 기초한다.

[0029] 즉, 본 개시는, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 하기 공정 (a') ~ (c')를 포함하는 폴리아미드의 제조 방법(이하, 「본 개시의 제 2 제조 방법」이라고도 한다)에 관한 것이다.

[0030] 공정 (a') : 10 질량% 이하의 아미드계 유기 용매를 함유하는 비아미드계 유기 용매에 디아민을 용해시키는 것.

[0031] 공정 (b') : 공정 (a')에서 얻어진 용액에 디산디클로라이드를 첨가하여, 디아민과 디산디클로라이드를 반응시켜 폴리아미드를 얻는 것.

[0032] 공정 (c') : 공정 (b') 전, 공정 (b')의 개시와 동시, 및 공정 (b')의 사이의 적어도 어느 한 곳에 염산을 트랩할 수 있는 트래핑 시약을 첨가하는 것.

[0033] 본 개시의 제 2 제조 방법에 의하면, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 아미드계 용매의 사용을 억제하면서 폴리아미드의 합성을 할 수 있다는 효과가 발휘될 수 있다. 또, 본 개시의 제 2 제조 방법에 의하면, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 반응액의 백탁 또는 겔화를 발생시키지 않고 폴리아미드를 합성할 수 있다는 효과가 발휘될 수 있다. 백탁 또는 겔화가 발생하지 않음으로써, 중합 반응이 보다 균일하게 진행된다고 생각된다.

[0034] 본 개시의 제 2 제조 방법에 있어서, 백탁 또는 겔화를 억제할 수 있는 메커니즘의 자세한 것은 분명하지 않지만, 이하와 같이 추찰된다. 즉, 트래핑 시약이 디산디클로라이드의 뒤에 첨가되는 경우, 중합 반응으로 발생한 염산은, 비아미드계 유기 용매에 함유되는 아미드계 용매에 일단 포착되고, 그 후, 첨가되는 트래핑 시약에 트랩된다. 그 때문에, 염산과 디아민의 염산염의 형성이 되지 않아, 백탁 또는 겔화를 억제할 수 있다고 생각된다. 또, 트래핑 시약이 디산디클로라이드의 앞에 첨가되는 경우, 트래핑 시약은, 비아미드계 유기 용매에 함유되는 아미드계 용매에 일단 포착되기 때문에, 디아민과 반응 또는 안정화되지 않고, 중합 반응의 개시가 저해되지 않는다. 또, 중합 반응으로 발생한 염산은 트래핑 시약에 의해 트랩되기 때문에, 염산과 디아민의 염산염의 형성이 되지 않아, 백탁 또는 겔화를 억제할 수 있다고 생각된다. 단, 본 개시는 이 메커니즘에 한정하여 해석되지 않아도 된다.

[비아미드계 유기 용매]

[0035] 본 개시에 관련된 제조 방법에 있어서, 폴리아미드의 중합 반응에 사용하는 비아미드계 유기 용매, 즉, 공정 (a) 또는 (a')에 있어서의 비아미드계 유기 용매는, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 비프로톤성 용매이고, 추가적인 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 폴리아미드 중합 반응에 있어서의 아미드계 용매의 사용 저감의 관점에서, γ -부티로락톤, α -메틸- γ -부티로락톤, 또는 그들의 혼합물이 바람직하다. 또한, 본 개시에 있어서, 「본 개시에 관련된 제조 방법」은, 본 개시의 제 1 제조 방법 및 본 개시의 제 2 제조 방법을 포함한다.

[0037] 본 개시의 제 1 제조 방법은, 하나 또는 복수의 실시형태에서는, 중합 반응의 용매는, 비아미드계 유기 용매만을 사용하거나, 혹은 아미드계 용매를 사용하지 않는다. 따라서, 본 개시의 제 1 제조 방법에서는, 폴리아미드의 합성을 아미드계 용매의 부존재하에서 실시할 수 있다.

[0038] 본 개시의 제 2 제조 방법에서는, 하나 또는 복수의 실시형태에서는, 10 질량% 이하의 아미드계 유기 용매를 함유하는 비아미드계 유기 용매를 사용한다.

[아미드계 유기 용매]

[0040] 본 개시의 제 2 제조 방법에서 사용할 수 있는 아미드계 용매는, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, N,N-디메틸아세트아미드 (DMAc), N-메틸-2-피롤리돈 (NMP), N,N-디메틸포름아미드 (DMF), 3-메톡시-N,N-디메틸프로피온아미드, 3-부톡시-N,N-디메틸프로판아미드, 1-에틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸프로피온아미드, N,N-디메틸부틸아미드, N,N-디에틸아세트아미드, N,N-디에틸프로피온아미드, 1-메틸-2-피페리디논, 및 이들의 조합을 들 수 있다.

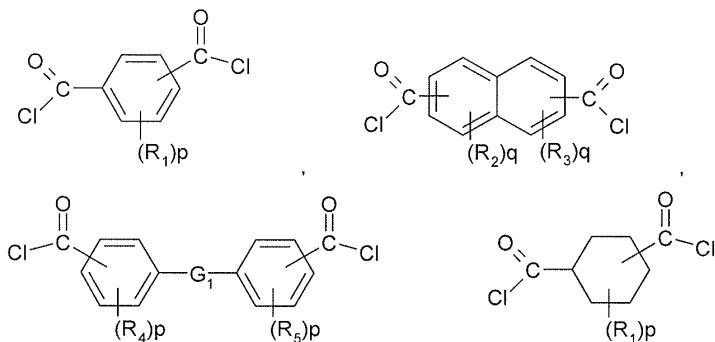
[0041] 본 개시의 제 2 제조 방법의 중합 반응에 사용하는 용매에 대해, 아미드계 유기 용매의 전체 용매에 대한 함유량, 또는 비아미드계 유기 용매 및 아미드계 유기 용매의 합계에 대한 함유량은, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 폴리아미드 중합 반응에 있어서의 아미드계 용매의 사용 저감의 관점에서, 10 질량% 이하, 9 질량% 이하, 또는 8 질량% 이하이다. 또, 중합 반응에 있어서의 백탁 또는 겔화를 억제하는 관점에서, 5 질량%

이상, 6 질량% 이상, 또는 7 질량% 이상이다. 따라서, 본 개시의 제 2 제조 방법에서는, 폴리아미드의 합성에 있어서의 아미드계 용매의 사용을 저감시켜 실시할 수 있다.

[0042] [디산디클로라이드]

본 개시에 관련된 제조 방법에 사용하는 디산디클로라이드는, 특별히 제한되지 않고, 폴리아미드 필름을 합성하는 모노머로서 사용되는 공지된, 및 향후 모노머로서 사용되는 디산디클로라이드를 들 수 있다. 디산디클로라이드는, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 디스플레이용 소자, 광학용 소자, 조명용 소자 또는 센서 소자 등 전자 부품에 사용하는 폴리아미드 필름에 사용하는 폴리아미드를 제조하는 관점에서,

[0044] [화학식 1]



[0045] 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 들 수 있다.

