

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2014 年 10 月 23 日(23.10.2014)



(10) 国際公開番号  
WO 2014/171397 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08G 69/32 (2006.01) C08K 5/00 (2006.01)  
B32B 17/10 (2006.01) C08L 77/10 (2006.01)  
B32B 27/34 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/060426
- (22) 国際出願日: 2014 年 4 月 10 日(10.04.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
61/812000 2013 年 4 月 15 日(15.04.2013) US  
61/886,896 2013 年 10 月 4 日(04.10.2013) US
- (71) 出願人: アクロン ポリマー システムズ,  
インク. (AKRON POLYMER SYSTEMS, INC.)  
[US/US]; 44308 オハイオ州アクロン ノース・サ  
ミット・ストリート 62 Ohio (US). 住友ベ  
ークライト株式会社(SUMITOMO BAKELITE CO.,  
LTD.) [JP/JP]; 〒1400002 東京都品川区東品川 2 丁  
目 5 番 8 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: ハリス, フランク ダブリュー. (HAR-  
RIS Frank W.). チャン, ドン(ZHANG Dong). サ  
ン, リミン(SUN Limin). ジン, ジャオカイ(JING  
Jiaokai). 楳田英雄(UMEDA Hideo). 川崎律也

(KAWASAKI Ritsuya). 片山敏彦(KATAYAMA  
Toshihiko). 井上雄介(INOUE Yusuke). 岡田潤  
(OKADA Jun). 井上みづほ(INOUE Mizuho). 内藤学  
(NAITO Manabu).

- (74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパート  
ナーズ(IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT AT-  
TORNEYS); 〒5306026 大阪府大阪市北区天満橋  
1 丁目 8 番 30 号 OAP タワー 26 階 Osaka  
(JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保  
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,  
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,  
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,  
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,  
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,  
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,  
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,  
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保  
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,  
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ  
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ  
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

[続葉有]

(54) Title: AROMATIC POLYAMIDE SOLUTION FOR PRODUCING DISPLAY ELEMENT, OPTICAL ELEMENT, OR ILLU-  
MINATION ELEMENT

(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のための芳香族ポリアミド溶液

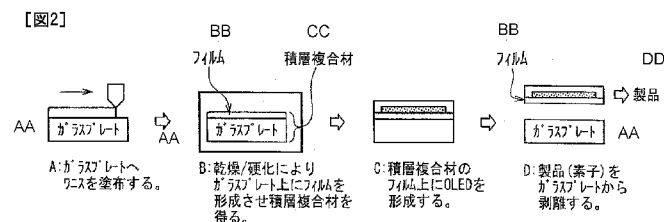


Fig. 2

- A Coat glass plate with varnish  
B Obtain laminated composite material by forming film on glass plate by drying/curing  
C Form OLED on film of laminated composite material  
D Peel product (element) from glass plate  
AA Glass plate  
BB Film  
CC Laminated composite material  
DD Product

(57) Abstract: The present disclosure according to one or more embodiments relates to a polyamide solution that can reduce the Rth of a cast film. The present disclosure according to one or more embodiments relates to a polyamide solution including an aromatic polyamide and a solvent, wherein: said aromatic polyamide is constituted by at least two repeating units; at least one of said repeating units includes one or more free carboxyl groups; and the elastic modulus at 30°C of a film prepared by being cast on a glass plate is 5.0 GPa or less, and the coefficient of linear expansion (CTE) of the film is greater than 30.0 ppm/K.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/171397 A1



GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, 添付公開書類:

NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,

MR, NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本開示は、一又は複数の実施形態において、キャストフィルムの $R_{th}$ を抑制可能なポリアミド溶液に関する。本開示は、一又は複数の実施形態において、芳香族ポリアミドと溶媒とを含み、前記芳香族ポリアミドが少なくとも2つの繰返し単位から構成され、前記繰返し単位の少なくとも1つが1以上のフリーのカルボキシル基を有し、ガラスプレート上でキャストフィルム作製後のフィルムの30℃における弾性率が5.0 GPa以下であり、かつ、線膨張係数(CTE)が30.0 ppm/Kを超えるポリアミド溶液に関する。

## 明 細 書

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のための芳香族ポリアミド溶液

### 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。前記芳香族コポリアミドは、前記芳香族ポリアミドが少なくとも2つの繰り返し単位から構成され、前記繰り返し単位の少なくとも1つが1以上のフリーのカルボキシル基を有し、所定の値以下の弾性率と、所定の値を超える線膨張係数（CTE）を有する。本開示は、他の態様において、ガラスプレート、ポリアミド樹脂層を含み、ガラスプレート的一方の面上にポリアミド樹脂層が積層された積層複合材に関する。前記ポリアミド樹脂層は、ガラスプレート上に前記ポリアミド溶液を塗布すること得られたものであり、所定の値以下の弾性率と、所定の値を超える線膨張係数（CTE）を有する。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] ディスプレイ用素子には透明性が必要とされるため、その基板としてガラス板を用いたガラス基板が使用されていた（特許文献1）。しかし、ガラス基板を用いたディスプレイ用素子は、重量が重い、割れる、曲がらない等の問題点が指摘されることがあった。そこで、ガラス基板に換えて透明樹脂フィルムを使用する試みが提案された。

[0003] 光学用途の透明樹脂としては、透明度が高いポリカーボネート等が知られるが、ディスプレイ用素子の製造に用いる場合には耐熱性や機械強度が問題となる。一方、耐熱性の樹脂としてポリアミドが挙げられるが、一般的なポ

リイミドは茶褐色に着色しているため光学用途には問題があり、また、透明性を有するポリイミドとしては、環状構造を有するポリイミドが知られているが、これは耐熱性が低下するという問題がある。

[0004] 特許文献2及び特許文献3は、光学用のポリアミドフィルムとして、高剛性及び耐熱性を両立する、トリフルオロ基を含むジアミンを有する芳香族ポリアミドを開示する。

[0005] 特許文献4は、熱安定性及び寸法安定性を示す透明ポリアミドフィルムを開示する。この透明フィルムは、芳香族ポリアミド溶液をキャストし、高温で硬化させることで製造される。この硬化処理したフィルムは、400～750nmの範囲で80%を超える透過率を示し、線膨張係数（CTE）が20ppm/℃未満であり、良好な溶剤耐性を示すことが開示される。また、このフィルムは、マイクロエレクトロニクスデバイスのフレキシブル基板として使用できることが開示される。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0006] 特許文献1：特開平10-311987号公報

特許文献2：WO 2004/039863

特許文献3：特開2008-260266号公報

特許文献4：WO 2012/129422

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0007] 本開示は、一又は複数の実施形態において、キャストフィルムのRt hを抑制可能なポリアミド溶液を提供する。

#### 課題を解決するための手段

[0008] 本開示は、一態様において、芳香族ポリアミドと溶媒とを含み、前記芳香族ポリアミドが少なくとも2つの繰返し単位から構成され、前記繰返し単位の少なくとも1つが1以上のフリーのカルボキシル基を有し、ガラスプ

レート上でキャストフィルム作製後のフィルムの30℃における弾性率が5.0 GPa以下であり、かつ、線膨張係数（CTE）が30.0 ppm/Kを超えるポリアミド溶液に関する。

[0009] 本開示は、また、一態様において、ガラスプレート、ポリアミド樹脂層を含み、ガラスプレートの一側の面上にポリアミド樹脂層が積層されており、ポリアミド樹脂層の30℃における弾性率が5.0 GPa以下であり、かつ、線膨張係数（CTE）が30.0 ppm/Kを超え、ガラスプレート上に前記ポリアミド溶液を塗布すること得られた積層複合材に関する。

