

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6209223号
(P6209223)

(45) 発行日 平成29年10月4日 (2017. 10. 4)

(24) 登録日 平成29年9月15日 (2017. 9. 15)

(51) Int. Cl.

F I

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

C O 8 L 77/00 (2006. 01)

C O 8 L 77/00

C O 8 G 69/32 (2006. 01)

C O 8 G 69/32

C O 8 K 5/544 (2006. 01)

C O 8 K 5/544

請求項の数 6 (全 36 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-545870 (P2015-545870)
 (86) (22) 出願日 平成25年12月6日 (2013. 12. 6)
 (65) 公表番号 特表2016-503075 (P2016-503075A)
 (43) 公表日 平成28年2月1日 (2016. 2. 1)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2013/073564
 (87) 国際公開番号 W02014/089429
 (87) 国際公開日 平成26年6月12日 (2014. 6. 12)
 審査請求日 平成28年8月31日 (2016. 8. 31)
 (31) 優先権主張番号 61/734, 614
 (32) 優先日 平成24年12月7日 (2012. 12. 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】 ディスプレイ用素子、光学用素子、又は照明用素子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリアミド溶液を支持材へ塗布し、前記支持材上にポリアミドフィルムを形成する工程、ここで、前記支持材又は前記支持材の表面はガラス又はシリコンウエハーであり、前記ポリアミド溶液は、芳香族ポリアミド、シランカップリング剤及び溶媒を含む工程、

ディスプレイ用素子、光学用素子、又は照明用素子を前記ポリアミドフィルムの表面上に形成する工程、および

支持材上に形成された前記ディスプレイ用素子、前記光学用素子、又は前記照明用素子を前記支持材から剥離する工程、

を含む、ディスプレイ用素子、光学用素子、又は照明用素子の製造方法。

10

【請求項 2】

前記シランカップリング剤が、アミノ基及び/又はエポキシ基を有する、請求項 1 に記載のディスプレイ用素子、光学用素子、又は照明用素子の製造方法。

【請求項 3】

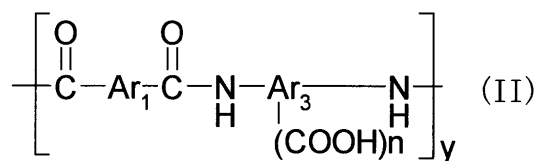
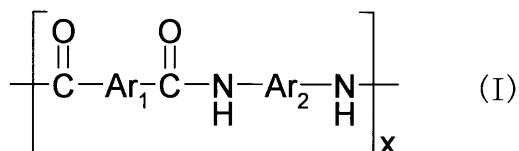
前記シランカップリング剤が、メトキシ基及び/又はエトキシ基を有する、請求項 1 または 2 に記載のディスプレイ用素子、光学用素子、又は照明用素子の製造方法。

【請求項 4】

前記芳香族ポリアミドが下記一般式 (I) 及び (II) で表される繰り返し単位を有する、請求項 1 から 3 のいずれかに記載のディスプレイ用素子、光学用素子、又は照明用素子の製造方法。

20

【化 1】



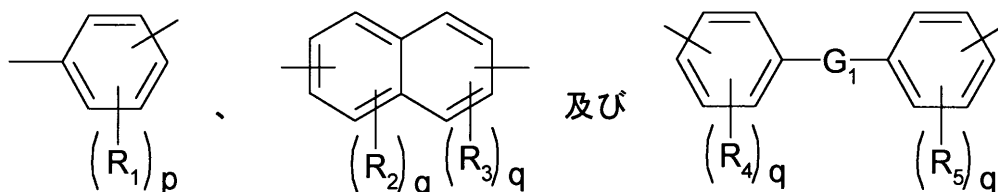
10

〔式 (I) 及び (II) において、 x は繰り返し単位 (I) のモル%を示し、 y は繰り返し単位 (II) のモル%を示し、 x は 90 ~ 100 であり、 y は 10 ~ 0 であり、

n は 1 ~ 4 であり、

Ar_1 は

【化 2】



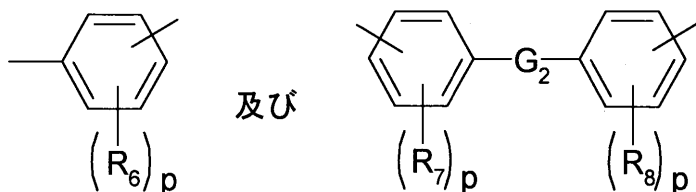
20

からなる群から選択され (ここで、 $p = 4$ 、 $q = 3$ 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、アリール又は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、 G_1 は共有結合、 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)、 CO 基、 O 原子、 S 原子、 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、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等のアリール基又は置換アリール基である。、

30

Ar_2 は

【化 3】



40

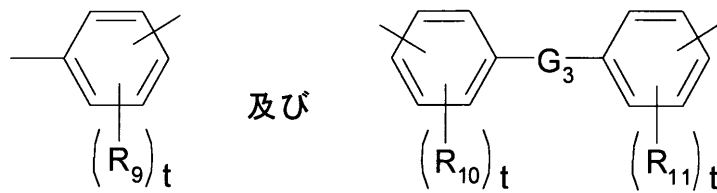
からなる群から選択され (ここで、 $p = 4$ であり、 R_6 、 R_7 、 R_8 は水素、ハロゲン (フッ化物、塩化物、臭化物、及びヨウ化物)、アルキル、ハロゲン化アルキル等の置換アルキル、ニトロ、シアノ、チオアルキル、アルコキシ、ハロゲン化アルコキシ等の置換アルコキシ、アリール、ハロゲン化アリール等の置換アリール、アルキルエステル、及び置換アルキルエステル、並びにその組み合わせからなる群から選択され、 G_2 は共有結合、 CH_2 基、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 基、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 基、 $\text{C}(\text{CX}_3)_2$ 基 (但し X はハロゲン)、 CO 基、 O 原子、 S 原子、 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、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

50

ニルフルオレン等のアリール基又は置換アリール基である。)、

Ar_3 は、

【化4】



からなる群から選択される(ここで、 $t = 2$ 又は 3 であり、 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、 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、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等のアリール基又は置換アリール基である。)]

【請求項5】

式(I)及び(II)が、前記芳香族ポリアミドが極性溶媒又は1つ以上の極性溶媒を含む混合溶媒に溶解するように選択される、請求項4に記載のディスプレイ用素子、光学用素子、又は照明用素子の製造方法。

【請求項6】

繰り返し単位(I)の x は $90 \sim 100$ モル%であり、繰り返し単位(II)の y は $10 \sim 0$ モル%である、請求項4又は5に記載のディスプレイ用素子、光学用素子、又は照明用素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、一態様において、芳香族コポリアミド及び溶媒を含むポリアミド溶液に関する。本開示は、他の態様において、前記ポリアミド溶液の製造方法に関する。本開示は、他の態様において、前記ポリアミド溶液を用いたポリアミドフィルムを形成する工程を含む、ディスプレイ用素子、光学用素子、又は照明用素子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

有機発光ダイオード(OLED)ディスプレイの市場規模は2010年に12.5億ドルであったが、毎年25%の割合で増加すると予測されている。OLEDディスプレイは、その高効率性及び高コントラスト比から、携帯電話ディスプレイ、デジタルカメラ、及び世界測位システム(GPS)の市場分野で液晶ディスプレイ(LCD)の適切な代用品になっている。これらの用途では、高電力効率、小型、及び堅牢性が重要視される。そのため、電力消費が少なく、応答時間がより速く、且つ解像度がより高いアクティブマトリクス型OLED(AMOLED)への需要が高まっている。これらの特性を向上させるAMOLEDの技術革新によって、携帯用機器へのAMOLEDの採用がさらに促進され、AMOLEDを用いる機器の幅が広がることになる。これらの成績係数は、電気機器の処理温度に大きく左右される。AMOLEDは、透明基板に堆積された薄膜トランジスタ(TFT)アレイ構造を有する。TFTの堆積温度をより高くすることによって、同ディスプレイの電力効率を大幅に改善することができる。現在、AMOLED基板としてはガラス板が用いられている。ガラス板は高い処理温度(> 500)と良好なバリア特性を示すものの、比較的厚く、重く、硬質で、且つ壊れ易いため、製品設計の自由度やディス

10

20

30

40

50

レイ剛性が低下する。そのため、携帯用機器製造業者からは、より軽量で、より薄く、且つより剛性のある代用品に対する要望がある。フレキシブル基板材料は、製品設計の新たな可能性も切り開き、低コストでのロールツーロール製造を可能にするものと考えられる。

【 0 0 0 3 】

多くのポリマー薄膜は、可撓性及び透明性に優れ、比較的安価で、且つ軽量である。ポリマーフィルムは、現在進展中のフレキシブルディスプレイやフレキシブル太陽電池パネルを含むフレキシブル電子機器用の基板としての優れた候補である。ガラス等の硬質な基板と比較した場合、フレキシブル基板は、電子機器に対して、下記の点を含む潜在的に大きないくつかのメリットをもたらす。

- a . 軽量 (ガラス基板は、薄膜太陽電池の全重量の約 9 8 % を占める)
- b . 可撓性 (取り扱い易く、運送コストが安価で、及び / 又は原料及び製品の双方により多くの用途がある)
- c . ロールツーロール製造に適しているため、製造コストを大きく低減し得る。

【 0 0 0 4 】

フレキシブルディスプレイ用途に対するポリマー基板のこのような潜在的メリットを促進させるには、下記の点を含むいくつかの問題に対処する必要がある。

- a . 熱安定性の向上
- b . 熱膨張係数 (C T E) の低減
- c . 高温処理中における高い透明性の維持
- d . 酸素バリア特性及び水分バリア特性の向上。現在、純粋なポリマーフィルムでは十分なバリア特性を提供することができない。目標とするバリア特性を得るためには、付加的なバリア層を設ける必要がある。

【 0 0 0 5 】

ポリエチレンテレフタレート (P E T)、ポリエチレンナフタレート (P E N)、ポリカーボネート (P C)、ポリエーテルスルホン (P E S)、環状オレフィンポリマー (C O P)、ポリアリレート (P A R)、ポリイミド (P I) 等を含むいくつかのポリマーフィルムがフレキシブル透明基板として評価されてきた。しかしながら、どのフィルムも上記の要件の全てを満たすことはできない。現在、この用途で業界標準となっているのは、上記の要件を部分的に満たす P E N フィルム (透過性 : 4 0 0 n m ~ 7 5 0 n m で > 8 0 %、C T E : < 2 0 p p m /) であるが、その使用温度は限られている (< 2 0 0)。熱安定性が高く (T g : > 3 0 0)、C T E の小さい (< 2 0 p p m /) 透明ポリマーフィルムが求められている。

【 0 0 0 6 】

従来の芳香族ポリアミドは、優れた熱特性及び機械特性を有していることがよく知られているが、芳香族ポリアミドのフィルムは、ポリアミド酸前駆体から製膜する必要があり、また通例暗い黄色 ~ 橙色をしている。可視領域では無色なフィルムを溶液キャスト法により作製可能な芳香族ポリイミドがいくつか調製されてきたが、そのようなフィルムは、要求される低 C T E を呈さない (例えば、F . L i . F . W . H a r r i s、S . Z . D . C h e n g、P o l y m e r、3 7、2 3、p p 5 3 2 1、1 9 9 6 年)。これらのフィルムは耐溶剤性も有してない。J P 2 0 0 7 - 0 6 3 4 1 7 や J P 2 0 0 7 - 2 3 1 2 2 4 等の特許文献や、A . S . M a t h e w s らの文献 (J . A p p l . P o l y m . S c i .、V o l . 1 0 2、3 3 1 6 - 3 3 2 6、2 0 0 6 年) に記載のポリイミドフィルム等の、脂環式モノマーに部分的に又は全体的に基づくポリイミドフィルムは、向上した透明性を示す。これらのポリマーは 3 0 0 よりも高いガラス転移温度を有し得るものの、同ポリマーは、その脂肪族単位のせいでそのような温度で十分な熱安定性を示すことができない。