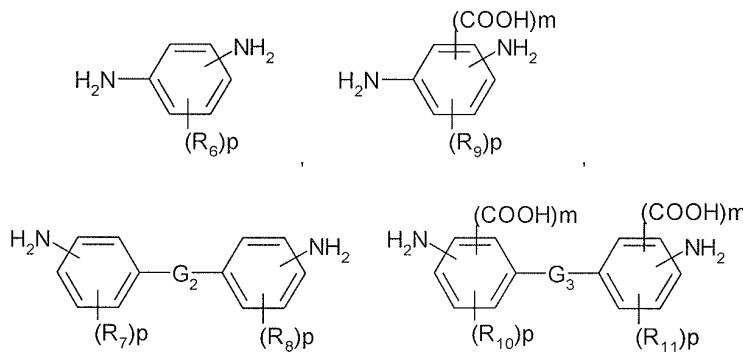
상기 디산디클로라이드의 식에 있어서, $p = 4$, $q = 3$ 이고, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 는 수소, 할로겐 (불화물, 염화물, 브롬화물, 및 요오드화물), 알킬, 할로겐화알킬 등의 치환 알킬, 니트로, 시아노, 티오알킬, 알콕시, 할로겐화알콕시 등의 치환 알콕시, 아릴, 할로겐화아릴 등의 치환 아릴, 알킬에스테르, 및 할로겐화아릴 등의 치환 알킬에스테르, 그리고 그 조합으로 이루어지는 군에서 선택된다. 또한, R_1 은 각각 상이해도 되고, R_2 는 각각 상이해도 되고, R_3 은 각각 상이해도 되고, R_4 는 각각 상이해도 되고, R_5 는 각각 상이해도 된다. G_1 은 공유 결합, CH_2 기, $C(CH_3)_2$ 기, $C(CF_3)_2$ 기, $C(CX_3)_2$ 기 (단 X 는 할로겐), CO 기, 0 원자, S 원자, SO_2 기, $Si(CH_3)_2$ 기, 9,9-플루오렌기, 치환 9,9-플루오렌기, 및 OZO 기로 이루어지는 군에서 선택되고, Z 는 폐닐기, 비페닐기, 폐플루오로비페닐기, 9,9-비스페닐플루오렌기, 및 치환 9,9-비스페닐플루오렌기 등의 아릴기 또는 치환 아릴기이다.

[0048] 이들 중에서도, 디산디클로라이드는, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 디스플레이용 소자, 광학용 소자, 조명용 소자 또는 센서 소자 등 전자 부품에 사용하는 폴리아미드 필름에 사용하는 폴리아미드를 제조하는 관점에서, 테레프탈로일디클로라이드, 이소프탈로일디클로라이드, 2,6-나프탈로일디클로라이드, 4,4'-비페닐디카르보닐디클로라이드, 및 테트라하이드로테레프탈로일디클로라이드, 그리고 이들의 조합을 들 수 있다.

[0049] [디아민]

본 개시에 관련된 제조 방법에 사용하는 디아민은, 특별히 제한되지 않고, 폴리아미드 필름을 합성하는 모노머로서 사용되는 공지된, 및 향후 모노머로서 사용되는 디아민을 들 수 있다. 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 디스플레이용 소자, 광학용 소자, 조명용 소자 또는 센서 소자 등 전자 부품에 사용하는 폴리아미드 필름에 사용하는 폴리아미드를 제조하는 관점에서,

[0051]



[0052]

[0053]

및 이들의 조합을 들 수 있다.

[0054]

상기 디아민의 식에 있어서, $p = 4$, $m = 1$ 또는 2 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} 은 수소, 할로겐 (불화물, 염화물, 브롬화물, 및 요오드화물), 알킬, 할로겐화알킬 등의 치환 알킬, 니트로, 시아노, 티오알킬, 알콕시, 할로겐화알콕시 등의 치환 알콕시, 아릴, 할로겐화아릴 등의 치환 아릴, 알킬에스테르, 및 할로겐화아릴 등의 치환 알킬에스테르, 그리고 그 조합으로 이루어지는 군에서 선택된다. 또한, R_6 은 각각 상이해도 되고, R_7 은 각각 상이해도 되고, R_8 은 각각 상이하고, R_9 는 각각 상이해도 되고, R_{10} 은 각각 상이해도 되고, R_{11} 은 각각 상이해도 된다. G_2 및 G_3 은 공유 결합, CH_2 기, $C(CH_3)_2$ 기, $C(CF_3)_2$ 기, $C(CX_3)_2$ 기 (단 X 는 할로겐), CO 기, 0 원자, S 원자, SO_2 기, $Si(CH_3)_2$ 기, 9,9-플루오렌기, 치환 9,9-플루오렌기, 및 OZO 기로 이루어지는 군에서 선택되고, Z 는 페닐기, 비페닐기, 퍼플루오로비페닐기, 9,9-비스페닐플루오렌기, 및 치환 9,9-비스페닐플루오렌기 등의 아릴기 또는 치환 아릴기이다.

[0055]

이들 중에서도, 디아민은, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 디스플레이용 소자, 광학용 소자, 조명용 소자 또는 센서 소자 등 전자 부품에 사용하는 폴리아미드 필름에 사용하는 폴리아미드를 제조하는 관점에서, 4,4'-디아미노-2,2'-비스트리플루오로메틸벤자린, 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌, 9,9-비스(3-플루오로-4-아미노페닐)플루오렌, 2,2'-비스트리플루오로메톡실벤자린, 4,4'-디아미노-2,2'-비스트리플루오로메틸디페닐에테르, 비스(4-아미노-2-트리플루오로메틸페닐옥실)벤젠, 비스(4-아미노-2-트리플루오로메틸페닐옥실)비페닐, 3,5-디아미노벤조산, 및 비스(4-아미노페닐)술폰 (DDS) 그리고 이들의 조합을 들 수 있다.

[0056]

[트래핑 시약]

[0057]

본 개시에 있어서, 트래핑 시약이란, 염산을 트랩할 수 있는 화합물 또는 그 화합물을 함유하는 조성물을 말한다. 트래핑 시약으로는, 중합 반응으로 발생하는 염산을 트랩할 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않고, 트래핑 시약으로는 사용되는 공지된, 및 향후 사용되는 것을 사용할 수 있다. 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 트래핑 시약은, 산화프로필렌 (PrO) 이다. 산화프로필렌은, 클로로프로판올이 됨으로써 염산을 트랩한다.

[0058]

[제 1 실시형태]

[0059]

본 개시의 제 1 제조 방법은 하기 공정 (a) ~ (c) 를 포함한다.

[0060]

공정 (a) : 비아미드계 유기 용매에 디아민을 용해시키는 것.

[0061]

공정 (b) : 공정 (a) 에서 얻어진 용액에 디산디클로라이드를 첨가하여, 디아민과 디산디클로라이드를 반응시켜 폴리아미드를 얻는 것.

[0062]

공정 (c) : 공정 (b) 에 있어서, 적어도 일부의 디산디클로라이드의 첨가 후 또는 첨가와 동시에, 염산을 트랩할 수 있는 트래핑 시약을 첨가하는 것.

[0063]

공정 (b) 에 있어서의 디산디클로라이드의 첨가 방법으로는, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 급격한 발열을 억제하는 점에서, 몇 차례로 나누어 첨가하는 것을 들 수 있다. 첨가하는 디산디클로라이드의 형태는, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 용해 용이성 면에서 분말을 들 수 있지만, 괴상 (塊狀) 이어도 되고, 가

열 용융 상태여도 된다. 나누는 횟수는, 한정되지 않는 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 2 ~ 10 회, 또는 3 ~ 5 회를 들 수 있다. 공정 (b)의 반응계의 온도는, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 반응열에 의한 고온화를 억제하는 점에서, 냉각시키는 것, 혹은 0 °C 를 초과 50 °C 이하, 3 °C ~ 40 °C, 혹은 4 °C ~ 10 °C 의 범위에서 냉각 또는 유지하는 것을 들 수 있다.

[0064] 공정 (c)에 있어서의 트래핑 시약의 첨가 방법으로는, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 중합 반응 촉진의 관점에서, 적어도 일부의 디산디클로라이드를 상기 서술한 바와 같이 몇 차례로 나누어 첨가하고, 적어도 일부의 디산디클로라이드의 첨가 후 또는 첨가 중에 트래핑 시약을 첨가하는 것을 들 수 있고, 또는 적어도 일부의 디산디클로라이드의 첨가 후에 트래핑 시약을 첨가하는 것을 들 수 있다. 상기 적어도 일부의 디산디클로라이드의 양으로는, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 첨가하는 디산디클로라이드 전체의 80 ~ 100 mol%, 90 ~ 100 mol%, 또는 95 ~ 100 mol% 를 들 수 있다. 트래핑 시약의 첨가 방법으로는, 그 밖의 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 디산디클로라이드를 상기 서술한 바와 같이 몇 차례로 나누어 첨가하고, 첨가 후 또는 첨가 중에 반응액이 백탁된 타이밍에 트래핑 시약을 첨가하는 것을 들 수 있다. 첨가하는 디산디클로라이드의 총량은, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 최종적으로 얻어지는 폴리아미드 용액의 소기의 점도에 도달하는 양이 되도록 적절히 설정할 수 있다. 트래핑 시약의 첨가량으로는, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 디아민 모노머의 몰수의 1.5 ~ 5.0 배, 2.0 ~ 4.0 배, 또는 2.2 ~ 3.0 배를 들 수 있다.