[0010] 本開示は、さらに、一態様において、前記積層複合材のポリアミド樹脂層のガラスプレートと対向する面と反対の面上にディスプレイ用素子、光学用素子、又は、照明用素子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し、また、一態様において、該方法で製造された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。

### 発明の効果

[0011] 本開示は、一又は複数の実施形態において、キャストフィルムのR<sub>th</sub>を抑制可能なポリアミド溶液を提供できる。

### 図面の簡単な説明

[0012] [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、一実施形態にかかる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

[0013] 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2に示すようなプロセスで製造される。つまり、ポリマー溶液（ワニス）がガラス支持材又はシリコンウエハー支持材に塗布され（工程A）、塗布されたポリマー溶液が硬化されてフィルムを形成し（工程B）、OLEDなどの素子が前記フィ

ルム上に形成され（工程C）、その後、O L E D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2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。

[0014] 図2に代表される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の工程Aから工程Bにおいて、ガラス基材上に塗布されたワニス（ポリアミド溶液）からフィルムが形成される過程で、該フィルムは収縮により面内方向に延伸され、該フィルムに厚み方向の位相差（ $R_{th}$ ）が発生する場合がある。 $R_{th}$ は、表示体の画質に影響を及ぼし得るため、制御できることが好ましい。例えば、液晶ディスプレイにおける視野角の低下を抑制するためには、該フィルムの $R_{th}$ は低いことが好ましい。この問題について、少なくとも2つの繰り返し単位から構成され、前記繰り返し単位の少なくとも1つが1以上のペンダント基であるカルボキシル基を有する芳香族ポリアミドのポリアミド溶液であって、ガラス基材上に塗布されたキャストフィルムの弾性率と線膨張係数が所定の値となるようなポリアミド溶液であれば、該フィルムの $R_{th}$ を低く制御できる（すなわち、 $R_{th}$ を抑制できる）ことが見出された。

[0015] よって、本開示にかかるポリアミド溶液は、芳香族ポリアミドと溶媒とを含み、前記芳香族ポリアミドが少なくとも2つの繰り返し単位から構成され、前記繰り返し単位の少なくとも1つが1以上のフリーのカルボキシル基を有し、ガラスプレート上でキャストフィルム作製後のフィルムの30℃における弾性率が5.0 GPa以下であり、かつ、線膨張係数（CTE）が30.0 ppm/Kを超える。

本開示は、一又は複数の実施形態において、キャストフィルムの $R_{th}$ を抑制可能なポリアミド溶液に関する。

[0016] 本開示において、「ガラスプレート上でキャストフィルム作製後のフィルム」とは、本開示にかかるポリアミド溶液を平坦なガラス基材上に塗布して乾燥及び必要に応じて硬化させたフィルムをいい、具体的には実施例で開示されるフィルム形成方法で作製されたフィルムをいう。

[0017] 本開示にかかるポリアミド溶液は、 $Rth$ を抑制する観点から、ガラスプレート上でキャストフィルム作製後のフィルムの $30^{\circ}\text{C}$ における弾性率が $5.0\text{ GPa}$ 以下となるものであり、一又は複数の実施形態において、 $30^{\circ}\text{C}$ における弾性率が $4.5\text{ GPa}$ 以下、 $4.0\text{ GPa}$ 以下、 $3.5\text{ GPa}$ 以下、 $3.0\text{ GPa}$ 以下、 $3.0\text{ GPa}$ 未満、又は、 $2.8\text{ GPa}$ 以下となるものである。また、本開示にかかるポリアミド溶液は、フィルムをディスプレイ用素子、光学用素子、又は、照明用素子に用いる観点から、一又は複数の実施形態において、ガラスプレート上でキャストフィルム作製後のフィルムの $30^{\circ}\text{C}$ における弾性率が $0.1\text{ GPa}$ 以上又は $0.5\text{ GPa}$ 以上となるものが挙げられる。なお、本開示において、ポリアミドフィルムの $30^{\circ}\text{C}$ における弾性率は、動的粘弾性測定装置（dynamic mechanical analyzer）にて測定され、具体的には、実施例の方法で測定されるものをいう。

[0018] 本開示にかかるポリアミド溶液は、 $Rth$ を抑制する観点から、ガラスプレート上でキャストフィルム作製後のフィルムの $CTE$ が $30.0\text{ ppm/K}$ を超えるものであり、一又は複数の実施形態において、 $CTE$ が $32.0\text{ ppm/K}$ 以上、 $34.0\text{ ppm/K}$ 以上、 $36.0\text{ ppm/K}$ 以上、 $38.0\text{ ppm/K}$ 以上、又は、 $40.0\text{ ppm/K}$ 以上となるものが挙げられる。また、本開示にかかるポリアミド溶液は、フィルムをディスプレイ用素子、光学用素子、又は、照明用素子に用いる観点から、一又は複数の実施形態において、ガラスプレート上でキャストフィルム作製後のフィルムの $CTE$ が $60.0\text{ ppm/K}$ 又はそれ以下となるものが挙げられる。なお、本開示において、ポリアミドフィルムの $CTE$ は、熱機械分析装置（TMA）にて測定され、具体的には、実施例の方法で測定されるものをいう。

[0019] ガラスプレート上でキャストフィルム作製後の $30^{\circ}\text{C}$ における弾性率及び $CTE$ を上述の範囲とすることで $Rth$ を低減できる、すなわち、 $Rth$ を抑制できるメカニズムの詳細は不明であるが以下のように推定される。弾性率を低く、そして、 $CTE$ をある程度高く設定することで、芳香族フィルム

内におけるベンゼン環の分子配向の発生を抑制でき、それによりR t hの発生が抑制され则认为られる。但し、本開示はこのメカニズムに限定して解釈されなくてもよい。

[0020] 本開示にかかるポリアミド溶液は、R t hを抑制する観点、及び／又は、ガラスプレート上でキャストフィルム作製後の30℃における弾性率及びCTEを上述の範囲とする観点から、一又は複数の実施形態において、ポリアミド溶液中の芳香族ポリアミドの合成に使用されるモノマー全量に対する屈曲性を有する芳香族モノマーの割合が、モル比率で40.0%以上、42.0%以上、45.0%以上、45.0%を超え、47.0%以上、又は、50.0%以上である。また、本開示にかかるポリアミド溶液は、フィルムをディスプレイ用素子、光学用素子、又は、照明用素子に用いる観点から、一又は複数の実施形態において、ポリアミド溶液中の芳香族ポリアミドの合成に使用されるモノマー全量に対する屈曲性を有する骨格の芳香族モノマーの割合は、95%以下、90%以下、80%以下、又は、70%以下である。

なお、本開示において屈曲性を有する芳香族モノマーは、一又は複数の実施形態において、屈曲性を有する芳香族ジアミンモノマー及び／又は屈曲性を有する芳香族ジカルボン酸ジクロライドモノマーが挙げられる。

屈曲性を有する芳香族ジアミンモノマーとは、二価の芳香族基（アリレン基）に対して2つのアミノ基がo-又はm-位に結合している芳香族ジアミンモノマー、或いは、二価の芳香族基（アリレン基）に対して2つのアミノ基がp-位以外で結合している芳香族ジアミンモノマーといふことができる。