【 0 0 0 7 】

殆どの芳香族ポリアミドは有機溶媒への溶解性が低く、溶液キャストすることができないが、無機塩を含む極性非プロトン溶媒に溶解するいくつかのポリマーが作製されてきた

。それらのうちのいくつかについては、フレキシブル基板としての使用についての研究がなされてきた。例えば、JP 2009-79210Aには、芳香族ポリアミドを含むフッ素から作製された、CTEが非常に小さく($< 0 \text{ ppm/K}$)、透明性が良好で($T\%: 450 \sim 700 \text{ nm}$ で > 80)、機械特性に優れた薄膜が記載されている。しかしながら、このポリマーを原料とするフィルムの作製には、塩の取り除きを含む乾湿法を用いる必要があるため、その最大膜厚は $20 \mu\text{m}$ である。最も重要な点は、同フィルムは、強い有機溶媒への耐性も弱いことである。

【0008】

WO 2012/12942は、溶剤耐性を示すコポリアミドフィルム及びその製法を開示する。

【発明の概要】

【0009】

本開示は、一態様において、芳香族ポリアミド、シランカップリング剤及び溶媒を含むポリアミド溶液に関する。

【0010】

本開示は、その他の態様において、下記工程a～dを含む、芳香族ポリアミド溶液の製造方法に関する。

a) 少なくとも1つの芳香族ジアミンを溶媒に溶解させる工程。

b) 少なくとも1つの芳香族ジアミン混合物を少なくとも1つの芳香族二酸ジクロリドと反応させて、塩酸及びポリアミド溶液を生成する工程。

c) トラッピング試薬と反応させてフリーの塩酸を取り除く工程。

d) シランカップリング剤を添加する工程。

【0011】

本開示は、その他の態様において、下記工程a～fを含む、芳香族ポリアミド溶液の製造方法に関する。

a) 少なくとも1つの芳香族ジアミンを溶媒に溶解させる工程。

b) 少なくとも1つの芳香族ジアミン混合物を少なくとも1つの芳香族二酸ジクロリドと反応させて、塩酸及びポリアミド溶液を生成する工程。

c) トラッピング試薬と反応させてフリーの塩酸を取り除く工程。

d) シランカップリング剤を添加する工程。

e) 得られた芳香族コポリアミド溶液を支持材上へキャストして芳香族ポリアミドフィルムを得る工程。ここで、前記支持材又は前記支持材の表面はガラス又はシリコンウエハーである。

f) ディスプレイ用素子、光学用素子、又は照明用素子を前記ポリアミドフィルムの表面上に形成する工程

【0012】

本開示は、その他の態様において、下記工程a～bを含む、ディスプレイ用素子、光学用素子、又は照明用素子の製造方法。

a) ポリアミド溶液を支持材上にキャストしてフィルムとする工程。

b) 前記ポリアミドフィルム上にディスプレイ用素子、光学用素子、又は照明用素子を形成する工程。

ここで、前記ポリアミド溶液は、芳香族ポリアミド、溶媒及びシランカップリング剤を含み、前記支持材又は前記支持材の表面はガラス又はシリコンウエハーである。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】図1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2】図2は、接着テープテストの分類表である。

【図3】図3は、OLED素子の製造方法を説明するフロー図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

10

20

30

40

50

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、又は、照明用素子は、しばしば、図3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又はキャストされ (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などの素子 (製品) が前記支持材から剥離される (工程D)。近年では、図3に工程のフィルムとしてポリイミドフィルムが使用されている。図3のプロセスにおけるフィルムとしてポリアミドフィルムを使用する場合、フィルムと支持材との接着の弱さが問題になることが見出された。具体的には、ポリアミドフィルムとガラス又はシリコンウエハーとの間の接着の弱さは、製品の低収率化や工程Cにおけるハンドリングの困難化を引き起こす。さらに、シランカップリング剤を含有するポリアミド溶液がワニスとして使用された場合、該フィルムと支持材との接着が著しく向上するという知見が得られた。

10

【0015】

したがって、本開示は、一態様において、芳香族ポリアミド、シランカップリング剤及び溶媒を含む、ポリアミド溶液 (以下、「本開示にかかる溶液」ともいう) に関する。

【0016】

本開示にかかる溶液は、一又は複数の実施形態において、下記工程a~cを含む、ディスプレイ用素子、光学用素子、又は照明用素子の製造方法に使用される。

a) 芳香族ポリアミド溶液を支持材へ塗布する工程。

b) 前記塗布工程 (a) 後に、ポリアミドフィルムを前記支持材上に形成する工程。

c) ディスプレイ用素子、光学用素子、又は照明用素子を前記ポリアミドフィルムの表面上に形成する工程。

20

ここで、前記支持材又は前記支持材の表面がガラス又はシリコンウエハーである。

【0017】

本開示の一又は複数の実施形態において、シランカップリング剤は、ポリアミドフィルムと支持材との接着を向上する観点及びシランカップリング剤の添加量を低減する観点から、アミノ基及び/又はエポキシ基を有する。シランカップリング剤は、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の接着向上の観点から、メトキシ基及び/又はエトキシ基を有する。シランカップリング剤としては、これらに限定されないが、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の接着向上の観点から、トリメトキシ[2-(7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプト-3-イル)エチル]シラン、3-グリシドキシプロピルエ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、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピル-ジメトキシメチルシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピル-トリメトキシシラン、3-(トリメトキシシリル)-1-プロパンアミン、3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、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-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アニリンが挙げられる。

30

本開示の一又は複数の実施形態において、溶液中のシランカップリング剤の濃度は、特に限定されないが、ポリアミドに対して0.001phr (parts per hundred resins) 以上、0.01phr以上、0.1phr以上、0.3phr以上、0.4phr以上、又は、0.5phr以上である。

40

本開示の一又は複数の実施形態において、溶液中のシランカップリング剤の濃度は、特に限定されないが、ポリアミドに対して10.0phr (parts per hundred resins) 以下、5.0phr以下、3.0phr以下、2.0phr以下、又は、1.0phr以下である。

【0018】

本開示の一又は複数の実施形態において、前記芳香族ポリアミドの末端の-COOH基及び-NH₂基の一方又は双方はエンドキャップされている。ポリアミドフィルムの耐熱特性を高める観点から、末端がエンドキャップされていることが好ましい。ポリアミドの

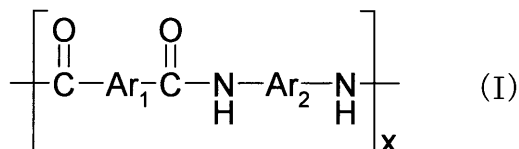
50

末端が $-NH_2$ 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。

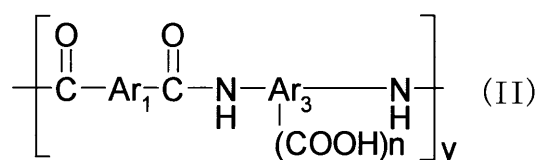
【0019】

本開示の一又は複数の実施形態において、芳香族ポリアミドとしては、下記一般式 (I) 及び (II) で表される繰り返し単位を有する芳香族ポリアミドが挙げられる。

【化1】



10

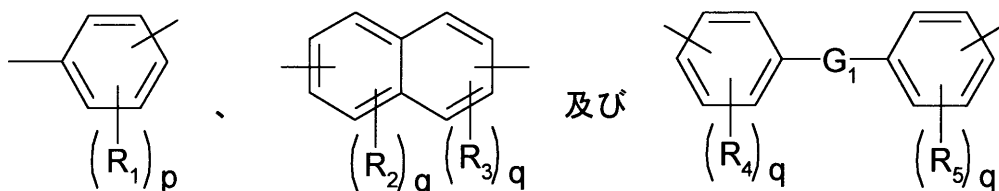


式 (I) 及び (II) において、 x は繰り返し単位 (I) のモル%を示し、 y は繰り返し単位 (II) のモル%を示し、 x は 90 ~ 100 であり、 y は 10 ~ 0 であり、 n は 1 ~ 4 である。

20

式 (I) 及び (II) において、 Ar_1 は

【化2】



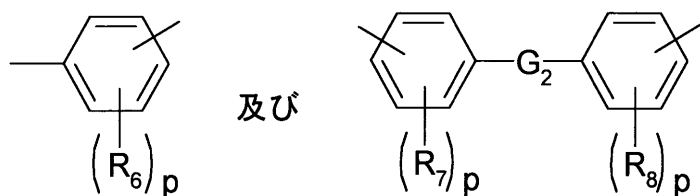
30

からなる群から選択される。ここで、 $p = 4$ 、 $q = 3$ 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、アリール又は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、 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、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等のアリール基又は置換アリール基である。

40

式 (I) 及び (II) において、 Ar_2 は

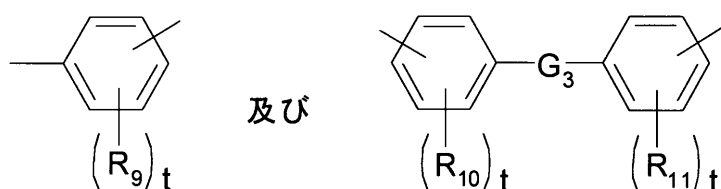
【化 3】



からなる群から選択される。ここで、 $p = 4$ であり、 R_6 、 R_7 、 R_8 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、 R_6 はそれぞれ異なっているとしてもよく、 R_7 はそれぞれ異なっているとしてもよく、 R_8 はそれぞれ異なっているとしてもよい。 G_2 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、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等のアリール基又は置換アリール基である。

式（Ⅰ）及び（Ⅱ）において、 Ar_3 は、

【化 4】



からなる群から選択される。ここで、 $t = 2$ 又は 3 であり、 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、 R_9 はそれぞれ異なっているとしてもよく、 R_{10} はそれぞれ異なっているとしてもよく、 R_{11} はそれぞれ異なっているとしてもよい。 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、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等のアリール基又は置換アリール基である。

【0020】

一又は複数の実施形態において、式（Ⅰ）及び（Ⅱ）は、ポリアミドが極性溶媒又は1つ以上の極性溶媒を含む混合溶媒に溶解するように選択される。一又は複数の実施形態において繰り返し単位（Ⅰ）の x は $90 \sim 100$ モル%であり、繰り返し単位（Ⅱ）の y は $10 \sim 0$ モル%である。一又は複数の実施形態において、構造（Ⅰ）及び（Ⅱ）の繰り返し単位を複数含んでもよく、その場合、 Ar_1 、 Ar_2 、及び Ar_3 は同一であっても異なっているとしてもよい。

【0021】

本開示の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である。本開示の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から、前記極性溶媒

10

20

30

40

50

は、有機溶媒及び／又は無機溶媒である。本開示の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向上の観点から、溶剤は、クレゾール、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、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、又は、クレゾール、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、1,3-ジメチル-イミダゾリジノン(DMI)若しくはブチルセロソルブの少なくとも1つを含む混合溶媒、これらの組み合わせ、又は、これらの極性溶媒を少なくとも1つ含む混合溶媒である。

