(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0038846
(43) 공개일자 2019년04월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 79/08 (2006.01) *C08G 69/32* (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01) *C08L 77/10* (2006.01)
G06F 3/041 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 79/08 (2013.01)
C08G 69/32 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7004723
(22) 출원일자(국제) 2017년08월03일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2019년02월18일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2017/028212
(87) 국제공개번호 WO 2018/025955
국제공개일자 2018년02월08일
(30) 우선권주장
JP-P-2016-152490 2016년08월03일 일본(JP)

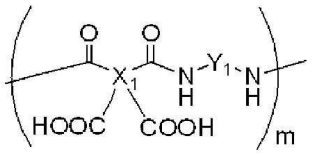
(71) 출원인
닛산 가가쿠 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 쥬오쿠 니혼바시 2쵸메 5반 1고
(72) 발명자
신도 카즈야
일본 2740052 치바켄 후나바시시 스즈미쵸 488 반지 6 닛산 가가쿠 가부시키가이샤 자이료 카가쿠 겐큐쇼 내
에바라 카즈야
일본 2740052 치바켄 후나바시시 스즈미쵸 488 반지 6 닛산 가가쿠 가부시키가이샤 자이료 카가쿠 겐큐쇼 내
(74) 대리인
특허법인와이에스장

전체 청구항 수 : 총 12 항

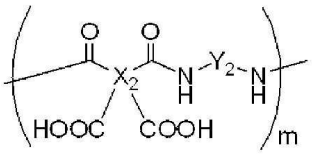
(54) 발명의 명칭 **박리층 형성용 조성물**

(57) 요 약

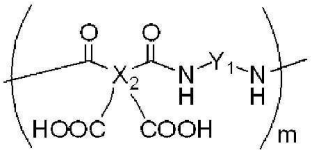
하기 식(1)으로 표시되는 폴리아믹산, 하기 식(2)로 표시되는 폴리아믹산, 하기 식(3)으로 표시되는 폴리아믹산 또는 하기 식(4)으로 표시되는 폴리아마이드와, 유기 용매를 포함하는 박리층 형성용 조성물을 제공한다. (식 중, X_1은 불소 원자를 가지지 않는 4가의 방향족기를 나타내고, X_2는 불소 원자를 가지는 4가의 방향족기를 나타내고, X_3은 불소 원자를 가지지 않는 2가의 방향족기를 나타내고, Y_1은 불소 원자를 가지는 2가의 방향족기를 나타내고, Y_2는 불소 원자를 가지지 않는 2가의 방향족기를 나타내고, m은 자연수를 나타낸다.)



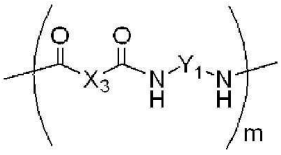
(1)



(2)



(3)



(4)

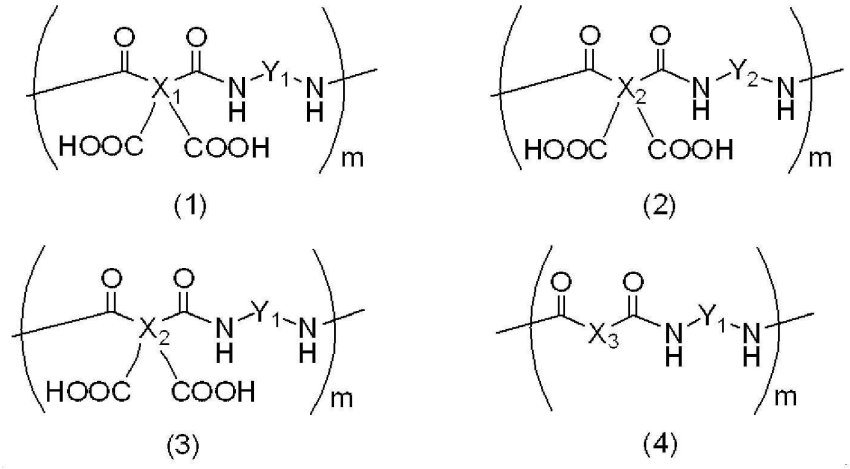
(52) CPC특허분류
C08G 73/1032 (2013.01)
C08G 73/1039 (2013.01)
C08G 73/1071 (2013.01)
C08L 77/10 (2013.01)
G06F 3/041 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

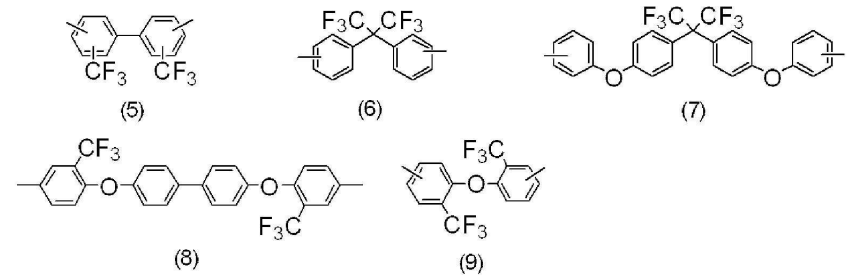
하기 식(1)으로 표시되는 폴리아믹산, 하기 식(2)으로 표시되는 폴리아믹산, 하기 식(3)으로 표시되는 폴리아믹산 또는 하기 식(4)으로 표시되는 폴리아마이드와, 유기 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 박리층 형성용 조성물.



(식 중, X_1은 불소 원자를 가지지 않는 4가의 방향족기를 나타내고, X_2는 불소 원자를 가지는 4가의 방향족기를 나타내고, X_3은 불소 원자를 가지지 않는 2가의 방향족기를 나타내고, Y_1은 불소 원자를 가지는 2가의 방향족기를 나타내고, Y_2는 불소 원자를 가지지 않는 2가의 방향족기를 나타내고, m은 자연수를 나타낸다.)

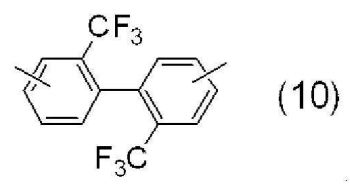
청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 Y_1이 하기 식(5)~(9)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 방향족기인 것을 특징으로 하는 박리층 형성용 조성물.



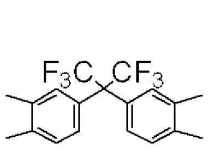
청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 Y_1이 하기 식(10)으로 표시되는 방향족기인 것을 특징으로 하는 박리층 형성용 조성물.

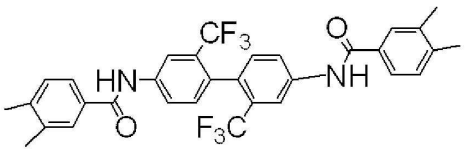


청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 X_2가 하기 식(11) 또는 (12)으로 표시되는 방향족기인 것을 특징으로 하는 박리층 형성용 조성물.



(11)



(12)

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 X_1이 벤젠환을 1~5개 포함하는 방향족기인 것을 특징으로 하는 박리층 형성용 조성물.

청구항 6

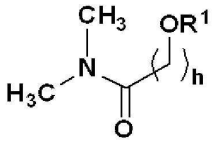
제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 X_3이 벤젠환을 1~5개 포함하는 방향족기인 것을 특징으로 하는 박리층 형성용 조성물.

청구항 7

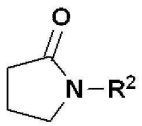
제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 Y_2가 벤젠환을 1~5개 포함하는 방향족기인 것을 특징으로 하는 박리층 형성용 조성물.

청구항 8

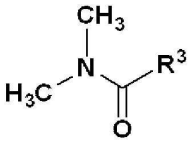
제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유기 용매가 식(S1)으로 표시되는 아마이드류, 식(S2)으로 표시되는 아마이드류 및 식(S3)으로 표시되는 아마이드류로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는 박리층 형성용 조성물.



(S1)



(S2)



(S3)

(식 중, R^1 및 R^2는 서로 독립적으로 탄소수 1~10의 알킬기를 나타낸다. R^3은 수소 원자 또는 탄소수 1~10의 알킬기를 나타낸다. h는 자연수를 나타낸다.)

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 기재된 박리층 형성용 조성물을 사용하여 형성되는 박리층.

청구항 10

제 9 항에 기재된 박리층을 사용하는 것을 특징으로 하는 수지 기판을 구비하는 플렉서블 전자 디바이스의 제조 방법.

청구항 11

제 9 항에 기재된 박리층을 사용하는 것을 특징으로 하는 수지 기판을 구비하는 터치패널 센서의 제조 방법.

청구항 12

제 10 항 또는 제 11 항에 있어서, 상기 수지 기판이 폴리이미드 수지 기판 또는 파장 400nm의 광 투과율이 80%

이상인 수지 기판인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 박리층 형성용 조성물에 관한 것으로, 상세하게 서술하면 기체 상에 마련하는 박리층을 형성하기 위한 박리층 형성용 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근, 전자 디바이스에는 박형화 및 경량화라는 특성에 더해, 구부릴 수 있다는 기능을 부여하는 것이 요구되고 있다. 이 점에서, 종래의 무겁고 취약하며 구부릴 수 없는 유리 기판을 대신하여 경량의 플렉서블 플라스틱 기판을 사용하는 것이 요구된다.

[0003] 특히, 신세대 디스플레이에서는 경량의 플렉서블 플라스틱 기판(이하, 수지 기판이라고 표기한다)을 사용한 액티브 매트릭스형 풀 컬러 TFT 디스플레이 패널의 개발이 요구되고 있다. 이 신세대 디스플레이에 관한 기술은 플렉서블 디스플레이나 플렉서블 스마트폰, 미러 디스플레이 등의 다양한 분야로의 전용이 기대되고 있다.

[0004] 그래서, 수지 필름을 기판으로 한 전자 디바이스의 제조 방법이 다양하게 검토되기 시작하여, 신세대 디스플레이에서는 기존의 TFT 디스플레이 패널 제조용의 설비가 전용 가능한 프로세스의 검토가 진행되고 있다. 또 터치패널식 디스플레이에 있어서는 디스플레이 패널에 조합하여 사용되는 터치패널의 투명 전극용의 수지 기판 등을 효율적으로 제조하기 위한 방책이 검토되고 있다. 일반적으로 터치패널에 사용되는 수지 기판은 TFT 디스플레이 패널 등과 마찬가지로, 유리와 동등 정도의 투명성을 가지는 폴리이미드 수지 기판이나 아크릴 수지 기판, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 수지 기판, 사이클로올레핀 수지 기판 등의 필름 기판이 사용되고 있다.

[0005] 예를 들면, 특허문헌 1, 2 및 3에서는 유리 기판 상에 아몰퍼스 실리콘 박막층을 형성하고, 그 박막층 상에 플라스틱 기판을 형성한 후에, 유리면측으로부터 레이저를 조사하여, 아몰퍼스 실리콘의 결정화에 따라 발생하는 수소 가스에 의해 플라스틱 기판을 유리 기판으로부터 박리하는 방법이 개시되어 있다. 또 특허문헌 4에서는 특허문헌 1~3에 개시된 기술을 사용하여 피박리층(특허문헌 4에 있어서 「피전사층」이라고 기재되어 있다.)을 플라스틱 필름에 첩부하여 액정 표시 장치를 완성시키는 방법이 개시되어 있다.

[0006] 그러나 특허문헌 1~4에서 개시된 방법, 특히 특허문헌 4에서 개시된 방법에서는 레이저광을 투과시키기 위해서 투광성이 높은 기판을 사용하는 것이 필수인 것, 기판을 통과시키고, 또한 아몰퍼스 실리콘에 포함되는 수소를 방출시키기에 충분한 비교적 큰 에너지의 레이저광의 조사가 필요하게 되는 것, 레이저광의 조사에 의해 피박리층에 손상을 주어버리는 경우가 있는 것과 같은 문제가 있다.