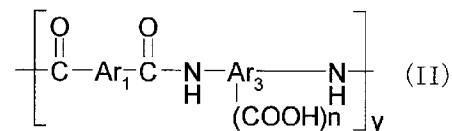
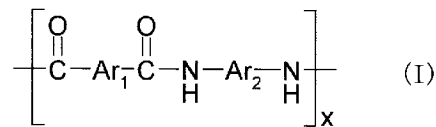
同様に、屈曲性を有する芳香族ジカルボン酸ジクロライドモノマーとは、二価の芳香族基（アリレン基）に対して2つの-COCl基がo-又はm-位に結合している芳香族ジカルボン酸ジクロライドモノマー、或いは、二価の芳香族基（アリレン基）に対して2つの-COCl基がp-位以外で結合している芳香族ジカルボン酸ジクロライドモノマーといふことができる。

[0021] 本開示にかかるポリアミド溶液は、ガラスプレート上でキャストフィルム

作製後のフィルムの厚み方向の波長400nmのリタレーション（R t h）が、一又は複数の実施形態において、350.0nm以下、300.0nm以下、250.0nm以下、200.0nm以下、190.0nm以下、180.0nm以下、175.0nm以下、又は、173.0nm以下となるものである。なお、ポリアミドフィルムのR t hは、位相差測定装置にて算出され、具体的には、実施例の方法で測定されるものをいう。

[0022] 本開示にかかるポリアミド溶液における芳香族ポリアミドは、フィルムをディスプレイ用素子、光学用素子、又は、照明用素子に用いる観点、及び、R t h抑制の観点から、一又は複数の実施形態において、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]

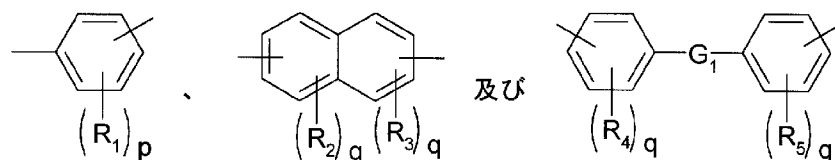


ここで、式（I）及び（II）において、xは繰り返し構造（I）のモル分率であって70-99.90モル%であり、yは繰り返し構造（II）のモル分率であって30-0.01モル%であり、

n = 1 から4であり、

Ar<sub>1</sub>は

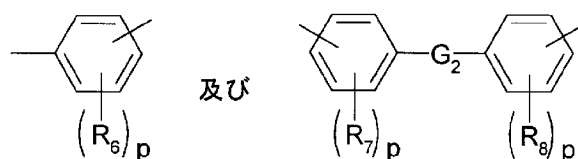
[化2]



からなる群から選択され、 $p = 4$ 、 $q = 3$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ は、水素、ハロゲン（例えば、フッ化物、塩化物、臭化物、及びヨウ化物。以下同様）、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り、

$Ar_2$ は

[化3]

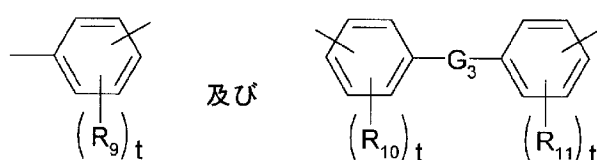


からなる群から選択され、 $p = 4$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ は、水素、ハロゲン（フッ化物、塩化物、臭化物、及びヨウ化物）、アルキル、ハロゲン化アルキル等の置換アルキル、ニトロ、シアノ、チオアルキル、アルコキシ、ハロゲン化アルコキシ等の置換アルコキシ、アリール、ハロゲン化アリール等の置換アリール、アルキルエステル、及び置換アルキルエステル、並びにその組み合わせからなる群から選択され、 $R_6$ はそれぞれ異なってもよく、 $R_7$ はそれぞれ異なってもよく、 $R_8$ はそれぞれ異なってもよい。 $G_2$ は、共有結合、 $CH_2$ 基、 $C(CH_3)_2$ 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<sub>2</sub>基、Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>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り、

Ar<sub>3</sub>は、

[化4]



からなる群から選択され、 $t = 1 \sim 3$ 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もよく、 $R_{10}$ はそれぞれ異なってもよく、 $R_{11}$ はそれぞれ異なってもよい。 $G_3$ は、共有結合、CH<sub>2</sub>基、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>基、C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>基、C(CX<sub>3</sub>)<sub>2</sub>基（但しXはハロゲン）、CO基、O原子、S原子、SO<sub>2</sub>基、Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>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。

[0023] 本開示の一又は複数の実施形態において、式(1)及び(11)は、前記ポリアミドが極性溶媒若しくは1つ以上の極性溶媒を含む混合溶媒に溶解可能なように選択される。本開示の一又は複数の実施形態において、繰返し構造(1)のxは70.0～99.99モル%であり、繰返し構造(11

）の $y$ は30.0～0.01モル%である。本開示の一又は複数の実施形態において、繰返し構造（I）の $x$ は90.0～99.9モル%であり、繰返し構造（II）の $y$ は10.0～0.1モル%である。本開示の一又は複数の実施形態において、繰返し構造（I）の $x$ は91.0～99.0モル%であり、繰返し構造（II）の $y$ は9.0～1.0モル%である。本開示の一又は複数の実施形態において、繰返し構造（I）の $x$ は92.0～98.0モル%であり、繰返し構造（II）の $y$ は8.0～2.0モル%である。本開示の一又は複数の実施形態において、 $A_{r1}$ 、 $A_{r2}$ 、及び $A_{r3}$ が同一又は異なる複数の繰返し構造（I）及び（II）を含む。

[0024] 本開示にかかるポリアミド溶液は、フィルムをディスプレイ用素子、光学用素子、又は、照明用素子に用いる観点、及び、 $R_{th}$ 抑制の観点から、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うるものが挙げられる。但し、本開示にかかるポリアミド溶液は、下記の製造方法で製造されたものに限定されなくてもよい。

[0025] 本開示にかかるポリアミド溶液は、フィルムをディスプレイ用素子、光学用素子、又は、照明用素子に用いる観点、及び、 $R_{th}$ 抑制の観点から、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うるものが挙げられる。但し、本開示にかかるポリアミド溶液は、下記の製造方法で製造されたものに限定されなくてもよい。

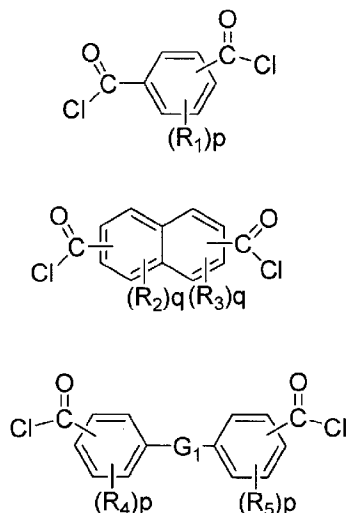
a) 少なくとも1つの芳香族ジアミンを溶媒に溶解させる工程；

b) 前記少なくとも1つの芳香族ジアミンの混合物と少なくとも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の反応によりフリーの前記塩酸を取り除く工程。

[0026] 本開示にかか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、芳香族二酸ジクロリドは下記一般構造式で表されるものを含む；

[化5]

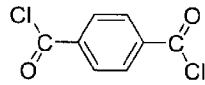


ここで、 $p = 4$ 、 $q = 3$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ は、水素、ハロゲン（フッ化物、塩化物、臭化物、及びヨウ化物）、アルキル、ハロゲン化アルキル等の置換アルキル、ニトロ、シアノ、チオアルキル、アルコキシ、ハロゲン化アルコキシ等の置換アルコキシ、アリール又はハロゲン化アリール等の置換アリール、アルキルエステル、及び置換アルキルエステル、並びにその組み合わせからなる群から選択される。なお、 $R_1$ はそれぞれ異なってもよく、 $R_2$ はそれぞれ異なってもよく、 $R_3$ はそれぞれ異なってもよく、 $R_4$ はそれ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。