[0065] 본 개시의 제 1 제조 방법에 의하면, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 폴리아미드를 용매에 용해시킨 폴리아미드 용액의 형태로서 합성할 수 있다. 또, 본 개시의 제 1 제조 방법에 의하면, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 그 폴리아미드의 제조를 아미드계 용매의 부존재하에서 실시할 수 있다.

[제 2 실시형태]

[0066] 본 개시의 제 2 제조 방법은 하기 공정 (a') ~ (c') 를 포함한다.

[0067] [0068] 공정 (a') : 10 질량% 이하의 아미드계 유기 용매를 함유하는 비아미드계 유기 용매에 디아민을 용해시키는 것.

공정 (b') : 공정 (a') 에서 얻어진 용액에 디산디클로라이드를 첨가하여, 디아민과 디산디클로라이드를 반응시켜 폴리아미드를 얻는 것.

공정 (c') : 공정 (b') 전, 공정 (b') 의 개시와 동시, 및 공정 (b') 의 사이의 적어도 어느 한 곳에 염산을 트랩할 수 있는 트래핑 시약을 첨가하는 것.

공정 (b')에 있어서의 디산디클로라이드의 첨가 방법으로는, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 상기 공정 (b) 와 동일하게 할 수 있다.

공정 (c')에 있어서의 트래핑 시약은, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 백탁의 발생을 억제하는 관점에서, 용매에 함유되는 아미드계 유기 용매가 포착할 수 있는 염산량을 초과하기 전에 첨가하는 것이 바람직하다. 또한, 트래핑 시약을 공정 (b') 전 또는 공정 (b') 의 개시와 동시에 첨가해도, 용매 중에 아미드계 용매가 존재하기 때문에, 트래핑 시약과 디아민이 반응 또는 안정화되는 것에 의한 중합 반응 저해가 억제된다. 트래핑 시약의 첨가량으로는, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 디아민 모노머의 몰수의 1.5 ~ 5.0 배, 2.0 ~ 4.0 배, 또는 2.2 ~ 3.0 배를 들 수 있다.

본 개시의 제 2 제조 방법에 의하면, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 폴리아미드를 용매에 용해시킨 폴리아미드 용액의 형태로서 합성할 수 있다. 또, 본 개시의 제 2 제조 방법에 의하면, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 아미드계 용매의 사용을 저감시키면서, 반응 용액의 백탁 및 젤화를 억제하여 폴리아미드 용액을 제조할 수 있다.

본 개시에 관련된 제조 방법은, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 폴리아미드 필름의 내열 특성을 높이는 관점에서, 추가로 상기 폴리아미드의 말단의 -COOH 기 및 -NH₂ 기의 일방 또는 쌍방을 엔드 캡하는 공정을 포함한다. 폴리아미드의 말단이 -NH₂ 인 경우에는, 중합화 폴리아미드를 염화벤조일과 반응시킴으로써, 또 폴리아미드의 말단이 -COOH 인 경우에는, 중합화 폴리아미드를 아닐린과 반응시킴으로써, 폴리아미드의 말단을 엔드 캡할 수 있지만, 엔드 캡의 방법은 이 방법에 한정되지 않는다.

본 개시에 관련된 제조 방법은, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 폴리아미드 용액을 디스플레이용 소자, 광학용 소자, 조명용 소자 또는 센서 소자의 제조에 사용하는 관점에서, 무기염의 비존재하에서 실시할 수

있다.

[0076] 본 개시에 관련된 제조 방법은, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 디스플레이용 소자, 광학용 소자, 조명용 소자 또는 센서 소자의 제조에 사용하는 관점에서, 합성된 폴리아미드의 용액 중의 폴리아미드를 침전시켜 용매에 재용해함으로써, 새로운 용매에 용해된 폴리아미드 용액으로 할 수 있다. 침전은 통상적인 방법으로 실시할 수 있고, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올 등에 대한 첨가에 의해 침전하고, 세정하며, 용매에 용해시키는 것을 들 수 있다.

[0077] [재용해하는 용매]

[0078] 상기 재용해하는 용매로는, 하나 또는 복수의 실시형태에 의하면, 폴리아미드의 용매에 대한 용해성을 높이는 관점에서, 상기 용매는 극성 용매 또는 1 개 이상의 극성 용매를 함유하는 혼합 용매를 들 수 있다. 상기 용매는, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 폴리아미드의 용매에 대한 용해성을 높이는 관점 및 폴리아미드 필름과 지지재의 접착성을 높이는 관점에서, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올 (IPA), 부탄올, 아세톤, 메틸에틸케톤 (MEK), 메틸이소부틸케톤 (MIBK), 틀루엔, 크레졸, 자일렌, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 (PGMEA), N,N-디메틸아세트아미드 (DMAc) 또는 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP), 디메틸су 폴리아미드 (DMSO), 부틸셀로솔브, γ-부티로락톤, α-메틸-γ-부티로락톤, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, N,N-디메틸포름아미드 (DMF), 3-메톡시-N,N-디메틸프로페온아미드, 3-부톡시-N,N-디메틸프로판아미드, 1-에틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸프로판아미드, 1-메틸-2-피페리디논, 프로필렌카보네이트, 및 이들의 조합, 또는 상기 용매를 적어도 1 개 함유하는 혼합 용매를 들 수 있다.

[0079] [폴리아미드 용액]

[0080] 본 개시는, 그 밖의 양태에 있어서, 폴리아미드 용액으로서, 상기 서술한 본 개시에 관련된 제조 방법으로 제조된 폴리아미드를 함유하는 용액 (이하, 「본 개시에 관련된 폴리아미드 용액」 이라고도 한다)에 관한 것이다.

본 개시에 관련된 폴리아미드 용액에 있어서의 용매는, 합성시에 사용한 용매여도 되고, 재용해에서 사용한 상기 용매여도 된다.

[0081] [폴리아미드의 함유량]

[0082] 본 개시에 관련된 폴리아미드 용액에 있어서의 폴리아미드는, 필름을 디스플레이용 소자, 광학용 소자, 조명용 소자 또는 센서 소자에 사용하는 관점에서, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 2 중량% 이상, 3 중량% 이상, 또는 5 중량% 이상을 들 수 있고, 동일한 관점에서, 30 중량% 이하, 20 중량% 이하, 또는 15 중량% 이하를 들 수 있다.

[0083] 본 개시에 관련된 폴리아미드 용액은, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 무기 필러를 함유하고 있어도 된다.

[0084] 본 개시에 관련된 폴리아미드 용액은, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 디스플레이용 소자, 광학용 소자, 조명용 소자 또는 센서 소자의 제조 방법에 사용하기 위한 폴리아미드 용액이다.

[0085] 유기 EL (OEL)이나 유기 발광 다이오드 (OLED) 등의 디스플레이용 소자, 광학용 소자, 조명용 소자 또는 센서 소자는, 자주 도 1에 나타내는 바와 같은 프로세스로 제조된다. 요컨대, 폴리머 용액 (바니시)이 유리지지재 또는 실리콘 웨이퍼 지지재에 도포되고 (공정 A), 도포된 폴리머 용액이 경화되어 필름을 형성하고 (공정 B), OLED 등의 소자가 상기 필름 상에 형성되고 (공정 C), 그 후, OLED나 센서 소자 등의 소자 (제품)가 상기 지지재로부터 박리된다 (공정 D). 본 개시에 관련된 폴리아미드 용액은, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 상기 폴리머 용액 (바니시)으로서 사용할 수 있다.

[0086] [디스플레이용 소자, 광학용 소자, 조명용 소자 또는 센서 소자의 제조 방법]

[0087] 따라서, 본 개시는, 그 밖의 양태에 있어서, 하기 스텝 (I) 및 (II)를 포함하는 디스플레이용 소자, 광학용 소자, 조명용 소자 또는 센서 소자의 제조 방법 (이하, 「본 개시에 관련된 소자의 제조 방법」 이라고도 한다)에 관한 것이다.