[0007] 게다가, 피박리층이 대면적인 경우에는 레이저 처리에 장시간을 요하기 때문에, 디바이스 제작의 생산성을 높이는 것이 어렵다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 일본 특개 평10-125929호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특개 평10-125931호 공보

(특허문헌 0003) 국제공개 제2005/050754호

(특허문헌 0004) 일본 특개 평10-125930호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 플렉서블 전자 디바이스의 수지 기판, 특히 폴리이미드 수지나 아크릴 수지, 사이클로올레핀 폴리머 수지 등으로 형성되는 수지 기판을 손상하지 않고 박리하는 것이 가능

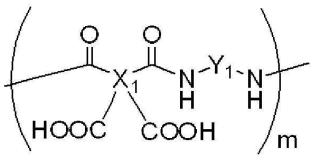
하게 되는 박리층을 부여하는 박리층 형성용 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

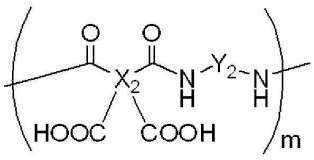
[0010] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토를 거듭한 결과, 특정의 구조를 가지는 폴리아믹산 또는 폴리아마이드와 유기 용제를 포함하는 조성물이 유리 기판 등의 기체와의 우수한 밀착성 및 플렉서블 전자 디바이스로서 사용되는 수지 기판과의 적절한 밀착성과 적절한 박리성을 가지는 박리층을 부여하는 것을 알아내어 본 발명을 완성시켰다.

[0011] 즉, 본 발명은

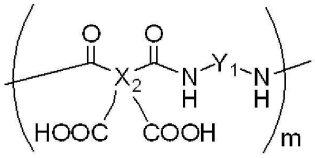
[0012] 1. 하기 식(1)으로 표시되는 폴리아믹산, 하기 식(2)으로 표시되는 폴리아믹산, 하기 식(3)으로 표시되는 폴리아믹산 또는 하기 식(4)으로 표시되는 폴리아마이드와, 유기 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 박리층 형성용 조성물,



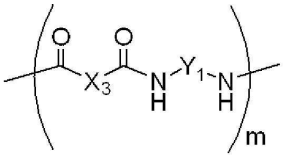
(1)



(2)



(3)

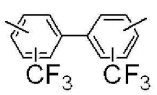


(4)

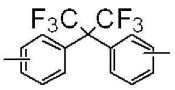
[0013]

[0014] (식 중, X_1은 불소 원자를 가지지 않는 4가의 방향족기를 나타내고, X_2는 불소 원자를 가지는 4가의 방향족기를 나타내고, X_3은 불소 원자를 가지지 않는 2가의 방향족기를 나타내고, Y_1은 불소 원자를 가지는 2가의 방향족기를 나타내고, Y_2는 불소 원자를 가지지 않는 2가의 방향족기를 나타내고, m은 자연수를 나타낸다.)

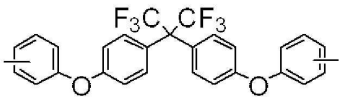
[0015] 2. 상기 Y_1이 하기 식(5)~(9)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 방향족기인 1의 박리층 형성용 조성물,



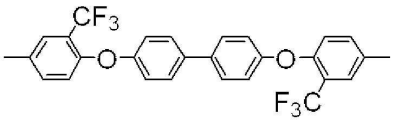
(5)



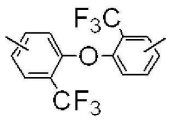
(6)



(7)



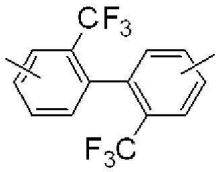
(8)



(9)

[0016]

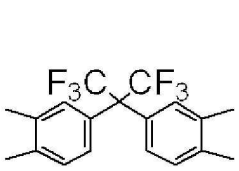
[0017] 3. 상기 Y_1이 하기 식(10)으로 표시되는 방향족기인 2의 박리층 형성용 조성물,



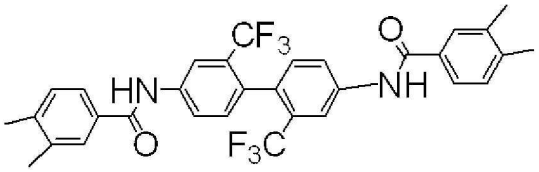
(10)

[0018]

[0019] 4. 상기 X_2가 하기 식(11) 또는 (12)으로 표시되는 방향족기인 1 내지 3 중 어느 하나의 박리층 형성용 조성물,



(11)



(12)

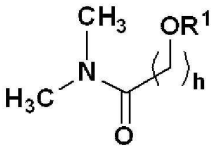
[0020]

[0021] 5. 상기 X_1이 벤젠환을 1~5개 포함하는 방향족기인 1 내지 4 중 어느 하나의 박리층 형성용 조성물,

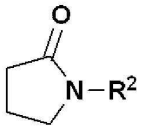
[0022] 6. 상기 X_3이 벤젠환을 1~5개 포함하는 방향족기인 1 내지 5 중 어느 하나의 박리층 형성용 조성물,

[0023] 7. 상기 Y_2가 벤젠환을 1~5개 포함하는 방향족기인 1 내지 6 중 어느 하나의 박리층 형성용 조성물,

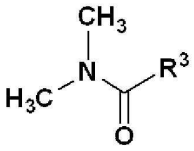
[0024] 8. 상기 유기 용매가 식(S1)으로 표시되는 아마이드류, 식(S2)으로 표시되는 아마이드류 및 식(S3)으로 표시되는 아마이드류로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 1 내지 7 중 어느 하나의 박리층 형성용 조성물,



(S1)



(S2)



(S3)

[0025]

[0026] (식 중, R^1 및 R^2는 서로 독립적으로 탄소수 1~10의 알킬기를 나타낸다. R^3은 수소 원자 또는 탄소수 1~10의 알킬기를 나타낸다. h는 자연수를 나타낸다.)

[0027] 9. 1 내지 8 중 어느 하나의 박리층 형성용 조성물을 사용하여 형성되는 박리층,

[0028] 10. 9의 박리층을 사용하는 것을 특징으로 하는 수지 기판을 구비하는 플렉서블 전자 디바이스의 제조 방법,

[0029] 11. 9의 박리층을 사용하는 것을 특징으로 하는 수지 기판을 구비하는 터치패널 센서의 제조 방법,

[0030] 12. 상기 수지 기판이 폴리이미드 수지 기판 또는 파장 400㎚의 광 투과율이 80% 이상인 수지 기판인 10 또는 11의 제조 방법

[0031] 을 제공한다.

발명의 효과

[0032] 본 발명의 박리층 형성용 조성물을 사용함으로써, 기체와의 우수한 밀착성 및 수지 기판과의 적절한 밀착성과 적절한 박리성을 가지는 막을 재현성 좋게 얻을 수 있다. 본 발명의 조성물을 사용함으로써, 플렉서블 전자 디바이스의 제조 프로세스에 있어서, 기체 상에 형성된 수지 기판이나, 또한 그 위에 설치되는 회로 등에 손상을 주지 않고, 당해 회로 등과 함께 당해 수지 기판을 당해 기체로부터 분리하는 것이 가능하게 된다. 따라서, 본 발명의 박리층 형성용 조성물은 수지 기판을 구비하는 플렉서블 전자 디바이스의 제조 프로세스의 간편화나 그 수율 향상 등에 기여할 수 있다.

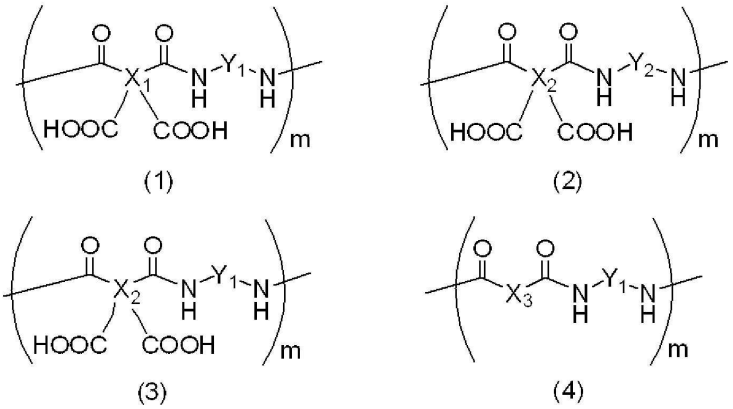
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이하, 본 발명에 대해서, 보다 상세하게 설명한다.

[0034] 본 발명의 박리층 형성용 조성물은 하기 식(1)으로 표시되는 폴리아믹산, 하기 식(2)으로 표시되는 폴리아믹산, 하기 식(3)으로 표시되는 폴리아믹산 또는 하기 식(4)으로 표시되는 폴리아마이드와, 유기 용매를 포함하는 것이다.

[0035] 본 발명에 있어서, 박리층은 수지 기판이 형성되는 기체(유리 기체 등) 바로 위에 마련되는 층이다. 그 전형예

로서는 플렉서블 전자 디바이스의 제조 프로세스에 있어서, 상기 기체와, 폴리이미드 수지나 아크릴 수지, 사이클로올레핀 폴리머 수지 등으로 형성되는 플렉서블 전자 디바이스의 수지 기판과의 사이에 당해 수지 기판을 소정의 프로세스 중에 있어서 고정하기 위해서 마련되고, 또한 당해 수지 기판 상에 전자 회로 등을 형성한 후에 있어서 당해 수지 기판을 당해 기체로부터 용이하게 박리할 수 있도록 하기 위해서 마련되는 박리층을 들 수 있다.

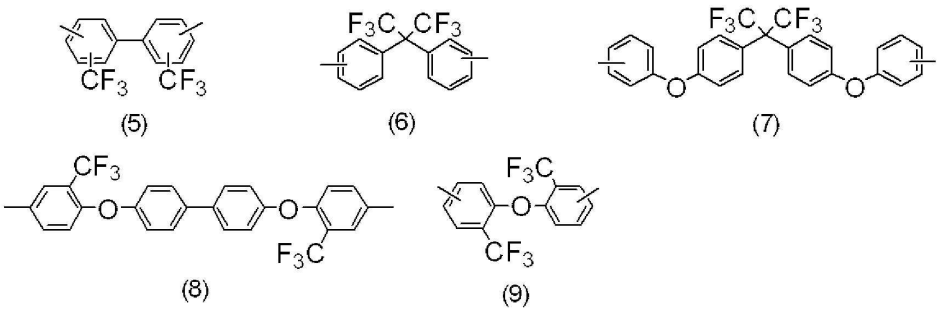


[0036]

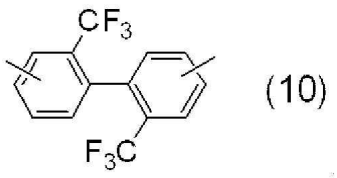
[0037] 상기 식(1)~(4)에 있어서, X_1은 불소 원자를 가지지 않는 4가의 방향족기를 나타내고, X_2는 불소 원자를 가지는 4가의 방향족기를 나타내고, X_3은 불소 원자를 가지지 않는 2가의 방향족기를 나타내고, Y_1은 불소 원자를 가지는 2가의 방향족기를 나타내고, Y_2는 불소 원자를 가지지 않는 2가의 방향족기를 나타내고, m은 자연수를 나타낸다.

[0038] 상기 X_1은 불소 원자를 가지지 않고, 또한 벤젠환을 1~5개 포함하는 방향족기가 바람직하다. 또한 상기 X_1은 에스터 결합 및 에터 결합의 어느 한쪽 또는 양쪽을 포함해도 된다.

[0039] 상기 Y_1은 불소 원자를 가지고, 또한 벤젠환을 1~5개 포함하는 방향족기가 바람직하고, 하기 식(5)~(9)으로 이루어지는 군이 선택되는 방향족기가 보다 바람직하며, 하기 식(5)으로부터 선택되는 방향족기가 한층 더 바람직하고, 하기 식(10)으로 표시되는 방향족기가 더욱 바람직하다.