【0022】

本開示にかかるポリアミド溶液は、ポリアミドフィルムと支持材との接着向上の観点から、一又は複数の実施形態において、下記の工程を含む製造方法で得られた又は得られるものが挙げられる。

- (a) 少なくとも1つの芳香族ジアミンを溶媒に溶解させる工程、
- (b) 前記少なくとも1つの芳香族ジアミン混合物と少なくとも1つの芳香族二酸ジクロリドとを反応させ、塩酸及びポリアミド溶液を生成する工程、
- (c) トラッピング試薬との反応によりフリーの(遊離した)塩酸を除去する工程、
- (d) 必要に応じて、シランカップリング剤を添加する工程。

【0023】

本開示の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の接着向上の観点から、芳香族ジアミンは、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、4,4'-ジアミノ-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、及びビス-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェニルオキシル)ビフェニルからなる群から選択される。

【0024】

本開示の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の接着向上の観点から、芳香族二酸ジクロリドは、テレフタル酸ジクロリド、イソフタル酸ジクロリド、2,6-ナフタル酸ジクロリド、及び4,4'-ビフェニルジカルボニルジクロリドからなる群から選択される。

【0025】

本開示の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の接着向上の観点及び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である。本開示の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から、前記極性溶媒は、有機溶媒及び／又は無機溶媒である。本開示の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向上の観点から、溶剤は、クレゾール、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、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、又は、クレゾール、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、1,3-ジメチル-イミダゾリジノン(DMI)若しくはブチルセロソルブの少なくとも1つを含む混合溶媒、これらの組み合わせ、又は、これらの極性溶媒を少なくとも1つ含む混合溶媒である。

【0026】

本開示の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の接着向上の観点から、芳香族ジアミンが、4,4'-ジアミノジフェン酸、又は、3,5-ジアミノ安息香酸である。

【0027】

本開示の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の接着向上の

10

20

30

40

50

観点から、トラッピング試薬と前記塩酸との反応によって揮発性生成物が形成される。

【0028】

本開示の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の接着向上の観点から、前記トラッピング試薬は、酸化プロピレンである。本開示の一又は複数の実施形態において、前記反応工程(b)の前に又は最中に前記試薬が前記混合物に添加される。反応工程(b)の前に又は最中に前記試薬を添加することにより、反応工程(b)後の粘度の程度及び混合物における塊の生成を低減することができるため、ポリアミド溶液の生産性を向上させることができる。前記試薬が酸化プロピレン等の有機試薬である場合に、これらの効果が特に大きくなる。

【0029】

本開示の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、ポリアミド溶液の製造方法は、さらに、前記ポリアミドの末端の-COOH基及び-NH₂基の一方又は双方はエンドキャップする工程を含む。

【0030】

本開示の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の接着向上の観点から、ポリアミドは、最初に沈殿にてポリアミド溶液から分離され、シランカップリング剤を添加する前に溶剤に再溶解される。

【0031】

本開示の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の接着向上の観点から、本開示にかかるポリアミド溶液は、無機塩の非存在下で製造される。

【0032】

本開示は、一態様において、下記工程a~dを含む芳香族ポリアミドの溶液の製造方法に関する。

- a) 少なくとも1つの芳香族ジアミンを溶媒に溶解させる工程
- b) 少なくとも1つの芳香族ジアミン混合物を少なくとも1つの芳香族二酸ジクロリドと反応させて、塩酸及びポリアミド溶液を生成する工程
- c) トラッピング試薬と反応させてフリーの塩酸を取り除く工程
- d) シランカップリング剤を添加する工程

【0033】

本開示の一又は複数の実施形態において、シランカップリング剤は、ポリアミドフィルムと支持材との接着向上及びシランカップリング剤の添加量を低減する観点から、アミノ基及び/又はエポキシ基を有する。シランカップリング剤は、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の接着向上の観点から、メトキシ基及び/又はエトキシ基を有する。

シランカップリング剤としては、これらに限定されないが、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の接着向上の観点から、トリメトキシ[2-(7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプト-3-イル)エチル]シラン、3-グリシドキシプロピルエ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、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピル-ジメトキシメチルシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピル-トリメトキシシラン、3-(トリメトキシシリル)-1-プロパンアミン、3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、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-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アニリンが挙げられる。

本開示の一又は複数の実施形態において、溶液中のシランカップリング剤の濃度は、特に限定されないが、ポリアミドに対して0.001 phr (parts per hundred resins) 以上、0.01 phr 以上、0.1 phr 以上、0.3 phr 以上、0.4 phr 以上、又は、0.5 phr 以上である。

本開示の一又は複数の実施形態において、溶液中のシランカップリング剤の濃度は、特に限定されないが、ポリアミドに対して10.0 phr (parts per hundred resins) 以

10

20

30

40

50

下、5.0 phr 以下、3.0 phr 以下、2.0 phr 以下、又は、1.0 phr 以下である。

【0034】

本開示の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の接着向上の観点から、芳香族ジアミンは、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、4,4'-ジアミノ-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、及びビス-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェニルオキシル)ビフェニルからなる群から選択される。

10

【0035】

本開示の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の接着向上の観点から、芳香族二酸ジクロリドは、テレフタル酸ジクロリド、イソフタル酸ジクロリド、2,6-ナフタル酸ジクロリド、及び4,4'-ビフェニルジカルボニルジクロリドからなる群から選択される。

【0036】

本開示の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の接着向上の観点及び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である。本開示の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から、前記極性溶媒は、有機溶媒及び/又は無機溶媒である。本開示の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向上の観点から、溶剤は、クレゾール、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、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、又は、クレゾール、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、1,3-ジメチル-イミダゾリジノン(DMI)若しくはブチルセロソルブの少なくとも1つを含む混合溶媒、これらの組み合わせ、又は、これらの極性溶媒を少なくとも1つ含む混合溶媒である。

20

【0037】

本開示の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の接着向上の観点から、芳香族ジアミンが、4,4'-ジアミノジフェン酸、又は、3,5-ジアミノ安息香酸である。

30

【0038】

本開示の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の接着向上の観点から、トラッピング試薬と前記塩酸との反応によって揮発性生成物が形成される。

【0039】

本開示の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の接着向上の観点から、前記トラッピング試薬は、酸化プロピレンである。本開示の一又は複数の実施形態において、前記反応工程(b)の前に又は最中に前記試薬が前記混合物に添加される。反応工程(b)の前に又は最中に前記試薬を添加することにより、反応工程(b)後の粘度の程度及び混合物における塊の生成を低減することができるため、ポリアミド溶液の生産性を向上させることができる。前記試薬が酸化プロピレン等の有機試薬である場合に、これらの効果が特に大きくなる。

40

【0040】

本開示の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、ポリアミド溶液の製造方法は、さらに、前記ポリアミドの末端の-COOH基及び-NH₂基の一方又は双方はエンドキャップする工程を含む。

【0041】

本開示の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の接着向上の

50

観点から、ポリアミドは、最初に沈殿にてポリアミド溶液から分離され、シランカップリング剤を添加する前に溶剤に再溶解される。

【0042】

本開示の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の接着向上の観点から、本開示にかかるポリアミド溶液は、無機塩の非存在下で製造される。

【0043】

本開示にかかる溶液は、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の接着向上の観点から、下記工程(a)～(c)を含む、ディスプレイ用素子、光学用素子、又は照明用素子の製造方法に使用される。

(a) 芳香族コポリアミド溶液を支持材へ塗布する工程。

(b) 前記塗布工程(a)後に、ポリアミドフィルムを前記支持材上に形成する工程。

(c) ディスプレイ用素子、光学用素子、又は照明用素子を前記ポリアミドフィルムの表面上に形成する工程。

ここで、前記支持材又は前記支持材の表面がガラス又はシリコンウエハーである。

【0044】

本開示は、その他の態様において、下記工程a～fを含む、ディスプレイ用素子、光学用素子、又は照明用素子の製造方法(以下、「本開示にかかる製造方法」ともいう)に関する。

a) 少なくとも1つの芳香族ジアミンを溶媒に溶解させる工程。

b) 少なくとも1つの芳香族ジアミン混合物を少なくとも1つの芳香族二酸ジクロリドと反応させて、塩酸及びポリアミド溶液を生成する工程。

c) トラッピング試薬と反応させてフリーの塩酸を取り除く工程。

d) シランカップリング剤を添加する工程。

e) 得られた芳香族コポリアミド溶液を支持材上へキャストして芳香族ポリアミドフィルムを得る工程。ここで、前記支持材又は前記支持材の表面はガラス又はシリコンウエハーである。

f) ディスプレイ用素子、光学用素子、又は照明用素子を前記ポリアミドフィルムの表面上に形成する工程

【0045】

本開示の一又は複数の実施形態において、シランカップリング剤は、ポリアミドフィルムと支持材との接着向上及びシランカップリング剤の添加量を低減する観点から、アミノ基及び/又はエポキシ基を有する。シランカップリング剤は、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の接着向上の観点から、メトキシ基及び/又はエトキシ基を有する。

シランカップリング剤としては、これらに限定されないが、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の接着向上の観点から、トリメトキシ[2-(7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプト-3-イル)エチル]シラン、3-グリシドキシプロピルエ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、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピル-ジメトキシメチルシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピル-トリメトキシシラン、3-(トリメトキシシリル)-1-プロパンアミン、3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、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-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アニリンが挙げられる。

本開示の一又は複数の実施形態において、溶液中のシランカップリング剤の濃度は、特に限定されないが、ポリアミドに対して0.001phr(parts per hundred resins)以上、0.01phr以上、0.1phr以上、0.3phr以上、0.4phr以上、又は、0.5phr以上である。

本開示の一又は複数の実施形態において、溶液中のシランカップリング剤の濃度は、特に限定されないが、ポリアミドに対して10.0phr(parts per hundred resins)以

10

20

30

40

50

下、5.0 phr 以下、3.0 phr 以下、2.0 phr 以下、又は、1.0 phr 以下である。

【0046】

本開示の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の接着向上の観点から、芳香族ジアミンは、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、4,4'-ジアミノ-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、及びビス-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェニルオキシル)ビフェニルからなる群から選択される。

10

【0047】

本開示の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の接着向上の観点から、芳香族二酸ジクロリドは、テレフタル酸ジクロリド、イソフタル酸ジクロリド、2,6-ナフタル酸ジクロリド、及び4,4'-ビフェニルジカルボニルジクロリドからなる群から選択される。

【0048】

本開示の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の接着向上の観点及び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である。本開示の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から、前記極性溶媒は、有機溶媒及び/又は無機溶媒である。本開示の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向上の観点から、溶剤は、クレゾール、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、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、又は、クレゾール、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、1,3-ジメチル-イミダゾリジノン(DMI)若しくはブチルセロソルブの少なくとも1つを含む混合溶媒、これらの組み合わせ、又は、これらの極性溶媒を少なくとも1つ含む混合溶媒である。

20

【0049】

本開示の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の接着向上の観点から、芳香族ジアミンが、4,4'-ジアミノジフェン酸、又は、3,5-ジアミノ安息香酸である。

30

【0050】

本開示の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の接着向上の観点から、トラッピング試薬と前記塩酸との反応によって揮発性生成物が形成される。

【0051】

本開示の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の接着向上の観点から、前記トラッピング試薬は、酸化プロピレンである。本開示の一又は複数の実施形態において、前記反応工程(b)の前に又は最中に前記試薬が前記混合物に添加される。反応工程(b)の前に又は最中に前記試薬を添加することにより、反応工程(b)後の粘度の程度及び混合物における塊の生成を低減することができるため、ポリアミド溶液の生産性を向上させることができる。前記試薬が酸化プロピレン等の有機試薬である場合に、これらの効果が特に大きくなる。