(I) 본 개시에 관련된 제조 방법에 의해 제조된 폴리아미드 용액을 지지재에 도포하여 필름을 형성한다.

(II) 상기 폴리아미드 필름의 일방의 면상에 디스플레이용 소자, 광학용 소자, 조명용 소자, 또는 센서 소자를 형성한다.

[0090] 여기서, 상기 지지재 또는 그 표면은 유리 또는 실리콘 웨이퍼로 구성된다.

[0091] 본 개시에 관련된 소자의 제조 방법은, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 추가로, 형성된 디스플레이용 소자, 광학용 소자, 조명용 소자 또는 센서 소자를 지지재로부터 박리하는 공정을 포함한다.

[0092] [적층 복합재]

[0093] 본 개시에 있어서, 「적층 복합재」는, 지지재와 폴리아미드 수지층이 적층된 것을 말한다. 지지재와 폴리아미드 수지층이 적층되어 있다는 것은, 한정되지 않는 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 지지재와 폴리아미드 수지층이 직접 적층되어 있는 것을 말하고, 또, 한정되지 않는 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 지지재와 폴리아미드 수지층이 하나 혹은 복수의 층을 개재하여 적층된 것을 말한다.

[0094] 적층 복합재는, 한정되지 않는 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 도 1로 대표되는 디스플레이용 소자, 광학용 소자, 조명용 소자 또는 센서 소자의 제조 방법에 사용할 수 있고, 또, 한정되지 않는 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 도 1의 제조 방법의 공정 B에서 얻어지는 적층 복합재로서 사용할 수 있다. 따라서, 본 개시는, 그 밖의 양태에 있어서, 유리 플레이트의 일방의 면상에 폴리아미드 수지층이 적층되어 있는 적층 복합재로서, 상기 폴리아미드 수지층의 폴리아미드 수지가 본 개시에 관련된 제조 방법에 의해 형성된 것인 것에 관한 것이다.

[0095] 본 개시에 관련된 적층 복합재는, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 폴리아미드 수지층의 유리 플레이트와 대향하는 면과 반대의 면상에 디스플레이용 소자, 광학용 소자, 조명용 소자, 또는 센서 소자를 형성하는 것을 포함하는 디스플레이용 소자, 광학용 소자, 조명용 소자 또는 센서 소자의 제조 방법에 사용하기 위한 적층 복합재이다.

[0096] 본 개시에 관련된 적층 복합재는, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 폴리아미드 수지층 이외에 추가적인 유기 수지층 및/또는 무기층을 함유해도 된다. 추가적인 유기 수지층으로는, 한정되지 않는 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 평탄화 코트층 등을 들 수 있다. 또, 무기층으로는, 한정되지 않는 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 물, 산소의 투과를 억제하는 가스 배리어층, TFT 소자에 대한 이온 마이그레이션을 억제하는 베퍼 코트층 등을 들 수 있다.

[0097] [폴리아미드 수지층의 두께]

[0098] 본 개시에 관련된 적층 복합재에 있어서의 폴리아미드 수지층의 두께는, 필름을 디스플레이용 소자, 광학용 소자, 조명용 소자 또는 센서 소자에 사용하는 관점, 및 수지층의 크랙 발생 억제의 관점에서, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 500 μm 이하, 200 μm 이하, 또는 100 μm 이하인 것을 들 수 있다. 또, 폴리아미드 수지층의 두께는, 한정되지 않는 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 예를 들어, 1 μm 이상, 2 μm 이상, 또는 3 μm 이상인 것을 들 수 있다.

[0099] [폴리아미드 수지층의 투과율]

[0100] 본 개시에 관련된 적층 복합재에 있어서의 폴리아미드 수지층의 전광선 투과율은, 적층 복합재가 디스플레이용 소자, 광학용 소자, 조명용 소자 또는 센서 소자의 제조에 바람직하게 사용되는 관점에서, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 70 % 이상, 75 % 이상, 또는 80 % 이상인 것을 들 수 있다.

[0101] [지지재]

[0102] 본 개시에 관련된 적층 복합재에 있어서의 지지재의 재질은, 필름을 디스플레이용 소자, 광학용 소자, 조명용 소자 또는 센서 소자에 사용하는 관점에서, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 유리, 소다라임 유리, 무알칼리 유리, 실리콘 웨이퍼 등을 들 수 있다. 본 개시에 관련된 적층 복합재에 있어서의 지지재의 두께는, 필름을 디스플레이용 소자, 광학용 소자, 조명용 소자 또는 센서 소자에 사용하는 관점에서, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 0.3 mm 이상, 0.4 mm 이상, 또는 0.5 mm 이상인 것을 들 수 있다. 또, 지지재의 두께는, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 예를 들어, 3 mm 이하, 또는 1 mm 이하인 것을 들 수 있다.

[0103] [적층 복합재의 제조 방법]

[0104] 본 개시에 관련된 적층 복합재는, 한정되지 않는 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 본 개시에 관련된 폴리아미드 용액을 유리 플레이트에 도포하고, 건조시키며, 필요에 따라 경화시킴으로써 제조할 수 있다. 따라서, 본 개시는, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 하기 공정을 포함하는 적층 복합재의 제조 방법에 관한

것이다.

[0105] i) 방향족 폴리아미드의 용액을 지지재에 도포하는 공정 ;

[0106] ii) 공정 i) 후, 캐스트된 폴리아미드 용액을 가열하여 폴리아미드 필름을 형성하는 공정.

[0107] 따라서, 본 개시에 관련된 소자의 제조 방법은, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 본 개시에 관련된 적층 복합재의 폴리아미드 수지층의 유리 플레이트와 대향하는 면과 반대의 면상에 디스플레이용 소자, 광학용 소자, 조명용 소자, 또는 센서 소자를 형성하는 공정을 포함하는 제조 방법이다. 그 제조 방법은, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 추가로, 형성된 디스플레이용 소자, 광학용 소자, 조명용 소자 또는 센서 소자를 유리 플레이트로부터 박리하는 공정을 포함한다.

[0108] [디스플레이용 소자, 광학용 소자, 또는 조명용 소자]

[0109] 본 개시에 있어서, 「디스플레이용 소자, 광학용 소자, 또는 조명용 소자」란, 표시체 (표시 장치), 광학 장치, 또는 조명 장치를 구성하는 소자를 말하고, 예를 들어 유기 EL 소자, 액정 소자, 유기 EL 조명 등을 말한다. 또, 그들의 일부를 구성하는 박막 트랜지스터 (TFT) 소자, 컬러 필터 소자 등도 포함한다. 본 개시에 관련된 디스플레이용 소자, 광학용 소자, 또는 조명용 소자는, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 본 개시에 관련된 폴리머 용액을 사용하여 제조되는 것, 및/또는 본 개시에 관련된 적층 복합재를 사용하여 제조되는 것, 및/또는 본 개시에 관련된 소자의 제조 방법에 의해 제조된 것을 포함한다.

[0110] <유기 EL 소자의 한정되지 않는 하나의 실시형태>

[0111] 아래에 도면을 사용하여 본 개시에 관련된 디스플레이용 소자의 하나의 실시형태인 유기 EL 소자의 하나의 실시 형태를 설명한다.

[0112] 도 2 는, 하나의 실시형태에 관련된 유기 EL 소자 (1) 를 나타내는 개략 단면도이다. 유기 EL 소자 (1) 는, 기판 (A) 상에 형성되는 박막 트랜지스터 (B) 및 유기 EL 층 (C) 을 구비한다. 또한, 유기 EL 소자 (1) 전체는 밀봉 (封止) 부재 (400) 로 덮여 있다. 유기 EL 소자 (1) 는, 지지재 (500) 로부터 박리된 것이어도 되고, 지지재 (500) 를 포함하는 것이어도 된다. 이하, 각 구성에 대해 상세하게 설명한다.