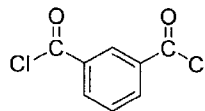
[0027] 本開示にかかるポリアミド溶液の製造方法に使用する芳香族二酸ジクロリドとしては、フィルムをディスプレイ用素子、光学用素子、又は、照明用素子に用いる観点、及び、 $R_{th}$ 抑制の観点から、一又は複数の実施形態において、下記のものが挙げられる；

[化6]

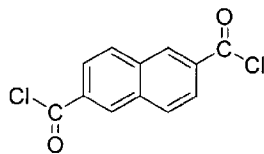
Terephthaloyl dichloride (TPC)



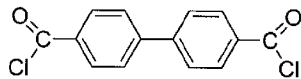
Isophthaloyl dichloride (IPC)



2, 6-Naphthaloyl dichloride (NDC)

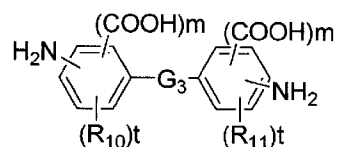
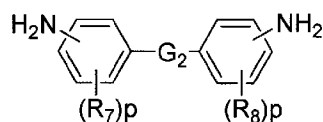
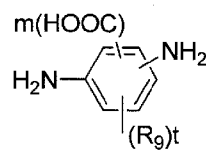
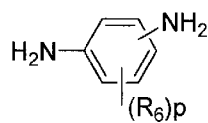


4, 4'-Biphenyldicarbonyl dichloride (BPDC)



[0028] 本開示にかか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、芳香族二酸ジアミンは下記一般構造式で表されるものを含む；

[化7]



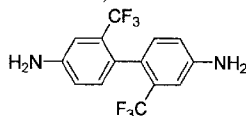
ここで、 $p = 4$ 、 $m = 1$  又は  $2$ 、 $t = 1 \sim 3$  であり、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ は、水素、ハロゲン（フッ化物、塩化物、臭化物、及びヨウ化物）、アルキル、ハロゲン化アルキル等の置換アルキル、ニトロ、シアノ、チオ

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もよく、 $R_7$ はそれぞれ異なってもよく、 $R_8$ はそ  
れぞれ異なってもよく、 $R_9$ はそれぞれ異なってもよく、 $R_{10}$ はそれぞ  
れ異なってもよく、 $R_{11}$ はそれぞれ異なってもよい。 $G_2$ 及び $G_3$ は、  
共有結合、 $CH_2$ 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。

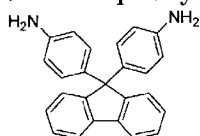
[0029] 本開示にかかるポリアミド溶液の製造方法に使用する芳香族ジアミンとし  
ては、フィルムをディスプレイ用素子、光学用素子、又は、照明用素子に用  
いる観点、及び、 $R_{th}$ 抑制の観点から、一又は複数の実施形態において、  
下記のもものが挙げられる；

[化8]

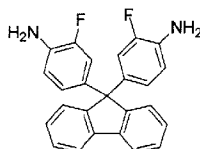
4, 4'-Diamino-2, 2'-bistrifluoromethylbenzidine (PFMB)



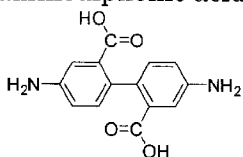
9, 9-Bis(4-aminophenyl)fluorine (FDA)



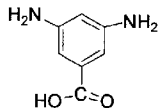
9,9-Bis(3-fluoro-4-aminophenyl)fluorine (FFDA)



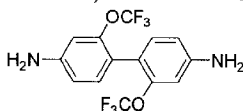
4, 4'-Diaminodiphenic acid (DADP)



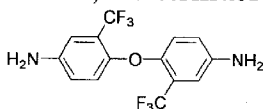
3, 5-Diaminobenzoic acid (DAB)



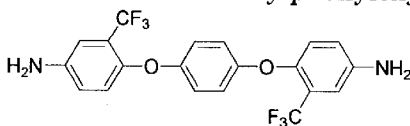
4,4'-Diamino-2,2'-bistrifluoromethoxybenzidine (PFMOB)



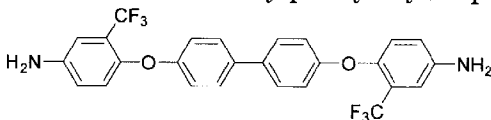
4,4'-Diamino-2,2'-bistrifluoromethyldiphenyl ether (6FODA)



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



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



[0030] 本開示にかか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、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、ポリアミド溶液をディスプレイ用素子、光学用素子又は照明用素子の製造に使用する観点から、トラッピング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。
- [0032] 本開示の一又は複数の実施形態において、ポリアミド溶液をディスプレイ用素子、光学用素子又は照明用素子の製造に使用する観点から、前記トラッピング試薬は、酸化プロピレン（PrO）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。
- [0033] 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-NH<sub>2</sub>基の一方又は双方はエンドキャップする工程を含む。ポリアミドの末端が-NH<sub>2</sub>の場合は、重合化ポリアミドを塩化ベンゾイルと反応させることによって、またポリアミドの末端が-COOHの場合は、重合化ポリアミドをアニリンと反応させることによって、ポリアミドの末端をエンドキャップすることができるが、エンドキャップの方法はこの方法に限定されない。
- [0034] 本開示の一又は複数の実施形態において、ポリアミド溶液をディスプレイ用素子、光学用素子又は照明用素子の製造に使用する観点から、ポリアミドは、最初に、沈殿及び溶媒への再溶解により、ポリアミド溶液から分離される。沈殿は通常の方法で行うことができ、一又は複数の実施形態において、例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等への添加により沈殿し、洗浄し、溶媒に溶解することが挙げられる。
- [0035] 本開示の一又は複数の実施形態において、ポリアミド溶液をディスプレイ用素子、光学用素子又は照明用素子の製造に使用する観点から、本開示にか

かるポリアミド溶液は、無機塩の比存在下で製造される。

[0036] 本開示にかかるポリアミド溶液における芳香族ポリアミドは、フィルムをディスプレイ用素子、光学用素子、又は、照明用素子に用いる観点、及び、 $R_{th}$ 抑制の観点から、一又は複数の実施形態において、屈曲性を有する。本開示において、芳香族ポリアミドが屈曲性を有するとは、一又は複数の実施形態において、ポリアミドの主鎖における芳香族がパラ位以外の結合である繰り返し単位を有することをいい、あるいは、屈曲性を有する芳香族モノマー成分を使用して合成されたポリアミドであることをいう。

[0037] [ポリアミドの平均分子量]

本開示にかかるポリアミド溶液における芳香族ポリアミドは、フィルムをディスプレイ用素子、光学用素子、又は、照明用素子に用いる観点、及び、 $R_{th}$ 抑制の観点から、一又は複数の実施形態において、数平均分子量 ( $M_n$ ) は、 $6.0 \times 10^4$ 以上、 $6.5 \times 10^4$ 以上、 $7.0 \times 10^4$ 以上、 $7.5 \times 10^4$ 以上、又は、 $8.0 \times 10^4$ 以上が好ましい。また、同様の観点から、一又は複数の実施形態において、数平均分子量は、 $1.0 \times 10^6$ 以下、 $8.0 \times 10^5$ 以下、 $6.0 \times 10^5$ 以下、又は、 $4.0 \times 10^5$ 以下である。