40

【0052】

本開示の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、ポリアミド溶液の製造方法は、さらに、前記ポリアミドの末端の-COOH基及び-NH₂基の一方又は双方はエンドキャップする工程を含む。

【0053】

本開示の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の接着向上の

50

観点から、ポリアミドは、最初に沈殿にてポリアミド溶液から分離され、シランカップリング剤を添加する前に溶剤に再溶解される。

【0054】

本開示の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の接着向上の観点から、本開示にかかるポリアミド溶液は、無機塩の非存在下で製造される。

【0055】

本開示の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の接着向上の観点から、本開示にかかる製造方法は、さらに下記工程 g を含む。

g) 支持材上に形成された前記ディスプレイ用素子、前記光学用素子、又は前記照明用素子を前記支持材から剥離する工程。

10

【0056】

本開示の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の接着向上の観点から、工程 (b) は、さらに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にすることを含む。本開示の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の接着向上の観点から、前記加熱は、前記溶媒の沸点の約 + 40 から前記溶媒の沸点の約 + 100 の範囲の温度で行われ、好ましくは、前記溶媒の沸点の約 + 60

から前記溶媒の沸点の約 + 80 の範囲の温度で行われ、より好ましくは前記溶媒の沸点の約 + 70 の温度で行われる。本開示の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の接着向上の観点から、工程 (b) における加熱温度は、約 200 ~ 約 250 の間である。本開示の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の接着向上の観点から、工程 (b) における加熱時間は、約 1 分を超え、約 30 分未満である。

20

【0057】

工程 (b) の加熱の間に、シランカップリング剤のカップリング反応が起こり、フィルムと支持材との接着が起る。一般的に、シランカップリング剤の有機基とポリアミドのとのカップリング反応は、80 ~ 150 で起こり、一般的に、シランカップリング剤の無機基と支持材 (ガラス又はシリコンウエハー) とのカップリング反応は、60 ~ 150 で起る。

【0058】

本開示は、その他の態様において、下記工程 a ~ b を含む、ディスプレイ用素子、光学用素子、又は照明用素子の製造方法 (以下「本開示にかかる第2の製造方法」ともいう) に関する。

30

(a) ポリアミド溶液を支持材上にキャストしてフィルムとする工程。

(b) 前記ポリアミドフィルム上にディスプレイ用素子、光学用素子、又は照明用素子を形成する工程。

ここで、前記ポリアミド溶液は、芳香族ポリアミド、溶媒及びシランカップリング剤を含み、前記支持材又は前記支持材の表面はガラス又はシリコンウエハーである。

【0059】

本開示の一又は複数の実施形態において、シランカップリング剤は、ポリアミドフィルムと支持材との接着向上及びシランカップリング剤の添加量を低減する観点から、アミノ基及び/又はエポキシ基を有する。シランカップリング剤は、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の接着向上の観点から、メトキシ基及び/又はエトキシ基を有する。

40

シランカップリング剤としては、これらに限定されないが、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の接着向上の観点から、トリメトキシ[2-(7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプト-3-イル)エチル]シラン、3-グリシドキシプロピルエ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、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピル-ジメトキシメチルシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピル-トリメトキシシラン、3-(トリメトキシシリル)-1

50

- プロパンアミン、3 - (トリエトキシシリル) - 1 - プロパンアミン、3 - トリエトキシシリル - N - (1, 3 - ジメチル - プチリデン) プロピルアミン)、N - [3 - (トリメトキシシリル) プロピル] アニリンが挙げられる。

本開示の一又は複数の実施形態において、溶液中のシランカップリング剤の濃度は、特に限定されないが、ポリアミドに対して0.001 phr (parts per hundred resins) 以上、0.01 phr 以上、0.1 phr 以上、0.3 phr 以上、0.4 phr 以上、又は、0.5 phr 以上である。

本開示の一又は複数の実施形態において、溶液中のシランカップリング剤の濃度は、特に限定されないが、ポリアミドに対して10.0 phr (parts per hundred resins) 以下、5.0 phr 以下、3.0 phr 以下、2.0 phr 以下、又は、1.0 phr 以下

10

【0060】

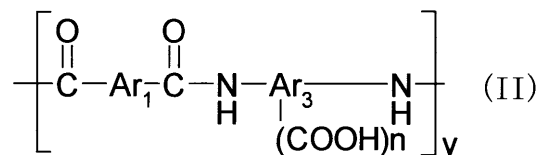
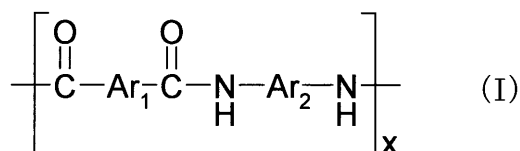
本開示の一又は複数の実施形態において、ポリアミドフィルムの耐熱特性を高める観点から、前記芳香族ポリアミドの末端の - COOH 基及び - NH₂ 基の一方又は双方はエンドキャップされている。

【0061】

本開示の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、芳香族ポリアミドとしては、下記一般式 (I) 及び (II) で表される繰り返し単位を有する芳香族ポリアミドが挙げられる。

【化5】

20

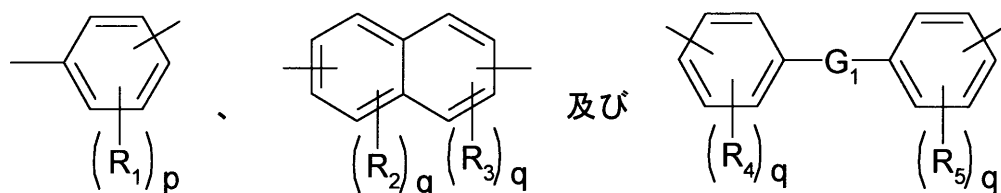


30

式 (I) 及び (II) において、x は繰り返し単位 (I) のモル%を示し、y は繰り返し単位 (II) のモル%を示し、x は90 ~ 100であり、y は0 ~ 10であり、n は1 ~ 4である。

式 (I) 及び (II) において、Ar₁は

【化6】



40

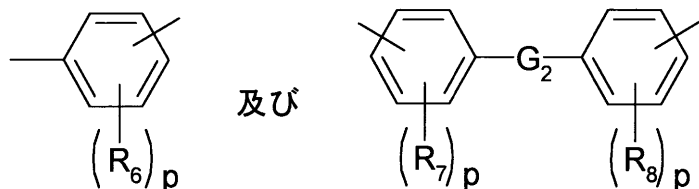
からなる群から選択される。ここで、p = 4、q = 3であり、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅ は水素、ハロゲン (フッ化物、塩化物、臭化物、及びヨウ化物)、アルキル、ハロゲン化アルキル等の置換アルキル、ニトロ、シアノ、チオアルキル、アルコキシ、ハロゲン化アルコキシ等の置換アルコキシ、アリール又はハロゲン化アリール等の置換アリール、アルキルエステル、及び置換アルキルエステル、並びにその組み合わせからなる群から選択され、R₁はそれぞれ異なってもよく、R₂はそれぞれ異なってもよく、R₃はそれぞれ異なってもよく、R₄はそれぞれ異なってもよく、R₅はそれぞれ異なっていて

50

もよい。G₁は共有結合、CH₂基、C(CH₃)₂基、C(CF₃)₂基、C(CX₃)₂基(但しXはハロゲン)、CO基、O原子、S原子、SO₂基、Si(CH₃)₂基、9,9-フルオレン基、置換9,9-フルオレン、及びOZO基からなる群から選択され、Zはフェニル基、ピフェニル基、パーフルオロピフェニル基、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等のアリール基又は置換アリール基である。

式(I)及び(II)において、Ar₂は

【化7】



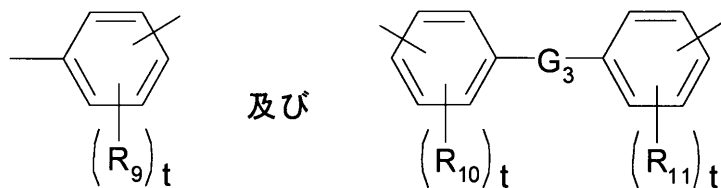
10

からなる群から選択される。ここで、p = 4であり、R₆、R₇、R₈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、R₆はそれぞれ異なっているとしてもよく、R₇はそれぞれ異なっているとしてもよく、R₈はそれぞれ異なっているとしてもよい。G₂は共有結合、CH₂基、C(CH₃)₂基、C(CF₃)₂基、C(CX₃)₂基(但しXはハロゲン)、CO基、O原子、S原子、SO₂基、Si(CH₃)₂基、9,9-フルオレン基、置換9,9-フルオレン、及びOZO基からなる群から選択され、Zはフェニル基、ピフェニル基、パーフルオロピフェニル基、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等のアリール基又は置換アリール基である。

20

式(I)及び(II)において、Ar₃は、

【化8】



30

からなる群から選択される。ここで、t = 2又は3であり、R₉、R₁₀、R₁₁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、R₉はそれぞれ異なっているとしてもよく、R₁₀はそれぞれ異なっているとしてもよく、R₁₁はそれぞれ異なっているとしてもよい。G₃は共有結合、CH₂基、C(CH₃)₂基、C(CF₃)₂基、C(CX₃)₂基(但しXはハロゲン)、CO基、O原子、S原子、SO₂基、Si(CH₃)₂基、9,9-フルオレン基、置換9,9-フルオレン、及びOZO基からなる群から選択され、Zは、フェニル基、ピフェニル基、パーフルオロピフェニル基、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等のアリール基又は置換アリール基である。

40

【0062】

一又は複数の実施形態において、式(I)及び(II)は、ポリアミドが極性溶媒又は1つ以上の極性溶媒を含む混合溶媒に溶解するように選択される。一又は複数の実施形態において繰り返し単位(I)のxは90~100モル%であり、繰り返し単位(II)のyは0~10モル%である。一又は複数の実施形態において、構造(I)及び(II)の

50

繰り返し単位を複数含んでいてもよく、その場合、 $A r_1$ 、 $A r_2$ 、及び $A r_3$ は同一であっても異なってもよい。

【0063】

本開示の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である。本開示の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から、前記極性溶媒は、有機溶媒及び/又は無機溶媒である。本開示の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向上の観点から、溶剤は、クレゾール、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、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、又は、クレゾール、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、1,3-ジメチル-イミダゾリジノン(DMI)若しくはブチルセロソルブの少なくとも1つを含む混合溶媒、これらの組み合わせ、又は、これらの極性溶媒を少なくとも1つ含む混合溶媒である。

10

【0064】

本開示の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から、本開示にかかるポリアミド溶液は、無機塩の非存在下で製造される。

【0065】

本開示にかかる第2の製造方法は、一又は複数の実施形態において、さらに下記工程gを含む。

20

g) 支持材上に形成された前記ディスプレイ用素子、前記光学用素子、又は前記照明用素子を前記支持材から剥離する工程。

【0066】

本開示の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の接着向上の観点から、工程(a)は、さらに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にすることを含む。本開示の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の接着向上の観点から、前記加熱は、前記溶媒の沸点の約+40 から前記溶媒の沸点の約+100 の範囲の温度で行われ、好ましくは、前記溶媒の沸点の約+60