[0113] 1. 기판 (A)

[0114] 기판 (A) 은, 투명 수지 기판 (100) 및 투명 수지 기판 (100) 의 상면에 형성되는 가스 배리어층 (101) 을 구비한다. 여기서, 투명 수지 기판 (100) 은, 본 개시에 관련된 폴리아미드 용액으로부터 제조되는 필름이다.

또한, 투명 수지 기판 (100) 에 대해, 옆에 의한 어닐 처리를 실시해도 된다. 이로써, 변형을 제거할 수 있거나, 환경 변화에 대한 치수의 안정화를 강화하거나 할 수 있는 등의 효과가 있다.

[0115] 가스 배리어층 (101) 은, SiO_x, SiNx 등으로 이루어지는 박막이고, 스퍼터법, CVD 법, 진공 증착법 등의 진공 막형성법에 의해 형성된다. 가스 배리어층 (101) 의 두께로는, 통상적으로 10 nm ~ 100 nm 정도이지만, 이 두께에 한정되는 것은 아니다. 여기서, 가스 배리어층 (101) 은 도 2 의 가스 배리어층 (101) 과 대향하는 투명 수지 기판 (100) 의 면에 형성해도 되고, 투명 수지 기판 (100) 의 양면에 형성해도 된다.

[0116] 2. 박막 트랜지스터

[0117] 박막 트랜지스터 (B) 는, 게이트 전극 (200), 게이트 절연막 (201), 소스 전극 (202), 활성층 (203), 및 드레인 전극 (204) 을 구비한다. 박막 트랜지스터 (B) 는, 가스 배리어층 (101) 상에 형성된다.

[0118] 게이트 전극 (200), 소스 전극 (202), 및 드레인 전극 (204) 은, 산화인듐주석 (ITO), 산화인듐아연 (IZO), 산화아연 (ZnO) 등으로 이루어지는 투명 박막이다. 투명 박막을 형성하는 방법으로는, 스퍼터법, 진공 증착법, 이온 플레이팅법 등을 들 수 있다. 이들 전극의 막두께는, 통상적으로 50 nm ~ 200 nm 정도이지만, 이 두께에 한정되는 것은 아니다.

[0119] 게이트 절연막 (201) 은, SiO₂, Al₂O₃ 등으로 이루어지는 투명한 절연 박막이고, 스퍼터법, CVD 법, 진공 증착법, 이온 플레이팅법 등에 의해 형성된다. 게이트 절연막 (201) 의 막두께는, 통상적으로 10 nm ~ 1 μm 정도이지만, 이 두께에 한정되는 것은 아니다.

[0120] 활성층 (203) 은, 예를 들어, 단결정 실리콘, 저온 폴리실리콘, 아모르퍼스 실리콘, 산화물 반도체 등이고, 적시에 최적인 것이 사용된다. 활성층은 스퍼터법 등에 의해 형성된다.

[0121] 3. 유기 EL 층

[0122] 유기 EL 층 (C) 은, 도전성의 접속부 (300), 절연성의 평탄화층 (301), 유기 EL 소자 (1) 의 양극인 하부 전극 (302), 정공 수송층 (303), 발광층 (304), 전자 수송층 (305), 및 유기 EL 소자 (1) 의 음극인 상부 전극 (306) 을 구비한다. 유기 EL 층 (C) 은, 적어도 가스 배리어층 (101) 상 또는 박막 트랜지스터 (B) 상에 형성되고, 하부 전극 (302) 과 박막 트랜지스터 (B) 의 드레인 전극 (204) 은 접속부 (300) 에 의해 전기적으로 접속되어 있다. 또한, 이것 대신에, 하부 전극 (302) 과 박막 트랜지스터 (B) 의 소스 전극 (202) 이 접속부 (300) 에 의해 접속되도록 해도 된다.

[0123] 하부 전극 (302) 은, 유기 EL 소자 (1) 의 양극이고, 산화인듐주석 (ITO), 산화인듐아연 (IZO), 산화아연 (ZnO) 등의 투명 박막이다. 또한, 고투명성, 고전도성 등이 얻어지므로, ITO 가 바람직하다.

[0124] 정공 수송층 (303), 발광층 (304) 및 전자 수송층 (305) 으로는, 종래 공지된 유기 EL 소자용 재료를 그대로 사용할 수 있다.

[0125] 상부 전극 (306) 은, 예를 들어 불화리튬 (LiF) 과 알루미늄 (Al) 을 각각 5 nm ~ 20 nm, 50 nm ~ 200 nm 의 막두께로 막형성한 막으로 이루어진다. 막을 형성하는 방법으로는, 예를 들어 진공 증착법을 들 수 있다.

[0126] 또, 보텀 이미션형의 유기 EL 소자를 제조하는 경우, 유기 EL 소자 (1) 의 상부 전극 (306) 은 광 반사성의 전극으로 해도 된다. 이로써, 유기 EL 소자 (1) 에서 발생하여 표시측과 반대 방향의 상부측으로 진행된 광이 상부 전극 (306) 에 의해 표시측 방향으로 반사된다. 따라서, 반사광도 표시에 이용되므로, 유기 EL 소자의 발광의 이용 효율을 높일 수 있다.

[0127] <유기 EL 소자의 제조 방법의 한정되지 않는 하나의 실시형태>

[0128] 다음으로, 이하에 도면을 사용하여 본 개시에 관련된 디스플레이용 소자의 제조 방법의 하나의 실시형태인 유기 EL 소자의 제조 방법의 하나의 실시형태를 설명한다.

[0129] 도 2 의 유기 EL 소자 (1) 의 제조 방법은, 고정 공정, 가스 배리어층 제조 공정, 박막 트랜지스터 제조 공정, 유기 EL 층 제조 공정, 밀봉 공정 및 박리 공정을 구비한다. 이하, 각 공정에 대해 상세하게 설명한다.

[0130] 1. 고정 공정

[0131] 고정 공정에서는, 지지재 (500) 상에 투명 수지 기판 (100) 이 고정된다. 고정시키는 방법은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 지지재 (500) 와 투명 수지 기판 (100) 사이에 점착제를 도포하는 방법이나, 투명 수지 기판 (100) 의 일부를 지지재 (500) 에 용착시키는 방법 등을 들 수 있다. 또, 지지의 재료로는, 예를 들어, 유리, 금속, 실리콘, 또는 수지 등이 사용된다. 이들은 단독으로 사용되어도 되고, 2 이상의 재료를 적시에 조합하여 사용해도 된다. 또한, 지지재 (500) 에 이형체 등을 도포하고, 그 위에 투명 수지 기판 (100) 을 붙여 고정시켜도 된다. 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 지지재 (500) 상에 본 개시에 관련된 폴리아미드 용액을 도포하고, 건조 등에 의해 폴리아미드 필름 (100) 을 형성한다.

[0132] 2. 가스 배리어층 제조 공정

[0133] 가스 배리어층 제조 공정에서는, 투명 수지 기판 (100) 상에 가스 배리어층 (101) 이 제조된다. 제조하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 공지된 방법을 사용할 수 있다.

[0134] 3. 박막 트랜지스터 제조 공정

[0135] 박막 트랜지스터 제조 공정에서는, 가스 배리어층 상에 박막 트랜지스터 (B) 가 제조된다. 제조하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 공지된 방법을 사용할 수 있다.

[0136] 4. 유기 EL 층 제조 공정

[0137] 유기 EL 층 제조 공정은, 제 1 공정과 제 2 공정을 구비한다. 제 1 공정에서는 평탄화층 (301) 이 형성된다. 평탄화층 (301) 을 형성하는 방법으로는, 감광성 투명 수지를 스픬 코트법, 슬릿 코트법, 잉크젯 법 등을 들 수 있다. 이 때, 제 2 공정에서 접속부 (300) 를 형성할 수 있도록 평탄화층 (301) 에는 개구부를 형성해 둘 필요가 있다. 평탄화층의 막두께는, 통상적으로 100 nm ~ 2 μ m 정도이지만, 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0138] 제 2 공정에서는, 먼저 접속부 (300) 및 하부 전극 (302) 이 동시에 형성된다. 이들을 형성하는

방법으로는, 스퍼터법, 진공 증착법, 이온 플레이팅법 등을 들 수 있다. 이들 전극의 막두께는, 통상적으로 50 nm ~ 200 nm 정도이지만, 이것에 한정되는 것은 아니다. 그 후, 정공 수송층 (303), 발광층 (304), 전자 수송층 (305), 및 유기 EL 소자 (1)의 음극인 상부 전극 (306)이 형성된다. 이들을 형성하는 방법으로는 진공 증착법이나 도포법 등, 사용하는 재료 및 적층 구성에 적절한 방법을 사용할 수 있다. 또, 유기 EL 소자 (1)의 유기층의 구성은, 본 실시예의 기재에 상관없이, 그 밖의 정공 주입층이나 전자 수송층, 정공 블록층, 전자 블록층 등, 공지된 유기층을 취사 선택하여 구성해도 된다.