[0038] 本開示において、ポリアミドの数平均分子量 ( $M_n$ ) 及び重量平均分子量 ( $M_w$ ) は、Gel Permeation Chromatographyにて測定され、具体的には、実施例の方法で測定されるものをいう。

[0039] 本開示にかかるポリアミド溶液における芳香族ポリアミドの分子量分布 ( $=M_w/M_n$ ) は、フィルムをディスプレイ用素子、光学用素子、又は、照明用素子に用いる観点、及び、 $R_{th}$ 抑制の観点から、一又は複数の実施形態において、5.0以下、4.0以下、3.0以下、2.8以下、2.6以下、又は2.4以下が好ましい。また、同様の観点から、芳香族ポリアミドの分子量分布は、一又は複数の実施形態において、2.0以上である。

[0040] 本開示にかかるポリアミド溶液は、フィルムをディスプレイ用素子、光学用素子、又は、照明用素子に用いる観点から、一又は複数の実施形態において、ポリアミド合成後に沈殿の工程を経たものが挙げられる。

[0041] 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 $-NH_2$ 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。

[0042] 本開示にかかるポリアミド溶液は、フィルムをディスプレイ用素子、光学用素子、又は、照明用素子に用いる観点から、一又は複数の実施形態において、ポリアミドの合成に使用されるモノマーはカルボキシル基含有ジアミンモノマーを含んでいてもよい。その場合、モノマー全量に対するカルボキシル基含有ジアミンモノマー成分は、一又は複数の実施形態において、30 mol%以下、20 mol%以下、又は、1～10 mol%であることが挙げられる。

[0043] [溶媒]

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。一実施形態において、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、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール（IPA）、ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン（MIBK）、トルエン、クレゾール、キシレン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、N，N-ジメチルアセトアミド（DMAc）又はN-メチル-2-ピロリドン（NMP）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、ブチルセロソルブ、γ-ブチロラクトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、N，N-ジメチルホルムアミド（DMF）、3-メトキシ-N，N-ジメチルプロ

ピオンアミド、3-ブトキシ-N, N-ジメチルプロパンアミド、1-エチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルプロピオンアミド、N, N-ジメチルブチルアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジエチルプロピオンアミド、1-メチル-2-ピペリジノン、プロピレンカーボネート、これらの組み合わせ、又は前記極性溶媒を少なくとも1つ含む混合溶媒である。

[0044] [ポリアミドの含有量]

本開示にかかるポリアミド溶液における芳香族ポリアミドは、フィルムをディスプレイ用素子、光学用素子、又は、照明用素子に用いる観点、及び、R t h抑制の観点から、一又は複数の実施形態において、2重量%以上、3重量%以上、又は、5重量%以上が挙げられ、同様の観点から、30重量%以下、20重量%以下、又は、15重量%以下が挙げられる。

[0045] 本開示にかかるポリアミド溶液は、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するためのポリアミド溶液である。

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は、ガラス又はシリコンウエハーである。

[0046] [積層複合材]

本開示において、「積層複合材」は、ガラスプレートとポリアミド樹脂層とが積層されたものをいう。ガラスプレートとポリアミド樹脂層とが積層されているとは、限定されない一又は複数の実施形態において、ガラスプレートとポリアミド樹脂層とが直接積層されていることをいい、また、限定されない一又は複数の実施形態において、ガラスプレートとポリアミド樹脂層と

が1若しくは複数の層を介して積層されたものをいう。本開示において、前記有機樹脂層の有機樹脂は、ポリアミド樹脂である。したがって、本開示において積層複合材は、一又は複数の実施形態において、ガラスプレートとポリアミド樹脂層とを含み、ガラスプレートの一方向の面上にポリアミド樹脂が積層されたものをいう。

[0047] 本開示にかかる積層複合材は、限定されない一又は複数の実施形態において、図2に代表される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でき、また、限定されない一又は複数の実施形態において、図2の製造方法の工程Bで得られる積層複合材として使用できる。したがって、本開示にかかる積層複合材は、限定されない一又は複数の実施形態において、ポリアミド樹脂層のガラスプレートと対向する面と反対の面上にディスプレイ用素子、光学用素子、又は、照明用素子を形成することを含むディスプレイ用素子、光学用素子、又は、照明用素子の製造方法に使用するための積層複合材である。

[0048] 本開示にかかる積層複合材は、ポリアミド樹脂層以外にさらなる有機樹脂層及び／又は無機層を含んでもよい。さらなる有機樹脂層としては、限定されない一又は複数の実施形態において、平坦化コート層等が挙げられる。

また、無機層としては、限定されない一又は複数の実施形態において、水、酸素の透過を抑制するガスバリア層、TFT素子へのイオンマイグレーションを抑制するバッファークート層等が挙げられる。

[0049] [ポリアミド樹脂層]

本開示にかかる積層複合材におけるポリアミド樹脂層のポリアミド樹脂は、本開示にかかるポリアミド溶液を用いて形成され得る。

[0050] 前記ポリアミド樹脂層は、Rt hを抑制する観点から、一又は複数の実施形態において、30℃における弾性率が5.0GPa以下、4.5GPa以下、4.0GPa以下、3.5GPa以下、3.2GPa以下、3.0GPa以下、3.0GPa未満、又は、2.8GPa以下である。また、ポリアミド樹脂層は、ディスプレイ用素子、光学用素子、又は、照明用素子に用い

る観点から、一又は複数の実施形態において、 $30^{\circ}\text{C}$ における弾性率が $0.1\text{ GPa}$ 以上又は $0.5\text{ GPa}$ 以上である。 $30^{\circ}\text{C}$ における弾性率は上述と同様にして測定できる。

[0051] 前記ポリアミド樹脂層は、 $R_{th}$ を抑制する観点から、一又は複数の実施形態において、 $CTE$ が $30.0\text{ ppm/K}$ を超え、 $32.0\text{ ppm/K}$ 以上、 $34.0\text{ ppm/K}$ 以上、 $36.0\text{ ppm/K}$ 以上、 $38.0\text{ ppm/K}$ 以上、又は、 $40.0\text{ ppm/K}$ 以上である。また、前記ポリアミド樹脂層は、ディスプレイ用素子、光学用素子、又は、照明用素子に用いる観点から、一又は複数の実施形態において、 $CTE$ が $60.0\text{ ppm/K}$ 又はそれ以下である。 $CTE$ は上述と同様にして測定できる。

ポリアミド樹脂のガラス転移温度は、フィルムをディスプレイ用素子、光学用素子、又は、照明用素子に用いる観点から、一又は複数の実施形態において、 $250\sim 550^{\circ}\text{C}$ である。なお、ポリアミドフィルムのガラス転移温度は、動的機械分析 (*dynamic mechanical analysis*) にて測定され、具体的には、実施例の方法で測定されるものをいう。

[0052] [ポリアミド樹脂層の厚み]

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

[0053] [ポリアミド樹脂層の透過率]

本開示にかかる積層複合材におけるポリアミド樹脂層の $550\text{ nm}$ における全光線透過率は、積層複合材がディスプレイ用素子、光学用素子又は照明用素子の製造に好適に用いられる観点から、一又は複数の実施形態において

、 70%以上、75%以上、又は80%以上であることが挙げられる。

[0054] [ガラスプレート]

本開示にかかる積層複合材におけるガラスプレートの材質は、フィルムをディスプレイ用素子、光学用素子、又は、照明用素子に用いる観点から、一又は複数の実施形態において、ソーダライムガラス、無アルカリガラス等が挙げられる。