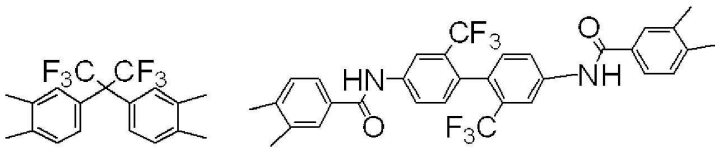


[0040]



[0041]

[0042] 상기 X_2는 불소 원자를 가지고, 또한 벤젠환을 1~5개 포함하는 방향족기가 바람직하고, 하기 식(11) 또는 (12)으로 표시되는 방향족기가 보다 바람직하다.

[0043] 

(11) (12)

[0044] 상기 Y_2는 불소 원자를 가지지 않고, 또한 벤젠환을 1~5개 포함하는 방향족기가 바람직하고, 1~3개 포함하는 방향족기가 보다 바람직하다. 또한 상기 Y_2는 에스터 결합 및 에터 결합의 어느 한쪽 또는 양쪽을 포함해도 된다.

[0045] 상기 X_3은 불소 원자를 가지지 않고, 또한 벤젠환을 1~5개 포함하는 방향족기가 바람직하고, 벤젠환을 1~2개 포함하는 방향족기가 보다 바람직하며, 바이페닐기가 더욱 바람직하다.

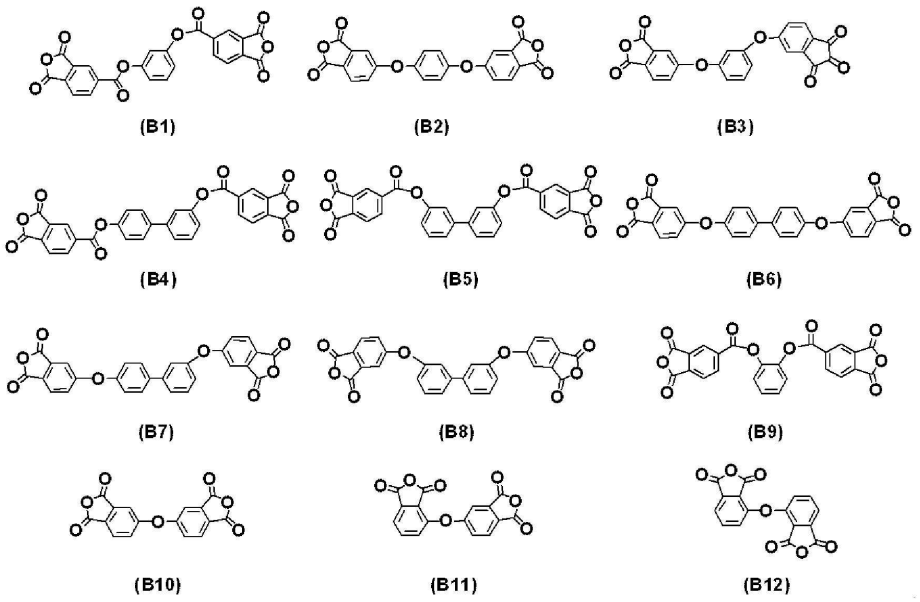
[0046] 상기 m은 자연수이면 되는데, 100 이하의 자연수가 바람직하고, 2~100의 자연수가 보다 바람직하다.

[0047] [폴리아믹산 1]

[0048] 상기 식(1)으로 표시되는 폴리아믹산은 불소 원자를 가지지 않는 방향족 테트라카복실산 이무수물과, 불소 원자를 가지는 방향족 다이아민을 반응시킴으로써 얻어지는 것이다. 이하, 상기 식(1)으로 표시되는 폴리아믹산의 합성에 사용할 수 있는 방향족 테트라카복실산 이무수물 및 방향족 다이아민에 대해서 상세하게 서술한다.

[0049] 본 발명에 있어서, 상기 방향족 테트라카복실산 이무수물은 불소 원자를 가지지 않고, 또한 분자 내에 2개의 다이카복실산 무수물 부위를 가지는 한 특별히 한정되는 것은 아니지만, 벤젠환을 1~5개 포함하는 방향족 테트라카복실산 이무수물이 바람직하다.

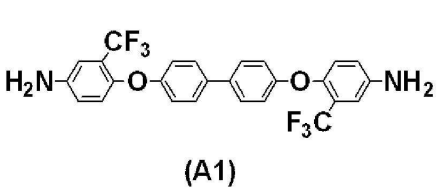
[0050] 방향족 테트라카복실산 이무수물의 구체예로서는 피로멜리트산 이무수물, 벤젠-1,2,3,4-테트라카복실산 이무수물, 나프탈렌-1,2,3,4-테트라카복실산 이무수물, 나프탈렌-1,2,5,6-테트라카복실산 이무수물, 나프탈렌-1,2,6,7-테트라카복실산 이무수물, 나프탈렌-1,2,7,8-테트라카복실산 이무수물, 나프탈렌-2,3,5,6-테트라카복실산 이무수물, 나프탈렌-2,3,6,7-테트라카복실산 이무수물, 나프탈렌-1,4,5,8-테트라카복실산 이무수물, 바이페닐-2,2',3,3'-테트라카복실산 이무수물, 바이페닐-2,3,3',4'-테트라카복실산 이무수물, 바이페닐-3,3',4,4'-테트라카복실산 이무수물, 안트라센-1,2,3,4-테트라카복실산 이무수물, 안트라센-1,2,5,6-테트라카복실산 이무수물, 안트라센-1,2,6,7-테트라카복실산 이무수물, 안트라센-1,2,7,8-테트라카복실산 이무수물, 안트라센-2,3,6,7-테트라카복실산 이무수물, 페난트렌-1,2,3,4-테트라카복실산 이무수물, 페난트렌-1,2,5,6-테트라카복실산 이무수물, 페난트렌-1,2,6,7-테트라카복실산 이무수물, 페난트렌-1,2,7,8-테트라카복실산 이무수물, 페난트렌-1,2,9,10-테트라카복실산 이무수물, 페난트렌-2,3,5,6-테트라카복실산 이무수물, 페난트렌-2,3,6,7-테트라카복실산 이무수물, 페난트렌-2,3,9,10-테트라카복실산 이무수물, 페난트렌-3,4,5,6-테트라카복실산 이무수물, 페난트렌-3,4,9,10-테트라카복실산 이무수물, 하기 식(B1)~(B12)으로 표시되는 방향족 테트라카복실산 이무수물 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되지 않는다. 이들은 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.



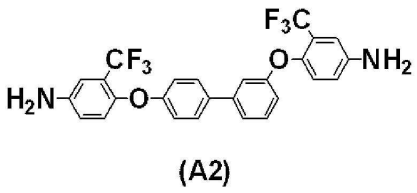
[0051]

[0052] 한편, 방향족 다이아민으로서는 불소 원자를 가지고, 또한 분자 내에 방향환에 직결되는 2개의 아미노기를 가지고 있으면, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 벤젠환을 1~5개 포함하는 방향족 다이아민이 바람직하다. 또 플루오로알킬기 또는 퍼플루오로알킬기를 가지는 것이 보다 바람직하고, 퍼플루오로알킬기가 더욱 바람직하다. 상기 퍼플루오로알킬기로서는 예를 들면 트라이플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기, n-헵타플루오로프로필기 및 i-헵타플루오로프로필기 등을 들 수 있다.

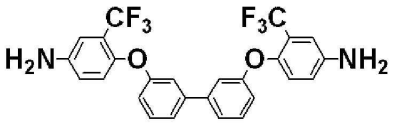
[0053] 상기 방향족 다이아민의 구체예로서는 5-트라이플루오로메틸벤젠-1,3-다이아민, 5-트라이플루오로메틸벤젠-1,2-다이아민, 2-트라이플루오로메틸벤젠-1,4-다이아민, 3,5-비스(트라이플루오로메틸)벤젠-1,2-다이아민, 2,2'-비스(트라이플루오로메틸)-4,4'-다이아미노바이페닐, 2,2-비스(3-아미노페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로페인, 2,2-비스(4-아미노페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로페인, 3,3'-비스(트라이플루오로메틸)바이페닐-4,4'-다이아민, 3,3',5,5'-테트라플루오로바이페닐-4,4'-다이아민, 4,4'-다이아미노옥타플루오로바이페닐, 하기 식(A1)~(A5)으로 표시되는 방향족 다이아민 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되지 않는다. 이들은 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.



(A1)

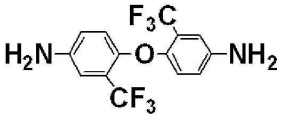


(A2)



(A3)

(A4)



(A5)

[0054]

[0055] [폴리아믹산 2]

[0056] 상기 식(2)으로 표시되는 폴리아믹산은 불소 원자를 가지는 방향족 테트라카복실산 이무수물과, 불소 원자를 가

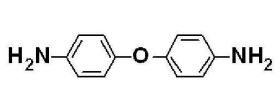
지지 않는 방향족 다이아민을 반응시킴으로써 얻어지는 것이다. 이하, 상기 식(2)으로 표시되는 폴리아믹산의 합성에 사용할 수 있는 방향족 테트라카복실산 이무수물 및 방향족 다이아민에 대해서 상세하게 서술한다.

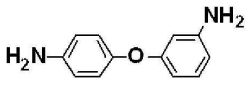
[0057] 방향족 테트라카복실산 이무수물로서는 불소 원자를 가지고, 또한 분자 내에 2개의 다이카복실산 무수물 부위를 가지는 한 특별히 한정되는 것은 아니다. 또 플루오로알킬기 또는 퍼플루오로알킬기를 가지는 것이 보다 바람직하고, 퍼플루오로알킬기가 더욱 바람직하다. 상기 퍼플루오로알킬기로서는 예를 들면 트라이플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기, n-헵타플루오로프로필기 및 i-헵타플루오로프로필기 등을 들 수 있다.

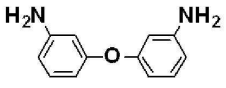
[0058] 상기 방향족 테트라카복실산 이무수물의 구체예로서는 4,4'-(헥사플루오로아이소프로필리덴)다이프탈산 무수물, N,N'-[2,2'-비스(트라이플루오로메틸)바이페닐-4,4'-다이일]비스(1,3-다이옥소-1,3-다이하이드로아이소벤조퓨란-5-카보아마이드), 3,6-다이플루오로피로멜리트산 이무수물, 3,6-비스(트라이플루오로메틸)피로멜리트산 이무수물, 3,6-비스(트라이플루오로메톡시)피로멜리트산 이무수물, 3-플루오로피로멜리트산 이무수물, 3-트라이플루오로메틸피로멜리트산 이무수물, 3-트라이플루오로메톡시피로멜리트산 이무수물, 9,9-비스-(트라이플루오로메틸)잔텐테트라카복실산 이무수물, 9-페닐-9-(트라이플루오로메틸)잔텐테트라카복실산 이무수물, 3,3',5,5',6,6'-헥사플루오로옥시-4,4'-다이프탈산 이무수물 등을 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

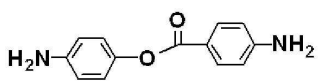
[0059] 한편, 방향족 다이아민으로서는 불소 원자를 가지지 않고, 또한 분자 내에 방향환에 직결되는 2개의 아미노기를 가지고 있으면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 벤젠환을 1~5개 포함하는 방향족 다이아민이 바람직하다.