[0139] 5. 밀봉 공정

밀봉 공정에서는, 유기 EL 층 (C)이 밀봉 부재 (400)에 의해 상부 전극 (306)의 위로부터 밀봉된다. 밀봉 부재 (400)는, 유리, 수지, 세라믹, 금속, 금속 화합물, 또는 이들의 복합체 등으로 형성할 수 있고, 적시에 최적인 재료를 선택 가능하다.

[0141] 6. 박리 공정

박리 공정에서는 제조된 유기 EL 소자 (1)가 지지재 (500)로부터 박리된다. 박리 공정을 실현하는 방법으로는, 예를 들어, 물리적으로 지지재 (500)로부터 박리하는 방법을 들 수 있다. 이 때, 지지재 (500)에 박리층을 형성해도 되고, 지지재 (500)와 표시 소자 사이에 와이어를 삽입하여 박리해도 된다. 또, 그 밖의 방법으로는 지지재 (500)의 단부만 박리층을 형성하지 않고, 소자 제조 후 단부로부터 내측을 절단하여 소자를 취출하는 방법, 지지재 (500)와 소자 사이에 실리콘층 등으로 이루어지는 층을 형성하고, 레이저 조사에 의해 박리하는 방법, 지지재 (500)에 대해 열을 가하여 지지재 (500)와 투명 기판을 분리하는 방법, 지지재 (500)를 용매에 의해 제거하는 방법 등을 들 수 있다. 이들 방법은 단독으로 사용해도 되고, 임의의 복수의 방법을 조합하여 사용해도 된다. 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 폴리아미드 필름과 지지재 사이의 접착은 실란 커플링제에 의해 제어할 수 있으며, 그에 의해 유기 EL 소자 (1)는, 상기의 복잡한 공정을 사용하지 않고 물리적으로 박리될 수도 있다.

[표시 장치, 광학 장치, 조명 장치]

본 개시는, 그 양태에 있어서, 본 개시에 관련된 디스플레이용 소자, 광학용 소자, 또는 조명용 소자를 사용한 표시 장치, 광학 장치, 또는 조명 장치에 관한 것이고, 또, 그들의 제조 방법에 관한 것이다. 이들에 한정되지 않지만, 상기 표시 장치로는 활상 소자 등을 들 수 있고, 광학 장치로는 광/전기 복합 회로 등을 들 수 있고, 조명 장치로는 TFT-LCD, OEL 조명 등을 들 수 있다.

[0145] [센서 소자]

본 개시에 있어서, 「센서 소자」란, 인풋 디바이스에 사용될 수 있는 센서 소자이다. 「센서 소자」로는, 한정되지 않는 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 전자파를 수광할 수 있는 센서 소자, 또는 자기장을 검출할 수 있는 센서 소자를 들 수 있고, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 활상 소자, 방사선 센서 소자, 포토 센서 소자, 또는 자기 센서 소자를 들 수 있다. 상기 방사선 센서 소자로는, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, X 선 센서 소자를 들 수 있다. 본 개시에 있어서의 센서 소자는, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 본 개시에 관련된 폴리아미드 용액을 사용하여 제조되는 것, 및/또는 본 개시에 관련된 적층 복합재를 사용하여 제조되는 것, 및/또는 본 개시에 관련된 소자의 제조 방법에 의해 제조된 것을 포함한다. 또, 본 개시에 있어서의 센서 소자의 형성은, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 광전 변환 소자 및 그 구동 소자를 형성하는 것을 포함한다.

[0147] [인풋 디바이스]

본 개시에 있어서, 「센서 소자」가 사용되는 인풋 디바이스로는, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 광학적, 활상, 또는 자기의 인풋 디바이스를 들 수 있다. 그 인풋 디바이스로는, 한정되지 않는 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 방사선의 활상 장치, 가시광의 활상 장치, 자기 센서 디바이스를 들 수 있다. 상기 방사선의 활상 장치로는, 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, X 선의 활상 장치를 들 수 있다. 또, 본 개시에 있어서의 인풋 디바이스는, 한정되지 않는 하나 또는 복수의 실시형태에 있어서, 디스플레이 기능 등의 아웃풋 디바이스로서의 기능을 가지고 있어도 된다. 따라서, 본 개시는, 그 양태에 있어서, 본 양태의 제조 방법에 의해 제조된 센서 소자를 사용한 인풋 디바이스에 관한 것이고, 또, 그들의 제조 방법에 관한 것이다.

[0149] <센서 소자의 한정되지 않는 하나의 실시형태>

[0150] 아래에 도 3 을 사용하여 본 양태의 제조 방법으로 제조될 수 있는 센서 소자의 하나의 실시형태를 설명한다.

[0151] 도 3 은, 하나의 실시형태에 관련된 센서 소자 (10) 를 나타내는 개략 단면도이다. 센서 소자 (10) 는, 복수의 화소를 가지고 있다. 이 센서 소자 (10) 는, 기판 (2) 의 표면에, 복수의 포토 다이오드 (11A) (광전 변환 소자) 와, 이 포토 다이오드 (11A) 의 구동 소자로서의 박막 트랜지스터 (TFT : Thin Film Transistor) (11B) 를 포함하는 화소 회로가 형성된 것이다. 이 기판 (2) 이, 본 양태의 제조 방법의 공정 (A) 에 의해 지지재 (도시 생략) 상에 형성되는 폴리아미드 필름이다. 그리고, 본 양태의 제조 방법의 공정 (B) 에 있어서, 포토 다이오드 (11A) (광전 변환 소자) 와, 이 포토 다이오드 (11A) 의 구동 소자로서의 박막 트랜지스터 (11B) 가 형성된다.

[0152] 게이트 절연막 (21) 은, 기판 (2) 상에 형성되어 있고, 예를 들어 산화실리콘 (SiO_2) 막, 산질화실리콘 ($SiON$) 막 및 질화실리콘막 (SiN) 중 1 종으로 이루어지는 단층막 또는 그들 중 2 종 이상으로 이루어지는 적층막에 의해 구성되어 있다. 제 1 층간 절연막 (12A) 은, 게이트 절연막 (21) 상에 형성되어 있고, 예를 들어 산화실리콘막 또는 질화실리콘막 등의 절연막으로 이루어진다. 이 제 1 층간 절연막 (12A) 은 또한, 후술하는 박막 트랜지스터 (11B) 상을 덮는 보호막 (페시베이션막) 으로서도 기능하게 되어 있다.

[0153] (포토 다이오드 (11A))

[0154] 포토 다이오드 (11A) 는, 기판 (2) 상의 선택적인 영역에 게이트 절연막 (21) 및 제 1 층간 절연막 (12A) 을 개재하여 배치 형성되어 있다. 구체적으로는, 포토 다이오드 (11A) 는, 제 1 층간 절연막 (12A) 상에, 하부 전극 (24), n 형 반도체층 (25N), i 형 반도체층 (25I), p 형 반도체층 (25P) 및 상부 전극 (26) 이 이 순서로 적층되어 이루어진다. 상부 전극 (26) 은, 예를 들어 광전 변환시의 기준 전위 (바이어스 전위) 를 전술한 광전 변환층에 공급하기 위한 전극이고, 기준 전위 공급용의 전원 배선인 배선층 (27) 에 접속되어 있다. 이 상부 전극 (26) 은, 예를 들어 ITO (Indium Tin Oxide) 등의 투명 도전막에 의해 구성되어 있다.