から前記溶媒の沸点の約+80 の範囲の温度で行われ、より好ましくは前記溶媒の沸点の約+70 の温度で行われる。本開示の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の接着向上の観点から、工程(a)における加熱温度は、約200 ~ 約250 の間である。本開示の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の接着向上の観点から、工程(a)における加熱時間は、約1分を超え、約30分未満である。

30

【0067】

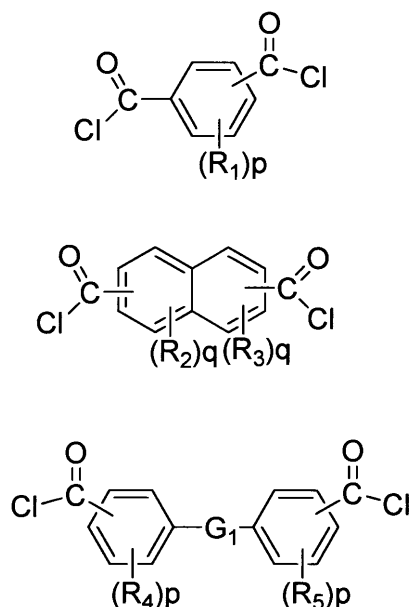
工程(a)の加熱の間に、シランカップリング剤のカップリング反応が起こり、フィルムと支持材との接着が起る。一般的に、シランカップリング剤の有機基とポリアミドのとのカップリング反応は、80 ~ 150 で起こり、一般的に、シランカップリング剤の無機基と支持材(ガラス又はシリコンウエハー)とのカップリング反応は、60 ~ 150 で起る。

40

【0068】

本開示の一又は複数の実施形態において、コポリアミドの重合に使用される芳香族二酸ジクロリドは、下記の一般式で示されるものを含む。

【化 9】



10

ここで、 $p = 4$ 、 $q = 3$ 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、アリール又は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いるとしてもよく、 R_2 はそれぞれ異なっているとしてもよく、 R_3 はそれぞれ異なっているとしてもよく、 R_4 はそれぞれ異なっているとしてもよく、 R_5 はそれぞれ異なっているとしてもよい。 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、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等のアリール基又は置換アリール基である。

20

30

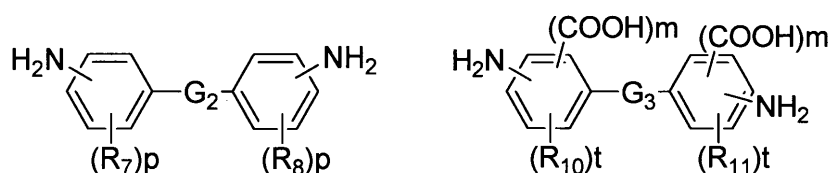
【0069】

本開示におけるポリアミド溶液の製造方法の一又は複数の実施形態において、芳香族ジアミンは、下記的一般式で示されるものを含む。

【化10】



40



ここで、 $p = 4$ 、 $m = 1$ 又は2、 $t = 1 \sim 3$ であり、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11}

50

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いるとしてもよく、 R_7 はそれぞれ異なっているとしてもよく、 R_8 はそれぞれ異なり、 R_9 はそれぞれ異なっているとしてもよく、 R_{10} はそれぞれ異なっているとしてもよく、 R_{11} はそれぞれ異なっているとしてもよい。 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、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等のアリール基又は置換アリール基である。

10

【0070】

本開示は、芳香族コポリアミド溶液、及び、該溶液及びフィルムを用いるディスプレイ用素子、光学用素子、又は照明用素子に関する。ポリアミドは、溶媒中での縮合重合によって作製され、反応の際に生成される塩酸は、酸化プロピレン（PrO）等の試薬によって捕捉（トラップ）される。前記フィルムは、ポリアミドの分離や再溶解を必要とすることなく、反応混合物から直接作製することができる。無色のフィルムを、重合溶液から直接キャストすることができる。塩酸とPrOとの反応生成物は、溶媒を除去する際に取り除くことができる。これらのフィルムは成形品として低CTEを示し、且つ引き伸ばす必要はない。コポリアミドの作製に用いるモノマーの比を慎重に操作することによって、得られるコポリマーのCTE及びTg、並びにそれらの溶液キャストフィルムの光学特性を制御することができる。試薬と塩酸との反応によって揮発性生成物が形成されない場合、ポリマーは、極性溶媒による析出及び再溶解によって重合混合物から分離されて、フィルムをキャストすることとなる。試薬と塩酸との反応によって揮発性生成物が形成される場合、フィルムを直接キャストすることができる。揮発性生成物を形成する試薬の一例としてはPrOが挙げられる。

20

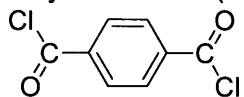
【0071】

芳香族ジカルボン酸ジクロライドの具体例としては、下記のものが挙げられる。

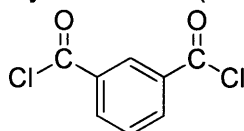
30

【化11】

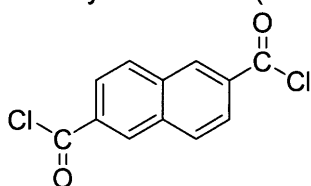
Terephthaloyl dichloride (TPC)



Isophthaloyl dichloride (IPC)

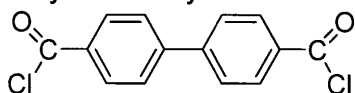


2, 6-Naphthaloyl dichloride (NDC)



40

4, 4'-Biphenyldicarbonyl dichloride (BPDC)



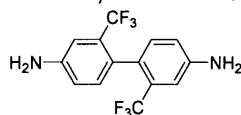
【0072】

50

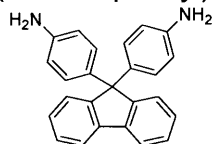
芳香族ジアミンとしては、フィルム of 具体例としては、下記のものが挙げられる。

【化 1 2】

4, 4'-Diamino-2, 2'-bistrifluoromethylbenzidine (PFMB)

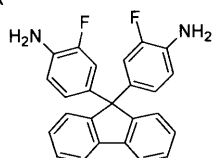


9, 9-Bis(4-aminophenyl)fluorene (FDA)

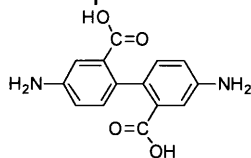


10

9, 9-Bis(3-fluoro-4-aminophenyl)fluorene (FFDA)

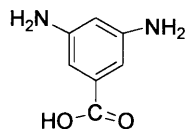


4, 4'-Diaminodiphenic acid (DADP)

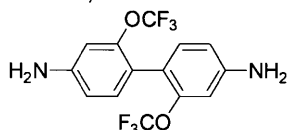


20

3, 5-Diaminobenzoic acid (DAB)

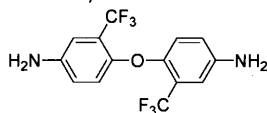


4,4'-Diamino-2,2'-bistrifluoromethoxybenzidine (PFMOB)

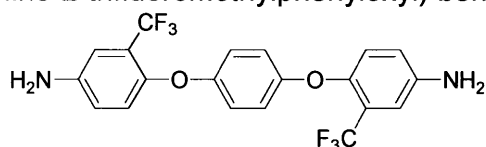


30

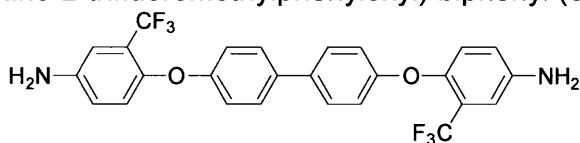
4,4'-Diamino-2,2'-bistrifluoromethyldiphenyl ether (6FODA)



Bis(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy) benzene (6FOQDA)



Bis(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy) biphenyl (6FOBDA)



40

【 0 0 7 3 】

〔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。本開示にかかるディスプレイ用素子、光学用素

50

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、ディスプレイ用素子、光学用素子、又は、照明用素子の基板として本開示に係るポリマーフィルムを用いているものを含みうる。

【0074】

<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かか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。

【0075】

図1は、一実施形態に係る有機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。

【0076】

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、本開示に係るポリマーフィルムである。

【0077】

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良い。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。

【0078】

ガスバリア層101は、 SiO_x 、 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1のガスバリア層101と対向する面に形成しても良く、両面に形成しても良い。

【0079】

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、ゲート絶縁層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。

【0080】

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。

【0081】

ゲート絶縁膜201は、 SiO_2 、 Al_2O_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。

【0082】

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。

【0083】

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Ａ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Ａ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により電気的に接続されている。なお、これに替えて、薄膜トランジスタＢの下部電極３０２とソース電極２０２が接続部３００により接続されるようにしてもよい。

【００８４】

下部電極３０２は、有機ＥＬ素子１ａ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。

10

【００８５】

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。

【００８６】

上部電極３０５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５ｎｍ～２０ｎｍ、５０ｎｍ～２００ｎｍ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。

【００８７】

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１ａの上部電極３０６は光反射性の電極にしても良い。これにより、有機ＥＬ素子Ａ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。

20

【００８８】

〔ディスプレイ用素子、光学用素子、又は照明用素子の製造方法〕

本開示は、その他の態様において、ディスプレイ用素子、光学用素子、又は照明用素子の製造方法に関する。本開示にかかる製造方法は、一又は複数の実施形態において、本開示にかかるディスプレイ用素子、光学用素子、又は照明用素子を製造する方法である。また、本開示にかかる製造方法は、一又は複数の実施形態において、本開示に係るポリアミド樹脂溶液を支持材へ塗布する工程と、前記塗布工程後に、ポリアミドフィルムを形成する工程と、前記ポリアミドフィルムの前記支持材と接していない面にディスプレイ用素子、光学用素子、又は照明用素子を形成する工程とを含む製造方法である。本開示にかかる製造方法は、さらに、前記支持材上に形成されたディスプレイ用素子、光学用素子、又は照明用素子を前記支持材から剥離する工程を含んでもよい。

30

【００８９】

<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。

【００９０】

図１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。

40

【００９１】

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と透明基板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使用してもよい。さらに、

50

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樹脂組成物を塗布し、乾燥等によりポリアミドフィルム 100 を形成する。

【0092】

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。

【0093】

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。

【0094】

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。

【0095】

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 A 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 A 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。

【0096】

5. 封止工程

封止工程では、有機 EL 層 A 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。

【0097】

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。

【0098】

本実施形態にかかるディスプレイ用、光学用、又は照明用の素子の製造方法によって得られた有機 EL 素子は、一又は複数の実施形態において、透明性、耐熱性、低線膨張性、低光学異方性等に優れている。

【0099】

[表示装置、光学装置、照明装置]

10

20

30

40

50

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。

【0100】

本開示は、下記のいずれかに関し得る。

[a1] 芳香族ポリアミド、シランカップリング剤及び溶媒を含む、ポリアミド溶液。

[a2] 下記工程a～cを含むディスプレイ用素子、光学用素子、又は照明用素子の製造方法に用いるための[a1]に記載の溶液。

a) 芳香族コポリアミド溶液を支持材へ塗布する工程

b) 前記塗布工程(a)後に、ポリアミドフィルムを前記支持材上に形成する工程

c) ディスプレイ用素子、光学用素子、又は照明用素子を前記ポリアミドフィルムの表面上に形成する工程

但し、前記支持材又は前記支持材の表面はガラス又はシリコンウエハーである。

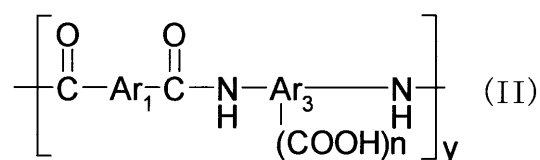
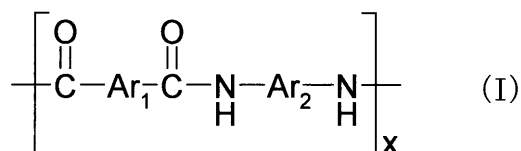
[a3] シランカップリング剤が、アミノ基及び／又はエポキシ基を有する、[a1]又は[a2]に記載の溶液。