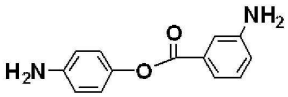
[0060] 방향족 다이아민의 구체예로서는 1,4-다이아미노벤젠(p-페닐렌다이아민), 1,3-다이아미노벤젠(m-페닐렌다이아민), 1,2-다이아미노벤젠(o-페닐렌다이아민), 2,4-다이아미노톨루엔, 2,5-다이아미노톨루엔, 2,6-다이아미노톨루엔, 4,6-다이메틸-m-페닐렌다이아민, 2,5-다이메틸-p-페닐렌다이아민, 2,6-다이메틸-p-페닐렌다이아민, 2,4,6-트라이메틸-1,3-페닐렌다이아민, 2,3,5,6-테트라메틸-p-페닐렌다이아민, m-자일릴렌다이아민, p-자일릴렌다이아민 등의 벤젠환을 1개 포함하는 다이아민; 1,2-나프탈렌다이아민, 1,3-나프탈렌다이아민, 1,4-나프탈렌다이아민, 1,5-나프탈렌다이아민, 1,6-나프탈렌다이아민, 1,7-나프탈렌다이아민, 1,8-나프탈렌다이아민, 2,3-나프탈렌다이아민, 2,6-나프탈렌다이아민, 4,4'-바이페닐다이아민, 3,3'-다이메틸-4,4'-다이아미노다이페닐메테인, 3,3'-다이카복시-4,4'-다이아미노다이페닐메테인, 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-다이아미노다이페닐메테인, 4,4'-다이아미노벤즈아닐라이드, 3,3'-다이클로로벤지딘, 3,3'-다이메틸벤지딘, 2,2'-다이메틸벤지딘, 3,3'-다이아미노다이페닐메테인, 3,4'-다이아미노다이페닐메테인, 4,4'-다이아미노다이페닐메테인, 2,2-비스(3-아미노페닐)프로페인, 2,2-비스(4-아미노페닐)프로페인, 3,3'-다이아미노다이페닐설폭사이드, 3,4'-다이아미노다이페닐설폭사이드, 4,4'-다이아미노다이페닐설폭사이드 등의 벤젠환을 2개 포함하는 다이아민; 1,5-다이아미노안트라센, 2,6-다이아미노안트라센, 9,10-다이아미노안트라센, 1,8-다이아미노페난트렌, 2,7-다이아미노페난트렌, 3,6-다이아미노페난트렌, 9,10-다이아미노페난트렌, 1,3-비스(3-아미노페닐)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페닐)벤젠, 1,4-비스(3-아미노페닐)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페닐)벤젠, 1,3-비스(3-아미노페닐설파이드)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페닐설파이드)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페닐설파이드)벤젠, 1,3-비스(3-아미노페닐설폰)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페닐설폰)벤젠, 1,4-비스(4-아미노페닐설폰)벤젠, 1,3-비스[2-(4-아미노페닐)아이소프로필]벤젠, 1,4-비스[2-(3-아미노페닐)아이소프로필]벤젠, 1,4-비스[2-(4-아미노페닐)아이소프로필]벤젠 등의 벤젠환을 3개 포함하는 다이아민, 하기 식(A6)~(A44)으로 표시되는 방향족 다이아민 등을 들 수 있는데, 이들에 한정되지 않는다. 이들은 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

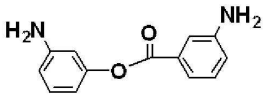

(A6)


(A7)

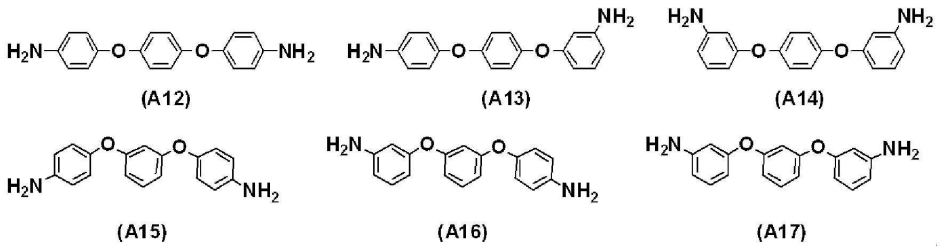

(A8)

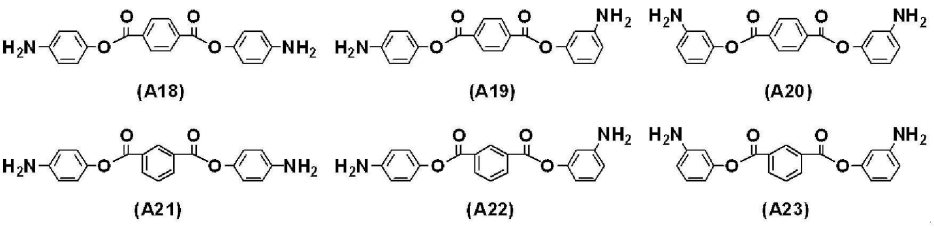

(A9)

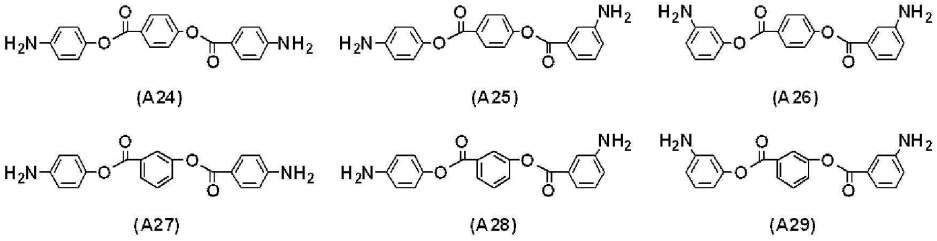

(A10)

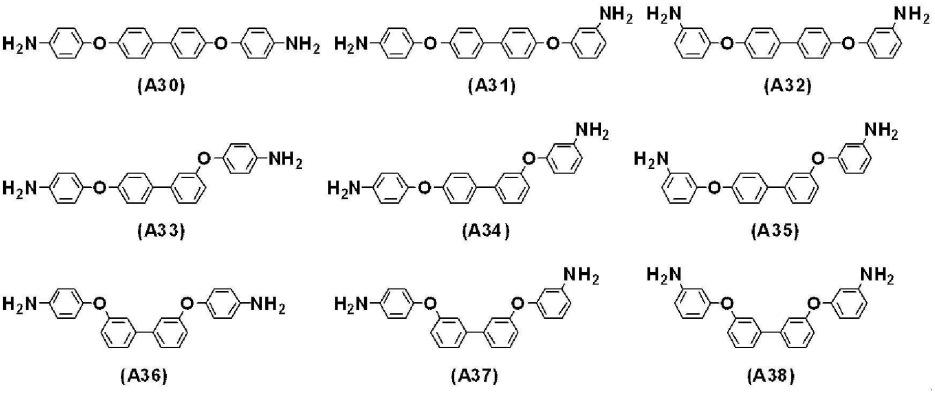

(A11)

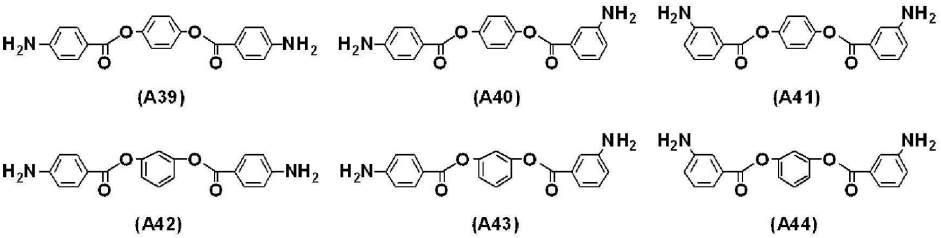
[0061]

[0062] 

[0063] 

[0064] 

[0065] 

[0066] 

[0067] [폴리아믹산 3]

[0068] 상기 식(3)으로 표시되는 폴리아믹산은 불소 원자를 가지는 방향족 테트라카복실산 이무수물과, 불소 원자를 가지는 방향족 다이아민을 반응시킴으로써 얻어지는 것이다.

[0069] 방향족 테트라카복실산 이무수물로서는 상기 식(2)으로 표시되는 폴리아믹산의 합성에 사용할 수 있는 것과 마찬가지의 불소 원자를 가지는 방향족 테트라카복실산 이무수물을 사용할 수 있다.

[0070] 방향족 다이아민으로서는 상기 식(1)으로 표시되는 폴리아믹산의 합성에 사용할 수 있는 것과 마찬가지의 불소 원자를 가지는 방향족 다이아민을 사용할 수 있다.

[0071] [폴리아마이드]

[0072] 상기 식(4)으로 표시되는 폴리아마이드는 불소 원자를 가지지 않는 방향족 다이카복실산 또는 그 유도체와, 불소 원자를 가지는 방향족 다이아민을 반응시킴으로써 얻어지는 것이다. 이하, 상기 식(4)으로 표시되는 폴리아마이드의 합성에 사용할 수 있는 방향족 다이카복실산 또는 그 유도체 및 방향족 다이아민에 대해서 상세하게 서술한다.

[0073] 본 발명에 있어서, 상기 방향족 다이카복실산 또는 그 유도체는 불소 원자를 가지지 않고, 또한 분자 내에 2개의 카복실기 또는 그 유도기를 가지는 한 특별히 한정되는 것은 아니지만, 벤젠환을 1~5개, 특히 1~2개, 또한 2개 포함하는 방향족 다이카복실산 또는 그 유도체가 바람직하다.

[0074] 방향족 다이카복실산 또는 그 유도체의 구체예로서는 o-프탈산, 아이소프탈산, 테레프탈산, 5-메틸아이소프탈산, 5-tert-뷰틸아이소프탈산, 5-아미노아이소프탈산, 5-하이드록시아이소프탈산, 2,5-다이메틸테레프탈산, 테트라메틸테레프탈산, 1,4-나프탈렌다이카복실산, 1,6-나프탈렌다이카복실산, 2,5-나프탈렌다이카복실산, 2,6-나프탈렌다이카복실산, 2,7-나프탈렌다이카복실산, 1,4-안트라센다이카복실산, 1,6-안트라센다이카복실산, 2,6-안트라센다이카복실산, 1,4-안트라퀴논다이카복실산, 2,5-바이페닐다이카복실산, 4,4'-바이페닐다이카복실산, 2,2'-바이페닐다이카복실산, 3,4'-바이페닐다이카복실산, 1,5-바이페닐렌다이카복실산, 4,4''-터페닐다이카복실산, 4,4'-다이페닐메테인다이카복실산, 4,4'-다이페닐에테인다이카복실산, 4,4'-다이페닐프로페인다이카복실산, 4,4'-다이페닐헥사플루오로프로페인다이카복실산, 4,4'-다이페닐에터다이카복실산, 4,4'-바이벤질다이카복실산, 4,4'-스틸벤다이카복실산, 4,4'-톨란다이카복실산, 4,4'-카보닐이벤조산, 4,4'-설포닐이벤조산, 4,4'-다이티오이벤조산, p-페닐렌이아세트산, 3,3'-p-페닐렌다이프로피온산, 4-카복시신남산, p-페닐렌다이아크릴산, 3,3'-[4,4'-(메틸렌다이-p-페닐렌)]다이프로피온산, 4,4'-[4,4'-(옥시다이-p-페닐렌)]다이프로피온산, 4,4'-[4,4'-(옥시다이-p-페닐렌)]이뷰티르산, (아이소프로필리덴다이-p-페닐렌다이옥시)이뷰티르산, 비스(p-카복시페닐)다이메틸실레인 등의 다이카복실산;

[0075] 아이소프탈산다이클로라이드, 테레프탈산다이클로라이드, 3-클로로아이소프탈산다이클로라이드, 3-메톡시아이소프탈산다이클로라이드, 2,5-다이클로로테레프탈산다이클로라이드, 트라이클로로테레프탈산다이클로라이드, 테트라클로로테레프탈산다이클로라이드, 1,4-나프탈렌다이카복실산다이클로라이드, 2,6-나프탈렌다이카복실산다이클로라이드, 3,3'-바이페닐다이카복실산다이클로라이드, 4,4'-바이페닐다이카복실산다이클로라이드, 2,2'-바이페닐다이카복실산다이클로라이드, 3,4'-바이페닐다이카복실산다이클로라이드 등의 상기 각종 다이카복실산의 할로겐화물 등을 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 또한 상기 각종 다이카복실산은 무수의 구조인 것이어도 된다.

[0076] 방향족 다이아민으로서는 상기 식(1)으로 표시되는 폴리아믹산의 합성에 사용할 수 있는 것과 마찬가지의 불소 원자를 가지는 방향족 다이아민을 사용할 수 있다.