本開示にかかる積層複合材におけるガラスプレートの厚みは、フィルムをディスプレイ用素子、光学用素子、又は、照明用素子に用いる観点から、一又は複数の実施形態において、0.3mm以上、0.4mm以上、又は、0.5mm以上であることが挙げられる。また、ガラスプレートの厚みは、一又は複数の実施形態において、例えば、3mm以下、又は、1mm以下であることが挙げられる。

[0055] [積層複合材の製造方法]

本開示にかかる積層複合材は、本開示にかかるポリアミド溶液をガラスプレートに塗布し、乾燥し、必要に応じて硬化させることにより製造することができる。

本開示の一又は複数の実施形態において、本開示にかかる積層複合材の製造方法は、下記工程を含む。

- a) 芳香族ポリアミドの溶液を支持材（ガラスプレート）に塗布する工程；
- b) 工程a)の後、キャストされたポリアミド溶液を加熱してポリアミドフィルムを形成する工程。

[0056] 本開示の一又は複数の実施形態において、湾曲変形（反り）の抑制及び／又は寸法安定性の観点から、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、湾曲変形（反り）の抑制及び／又は寸法

安定性の観点から、工程（b）の加熱温度は、約200℃～250℃の間である。本開示の一又は複数の実施形態において、湾曲変形（反り）の抑制及び／又は寸法安定性の観点から、加熱時間は、約1分を超え、約30分未満である。

[0057] 積層複合材の製造方法は、工程（b）の後に、ポリアミドフィルムを硬化させる硬化処理工程（c）を含んでもよい。硬化処理の温度は、加熱装置の能力に依存するが、一又は複数の実施形態において220～420℃、280～400℃、330～370℃、340℃以上、又は、340～370℃である。また、硬化処理の時間は、一又は複数の実施形態において5～300分、又は、30～240分である。

[0058] [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、一態様において、本開示にかかる積層複合材の有機樹脂層のガラスプレートと対向する面と反対の面上にディスプレイ用素子、光学用素子、又は、照明用素子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。該製造方法は、一又は複数の実施形態において、さらに、形成されたディスプレイ用素子、光学用素子、又は、照明用素子をガラスプレートから剥離する工程を含む。

[0059] [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、本開示にかか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かかるポリマーフィルムを用いているものを含みうる。

[0060] <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。

[0061] 図１は、一実施形態にかかる有機ＥＬ素子１を示す概略断面図である。有機ＥＬ素子１は、基板Ａ上に形成される薄膜トランジスタＢ及び有機ＥＬ層Ｃを備える。なお、有機ＥＬ素子１全体は封止部材４００で覆われている。有機ＥＬ素子１は、支持材５００から剥離されたものであってもよく、支持材５００を含むものであってもよい。以下、各構成につき詳細に説明する。

[0062] 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、本開示にかかるポリマーフィルムである。

[0063] 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。

[0064] ガスバリア層１０１は、 $\text{SiO}_x$ 、 $\text{SiN}_x$ などからなる薄膜であり、スパッタ法、ＣＶＤ法、真空蒸着法等の真空成膜法により形成される。ガスバリア層１０１の厚みとしては、通常１０ｎｍ～１００ｎｍ程度であるが、この厚みに限定されるものではない。ここで、ガスバリア層１０１は図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。

[0065] ２．薄膜トランジスタ

薄膜トランジスタＢは、ゲート電極２００、ゲート絶縁層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。

[0066] ゲート電極２００、ソース電極２０２、及びドレイン電極２０４は、酸化インジウムスズ（ＩＴＯ）、酸化インジウム亜鉛（ＩＺＯ）、酸化亜鉛（ＺｎＯ）等からなる透明薄膜である。透明薄膜を形成する方法としては、スパッタ法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等が挙げられる。これらの電極の膜厚は、通常５０ｎｍ～２００ｎｍ程度であるが、この厚さに限定されるものではない。

[0067] ゲート絶縁膜201は、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等からなる透明な絶縁薄膜であり、スパッタ法、CVD法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等により形成される。ゲート絶縁膜201の膜厚は、通常10nm～1μm程度であるが、この厚さに限定されるものではない。

[0068] 活性層203は、例えば、単結晶シリコン、低温ポリシリコン、アモルファスシリコン、酸化物半導体等であり、適時最適なものが使用される。活性層はスパッタ法等により形成される。

[0069] 3. 有機EL層

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

[0070] 下部電極302は、有機EL素子1の陽極であり、酸化インジウムスズ（ITO）、酸化インジウム亜鉛（IZO）、酸化亜鉛（ZnO）等の透明薄膜である。なお、高透明性、高電導性等が得られるので、ITOが好ましい。

[0071] 正孔輸送層303、発光層304及び電子輸送層305としては、従来公知の有機EL素子用材料をそのまま用いることができる。

[0072] 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。

[0073] また、ボトムエミッション型の有機EL素子を作製する場合、有機EL素子1の上部電極306は光反射性の電極にしても良い。これにより、有機EL素子1で発生して表示側と逆方向の上部側に進んだ光が上部電極306に

より表示側方向に反射される。したがって、反射光も表示に利用されるので、有機EL素子の発光の利用効率を高めることができる。

[0074]     〔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、本開示にかか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。

[0075]     ＜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。

[0076]     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。

[0077]     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て使用してもよい。さらに、支持材500に離型剤等を塗布し、その上に透明樹脂基板100を張り付けて固定し

てもよい。一又は複数の実施形態において、支持材500上に本開示にかか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。

[0078] 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。

[0079] 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。

[0080] 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100nm～2μm程度であるが、これに限定されるものではない。

[0081] 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50nm～200nm程度であるが、これに限定されるものではない。その後、正孔輸送層303、発光層304、電子輸送層305、及び有機EL素子1の陰極である上部電極306が形成される。これらを形成する方法としては真空蒸着法や塗布法など、用いる材料及び積層構成に適切な方法を用いることができる。また、有機EL素子1の有機層の構成は、本実施例の記載に関わらず、その他正孔注入層や電子輸送層、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。

[0082] 5. 封止工程

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

[0083] 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て用いてもよい。一又は複数の実施形態において、ポリアミドフィルムと支持材と間の接着はシランカップリング剤により制御でき、それにより有機ＥＬ素子１は、上記の複雑な工程を使用することなく物理的に剥がすこともできる。

[0084] 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。

[0085] [表示装置、光学装置、照明装置]

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

挙げられる

[0086] 本開示は、下記の一又は複数の実施形態に関し得る。

<1> 芳香族ポリアミドと溶媒とを含み、前記芳香族ポリアミドが少なくとも2つの繰り返し単位から構成され、前記繰り返し単位の少なくとも1つが1以上のフリーのカルボキシル基を有し、ガラスプレート上でキャストフィルム作製後のフィルムの30℃における弾性率が5.0 GPa以下であり、かつ、線膨張係数(CTE)が30.0 ppm/Kを超える、ポリアミド溶液。

<2> 前記30℃における弾性率が、3.5 GPa以下である、<1>記載のポリアミド溶液。

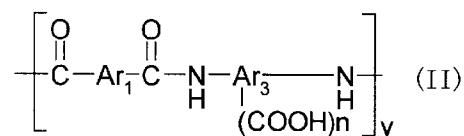
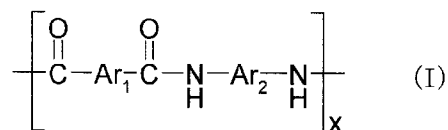
<3> ガラスプレート上でキャストフィルム作製後のフィルムの厚み方向の波長400 nmのリタデーション(Rth)が、350.0 nm以下である、<1>又は<2>記載のポリアミド溶液。