[a4] シランカップリング剤が、メトキシ基及び／又はエトキシ基を有する、[a1]から[a3]のいずれかに記載の溶液。

[a5] 芳香族ポリアミドの末端の-COOH基及び-NH₂基の一方又は双方がエンドキャップされている、[a1]から[a4]のいずれかに記載の溶液。

[a6] ポリアミドが下記一般式(I)及び(II)で表される繰り返し単位を有する芳香族ポリアミドから形成されたものである、[a1]から[a5]のいずれかに記載の溶液。

【化13】

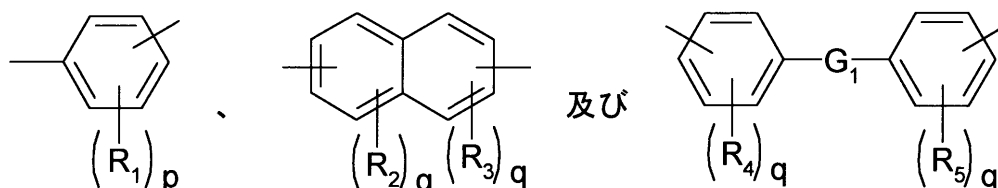


[式(I)及び(II)において、xは繰り返し単位(I)のモル%を示し、yは繰り返し単位(II)のモル%を示し、xは90～100であり、yは10～0であり、

nは1～4であり、

Ar₁は

【化14】

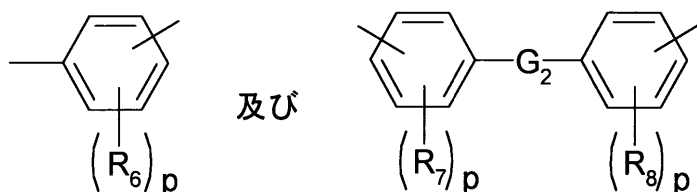


からなる群から選択され(ここで、p=4、q=3であり、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅は水素、ハロゲン(フッ化物、塩化物、臭化物、及びヨウ化物)、アルキル、ハロゲン化アルキル等の置換アルキル、ニトロ、シアノ、チオアルキル、アルコキシ、ハロゲン化アル

コキシ等の置換アルコキシ、アリール又は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、 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、及び OZO 基からなる群から選択され、 Z はフェニル基、ピフェニル基、パーフルオロピフェニル基、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等のアリール基又は置換アリール基である。）、

Ar_2 は

【化15】



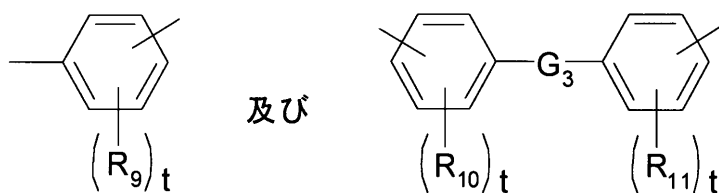
10

からなる群から選択され（ここで、 $p = 4$ であり、 R_6 、 R_7 、 R_8 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、 G_2 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、及び OZO 基からなる群から選択され、 Z はフェニル基、ピフェニル基、パーフルオロピフェニル基、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等のアリール基又は置換アリール基である。）、

20

Ar_3 は、

【化16】



30

からなる群から選択される（ここで、 $t = 2$ 又は3であり、 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、 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、及び OZO 基からなる群から選択され、 Z は、フェニル基、ピフェニル基、パーフルオロピフェニル基、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等のアリール基又は置換アリール基である。）]

40

【a7】 式(I)及び(II)が、ポリアミドが極性溶媒又は1つ以上の極性溶媒を含む混合溶媒に溶解するように選択される、【a6】に記載の溶液。

【a8】 繰り返し単位(I)のxは90~100モル%であり、繰り返し単位(II)のyは10~0モル%である、【a6】又は【a7】に記載の溶液。

【a9】 ポリアミドが、構造(I)及び(II)の繰り返し単位を複数含み、 Ar_1 、 Ar_2 、及び Ar_3 は同一又は異なる、【a6】から【a8】のいずれかに記載の溶液。

50

[a 1 0] 溶媒が、極性溶媒又は1つ以上の極性溶媒を含む混合溶媒である、[a 1] から [a 9] のいずれかに記載の溶液。

[a 1 1] 溶媒が、有機及び/又は無機の溶媒である、[a 1] から [a 1 0] のいずれかに記載の溶液。

[a 1 2] 溶媒が、クレゾール、N, N - ジメチルアセトアミド (DMAc)、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、又は、クレゾール、N, N - ジメチルアセトアミド (DMAc)、N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、1, 3 - ジメチル - イミダゾリジノン (DMI) 若しくはブチルセロソルブ (BCS) の少なくとも1つを含む混合溶媒、これらの組み合わせ、又は、これらの極性溶媒を少なくとも1つ含む混合溶媒である、[a 1] から [a 1 1] のいずれかに記載の溶液。

10

[a 1 3] ポリアミドが下記工程 a ~ d を含む製造方法で得られる、[a 1] から [a 1 2] のいずれかに記載の溶液。

a) 少なくとも1つの芳香族ジアミンを溶媒に溶解させる工程

b) 少なくとも1つの芳香族ジアミン混合物を少なくとも1つの芳香族二酸ジクロリドと反応させて、塩酸及びポリアミド溶液を生成する工程

c) トラッピング試薬と反応させてフリーの塩酸を取り除く工程

d) シランカップリング剤を添加する工程

[a 1 4] 少なくとも1つの芳香族ジアミンが、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、4, 4' - ジアミノ - 2, 2' - ビストリフルオロメトキシシルベンジジン、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、及びビス - (4 - アミノ - 2 - トリフルオロメチルフェニルオキシル) ビフェニルからなる群から選択される、[a 1 3] に記載の溶液。

20

[a 1 5] 少なくとも1つの芳香族二酸ジクロリドが、テレフタル酸ジクロリド、イソフタル酸ジクロリド、2, 6 - ナフタル酸ジクロリド、及び4, 4' - ビフェニルジカルボニルジクロリドからなる群から選択される、[a 1 3] 又は [a 1 4] に記載の溶液。

[a 1 6] 溶媒が、極性溶媒又は1つ以上の極性溶媒を含む混合溶媒である、[a 1 3] から [a 1 5] のいずれかに記載の溶液。

30

[a 1 7] 溶媒が、有機及び/又は無機の溶媒である、[a 1 3] から [a 1 6] のいずれかに記載の溶液。

[a 1 8] 溶媒が、クレゾール、N, N - ジメチルアセトアミド (DMAc)、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、又は、クレゾール、N, N - ジメチルアセトアミド (DMAc)、N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、1, 3 - ジメチル - イミダゾリジノン (DMI) 若しくはブチルセロソルブ (BCS) の少なくとも1つを含む混合溶媒、これらの組み合わせ、又は、これらの極性溶媒を少なくとも1つ含む混合溶媒である、[a 1 3] から [a 1 7] のいずれかに記載の溶液。

[a 1 9] 芳香族ジアミンが、4, 4' - ジアミノジフェン酸、又は、3, 5 - ジアミノ安息香酸である、[a 1 3] から [a 1 8] のいずれかに記載の溶液。

40

[a 2 0] トラッピング試薬と前記塩酸との反応によって揮発性生成物が形成される、[a 1] から [a 1 9] のいずれかに記載の溶液。

[a 2 1] トラッピング試薬は、酸化プロピレンである、[a 1 3] から [a 2 0] のいずれかに記載の溶液。

[a 2 2] トラッピング試薬は、前記反応工程 (b) の前に又は最中に、前記混合物に添加される、[a 1 3] から [a 2 1] のいずれかに記載の溶液。

[a 2 3] 前記ポリアミドの末端の - COOH 基及び - NH₂ 基の一方又は双方はエンドキャップする工程を含む、[a 1 3] から [a 2 2] のいずれかに記載の溶液。

[a 2 4] ポリアミドが、最初に沈殿にてポリアミド溶液から分離され、シランカップ

50

リング剤を添加する前に溶剤に再溶解される、[a 1 3] から [a 2 3] のいずれかに記載の溶液。

[a 2 5] 無機塩の非存在下で製造される、[a 1 3] から [a 2 4] のいずれかに記載の溶液。

[b 1] 下記工程 a ~ d を含む芳香族ポリアミド溶液の製造方法。

a) 少なくとも 1 つの芳香族ジアミンを溶媒に溶解させる工程

b) 少なくとも 1 つの芳香族ジアミン混合物を少なくとも 1 つの芳香族二酸ジクロリドと反応させて、塩酸及びポリアミド溶液を生成する工程

c) トラッピング試薬と反応させてフリーの塩酸を取り除く工程

d) シランカップリング剤を添加する工程

[b 2] シランカップリング剤が、アミノ基及びノ又はエポキシ基を有する、[b 1] に記載の製造方法。

[b 3] シランカップリング剤が、メトキシ基及びノ又はエトキシ基を有する、[b 1] 又は [b 2] に記載の製造方法。

[b 4] 少なくとも 1 つの芳香族ジアミンが、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、4, 4' - ジアミノ - 2, 2' - ビストリフルオロメチルベンジジン、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、及びビス - (4 - アミノ - 2 - トリフルオロメチルフェニルオキシル) ビフェニルからなる群から選択される、[b 1] から [b 3] のいずれかに記載の製造方法。

[b 5] 少なくとも 1 つの芳香族二酸ジクロリドが、テレフタル酸ジクロリド、イソフタル酸ジクロリド、2, 6 - ナフタル酸ジクロリド、及び 4, 4' - ビフェニルジカルボニルジクロリドからなる群から選択される、[b 1] から [b 4] のいずれかに記載の製造方法。

[b 6] 溶媒が、極性溶媒又は 1 つ以上の極性溶媒を含む混合溶媒である、[b 1] から [b 5] のいずれかに記載の製造方法。

[b 7] 溶媒が、有機及びノ又は無機の溶媒である、[b 1] から [b 6] のいずれかに記載の製造方法。

[b 8] 溶媒が、クレゾール、N, N - ジメチルアセトアミド (DMAc)、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、又は、クレゾール、N, N - ジメチルアセトアミド (DMAc)、N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、1, 3 - ジメチル - イミダゾリジノン (DMI) 若しくはブチルセロソルブ (BCS) の少なくとも 1 つを含む混合溶媒、これらの組み合わせ、又は、これらの極性溶媒を少なくとも 1 つ含む混合溶媒である、[b 1] から [b 7] のいずれかに記載の製造方法。

[b 9] 芳香族ジアミンが、4, 4' - ジアミノジフェン酸、又は、3, 5 - ジアミノ安息香酸である、[b 1] から [b 8] のいずれかに記載の製造方法。

[b 1 0] トラッピング試薬と前記塩酸との反応によって揮発性生成物が形成される、[b 1] から [b 9] のいずれかに記載の製造方法。

[b 1 1] トラッピング試薬は、酸化プロピレンである、[b 1] から [b 1 0] のいずれかに記載の製造方法。

[b 1 2] トラッピング試薬は、前記反応工程 (b) の前に又は最中に、前記混合物に添加される、[b 1] から [b 2] のいずれかに記載の製造方法。

[b 1 3] 前記ポリアミドの末端の - COOH 基及び - NH₂ 基の一方又は双方はエンドキャップする工程を含む、[b 1] から [b 1 2] のいずれかに記載の製造方法。