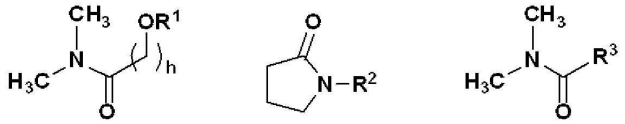
[0077] 상기 식(1)으로 표시되는 폴리아믹산 및 상기 식(2)으로 표시되는 폴리아믹산을 합성할 때의 전체 테트라카복실산 이무수물 성분의 몰수와 전체 다이아민 성분의 몰수의 비는 테트라카복실산 성분/다이아민 성분=0.8~1.2인 것이 바람직하다. 또 상기 식(4)으로 표시되는 폴리아마이드를 합성할 때의 전체 다이카복실산 성분의 몰수와 전체 다이아민 성분의 몰수의 비는 다이카복실산 성분/다이아민 성분=0.8~1.2인 것이 바람직하다.

[0078] 이상 설명한 방향족 다이아민과 방향족 테트라카복실산 이무수물을 반응시킴으로써, 본 발명에 따른 박리층 형성용 조성물에 포함되는 식(1)으로 표시되는 폴리아믹산, 식(2)으로 표시되는 폴리아믹산 및 식(3)으로 표시되는 폴리아믹산을 얻을 수 있다. 또 상기한 방향족 다이아민과 방향족 다이카복실산을 반응시킴으로써, 본 발명에 따른 박리층 형성용 조성물에 포함되는 식(4)으로 표시되는 폴리아마이드를 얻을 수 있다.

[0079] [유기 용매]

[0080] 이와 같은 반응에 사용하는 유기 용매는 반응에 악영향을 끼치지 않는 한 특별히 한정되지 않지만, 그 구체예로서는 m-크레졸, 2-피롤리돈, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, N-바이닐-2-피롤리돈, N,N-다이메틸아세트아마이드, N,N-다이메틸폼아마이드, 3-메톡시-N,N-다이메틸프로필아마이드, 3-에톡시-N,N-다이메틸프로필아마이드, 3-프로폭시-N,N-다이메틸프로필아마이드, 3-아이소프로폭시-N,N-다이메틸프로필아마이드, 3-뷰톡시-N,N-다이메틸프로필아마이드, 3-sec-뷰톡시-N,N-다이메틸프로필아마이드, 3-tert-뷰톡시-N,N-다이메틸프로필아마이드, γ-뷰티로락톤 등을 들 수 있다. 또한 유기 용매는 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0081] 특히, 반응에 사용하는 유기 용매는 상기 서술한 다이아민, 테트라카복실산 이무수물, 다이카복실산, 폴리아믹산 및 폴리아마이드를 잘 용해하는 점에서, 식(S1)으로 표시되는 아마이드류, (S2)으로 표시되는 아마이드류 및 식(S3)으로 표시되는 아마이드류로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하다.

[0082] 

(S1) (S2) (S3)

[0083] 식 중, R^1 및 R^2는 서로 독립적으로 탄소수 1~10의 알킬기를 나타낸다. R^3은 수소 원자 또는 탄소수 1~10의 알킬기를 나타낸다. h는 자연수를 나타내는데, 바람직하게는 1~3, 보다 바람직하게는 1 또는 2이다.

[0084] 탄소수 1~10의 알킬기로서는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, 아이소뷰틸기, s-뷰틸기, t-뷰틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기 등을 들 수 있다. 이들 중, 탄소수 1~3의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1 또는 2의 알킬기가 보다 바람직하다.

[0085] 반응 온도는 사용하는 용매의 융점으로부터 비점까지의 범위에서 적절히 설정하면 되고, 통상 0~100℃정도인데, 예를 들면 얻어지는 폴리아믹산의 용액 중에서의 이미드화를 막고 폴리아믹산 단위의 고함유량을 유지하기 위해서는 바람직하게는 0~70℃정도이며, 보다 바람직하게는 0~60℃정도이며, 한층 더 바람직하게는 0~50℃정도이다.

[0086] 또한 폴리아마이드의 제조에 있어서, 중합의 효율을 높이기 위해서 중합 촉매를 사용해도 된다. 중합 촉매로서는 예를 들면 인산, 아인산, 차아인산 또는 그들의 염, 피리딘을 들 수 있다. 중합 촉매의 첨가량은 통상적으로 폴리아마이드를 구성하는 전체 모노머에 대하여 2몰% 이하로 사용하는 것이 바람직하다.

[0087] 반응 시간은 반응 온도나 원료 물질의 반응성에 의존하기 때문에 일괄적으로 규정할 수 없지만, 통상 1~100시간 정도이다.

[0088] 이상 설명한 방법에 의해, 목적으로 하는 폴리아믹산 또는 폴리아마이드를 포함하는 반응 용액을 얻을 수 있다.

[0089] 상기 폴리아믹산 또는 폴리아마이드의 중량 평균 분자량은 5,000~1,000,000이 바람직하고, 6,000~500,000이 보다 바람직하며, 핸들링성의 관점에서 7,000~200,000이 한층 더 바람직하다. 또한 본 발명에 있어서 중량 평균 분자량은 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC) 분석에 의한 표준 폴리스타이렌 환산으로 얻어지는 평균 분자량이다.

[0090] 본 발명에 있어서는 통상적으로 상기 반응 용액을 여과한 후, 그 여과액을 그대로 또는 희석 혹은 농축하여 얻어지는 용액을 본 발명의 박리층 형성용 조성물로서 사용할 수 있다. 이와 같이 함으로써, 얻어지는 박리층의 밀착성, 박리성 등의 악화의 원인이 될 수 있는 불순물의 혼입을 저감할 수 있을 뿐만아니라, 효율적으로 박리층 형성용 조성물을 얻을 수 있다. 또 상기 반응 용액으로부터 폴리아믹산 또는 폴리아마이드를 단리한 후, 다시 용매에 용해하여 박리층 형성용 조성물로 해도 된다. 이 경우의 용매로서는 상기 서술한 반응에 사용하는 유기 용매 등을 들 수 있다.

[0091] 희석에 사용하는 용매는 특별히 한정되지 않고, 그 구체예로서는 상기 반응의 반응 용매의 구체예와 마찬가지의 것을 들 수 있다. 희석에 사용하는 용매는 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 그 중에서도 폴리아믹산 또는 폴리아마이드를 잘 용해하는 점에서, N,N-다이메틸폼아마이드, N,N-다이메틸아세트아마이드, N-메틸-2-피롤리돈, 1,3-다이메틸-2-이미다졸리다이논, N-에틸-2-피롤리돈, γ-뷰티로락톤이 바람직하고, N-메틸-2-피롤리돈이 보다 바람직하다.

[0092] 또 단독으로는 폴리아믹산 또는 폴리아마이드를 용해하지 않는 용매여도 폴리아믹산 또는 폴리아마이드가 석출되지 않는 범위이면, 본 발명의 박리층 형성용 조성물에 혼합할 수 있다. 특히, 에틸셀로솔브, 뷰틸셀로솔브, 에틸카비톨, 뷰틸카비톨, 에틸카비톨아세테이트, 에틸렌글라이콜, 1-메톡시-2-프로판올, 1-에톡시-2-프로판올, 1-뷰톡시-2-프로판올, 1-페녹시-2-프로판올, 프로필렌글라이콜모노아세테이트, 프로필렌글라이콜다이아세테이트, 프로필렌글라이콜-1-모노메틸에터-2-아세테이트, 프로필렌글라이콜-1-모노에틸에터-2-아세테이트, 다이프로필렌글라이콜, 2-(2-에톡시프로폭시)프로판올, 락트산메틸, 락트산에틸, 락트산n-프로필, 락트산n-뷰틸, 락트산아이소아밀 등의 저표면장력을 가지는 용매를 적절히 혼재시킬 수 있다. 이것에 의해 기판으로의 도포시에 도막 균일성이 향상되는 것이 알려져 있고, 본 발명의 박리층 형성용 조성물에 있어서도 적합하게 사용된다.

[0093] 본 발명의 박리층 형성용 조성물에 있어서의 폴리아믹산 또는 폴리아마이드의 농도는 제작하는 박리층의 두께, 조성물의 점도 등을 감안하여 적절하게 설정하는 것인데, 통상 1~30질량%정도, 바람직하게는

1~20질량%정도이다. 이와 같은 농도로 함으로써, 0.05~5㎛정도의 두께의 박리층을 재현성 좋게 얻을 수 있다. 또한 폴리아믹산 또는 폴리아마이드의 농도는 이들의 원료인 다이아민과 테트라카복실산 이무수물 또는 다이카복실산의 사용량을 조정하거나, 상기 반응 용액을 여과한 후 그 여과액을 희석 또는 농축하거나, 단리한 폴리아믹산 또는 폴리아마이드를 용매에 용해시킬 때 그 양을 조정하거나 하여 조정할 수 있다.

[0094] 또 박리층 형성용 조성물의 점도는 제작하는 박리층의 두께 등을 감안하여 적절히 설정하는 것인데, 특히 0.05~5㎛정도의 두께의 막을 재현성 좋게 얻는 것을 목적으로 하는 경우, 통상, 25℃에서 10~10,000mPa·s정도, 바람직하게는 20~5,000mPa·s정도이다. 여기서 점도는 시판되는 액체의 점도 측정용 점도계를 사용하여, 예를 들면 JIS K7117-2에 기재된 순서를 참조하여, 조성물의 온도 25℃의 조건에서 측정할 수 있다. 바람직하게는 점도계로서는 원추평판형(콘 플레이트형) 회전 점도계를 사용하고, 바람직하게는 동형의 점도계로 표준 콘 로터로서 1° 34'×R24를 사용하여, 조성물의 온도 25℃의 조건에서 측정할 수 있다. 이와 같은 회전 점도계로서는 예를 들면 도키산교(주)제 TVE-25L을 들 수 있다.

[0095] 또한 본 발명에 따른 박리층 형성용 조성물은 폴리아믹산 또는 폴리아마이드와 유기 용매 이외에 예를 들면 막강도를 향상시키기 위해서 가교제 등의 성분을 포함해도 된다.

[0096] 이상 설명한 본 발명의 박리층 형성 조성물을 기체에 도포하고, 얻어진 도막을 가열함으로써, 기체와의 우수한 밀착성 및 수지 기판과의 적절한 밀착성과 적절한 박리성을 가지는 박리층을 얻을 수 있다.

[0097] 본 발명의 박리층을 기체 상에 형성하는 경우, 박리층은 기체의 일부 표면에 형성되어 있어도 되고, 전체면에 형성되어 있어도 된다. 기체의 일부 표면에 박리층을 형성하는 태양으로서는 기체 표면 중 소정의 범위에만 박리층을 형성하는 태양, 기체 표면 전체면에 도트 패턴, 라인 앤드 스페이스 패턴 등의 패턴 형상으로 박리층을 형성하는 태양 등이 있다. 또한 본 발명에 있어서, 기체는 그 표면에 본 발명에 따른 박리층 형성용 조성물이 칠해지는 것으로서, 플렉서블 전자 디바이스 등의 제조에 사용되는 것을 의미한다.

[0098] 기체(기재)로서는 예를 들면 유리, 플라스틱(폴리카보네이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리스타이렌, 폴리에스터, 폴리올레핀, 에폭시, 멜라민, 트라이아세틸셀룰로스, ABS, AS, 노보넨계 수지 등), 금속(실리콘 웨이퍼 등), 목재, 종이, 슬레이트 등을 들 수 있는데, 특히 본 발명에 따른 박리층 형성용 조성물로부터 얻어지는 박리층이 그것에 대한 충분한 밀착성을 가지는 점에서 유리가 바람직하다. 또한 기체 표면은 단일의 재료로 구성되어 있어도 되고, 2 이상의 재료로 구성되어 있어도 된다. 2 이상의 재료로 기체 표면이 구성되는 태양으로서는 기체 표면 중 어느 범위는 어느 재료로 구성되고, 그 나머지 표면은 그 밖의 재료로 구성되어 있는 태양, 기체 표면 전체에 도트 패턴, 라인 앤드 스페이스 패턴 등의 패턴 형상으로 어느 재료가 그 밖의 재료 중에 존재하는 태양 등이 있다.