[0155] (박막 트랜지스터 (11B))

[0156] 박막 트랜지스터 (11B) 는, 예를 들어 전계 효과 트랜지스터 (FET : Field Effect Transistor) 로 이루어진다. 이 박막 트랜지스터 (11B) 에서는, 기판 (2) 상에, 예를 들어 티탄 (Ti), Al, Mo, 텉스텐 (W), 크롬 (Cr) 등으로 이루어지는 게이트 전극 (20) 이 형성되고, 이 게이트 전극 (20) 상에 전술한 게이트 절연막 (21) 이 형성되어 있다. 또, 게이트 절연막 (21) 상에는 반도체층 (22) 이 형성되어 있고, 이 반도체층 (22) 은 채널 영역을 가지고 있다. 이 반도체층 (22) 상에는, 소스 전극 (23S) 및 드레인 전극 (23D) 이 형성되어 있다. 구체적으로는, 여기서는, 드레인 전극 (23D) 이 포토 다이오드 (11A) 에 있어서의 하부 전극 (24) 에 접속되고, 소스 전극 (23S) 이 중계 전극 (28) 에 접속되어 있다.

[0157] 센서 소자 (10) 에서는 또한, 이와 같은 포토 다이오드 (11A) 및 박막 트랜지스터 (11B) 의 상층에, 제 2 층간 절연막 (12B), 제 1 평탄화막 (13A), 보호막 (14) 및 제 2 평탄화막 (13B) 이 이 순서로 형성되어 있다. 이 제 1 평탄화막 (13A) 에는 또한, 포토 다이오드 (11A) 의 형성 영역 부근에 대응하여 개구부 (3) 가 형성되어 있다.

[0158] 센서 소자 (10) 상에, 예를 들어, 광전 변환 부재를 형성함으로써, 방사선 활성 장치를 제조할 수 있다.

[0159] 상기 서술한 실시형태에 관해, 본 개시는 또한 이하의 조성물, 제조 방법, 혹은 용도를 개시한다.

[0160] <1> 하기 공정 (a) ~ (c) 를 포함하는 폴리아미드의 제조 방법.

[0161] 공정 (a) : 비아미드계 유기 용매에 디아민을 용해시키는 것.

[0162] 공정 (b) : 공정 (a) 에서 얻어진 용액에 디산디클로라이드를 첨가하여, 디아민과 디산디클로라이드를 반응시켜 폴리아미드를 얻는 것.

[0163] 공정 (c) : 공정 (b) 에 있어서, 적어도 일부의 디산디클로라이드의 첨가 후 또는 첨가와 동시에, 염산을 트랩 할 수 있는 트래핑 시약을 첨가하는 것.

[0164] <2> 하기 공정 (a') ~ (c') 를 포함하는 폴리아미드의 제조 방법.

[0165] 공정 (a') : 10 질량% 이하의 아미드계 유기 용매를 함유하는 비아미드계 유기 용매에 디아민을 용해시키는 것.

[0166] 공정 (b') : 공정 (a') 에서 얻어진 용액에 디산디클로라이드를 첨가하여, 디아민과 디산디클로라이드를 반응시

켜 폴리아미드를 얻는 것.

[0167] 공정 (c') : 공정 (b') 전, 공정 (b') 의 개시와 동시, 및 공정 (b') 의 사이의 적어도 어느 한 곳에 염산을 트랩할 수 있는 트래핑 시약을 첨가하는 것.

[0168] <3> 비아미드계 유기 용매가 비프로톤성 용매인 <1> 또는 <2> 에 기재된 제조 방법.

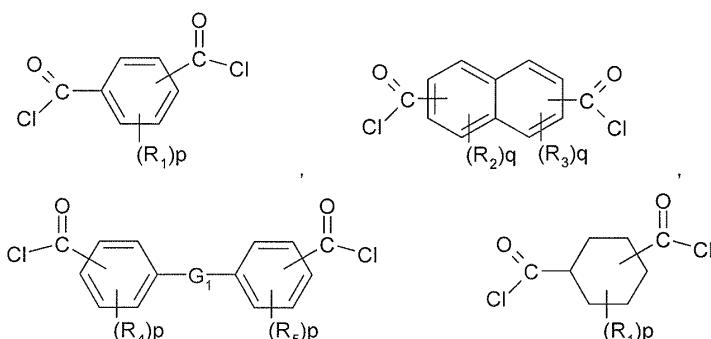
[0169] <4> 비아미드계 유기 용매가 γ -부티로락톤, α -메틸- γ -부티로락톤, 또는 그들의 혼합물인 <1> 내지 <3> 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.

[0170] <5> 폴리아미드가 용매에 용해된 폴리아미드 용액으로서 얻어지는 <1> 내지 <4> 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.

[0171] <6> 트래핑 시약이 산화프로필렌인 <1> 내지 <5> 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.

[0172] <7> 디산디클로라이드가,

[화학식 3]



[0174]

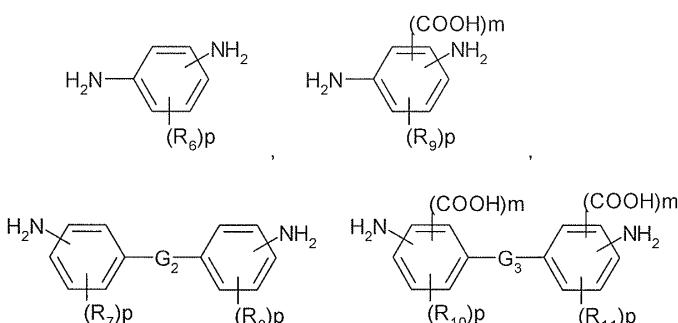
및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 <1> 내지 <6> 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.

[0175] [상기 식에 있어서, p = 4, q = 3, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ 는 수소, 할로겐, 알킬, 치환 알킬, 니트로, 시아노, 티오알킬, 알콕시, 치환 알콕시, 아릴, 치환 아릴, 알킬에스테르, 치환 알킬에스테르, 및 그들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되고, G₁ 은, 공유 결합, CH₂ 기, C(CH₃)₂ 기, C(CF₃)₂ 기, C(CX₃)₂ 기 (단 X 는 할로겐), CO 기, O 원자, S 원자, SO₂ 기, Si(CH₃)₂ 기, 9,9-플루오렌기, 치환 9,9-플루오렌기, 및 OZO 기로 이루어지는 군에서 선택되고, Z 는 아릴기 또는 치환 아릴기이다]

[0176] <8> 디산디클로라이드가, 테레프탈로일디클로라이드, 이소프탈로일디클로라이드, 2,6-나프탈로일디클로라이드, 4,4'-비페닐디카르보닐디클로라이드, 및 테트라하이드로테레프탈로일디클로라이드, 그리고 이들의 조합에서 선택되는 <1> 내지 <7> 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.

[0177] <9> 디아민이,

[화학식 4]



[0178]

[0181] 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 <1> 내지 <8> 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.

[0182] [상기 식에 있어서, $p = 4$, $m = 1$ 또는 2 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} 은 수소, 할로겐, 알킬, 치환 알킬, 니트로, 시아노, 티오알킬, 알콕시, 치환 알콕시, 아릴, 치환 아릴, 알킬에스테르, 치환 알킬에스테르, 및 그들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되고, G_2 및 G_3 은, 공유 결합, CH_2 기, $C(CH_3)_2$ 기, $C(CF_3)_2$ 기, $C(CX_3)_2$ 기 (단 X 는 할로겐), CO 기, O 원자, S 원자, SO_2 기, $Si(CH_3)_2$ 기, 9,9-플루오렌기, 치환 9,9-플루오렌기, 및 OZO 기로 이루어지는 군에서 선택되고, Z 는 아릴기 또는 치환 아릴기이다]

[0183] <10> 디아민이, 4,4'-디아미노-2,2'-비스트리플루오로메틸벤자린, 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌, 9,9-비스(3-플루오로-4-아미노페닐)플루오렌, 2,2'-비스트리플루오로메톡실벤자린, 4,4'-디아미노-2,2'-비스트리플루오로메틸디페닐에테르, 비스(4-아미노-2-트리플루오로메틸페닐옥실)벤젠, 비스(4-아미노-2-트리플루오로메틸페닐옥실)비페닐, 3,5-디아미노벤조산, 및 비스(4-아미노페닐)술폰 (DDS) 그리고 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 <1> 내지 <9> 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.