[b 1 4] ポリアミドが、最初に沈殿にてポリアミド溶液から分離され、シランカップ

10

20

30

40

50

リング剤を添加する前に溶剤に再溶解される、[b 1] から [b 1 3] のいずれかに記載の製造方法。

[b 1 5] 無機塩の非存在下で製造される、[b 1] から [b 1 4] のいずれかに記載の製造方法。

[b 1 6] 下記工程 a ~ c を含むディスプレイ用素子、光学用素子、又は照明用素子の製造方法に用いるための [b 1] に記載の製造方法。

a) 芳香族コポリアミド溶液を支持材へ塗布する工程

b) 前記塗布工程 (a) 後に、ポリアミドフィルムを前記支持材上に形成する工程

c) ディスプレイ用素子、光学用素子、又は照明用素子を前記ポリアミドフィルムの表面上に形成する工程

但し、前記支持材又は前記支持材の表面はガラス又はシリコンウエハーである。

10

[c 1] 下記工程 a ~ f を含む、芳香族ポリアミド溶液の製造方法 (以下、「本開示にかかる製造方法」ともいう) に関する。

a) 少なくとも 1 つの芳香族ジアミンを溶媒に溶解させる工程。

b) 少なくとも 1 つの芳香族ジアミン混合物を少なくとも 1 つの芳香族二酸ジクロリドと反応させて、塩酸及びポリアミド溶液を生成する工程。

c) トラッピング試薬と反応させてフリーの塩酸を取り除く工程。

d) シランカップリング剤を添加する工程。

e) 得られた芳香族コポリアミド溶液を支持材上へキャストして芳香族ポリアミドフィルムを得る工程。ここで、前記支持材又は前記支持材の表面はガラス又はシリコンウエハーである。

20

f) ディスプレイ用素子、光学用素子、又は照明用素子を前記ポリアミドフィルムの表面上に形成する工程。

[c 2] シランカップリング剤が、アミノ基及び / 又はエポキシ基を有する、[c 1] に記載の製造方法。

[c 3] シランカップリング剤が、メトキシ基及び / 又はエトキシ基を有する、[c 1] 又は [c 2] に記載の製造方法。

[c 4] 少なくとも 1 つの芳香族ジアミンが、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、4, 4' - ジアミノ - 2, 2' - ビストリフルオロメチルベンジジン、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、及びビス - (4 - アミノ - 2 - トリフルオロメチルフェニルオキシル) ビフェニルからなる群から選択される、[c 1] から [c 3] のいずれかに記載の製造方法。

30

[c 5] 少なくとも 1 つの芳香族二酸ジクロリドが、テレフタル酸ジクロリド、イソフタル酸ジクロリド、2, 6 - ナフタル酸ジクロリド、及び 4, 4' - ビフェニルジカルボニルジクロリドからなる群から選択される、[c 1] から [c 4] のいずれかに記載の製造方法。

40

[c 6] 溶媒が、極性溶媒又は 1 つ以上の極性溶媒を含む混合溶媒である、[c 1] から [c 5] のいずれかに記載の製造方法。

[c 7] 溶媒が、有機及び / 又は無機の溶媒である、[c 1] から [c 6] のいずれかに記載の製造方法。

[c 8] 溶媒が、クレゾール、N, N - ジメチルアセトアミド (DMAc)、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、又は、クレゾール、N, N - ジメチルアセトアミド (DMAc)、N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、1, 3 - ジメチル - イミダゾリジノン (DMI) 若しくはブチルセロソルブ (BCS) の少なくとも 1 つを含む混合溶媒、これらの組み合わせ、又は、これらの極性溶媒を少なくとも 1 つ含む混合溶媒である

50

、[c 1] から [c 7] のいずれかに記載の製造方法。

[c 9] 芳香族ジアミンが、4, 4' - ジアミノジフェン酸、又は、3, 5 - ジアミノ安息香酸である、[c 1] から [c 8] のいずれかに記載の製造方法。

[c 10] トラッピング試薬と前記塩酸との反応によって揮発性生成物が形成される、[c 1] から [c 9] のいずれかに記載の製造方法。

[c 11] トラッピング試薬は、酸化プロピレンである、[c 1] から [c 10] のいずれかに記載の製造方法。

[c 12] トラッピング試薬は、前記反応工程 (b) の前に又は最中に、前記混合物に添加される、[c 1] から [c 2] のいずれかに記載の製造方法。

[c 13] 前記ポリアミドの末端の - C O O H 基及び - N H₂ 基の一方又は双方はエンドキャップする工程を含む、[c 1] から [c 12] のいずれかに記載の製造方法。

[c 14] ポリアミドが、最初に沈殿にてポリアミド溶液から分離され、シランカップリング剤を添加する前に溶剤に再溶解される、[c 1] から [c 13] のいずれかに記載の製造方法。

[c 15] 無機塩の非存在下で製造される、[c 1] から [c 14] のいずれかに記載の製造方法。

[c 16] さらに、下記工程 (g) を含む、[c 1] から [c 15] のいずれかに記載の製造方法。

g) 支持材上に形成された前記ディスプレイ用素子、前記光学用素子、又は前記照明用素子を前記支持材から剥離する工程。

[c 17] 工程 (b) が、さらに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にすることを含み、前記加熱は、前記溶媒の沸点の約 + 40 から前記溶媒の沸点の約 + 100 の範囲の温度で行われる、[c 1] から [c 16] のいずれかに記載の製造方法。

[c 18] 工程 (b) における加熱温度が、約 200 ~ 約 250 の間である、[c 1] から [c 17] のいずれかに記載の製造方法。

[c 19] 工程 (b) における加熱時間は、約 1 分を超え、約 30 分未満である、[c 1] から [c 18] のいずれかに記載の製造方法。

[d 1] 下記工程 a ~ b を含む、ディスプレイ用素子、光学用素子、又は照明用素子の製造方法。

(a) ポリアミド溶液を支持材上にキャストしてフィルムとする工程。

(b) 前記ポリアミドフィルム上にディスプレイ用素子、光学用素子、又は照明用素子を形成する工程。

ここで、前記ポリアミド溶液は、芳香族ポリアミド、溶媒及びシランカップリング剤を含み、前記支持材又は前記支持材の表面はガラス又はシリコンウエハーである。

[d 2] シランカップリング剤が、アミノ基及び / 又はエポキシ基を有する、[d 1] に記載の製造方法。

[d 3] シランカップリング剤が、メトキシ基及び / 又はエトキシ基を有する、[d 1] 又は [d 2] に記載の製造方法。

[d 4] 芳香族ポリアミドの末端の - C O O H 基及び - N H₂ 基の一方又は双方がエンドキャップされている、[d 1] から [d 3] のいずれかに記載の溶液。

[d 5] ポリアミドが下記一般式 (I) 及び (I I) で表される繰り返し単位を有する芳香族ポリアミドから形成されたものである、[d 1] から [d 4] のいずれかに記載の溶液。

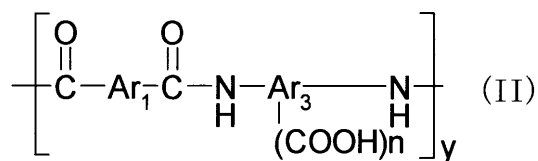
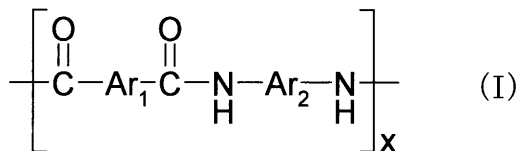
10

20

30

40

【化 17】

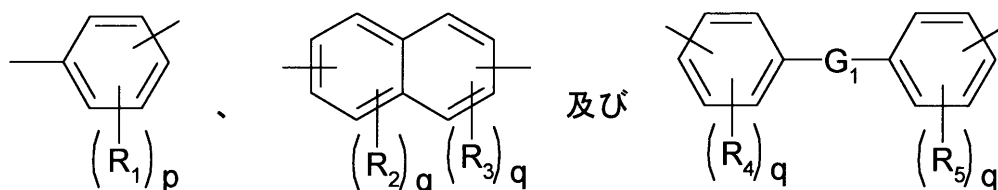


10

〔式 (I) 及び (II) において、 x は繰り返し単位 (I) のモル%を示し、 y は繰り返し単位 (II) のモル%を示し、 x は 90 ~ 100 であり、 y は 10 ~ 0 であり、 n は 1 ~ 4 であり、

Ar_1 は

【化 18】



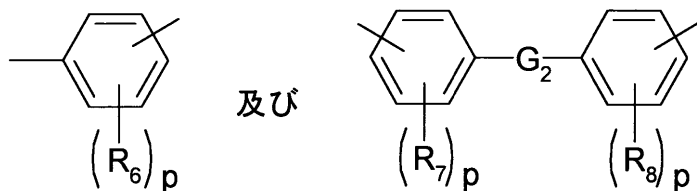
20

からなる群から選択され (ここで、 $p = 4$ 、 $q = 3$ 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、アリール又は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、 G_1 は共有結合、 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)、 CO 基、 O 原子、 S 原子、 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、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等のアリール基又は置換アリール基である。)、

30

Ar_2 は

【化 19】



40

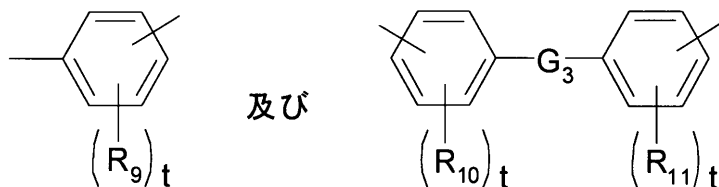
からなる群から選択され (ここで、 $p = 4$ であり、 R_6 、 R_7 、 R_8 は水素、ハロゲン (フッ化物、塩化物、臭化物、及びヨウ化物)、アルキル、ハロゲン化アルキル等の置換アルキル、ニトロ、シアノ、チオアルキル、アルコキシ、ハロゲン化アルコキシ等の置換アルコキシ、アリール、ハロゲン化アリール等の置換アリール、アルキルエステル、及び置換アルキルエステル、並びにその組み合わせからなる群から選択され、 G_2 は共有結合、 CH_2 基、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 基、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 基、 $\text{C}(\text{CX}_3)_2$ 基 (但し X はハロゲン)、 CO 基、 O 原子、 S 原子、 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、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

50

ニルフルオレン等のアリール基又は置換アリール基である。)、

Ar_3 は、

【化20】



からなる群から選択される(ここで、 $t = 2$ 又は 3 であり、 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、 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、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等のアリール基又は置換アリール基である。)]

[d6] 式(I)及び(II)が、ポリアミドが極性溶媒又は1つ以上の極性溶媒を含む混合溶媒に溶解するように選択される、[d5]に記載の製造方法。

[d7] 繰り返し単位(I)の x は $90 \sim 100$ モル%であり、繰り返し単位(II)の y は $10 \sim 0$ モル%である、[d5]又は[d6]に記載の製造方法。

[d8] ポリアミドが、構造(I)及び(II)の繰り返し単位を複数含み、 Ar_1 、 Ar_2 、及び Ar_3 は同一又は異なる、[d5]から[d7]のいずれかに記載の製造方法。