[0099] 도포하는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 캐스트 코트법, 스핀 코트법, 블레이드 코트법, 딥 코트법, 롤 코트법, 바 코트법, 다이 코트법, 잉크젯법, 인쇄법(철판, 요판, 평판, 스크린 인쇄 등) 등을 들 수 있다.

[0100] 이미드화하기 위한 가열 온도는 통상 50~550℃의 범위 내에서 적절하게 결정되는데, 바람직하게는 200℃ 이상, 또 바람직하게는 500℃ 이하이다. 가열 온도를 이와 같이 함으로써, 얻어지는 막의 취약화를 막으면서, 이미드화 반응을 충분히 진행시키는 것이 가능하게 된다. 가열 시간은 가열 온도에 따라 상이하기 때문에 일괄적으로 규정할 수 없지만, 통상 5분~5시간이다. 또 이미드화율은 50~100%의 범위이면 된다.

[0101] 본 발명에 있어서의 가열 태양의 바람직한 일례로서는 50~100℃에서 5분간~2시간 가열한 후에 그대로 단계적으로 가열 온도를 상승시켜 최종적으로 375℃ 초과~450℃에서 30분~4시간 가열하는 수법을 들 수 있다. 특히, 50~100℃에서 5분간~2시간 가열한 후에 100℃ 초과~375℃에서 5분간~2시간, 마지막으로 375℃ 초과~450℃에서 30분~4시간 가열하는 것이 바람직하다.

[0102] 가열에 사용하는 기구로서는 예를 들면 핫플레이트, 오븐 등을 들 수 있다. 가열 분위기는 공기하여도 되고 불활성 가스하여도 되며, 또 상압하여도 되고 감압하여도 된다.

[0103] 박리층의 두께는 통상 0.01~50㎛정도, 생산성의 관점에서 바람직하게는 0.05~20㎛정도, 보다 바람직하게는 0.05~5㎛정도이며, 가열 전의 도막의 두께를 조정하여 원하는 두께를 실현한다.

[0104] 이상 설명한 박리층은 기체, 특히 유리의 기체와의 우수한 밀착성 및 수지 기판과의 적절한 밀착성과 적절한 박리성을 가진다. 그 때문에 본 발명에 따른 박리층은 플렉서블 전자 디바이스의 제조 프로세스에 있어서, 당해 디바이스의 수지 기판에 손상을 주지 않고, 당해 수지 기판을 그 수지 기판 상에 형성된 회로 등과 함께 기체로

부터 박리시키기 위해서 적합하게 사용할 수 있다.

[0105] 이하, 본 발명의 박리층을 사용한 플렉서블 전자 디바이스의 제조 방법의 일례에 대해서 설명한다.

[0106] 본 발명에 따른 박리층 형성용 조성물을 사용하여, 상기 서술한 방법에 의해 유리 기체 상에 박리층을 형성한다. 이 박리층 상에 수지 기판을 형성하기 위한 수지 용액을 도포하고, 이 도막을 가열함으로써, 본 발명에 따른 박리층을 개재시켜 유리 기체에 고정된 수지 기판을 형성한다. 이 때, 박리층을 모두 덮도록 하여, 박리층의 면적과 비교하여 큰 면적으로 수지 기판을 형성한다. 상기 수지 기판으로서는 플렉서블 전자 디바이스의 수지 기판으로서 대표적인 폴리이미드 수지나 아크릴 수지, 사이클로올레핀 폴리머 수지로 이루어지는 수지 기판 등을 들 수 있고, 그것을 형성하기 위한 수지 용액으로서는 폴리이미드 용액, 폴리아믹산 용액, 아크릴 폴리머 용액 및 사이클로올레핀 폴리머 용액을 들 수 있다. 당해 수지 기판의 형성 방법은 상법에 따르면 된다. 또 투명성이 높은 수지 기판으로서는 아크릴 수지나 사이클로올레핀 폴리머 수지로 형성되는 수지 기판을 예시할 수 있고, 특히 파장 400nm의 광 투과율이 80% 이상인 것이 바람직하다.

[0107] 이어서 본 발명에 따른 박리층을 개재시켜 기체에 고정된 당해 수지 기판 상에 원하는 회로를 형성하고, 그 후, 예를 들면 박리층을 따라 수지 기판을 커트하고, 이 회로와 함께 수지 기판을 박리층으로부터 박리하여, 수지 기판과 기체를 분리한다. 이 때, 기체의 일부를 박리층과 함께 커트해도 된다.

[0108] 한편, 플렉서블 디스플레이의 제조에 있어서, 지금까지 고휘도 LED나 삼차원 반도체 패키지 등의 제조에 있어서 사용되어온 레이저 리프트 오프법(LLO법)을 사용하여 유리 캐리어로부터 폴리머 기판을 적합하게 박리할 수 있는 것이 보고되어 있다(일본 특개 2013-147599호 공보). 플렉서블 디스플레이의 제조에서는 유리 캐리어 상에 폴리이미드 등으로 이루어지는 폴리머 기판을 마련하고, 이어서 그 기판 상에 전극 등을 포함하는 회로 등을 형성하고, 최종적으로 이 회로 등과 함께 기판을 유리 캐리어로부터 박리할 필요가 있다. 이 박리 공정에 있어서 LLO법을 채용하고, 즉, 회로 등이 형성된 면과는 반대의 면으로부터, 파장 308nm의 광선을 유리 캐리어에 조사하면, 당해 파장의 광선이 유리 캐리어를 투과하고, 유리 캐리어 근방의 폴리머(폴리이미드 수지)만이 이 광선을 흡수하여 증발(승화)한다. 그 결과, 디스플레이의 성능을 결정짓게 되는, 기판 상에 설치된 회로 등에 영향을 주지 않고, 유리 캐리어로부터의 기판의 박리를 선택적으로 실행 가능하다고 보고되어 있다.

[0109] 본 발명에 따른 박리층을 개재시켜 기체에 고정된 당해 수지 기판 상에 원하는 회로를 형성하고, 그 후, LLO법을 채용하면, 이 박리층만이 이 광선을 흡수하여 증발(승화)한다. 즉, 이 박리층이 희생이 되어(희생층으로서 작용하여), 유리 캐리어로부터의 기판의 박리를 선택적으로 실행 가능하게 된다. 본 발명의 박리층 형성용 조성물은 LLO법의 적용이 가능하게 되는 특정 파장(예를 들면 308nm)의 광선을 충분히 흡수한다는 특징을 가지기 때문에, LLO법의 희생층으로서 사용할 수 있다.

[0110] (실시예)

[0111] 이하, 합성예, 비교 합성예, 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예에 한정되지 않는다.

[0112] [1] 화합물의 약어

[0113] p-PDA : p-페닐렌다이아민

[0114] DDE ; 4,4'-옥시다이아닐린

[0115] TFMB : 2,2'-비스(트라이플루오로메틸)벤지딘

[0116] BPTP : 비스(4-아미노페녹시)테레프탈레이트

[0117] HFBAPP : 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로페인

[0118] Bis-F : 2,2-비스(4-아미노페닐)헥사플루오로프로페인

[0119] BTFDPE : 4,4-옥시비스[(3-트라이플루오로메틸)벤젠아민]

[0120] 6FAPB : 4,4'-비스(4-아미노-2-트라이플루오로메틸페녹시)바이페닐

[0121] FDA : 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌

[0122] TPDA : 4,4'''-다이아미노-p-터페닐

[0123] a-ODPA : 3,4'-옥시다이프탈산 무수물

[0124] 6FDA : 4,4'-(헥사플루오로아이소프로필리덴)다이프탈산 무수물

[0125] DPDOC : 바이페닐-4,4'-다이카복실산클로라이드

[0126] PMDA : 피로멜리트산 이무수물

[0127] CF3-BP-TMA : N,N'-[2,2'-비스(트라이플루오로메틸)바이페닐-4,4'-다이일]비스(1,3-다이옥소-1,3-다이하이드로아이소벤조퓨란-5-카보아마이드)

[0128] BTDA : 3,3',4,4'-벤조페논테트라카복실산 이무수물

[0129] BPDA : 3,3',4,4'-바이페닐테트라카복실산 이무수물

[0130] BPTME : p-바이페닐렌비스(트리멜리트산모노에스터산 무수물)

[0131] MMA : 메타크릴산메틸

[0132] MAA : 메타크릴산

[0133] HEMA : 메타크릴산2-하이드록시에틸

[0134] AIBN : 아조비스아이소뷰티로나이트릴

[0135] CHMI : 사이클로헥실말레이미드

[0136] 에포리드 GT-401 : 에폭시화뷰테인테트라카복실산테트라키스-(3-사이클로헥세닐메틸) 수식 ε-카프로락톤, (주)다이셀제

[0137] NMP : N-메틸-2-피롤리돈

[0138] PGMEA : 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트

[0139] BCS : 뷰틸셀로솔브

[0140] [2] 중량 평균 분자량 및 분자량 분포의 측정 방법

[0141] 폴리머의 중량 평균 분자량(이하 Mw로 줄인다) 및 분자량 분포의 측정은 니혼분코(주)제 GPC 장치(칼럼 : Shodex제 KD801 및 KD805; 용리액 : 다이메틸폼아마이드/LiBr·H_2O(29.6mM)/H_3PO_4(29.6mM)/THF(0.1질량%); 유량 : 1.0mL/분; 칼럼 온도 : 40℃; Mw : 표준 폴리스타이렌 환산값)를 사용하여 행했다.

[0142] [3] 폴리머의 합성

[0143] 이하의 방법에 의해, 실시예 및 비교예에서 사용하는 각종 폴리머를 합성했다.

[0144] 또한 얻어진 폴리머 함유 반응액으로부터 폴리머를 단리하지 않고, 후술하는 바와 같이 반응액을 희석함으로써, 수지 기판 형성용 조성물 또는 박리층 형성용 조성물을 조제했다.

[0145] <합성예 S1 아크릴 폴리머(S1)의 합성>

[0146] MMA 7.20g(0.0719mol), HEMA 7.20g(0.0553mol), CHMI 10.8g(0.0603mol), MAA 4.32g(0.0502mol), AIBN 2.46g(0.0150mol)을 PGMEA 46.9g에 용해하고, 60~100℃에서 20시간 반응시킴으로써 아크릴 중합체 용액(고형분 농도 40질량%)을 얻었다. 얻어진 아크릴 중합체의 Mn은 3,800, Mw는 7,300이었다.

[0147] <합성예 S2 폴리아믹산(S2)의 합성>

[0148] p-PDA 20.3g(188mmol)과 TPDA 12.2g(46.9mmol)을 NMP 617g에 용해하고, 15℃로 냉각 후, PMDA 50.1g(230mmol)을 첨가하고, 질소 분위기하 50℃에서 48시간 반응시켰다. 얻어진 폴리머의 Mw는 82,100, 분자량 분포는 2.7이었다.

[0149] <합성예 S3 폴리아믹산(S3)의 합성>

[0150] p-PDA 3.22g(29.8mmol)을 NMP 88.2g에 용해시켰다. 얻어진 용액에 BPDA 8.58g(29.2mmol)을 가하고, 질소 분위기하 23℃에서 24시간 반응시켰다. 얻어진 폴리머의 Mw는 107,300, 분자량 분포는 4.6이었다.

[0151] <합성예 L1 폴리아믹산(L1)의 합성>

[0152] DDE 1.74g(8.70mmol)을 NMP 14.0g에 용해시켰다. 얻어진 용액에 CF3-BP-TMA 1.17g(1.74mmol)과 6FDA

3.09g(6.96mmol)을 가하고, 질소 분위기하 23℃에서 24시간 반응시켰다. 얻어진 폴리머의 Mw는 19,600, 분자량 분포 2.1이었다.

[0153] <합성예 L2 폴리아믹산(L2)의 합성>

[0154] HFBAPP 2.82g(5.43mmol)을 NMP 10.5g에 용해시켰다. 얻어진 용액에 a-ODPA 1.69g(5.43mmol)을 가하고, 질소 분위기하 23℃에서 24시간 반응시켰다. 얻어진 폴리머의 Mw는 33,800, 분자량 분포 2.0이었다.