[0184] <11> 공정 (a) 및 (b) 가 아미드계 용매의 부존재하에서 실시되는 <1> 및 <3> 내지 <10> 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.

[0185] <12> 아미드계 용매가, N,N -디메틸아세트아미드 (DMAc), N -메틸-2-피롤리돈 (NMP), N,N -디메틸포름아미드 (DMF), 3-메톡시- N,N -디메틸프로파온아미드, 3-부톡시- N,N -디메틸프로판아미드, 1-에틸-2-피롤리돈, N,N -디메틸프로파온아미드, N,N -디메틸부틸아미드, N,N -디에틸아세트아미드, N,N -디에틸프로파온아미드, 1-메틸-2-피페리디논, 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 <2> 내지 <11> 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.

[0186] <13> <1> 내지 <12> 중 어느 하나에 기재된 제조 방법에 의해 제조된 폴리아미드 용액.

[0187] <14> 하기 스텝 (I) 및 (II) 를 포함하는 디스플레이용 소자, 광학용 소자, 조명용 소자 또는 센서 소자의 제조 방법.

[0188] (I) <1> 내지 <12> 중 어느 하나에 기재된 제조 방법에 의해 제조된 폴리아미드 용액을 지지재에 도포하여 필름을 형성한다.

[0189] (II) 상기 폴리아미드 필름의 일방의 면상에 디스플레이용 소자, 광학용 소자, 조명용 소자, 또는 센서 소자를 형성한다.

[0190] 여기서, 상기 지지재 또는 그 표면은 유리 또는 실리콘 웨이퍼로 구성된다.

[0191] <15> 추가로, 형성된 디스플레이용 소자, 광학용 소자, 조명용 소자 또는 센서 소자를 지지재로부터 박리하는 공정을 포함하는 <14> 에 기재된 디스플레이용 소자, 광학용 소자, 조명용 소자 또는 센서 소자의 제조 방법.

[0192] 실시예

[0193] [실시예 1]

[0194] 본 실시예에서는, 상기의 제 1 제조 방법에 기초하여, 용매로서 비아미드계 용매, 염산 트랩제로서 프로필렌옥사이드를 사용하고, 디아민인 PFMB, DAB, 디산디클로라이드인 TPC, IPC로부터 폴리아미드 용액을 제조하는 순서를 나타낸다.

[0195] 기계식 교반기, 질소 도입구, 및 배출구를 구비한 5 l 의 3 구 환저 플라스크에, PFMB (249.5 g, 0.78 mol), DAB (6.24 g, 0.04 mol) 및 GBL (3.9 l) 을 첨가하였다. PFMB, DAB 가 완전히 용해된 후에, 용액에 IPC (190.1 g, 0.74 mol), TPC (16.6 g, 0.08 mol) 를 질소하에서 첨가하고, 플라스크의 벽부를 GBL (4 ml) 로 씻어냈다. 용액은 서서히 백탁된다. PrO (143 g, 2.46 mol) 를 첨가한 후, 백탁 용액으로부터 투명 용액으로 서서히 변화함과 함께, 증점이 진행된다. 추가로 12 시간 실온에서 교반한 후, 반응 정지제인 벤조일클로라이드 (1.84 g, 0.013 mol) 를 첨가하여 반응 정지시켰다. 얻어진 반응 용액을 대 (大) 과잉의 메탄올에 투입하고, 석출된 침전물을 여과에 의해 회수하였다. 침전물을 메탄올로 세정하고, 충분히 건조시킴으로써 폴리머를 얻었다.

[0196] [실시예 2]

[0197] 본 실시예에서는, 상기의 제 2 제조 방법에 기초하여, 용매로서 아미드계 유기 용매를 함유하는 비아미드계 유기 용매, 염산 트랩제로서 프로필렌옥사이드를 사용하고, 디아민인 PFMB, DAB, 디산디클로라이드인 TPC, IPC 로

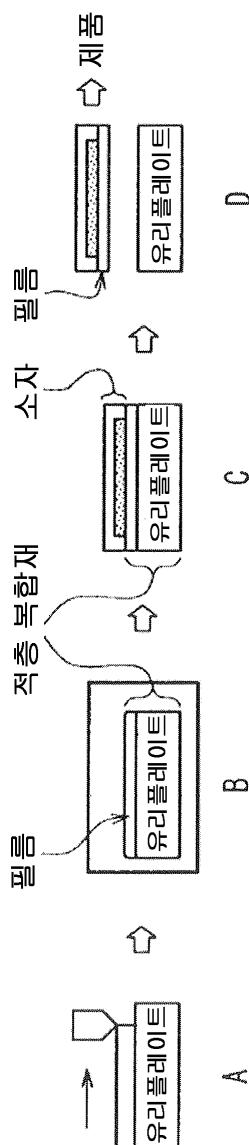
부터 폴리아미드 용액을 제조하는 순서를 나타낸다.

[0198]

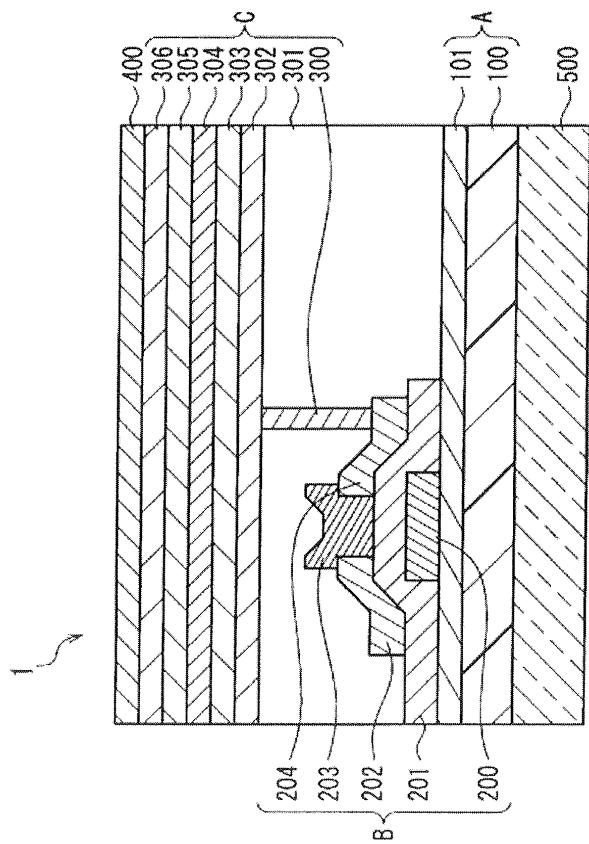
기계식 교반기, 질소 도입구, 및 배출구를 구비한 5 ℓ의 3 구 환저 플라스크에, PFMB (249.5 g, 0.78 mol), DAB (6.24 g, 0.04 mol) 및 GBL (3.6 ℓ, 4.1 kg), NMP (251 mL, 259 g)를 첨가하였다. PFMB, DAB 가 완전히 용해된 후, PrO (143 g, 2.46 mol)를 첨가하였다. 용액에 IPC (190.1 g, 0.74 mol), TPC (16.6 g, 0.08 mol)를 질소하에서 첨가하고, 플라스크의 벽부를 GBL (4 mL)로 씻어냈다. 용액은 백탁되지 않았다. 용액은 서서히 증점이 진행된다. 추가로 12 시간 실온에서 교반한 후, 반응 정지제인 벤조일클로라이드 (1.84 g, 0.013 mol)를 첨가하여 반응 정지시켰다. 얻어진 반응 용액을 대 과잉의 메탄올에 투입하고, 석출된 침전물을 여과에 의해 회수하였다. 침전물을 메탄올로 세정하고, 충분히 건조시킴으로써 폴리머를 얻었다.

도면

도면1



도면2



도면3