[d9] 溶媒が、極性溶媒又は1つ以上の極性溶媒を含む混合溶媒である、[d1]から[d8]のいずれかに記載の製造方法。

[d10] 溶媒が、有機及び/又は無機の溶媒である、[d1]から[d9]のいずれかに記載の製造方法。

[d11] 溶媒が、クレゾール、 N,N -ジメチルアセトアミド(DMAc)、 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、又は、クレゾール、 N,N -ジメチルアセトアミド(DMAc)、 N -メチル-2-ピロリドン(NMP)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、1,3-ジメチル-イミダゾリジノン(DMI)若しくはブチルセロソルブ(BCS)の少なくとも1つを含む混合溶媒、これらの組み合わせ、又は、これらの極性溶媒を少なくとも1つ含む混合溶媒である、[d1]から[d10]のいずれかに記載の製造方法。

[d12] 無機塩の非存在下で製造される、[d1]から[d11]のいずれかに記載の製造方法。

[d13] さらに、下記工程(c)を含む、[d1]から[d12]のいずれかに記載の製造方法。

c) 支持材上に形成された前記ディスプレイ用素子、前記光学用素子、又は前記照明用素子を前記支持材から剥離する工程。

[d14] 工程(b)が、さらに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にすることを含み、前記加熱は、前記溶媒の沸点の約 $+40$ から前記溶媒の沸点の約 $+100$ の範囲の温度で行われる、[d1]から[d13]のいずれかに記載の製造方法。

[d15] 工程(b)における加熱温度が、約 $200 \sim 250$ の間である、[d14]に記載の製造方法。

[d16] 工程(b)における加熱時間は、約1分を超え、約30分未満である、[d

10

20

30

40

50

〕から〔 d 8 〕のいずれかに記載の製造方法。

【実施例】

【 0 1 0 1 】

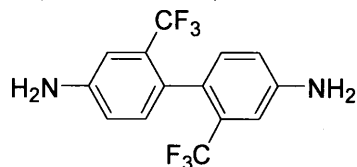
〔ポリアミド溶液の調製〕

ポリアミド溶液（溶液 1 ～ 8 ）を、下記表 1 及び下記に示す成分を使用して調製した。

〔芳香族ジアミン〕

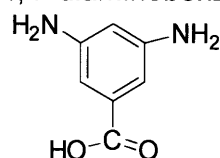
【化 2 1 】

PFMB: 4,4'-diamino-2,2'-bistrifluoromethylbenzidine;



10

DAB: 4,4'-diaminobenzoic acid;



20

〔溶媒〕

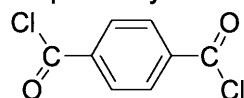
DMAc: N , N - ジメチルアセトアミド

BCS: ブチルセロソルブ

〔芳香族二酸ジクロリド〕

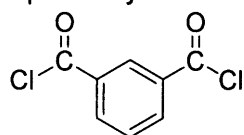
【化 2 2 】

TPC: terephthaloyl dichloride;



30

IPC: isophthaloyl dichloride;



〔シランカップリング試薬〕

3 - (トリメトキシシリル) - 1 - プロパンアミン

(c₂ h₅ o)₃ s i c₃ h₆ n h₂ (商標名 : k b m 9 0 3 、 信越化学社製)

40

〔トラッピング試薬〕

PrO: プロピレンオキシド

【 0 1 0 2 】

以下に溶液 3 及び 7 の調製方法を説明する。

溶液 3 : 機械式攪拌機、窒素導入口、及び排出口を備えた 2 5 0 m l の三つ口丸底フラスコに、P F M B (3.2024 g , 0.01 mol) 及び乾燥した D M A c (45 mL) を加えた。P F M B が完全に溶解した後に、溶液に P r O (1.4 g , 0.024 mol) を添加した。前記溶液は 0 まで冷却された。添加後、攪拌しながら I P C (1.0049 g , 0.00495 mol) を添加した。フラスコの内壁は、D M A c (1.5 mL) で洗浄した。1 5 分後、T P C (1.0049 g

50

, 0.00495 mol) を溶液に加え、フラスコの内壁を再度 DMAc (1.5 mL) で洗浄した。2 時間後、ベンゾイルクロライド (0.030 g, 0.216 mmol) を前記溶液に添加し、さらに BCS (24 mL) を添加し 2 時間攪拌し、溶液 3 を得た。

溶液 7 : 機械式攪拌機、窒素導入口、及び排出口を備えた 250 mL の三つ口丸底フラスコに、PFMB (3.042 g, 0.0095 mol)、DAB (0.0761 g, 0.0005 mol)、DMAc (45 mL) 及び BCA (18 mL) を加えた。PFMB が完全に溶解した後に、溶液に PRO (1.4 g, 0.024 mol) を添加した。前記溶液は 0 °C まで冷却された。添加後、攪拌しながら IPC (1.0049 g, 0.00495 mol) を添加した。フラスコの内壁は、DMAc (9 mL) 及び BCA (6 mL) で洗浄した。15 分後、TPC (1.0049 g, 0.00495 mol) を溶液に加え、フラスコの内壁を再び DMAc (0.9 mL) 及び BCA (0.6 mL) で洗浄した。2 時間後、ベンゾイルクロライド (0.030 g, 0.216 mmol) を前記溶液に添加して 2 時間攪拌し、溶液 7 を得た。

10

【0103】

溶液 1 ~ 8 を使用してガラス支持材上にポリアミドフィルムを作製した。フィルムとガラスの接着は、後述する“テープテスト” (JIS K 5600-5-6 / ISO 2409) で測定した。結果は、図 2 に示す分類で評価した。その結果を表 1 に示す。

[フィルム形成]

調製した溶液は、重合後フィルムキャストに直接使用できる。パッチプロセスの小さなフィルムの調製は、ポリアミド溶液を平坦なガラス基板 (商品名 EAGLE XG、Corning Inc., U.S.A 社製) 上に注がれる。基板は、減圧化、60 °C、7 時間で乾燥させた後、乾燥窒素フローで保護しながら更に 200 °C で乾燥される。フィルムは、ポリマーの Tg に近い又はそれに近い温度で、真空又は不活性ガス下、数時間硬化される。フィルムの厚みは、約 10 µm 又はそれ以上であった。

20

[接着テープテスト]

全てのツール (マルチプレックスエッジ、テープ) 及びテスト方法 : JIS K 5600-5-6 / ISO 2409 に従った。フィルムはマルチプレックスエッジによって 25 の区切りにカットされた。その後、接着テープ : KT-SP3007、TQC ISO-接着テープ (COTEC CO., LTD., COTEC CO., LTD., 日本) を使用した。接着の強靱性は、図 2 の分類表で評価した。

【0104】

30

【表 1】

表1	成分				接着テスト 分類
	ジアミン	溶媒	二酸 ジクロリド	シランカップリン グ剤(phr*)	
溶液1	PFMB	DMAc	IPC/TPC (50/50, molar ratio)	0.0	5
溶液2	PFMB	DMAc	IPC/TPC (50/50, molar ratio)	0.1	3
溶液3	PFMB	DMAc	IPC/TPC (50/50, molar ratio)	0.5	0
溶液4	PFMB	DMAc	IPC/TPC (50/50, molar ratio)	1.0	0
溶液5	PFMB/DAB (95/5, molar ratio)	DMAc/BCS (60/40 by weight)	IPC/TPC (50/50, molar ratio)	0.0	5
溶液6	PFMB/DAB (95/5, molar ratio)	DMAc/BCS (60/40 by weight)	IPC/TPC (50/50, molar ratio)	0.1	3
溶液7	PFMB/DAB (95/5, molar ratio)	DMAc/BCS (60/40 by weight)	IPC/TPC (50/50, molar ratio)	0.5	0
溶液8	PFMB/DAB (95/5, molar ratio)	DMAc/BCS (60/40 by weight)	IPC/TPC (50/50, molar ratio)	1.0	0

*phr は "parts per hundred resins" のこと

【 0 1 0 5 】

表 1 に示す通り、溶液 2 ～ 4 及び溶液 6 ～ 8 は、それぞれ溶液 1 及び 5 に比べ、ポリアミドフィルムとガラス支持材との接着が著しく向上した。

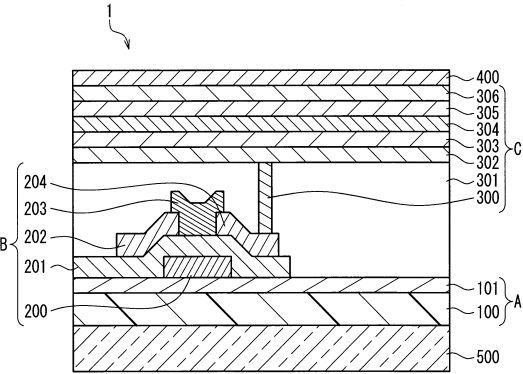
【 0 1 0 6 】

上記で実施形態を説明したが、本開示の全体的な範囲から逸脱することなく上記の方法及び装置に変更及び改変を加え得ることは当業者には明らかだろう。添付の請求項又はその同等物の範囲内に含まれる限り、そのような変更及び改変の全てを含むものとする。上記の説明には具体性が多く含まれているが、これは本開示の範囲を限定するものではなく、本開示のいくつかの実施形態を説明するものに過ぎないと思えるべきである。本開示の範囲内で様々な他の実施形態や派生物が可能である。

【 0 1 0 7 】

さらに、本開示の広い範囲を規定する数値範囲及びパラメータは近似値であるにも関わらず、具体的な実施例に記載の数値は可能な限り正確なものが記載されている。しかしながら、その数値には、それぞれの試験測定値にある標準偏差から必然的に生じる所定の誤差が潜在的に含まれている。

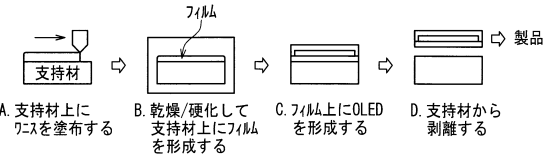
【図 1】



【図 2】

分類	0	1	2	3	4	5
状態						4より悪い

【図 3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 8 K	5/5435 (2006.01)	C 0 8 K	5/5435
C 0 8 K	5/5415 (2006.01)	C 0 8 K	5/5415

- (72)発明者 ハリス、フランク ダブリュー、
アメリカ合衆国 4 4 3 0 8 オハイオ州、 アクロン、 ノース サミット ストリート 6 2
、シーノオー 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 4 4 3 0 8 オハイオ州、 アクロン、 ノース サミット ストリート 6 2
、シーノオー アクロン ポリマー システムズ、インク、
- (72)発明者 サン、リミン
アメリカ合衆国 4 4 3 0 8 オハイオ州、 アクロン、 ノース サミット ストリート 6 2
、シーノオー アクロン ポリマー システムズ、インク、
- (72)発明者 ジン、ジャオカイ
アメリカ合衆国 4 4 3 0 8 オハイオ州、 アクロン、 ノース サミット ストリート 6 2
、シーノオー アクロン ポリマー システムズ、インク、
- (72)発明者 江口 敏正
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 楳田 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
- (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 井上 みづほ
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 特開平 0 1 - 2 4 0 5 2 5 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 2 6 0 2 6 6 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 2 / 1 2 9 4 2 2 (W O , A 1)
特開 2 0 0 6 - 1 1 1 8 6 6 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 1 3 5 0 6 3 (J P , A)
特開 2 0 1 1 - 1 4 6 1 4 4 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 8 L、C 0 8 G 6 9、H 0 5 B 3 3