[0155] <합성예 L3 폴리아믹산(L3)의 합성>

[0156] HFBAPP 1.62g(3.12mmol)을 NMP 7.0g에 용해시켰다. 얻어진 용액에 6FDA 1.38g(3.12mmol)을 가하고, 질소 분위기하 23℃에서 24시간 반응시켰다. 얻어진 폴리머의 Mw는 56,600, 분자량 분포 1.8이었다.

[0157] <합성예 L4 폴리아믹산(L4)의 합성>

[0158] BTFDPE 1.92g(5.70mmol)을 NMP 35.6g에 용해시켰다. 얻어진 용액에 BPTME 2.99g(5.59mmol)을 가하고, 질소 분위기하 23℃에서 24시간 반응시켰다. 얻어진 폴리머의 Mw는 38,300, 분자량 분포 2.3이었다.

[0159] <합성예 L5 폴리아믹산(L5)의 합성>

[0160] BPTP 1.67g(4.80mmol)을 NMP 35.8g에 용해시켰다. 얻어진 용액에 CF3-BP-TMA 3.21g(4.78mmol)을 가하고, 질소 분위기하 23℃에서 24시간 반응시켰다. 얻어진 폴리머의 Mw는 7,300, 분자량 분포 1.9였다.

[0161] <합성예 L6 폴리아믹산(L6)의 합성>

[0162] HFBAPP 1.70g(3.3mmol)을 NMP 17.6g에 용해시켰다. 얻어진 용액에 PMDA 0.70g(3.2mmol)을 가하고, 질소 분위기하 23℃에서 24시간 반응시켰다. 얻어진 폴리머의 Mw는 48,300, 분자량 분포 2.6이었다.

[0163] <합성예 L7 폴리아믹산(L7)의 합성>

[0164] Bis-F 1.46g(4.4mmol)을 NMP 17.6g에 용해시켰다. 얻어진 용액에 PMDA 0.93g(4.3mmol)을 가하고, 질소 분위기하 23℃에서 24시간 반응시켰다. 얻어진 폴리머의 Mw는 16,000, 분자량 분포 1.6이었다.

[0165] <합성예 L8 폴리아믹산(L8)의 합성>

[0166] TFMB 2.86g(8.9mmol)을 NMP 35.2g에 용해시켰다. 얻어진 용액에 PMDA 1.95g(8.9mmol)을 가하고, 질소 분위기하 23℃에서 24시간 반응시켰다. 얻어진 폴리머의 Mw는 70,300, 분자량 분포 1.7이었다.

[0167] <합성예 L9 폴리아믹산(L9)의 합성>

[0168] TFMB 1.18g(3.7mmol)과 p-PDA 0.93g(8.6mmol)을 NMP 35.2g에 용해시켰다. 얻어진 용액에 PMDA 2.69g(12.3mmol)을 가하고, 질소 분위기하 23℃에서 24시간 반응시켰다. 얻어진 폴리머의 Mw는 60,700, 분자량 분포 3.3이었다.

[0169] <합성예 L10 폴리아믹산(L10)의 합성>

[0170] 6FAPB 2.16g(5.04mmol)을 NMP 35.2g에 용해시켰다. 얻어진 용액에 BPTME 2.64g(4.94mmol)을 가하고, 질소 분위기하 23℃에서 24시간 반응시켰다. 얻어진 폴리머의 Mw는 87,700, 분자량 분포 3.3이었다.

[0171] <합성예 P1 폴리아마이드(P1)의 합성>

[0172] HFBAPP 2.34g(4.51mmol)을 NMP 26.4g에 용해시키고, 피리딘 0.90g(11.28mmol)을 첨가했다. 얻어진 용액에 DPDOC 1.26g(4.51mmol)을 가하고, 질소 분위기하 23℃에서 24시간 반응시켰다. 그 후, 얻어진 용액을 순수 500mL에 투입했다. 얻어진 침전물을 여별 후, 70℃에서 24시간 감압 건조시켜, 목적으로 하는 폴리아마이드 P1을 얻었다. 얻어진 폴리머의 Mw는 88,200, 분자량 분포 1.8이었다.

[0173] <비교 합성예 HL1 폴리아믹산(HL1)의 합성>

[0174] FDA 1.56g(4.47mmol)을 NMP 7.0g에 용해시켰다. 얻어진 용액에 BTDA 1.44g(4.47mmol)을 가하고, 질소 분위기하 23℃에서 24시간 반응시켰다. 얻어진 폴리머의 Mw는 67,300, 분자량 분포 2.0이었다.

[0175] <비교 합성예 HL2 폴리아믹산(HL2)의 합성>

[0176] p-PDA 0.98g(9.02mmol)을 NMP 36.0g에 용해시켰다. 얻어진 용액에 BTDA 3.03g(9.39mmol)을 가하고, 질소 분위

기하 23℃에서 24시간 반응시켰다. 얻어진 폴리머의 Mw는 67,600, 분자량 분포 1.8이었다.

[0177] [4] 수지 기판 형성용 조성물의 조제

[0178] 이하의 방법에 의해 수지 기판 형성용 조성물을 조제했다.

[0179] <조제예 1 수지 기판 형성용 조성물 F1>

[0180] 합성예 S1에서 얻어진 반응액 10g에 GT-401 0.61g과 PGMEA 5.06g을 첨가하고, 23℃에서 24시간 교반하여, 수지 기판 형성용 조성물 F1을 조제했다.

[0181] <조제예 2 수지 기판 형성용 조성물 F2>

[0182] 합성예 S2에서 얻어진 반응액을 그대로 수지 기판 형성용 조성물 F2로서 사용했다.

[0183] <조제예 3 수지 기판 형성용 조성물 F3>

[0184] 합성예 S3에서 얻어진 반응액을 그대로 수지 기판 형성용 조성물 F3로서 사용했다.

[0185] <조제예 4 수지 기판 형성용 조성물 F4>

[0186] 사염화탄소 100g을 넣은 가지 플라스크에 제오노아(등록상표) 1020R(닛폰제온(주)제, 사이클로올레핀 폴리머 수지) 10g 및 GT-401 3g을 첨가했다. 이 용액을 질소 분위기하 24시간 교반하여 용해시키고, 수지 기판 형성용 조성물 F4를 조제했다.

[0187] <조제예 5 수지 기판 형성용 조성물 F5>

[0188] 사염화탄소 100g을 넣은 가지 플라스크에 제오노아(등록상표) 1060R(닛폰제온(주)제, 사이클로올레핀 폴리머 수지) 10g을 첨가했다. 이 용액을 질소 분위기하 24시간 교반하여 용해시키고, 수지 기판 형성용 조성물 F5를 조제했다.

[0189] [5] 박리층 형성용 조성물의 조제

[0190] [실시예 1-1]

[0191] 합성예 L1에서 얻어진 반응액에 BCS와 NMP를 가하고, 폴리머 농도가 5질량%, BCS가 20질량%가 되도록 희석하여, 박리층 형성용 조성물 L1을 얻었다.

[0192] [실시예 1-2~1-10]

[0193] 합성예 L1에서 얻어진 반응액 대신에 각각 합성예 L2~L10에서 얻어진 반응액을 사용한 것 이외에는 실시예 1-1과 마찬가지의 방법으로 박리층 형성용 조성물 L2~L10을 얻었다.

[0194] [실시예 1-11]

[0195] 합성예 P1에서 얻어진 폴리아마이드 0.5g에 BCS와 NMP를 가하여 용해시키고, 폴리머 농도가 5질량%, BCS가 20질량%가 되도록 희석하여, 박리층 형성용 조성물 P1을 얻었다.

[0196] [비교예 1-1]

[0197] 비교 합성예 HL1에서 얻어진 반응액에 BCS와 NMP를 가하고, 폴리머 농도가 5질량%, BCS가 20질량%가 되도록 희석하여, 박리층 형성용 조성물 HL1을 얻었다.

[0198] [비교예 1-2]

[0199] 비교 합성예 HL2에서 얻어진 반응액에 BCS와 NMP를 가하고, 폴리머 농도가 5질량%, BCS가 20질량%가 되도록 희석하여, 박리층 형성용 조성물 HL2를 얻었다.

[0200] [6] 박리층 및 수지 기판의 제작

[0201] [실시예 2-1]

[0202] 스핀 코터(조건 : 회전수 3,000rpm으로 약30초)를 사용하여, 실시예 1-1에서 얻어진 박리층 형성용 조성물 L1을 유리 기체로서의 100㎜×100㎜ 유리 기판(이하 동일) 상에 도포했다.

[0203] 그리고 얻어진 도막을 핫플레이트를 사용하여 80℃에서 10분간 가열하고, 그 후, 오븐을 사용하여 300℃에서 30

분간 가열하고, 가열 온도를 400℃까지 높여(10℃/분), 추가로 400℃에서 30분간 가열하여, 유리 기판 상에 두께 약0.1㎛의 박리층을 형성하고, 박리층 부착 유리 기판을 얻었다. 또한 온도를 높이는 동안, 유리 기판을 오븐으로부터 취출하지는 않고, 오븐 내에서 가열했다.

[0204] 스핀 코터(조건 : 회전수 500rpm으로 약10초)를 사용하여, 유리 기판 상의 박리층(수지 박막) 상에 수지 기판 형성용 조성물 F1을 도포했다. 그리고 얻어진 도막을 핫플레이트를 사용하여 80℃에서 10분간 가열하고, 그 후, 핫플레이트를 사용하여 230℃에서 30분간 가열하여, 박리층 상에 두께 약5㎛의 수지 기판을 형성하고, 수지 기판·박리층 부착 유리 기판을 얻었다. 그 후, 자외 가시 분광 광도계((주)시마즈세이사쿠쇼제 UV-2600)를 사용하여 광 투과율을 측정한 결과, 수지 기판은 400nm에서 80% 이상의 투과율을 나타냈다.

[0205] [실시예 2-2~2-5]

[0206] 실시예 1-1에서 얻어진 박리층 형성용 조성물 L1 대신에 실시예 1-2~1-5에서 얻어진 박리층 형성용 조성물 L2~L5를 사용한 것 이외에는 실시예 2-1과 마찬가지의 방법으로 박리층 및 수지 기판을 형성하고, 박리층 부착 유리 기판 및 수지 기판·박리층 부착 유리 기판을 제작했다.

[0207] [실시예 2-6]

[0208] 실시예 1-1에서 얻어진 박리층 형성용 조성물 L1 대신에 실시예 1-6에서 얻어진 박리층 형성용 조성물 L6을 사용하여, 실시예 2-1과 마찬가지의 방법으로 박리층을 형성하고, 박리층 부착 유리 기판을 얻었다.

[0209] 이어서 바 코터(갭 : 250㎛)를 사용하여, 상기에서 얻어진 유리 기판 상의 박리층(수지 박막) 상에 수지 기판 형성용 조성물 F2를 도포했다. 그리고 얻어진 도막을 핫플레이트를 사용하여 80℃에서 30분간 가열하고, 그 후, 오븐을 사용하여 140℃에서 30분간 가열하고, 가열 온도를 210℃까지 높여(10℃/분, 이하 동일), 210℃에서 30분간, 가열 온도를 300℃까지 높여, 300℃에서 30분간, 가열 온도를 400℃까지 높여, 400℃에서 60분간 가열하여, 박리층 상에 두께 약20㎛의 수지 기판을 형성하고, 수지 기판·박리층 부착 유리 기판을 얻었다. 또한 온도를 높이는 동안, 유리 기판을 오븐으로부터 취출하지는 않고, 오븐 내에서 가열했다.

[0210] [실시예 2-7]

[0211] 실시예 1-1에서 얻어진 박리층 형성용 조성물 L1 대신에 실시예 1-7에서 얻어진 박리층 형성용 조성물 L7을 사용하여, 실시예 2-1과 마찬가지의 방법으로 박리층을 형성하고, 박리층 부착 유리 기판을 얻었다.