<4> ガラスプレート上でキャストフィルム作製後のフィルムの厚み方向の波長400 nmのリタデーション(Rth)が、200.0 nm以下である、<1>から<3>のいずれかに記載のポリアミド溶液。

<5> ポリアミドの合成に使用されるモノマー成分全量に対する屈曲性を有する芳香族モノマー成分がモル比率で40%以上である、<1>から<4>のいずれかに記載のポリアミド溶液。

<6> 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、<1>から<5>のいずれかに記載のポリアミド溶液。

[化9]

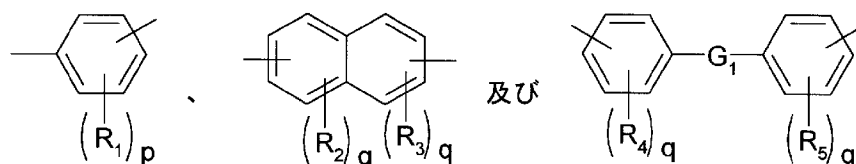


[式 (I) 及び (II) において、 $x$  は繰り返し構造 (I) のモル分率であって 70 ~ 99.99 モル% であり、 $y$  は繰り返し構造 (II) のモル分率であって 30 ~ 0.01 モル% であり、

$n = 1$  から 4 であり、

$\text{Ar}_1$  は

[化10]

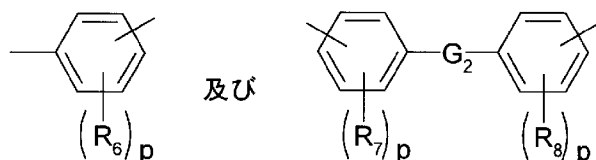


からなる群から選択され、 $p = 4$ 、 $q = 3$ 、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$  は、水素、ハロゲン（フッ化物、塩化物、臭化物、及びヨウ化物）、アルキル、ハロゲン化アルキル等の置換アルキル、ニトロ、シアノ、チオアルキル、アルコキシ、ハロゲン化アルコキシ等の置換アルコキシ、アリール又はハロゲン化アリール等の置換アリール、アルキルエステル、及び置換アルキルエステル、並びにその組み合わせからなる群から選択され、 $\text{G}_1$  は、共有結合、 $\text{CH}_2$  基、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$  基、 $\text{C}(\text{CF}_3)_2$  基、 $\text{C}(\text{CX}_3)_2$  基（但し  $\text{X}$  はハロゲン）、 $\text{CO}$  基、 $\text{O}$  原子、 $\text{S}$  原子、 $\text{SO}_2$  基、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  基、9,9-フルオレン基、置換 9,9-フルオレン、及び  $\text{OZO}$  基からなる群から選択され、 $\text{Z}$  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り、

$A r_2$ は

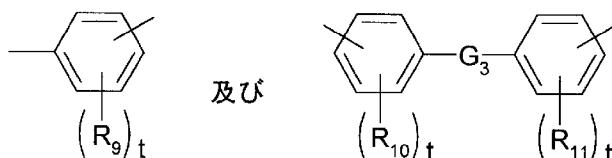
[化11]



からなる群から選択され、 $p = 4$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 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、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り、

$A r_3$ は、

[化12]



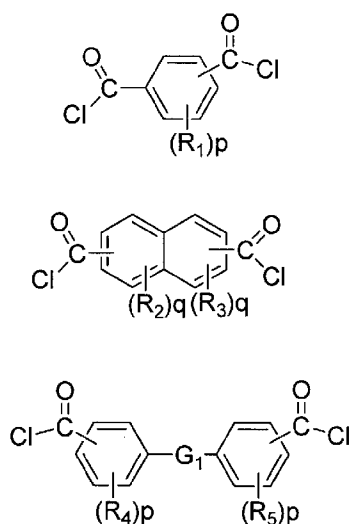
からなる群から選択され、 $t = 1 \sim 3$ であり、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ は、水素、ハロゲン（フッ化物、塩化物、臭化物、及びヨウ化物）、アルキル、ハロゲン化アルキル等の置換アルキル、ニトロ、シアノ、チオアルキル、アルコキシ、ハロゲン化アルコキシ等の置換アルコキシ、アリール、ハロゲン化アリール

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。]

<7> 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複数有し、 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、及び $Ar_3$ が、同一又は異なる、<6>記載のポリアミド溶液。

<8> ポリアミドが、下記芳香族二酸ジクロリドを重合して製造されたものである<1>から<7>のいずれかに記載のポリアミド溶液。

[化13]

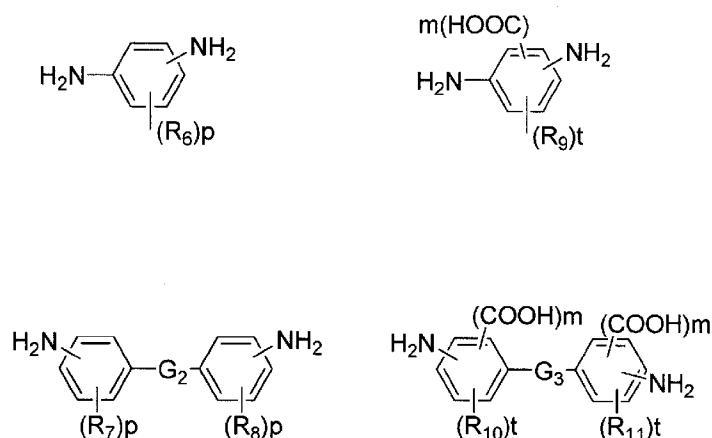


[上記式において、 $p = 4$ 、 $q = 3$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ は、水素、ハロゲン（フッ化物、塩化物、臭化物、及びヨウ化物）、アルキル、ハロゲン化アルキル等の置換アルキル、ニトロ、シアノ、チオアルキル、アルコキシ、ハロゲン化アルコキシ等の置換アルコキシ、アリール又はハロゲン化アリール等の置換アリール、アルキルエステル、及び置換アルキルエステル、並び

にその組み合わせからなる群から選択される。なお、 $R_1$ はそれぞれ異なり、 $R_2$ はそれぞれ異なり、 $R_3$ はそれぞれ異なり、 $R_4$ はそれぞれ異なり、 $R_5$ 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。]

<9> ポリアミドが、下記芳香族ジアミンを重合して製造されたものである、<1>から<8>のいずれかに記載のポリアミド溶液。

[化14]



[上記式において、 $p = 4$ 、 $m = 1$ 又は2、 $t = 1 \sim 3$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ は、水素、ハロゲン（フッ化物、塩化物、臭化物、及びヨウ化物）、アルキル、ハロゲン化アルキル等の置換アルキル、ニトロ、シアノ、チオアルキル、アルコキシ、ハロゲン化アルコキシ等の置換アルコキシ、アリール、ハロゲン化アリール等の置換アリール、アルキルエステル、及び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、 $R_6$ はそれぞれ異なり、 $R_7$ はそれぞれ異なり、 $R_8$ はそれぞれ異なり、 $R_9$ はそれぞれ異なり、 $R_{10}$ はそれぞれ異なり、 $R_{11}$ はそれぞれ異なってもよい。

$G_2$ 及び $G_3$ は、共有結合、 $CH_2$ 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> ポリアミドの少なくとも一端がエンドキャップされたものである、<1>から<9>のいずれかに記載のポリアミド溶液。

<11> 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するための、<1>から<10>のいずれかに記載のポリアミド溶液。