[0212] 이어서 바 코터(갭 : 250㎛)를 사용하여, 상기에서 얻어진 유리 기판 상의 박리층(수지 박막) 상에 수지 기판 형성용 조성물 F3을 도포했다. 그리고 얻어진 도막을 핫플레이트를 사용하여 80℃에서 30분간 가열하고, 그 후, 오븐을 사용하여 140℃에서 30분간 가열하고, 가열 온도를 210℃까지 높여(2℃/분, 이하 동일), 210℃에서 30분간, 가열 온도를 300℃까지 높여, 300℃에서 30분간, 가열 온도를 400℃까지 높여, 400℃에서 60분간 가열하여, 박리층 상에 두께 약20㎛의 수지 기판을 형성하고, 수지 기판·박리층 부착 유리 기판을 얻었다. 또한 온도를 높이는 동안, 유리 기판을 오븐으로부터 취출하지는 않고, 오븐 내에서 가열했다.

[0213] [실시예 2-8]

[0214] 실시예 1-1에서 얻어진 박리층 형성용 조성물 L1 대신에 실시예 1-8에서 얻어진 박리층 형성용 조성물 L8을 사용한 것 이외에는 실시예 2-6과 마찬가지의 방법으로 박리층 및 수지 기판을 형성하여, 박리층 부착 유리 기판 및 수지 기판·박리층 부착 유리 기판을 제작했다.

[0215] [실시예 2-9]

[0216] 실시예 1-1에서 얻어진 박리층 형성용 조성물 L1 대신에 실시예 1-8에서 얻어진 박리층 형성용 조성물 L8을 사용한 것 이외에는 실시예 2-7과 마찬가지의 방법으로 박리층 및 수지 기판을 형성하여, 박리층 부착 유리 기판 및 수지 기판·박리층 부착 유리 기판을 제작했다.

[0217] [실시예 2-10]

[0218] 실시예 1-1에서 얻어진 박리층 형성용 조성물 L1 대신에 실시예 1-9에서 얻어진 박리층 형성용 조성물 L9를 사용한 것 이외에는 실시예 2-7과 마찬가지의 방법으로 박리층 및 수지 기판을 형성하여, 박리층 부착 유리 기판 및 수지 기판·박리층 부착 유리 기판을 제작했다.

[0219] [실시예 2-11]

[0220] 실시예 1-1에서 얻어진 박리층 형성용 조성물 L1 대신에 실시예 1-10에서 얻어진 박리층 형성용 조성물 L10을

사용한 것 이외에는 실시예 2-6과 마찬가지의 방법으로 박리층 및 수지 기판을 형성하여, 박리층 부착 유리 기판 및 수지 기판·박리층 부착 유리 기판을 제작했다.

[0221] [실시예 2-12]

[0222] 실시예 1-1에서 얻어진 박리층 형성용 조성물 L1 대신에 실시예 1-10에서 얻어진 박리층 형성용 조성물 L10을 사용한 것 이외에는 실시예 2-7과 마찬가지의 방법으로 박리층 및 수지 기판을 형성하여, 박리층 부착 유리 기판 및 수지 기판·박리층 부착 유리 기판을 제작했다.

[0223] [실시예 2-13]

[0224] 스핀 코터(조건 : 회전수 3,000rpm으로 약30초)를 사용하여, 실시예 1-11에서 얻어진 박리층 형성용 조성물 P1을 유리 기체로서의 100㎜×100㎜ 유리 기판 상에 도포했다.

[0225] 그리고 얻어진 도막을 핫플레이트를 사용하여 80℃에서 10분간 가열하고, 그 후, 오븐을 사용하여 300℃에서 30분간 가열하여, 유리 기판 상에 두께 약0.1㎛의 박리층을 형성하고, 박리층 부착 유리 기판을 얻었다.

[0226] 이어서 실시예 2-1과 마찬가지의 방법으로 수지 기판을 형성하여, 수지 기판·박리층 부착 유리 기판을 얻었다.

[0227] [실시예 2-14]

[0228] 실시예 1-8에서 얻어진 박리층 형성용 조성물 L8을 사용하여, 실시예 2-1과 마찬가지의 방법으로 박리층을 형성하고, 박리층 부착 유리 기판을 얻었다.

[0229] 그 후, 바로 스핀 코터(조건 : 회전수 200rpm으로 약15초)를 사용하여, 상기 유리 기판 상의 박리층(수지 박막) 상에 수지 기판 형성용 조성물 F4를 도포했다. 얻어진 도막을 핫플레이트를 사용하여 80℃에서 2분간 가열하고, 그 후, 핫플레이트를 사용하여 230℃에서 30분간 가열하여, 박리층 상에 두께 약3㎛의 수지 기판을 형성하고, 수지 기판·박리층 부착 유리 기판을 얻었다. 그 후, 자외 가시 분광 광도계((주)시마즈세이사쿠쇼제 UV-2600)를 사용하여 광 투과율을 측정한 결과, 수지 기판은 400nm에서 80% 이상의 투과율을 나타냈다.

[0230] [실시예 2-15]

[0231] 실시예 1-8에서 얻어진 박리층 형성용 조성물 L8 대신에 실시예 1-9에서 얻어진 박리층 형성용 조성물 L9를 사용한 것 이외에는 실시예 2-14와 마찬가지의 방법으로 박리층 및 수지 기판을 제작하여, 박리층 부착 유리 기판 및 수지 기판·박리층 부착 유리 기판을 얻었다.

[0232] [실시예 2-16]

[0233] 실시예 1-8에서 얻어진 박리층 형성용 조성물 L8을 사용하여, 실시예 2-1과 마찬가지의 방법으로 박리층을 형성하고, 박리층 부착 유리 기판을 얻었다.

[0234] 그 후, 바로 스핀 코터(조건 : 회전수 200rpm으로 약15초)를 사용하여, 상기 유리 기판 상의 박리층(수지 박막) 상에 수지 기판 형성용 조성물 F5를 도포했다. 얻어진 도막을 핫플레이트를 사용하여 80℃에서 2분간 가열하고, 그 후, 핫플레이트를 사용하여 230℃에서 30분간 가열하여, 박리층 상에 두께 약3㎛의 수지 기판을 형성하고, 수지 기판·박리층 부착 유리 기판을 얻었다. 그 후, 자외 가시 분광 광도계((주)시마즈세이사쿠쇼제 UV-2600)를 사용하여 광 투과율을 측정한 결과, 수지 기판은 400nm에서 80% 이상의 투과율을 나타냈다.

[0235] [실시예 2-17]

[0236] 실시예 1-8에서 얻어진 박리층 형성용 조성물 L8 대신에 실시예 1-9에서 얻어진 박리층 형성용 조성물 L9를 사용한 것 이외에는 실시예 2-16과 마찬가지의 방법으로 박리층 및 수지 기판을 제작하여, 박리층 부착 유리 기판 및 수지 기판·박리층 부착 유리 기판을 얻었다.

[0237] [비교예 2-1]

[0238] 실시예 1-1에서 얻어진 박리층 형성용 조성물 L1 대신에 비교예 1-1에서 얻어진 박리층 형성용 조성물 HL1을 사용한 것 이외에는 실시예 2-1과 마찬가지의 방법으로 박리층 및 수지 기판을 형성하여, 박리층 부착 유리 기판 및 수지 기판·박리층 부착 유리 기판을 얻었다.

[0239] [비교예 2-2]

[0240] 실시예 1-1에서 얻어진 박리층 형성용 조성물 L1 대신에 비교예 1-1에서 얻어진 박리층 형성용 조성물 HL1을 사

용한 것 이외에는 실시예 2-7과 마찬가지의 방법으로 박리층 및 수지 기판을 형성하여, 박리층 부착 유리 기판 및 수지 기판·박리층 부착 유리 기판을 얻었다.

[0241] [비교예 2-3]

[0242] 실시예 1-1에서 얻어진 박리층 형성용 조성물 L1 대신에 비교예 1-2에서 얻어진 박리층 형성용 조성물 HL2를 사용한 것 이외에는 실시예 2-1과 마찬가지의 방법으로 박리층 및 수지 기판을 형성하여, 박리층 부착 유리 기판 및 수지 기판·박리층 부착 유리 기판을 얻었다.

[0243] [7] 박리성의 평가

[0244] 상기 실시예 2-1~2-17 및 비교예 2-1~2-3에서 얻어진 박리층 부착 유리 기판에 대해서 박리층과 유리 기판과의 박리성을, 수지 기판·박리층 부착 유리 기판에 대해서 박리층과 수지 기판과의 박리성을 하기 수법으로 확인했다.

[0245] <수지 박막의 크로스커트 시험 박리성 평가>

[0246] 실시예 2-1~2-17 및 비교예 2-1~2-3에서 얻어진 박리층 부착 유리 기판 상의 박리층, 및 수지 기판·박리층 부착 유리 기판 상의 박리층 및 수지 기판을 크로스커트(가로세로 2㎜ 간격, 이하 동일)하여, 25 바둑판 커트를 행했다. 즉, 이 크로스커트에 의해 사방 2㎜의 바둑판눈을 25개 형성했다.

[0247] 그리고 이 25 바둑판 커트 부분에 점착 테이프를 붙이고, 그 테이프를 떼어내어, 이하의 기준(5B~0B, B, A, AA)에 기초하여 박리의 정도를 평가했다.

[0248] 또한 모두 박리된 기판 중, 실시예 2-14~2-17에서 제작한 수지 기판·박리층 부착 유리 기판을 사용하여 박리력 평가 시험을 실시했다. 시험 방법은 수지 기판·박리층 부착 유리 기판의 수지 기판을 25㎜×50㎜ 폭의 직사각형으로 커터 나이프로 수지 기판의 배면까지 관통하도록 슬릿을 넣어 스트립을 제작했다. 또한 제작한 스트립 상에 셀로테이프(등록상표, 니치반 CT-24)를 붙인 후, 오토그래프 AG-500N((주)시마즈세이사쿠쇼제)을 사용하여, 기판의 면에 대하여 90℃로 즉 수직 방향으로 박리하여 박리력을 측정하고, 100% 박리(모두 박리)이며 또한 박리력이 0.1N/25㎜ 미만인 것을 AAA로 했다.

[0249] 이상의 결과를 표 1에 나타낸다.

[0250] <판정 기준>

[0251] 5B : 0% 박리(박리 없음)

[0252] 4B : 5% 미만의 박리

[0253] 3B : 5~15% 미만의 박리

[0254] 2B : 15~35% 미만의 박리

[0255] 1B : 35~65% 미만의 박리

[0256] 0B : 65%~80% 미만의 박리

[0257] B : 80%~95% 미만의 박리

[0258] A : 95%~100% 미만의 박리

[0259] AA : 100% 박리(모두 박리)

[0260] AAA : 100% 박리이며 박리력이 0.1N/25㎜ 미만

표 1

[0261]

	박리층의 종류	수지 기판의 종류	박리층과 유리 기체의 박리성	박리층과 수지 기판의 박리성
실시예2-1	L1	F1	5B	AA
실시예2-2	L2	F1	5B	AA
실시예2-3	L3	F1	5B	AA
실시예2-4	L4	F1	5B	AA
실시예2-5	L5	F1	5B	AA

실시예2-6	L6	F2	5B	AA
실시예2-7	L7	F3	5B	AA
실시예2-8	L8	F2	5B	AA
실시예2-9	L8	F3	5B	AA
실시예2-10	L9	F3	5B	AA
실시예2-11	L10	F2	5B	AA
실시예2-12	L10	F3	5B	AA
실시예2-13	P1	F1	5B	AA
실시예2-14	L8	F4	5B	AAA
실시예2-15	L9	F4	5B	AAA
실시예2-16	L8	F5	5B	AAA
실시예2-17	L9	F5	5B	AAA
비교예2-1	HL1	F1	5B	5B
비교예2-2	HL1	F3	5B	5B
비교예2-3	HL2	F1	5B	5B

[0262] 표 1에 나타내는 바와 같이, 실시예 2-1~2-17의 박리층은 유리 기판과의 밀착성이 우수하며, 수지막과는 용이하게 벗겨지는 것이 확인되었다. 한편, 비교예 2-1~2-3의 박리층은 유리 기판과의 밀착성이 우수하지만, 수지 기판과의 박리성이 떨어지고 있는 것이 확인되었다.