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。

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。

<12> ガラスプレート、ポリアミド樹脂層を含み、

ガラスプレートの一方向の面上にポリアミド樹脂層が積層されており、

ポリアミド樹脂層の30℃における弾性率が5.0GPa以下であり、かつ、線膨張係数(CTE)が30.0ppm/Kを超え、

ガラスプレート上に<1>から<11>のいずれかに記載のポリアミド溶液を塗布すること得られた、積層複合材。

<13> 前記30℃における弾性率が、3.5GPa以下である、<12>記載の積層複合材。

<14> ガラスプレート上でキャストフィルム作製後のフィルムの厚み方向の波長400nmのリタデーション(Rth)が、350.0nm以下で

ある、＜12＞又は＜13＞に記載の積層複合材。

＜15＞ ガラスプレート上でキャストフィルム作製後のフィルムの厚み方向の波長400nmのリタレーション（R t h）が、200.0nm以下である、＜12＞から＜14＞のいずれかに記載の積層複合材。

＜16＞ ガラスプレートの厚みが、0.3mm以上である、＜12＞から＜15＞のいずれかに記載の積層複合材。

＜17＞ ポリアミド樹脂の厚みが、500μm以下である、＜12＞から＜16＞のいずれかに記載の積層複合材。

＜18＞ ポリアミド樹脂の550nmにおける全光線透過率が70%以上である、＜12＞から＜17＞のいずれかに記載の積層複合材。

＜19＞ ＜12＞から＜18＞のいずれかに記載の積層複合材のポリアミド樹脂層のガラスプレートと対向する面と反対の面上にディスプレイ用素子、光学用素子、又は、照明用素子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。

＜20＞ さらに、形成されたディスプレイ用素子、光学用素子、又は、照明用素子をガラスプレートから剥離する工程を含む、＜19＞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。

＜21＞ ＜1＞から＜11＞のいずれかに記載のポリアミド溶液、又は、＜12＞から＜18＞のいずれかに記載の積層複合材を使用して製造され、前記積層複合材のポリアミド樹脂を含む、ディスプレイ用素子、光学用素子、又は、照明用素子。

## 実施例 1

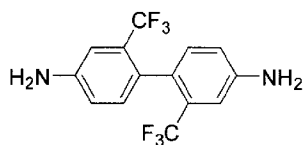
### [0087] [ポリアミド溶液の調製]

ポリアミド溶液（溶液1～30）を、表1及び下記に示す成分を使用して調製した。また、調製したポリアミドの数平均分子量（M n）及び重量平均分子量（M w）、並びに、該ポリアミド溶液を用いて形成したフィルムのガラス転移温度（T g）、弾性率、線膨張係数（C T E）及び、波長400nmの厚み方向位相差（R t h）は以下のように測定した。

[0088] [芳香族ジアミン]

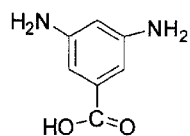
PFMB: 4, 4'-Diamino-2, 2'-bistrifluoromethylbenzidine;

[化15]



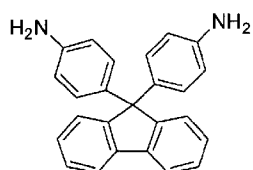
DAB: 4, 4'-diaminobenzoic acid;

[化16]



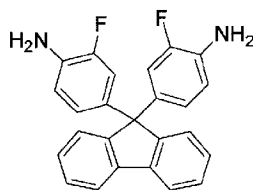
FDA: 9, 9-Bis(4-aminophenyl)fluorene;

[化17]



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

[化18]



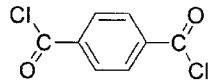
[溶媒]

DMAc: N, N-dimethylacetamide

[芳香族二酸ジクロリド]

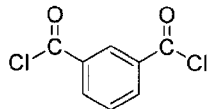
TPC: Terephthaloyl dichloride;

[化19]



IPC: Isophthaloyl dichloride;

[化20]



[トラッピング試薬]

PrO: プロピレンオキシド

[0089] [数平均分子量 (Mn) 及び重量平均分子量 (Mw)]

合成したポリアミドの数平均分子量 (Mn) 及び重量平均分子量 (Mw) は、以下の装置及び移動相を用いて測定した。

装置: Gel Permeation Chromatography (東ソー製、HLC-8320 GPC)

移動相: DMAc 臭化リチウム 10 mM、リン酸 5 mM

[0090] [弾性率 (E')、ガラス転移温度 (Tg)]

ポリアミドフィルムの E' 及び Tg は、dynamic mechanical analyzer (レオバイブロン DDV-01FP, A&D 社製) にて、昇温速度 5°C/min、張力 10 mN、大気条件下で 25°C から 400°C までの動的粘弾性を測定し、30°C における E' を得て、測定時の tan δ の最大値を Tg とした。

[0091] [線膨張係数 (CTE)]

ポリアミドフィルムの線膨張係数 (CTE) は、以下のようにして測定さ

れる平均線膨張係数を採用した。

ブルカー・エイエックスエス株式会社製 TMA 4000SA を用いて、窒素雰囲気下、1 分間に 10℃ の割合で温度を 30℃ から 300℃ まで上昇させた後、300℃ にて 30 分保持後、1 分間に 10℃ の割合で温度を 25℃ まで冷却した際の降温時の平均線膨張係数を測定した。試料幅を 5 mm、荷重を 2 g にし、引張りモードで測定を行った。平均線膨張係数は、以下の式で求めた。

$$\text{平均線膨張係数 (ppm/K)} = ((L_{300} - L_{30}) / L_{30}) / (300 - 30) \times 10^6$$

$L_{300}$  : 300℃ における試料長

$L_{30}$  : 30℃ における試料長

[0092] [厚み方向位相差 (R t h) ]

ポリアミドフィルムの波長 400 nm の厚み方向位相差は、以下のように算出した。位相差測定装置 (KOBRA-21 ADH、王子計測製) を用い、波長分散測定モード (479.2、545.4、630.3、748.9 nm の光) を用いて、0° と 40° の位相差を測定し、Sellmeier の式を用いて 400 nm の 0° と 40° の位相差を算出し、これらの値と屈折率から任意の波長 (今回は 400 nm) の R t h を算出した。

[0093] [全光線透過率 (波長 550 nm) ]

ポリアミドフィルムの 550 nm の全光線透過率は、分光光度計 (N-670, JASCO 製) を用いて測定した。

[0094] 以下に溶液 1 の一般的な調製方法を説明する。溶液 1 は、DMAc 中に 5 重量% の IPC, DAB, 及び PFMB のコポリマーを含有する (モル比は、IPC/DAB/PFMB = 100%/5%/95%) 溶液である。

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)、DBA (0.0761 g, 0.0005 mol)、及び DMAc (45 ml) を加えた。PFMB 及 DAB が完全に溶解した後に、溶液に PrO (1.4 g, 0.

0.24 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 IPC (2.01 g, 0.0099 mol) を添加した。フラスコの内壁は、DMAc (1.5 ml) で洗浄した。2 時間後、ベンゾイルクロライド (0.032 g, 0.23 mmol) を前記溶液に添加し、さらに 2 時間攪拌し、溶液 1 を得た。

溶液 2～30 についても、溶液 1 と同様に、5 重量%のポリアミド溶液として調製した。

[0095] [ポリアミドフィルムの形成]

調製したポリアミド溶液 1～30 をガラス基板にキャストしてフィルムを形成し、その特性を調べた。

ポリアミド溶液を平坦なガラス基板 (10 cm × 10 cm、商品名 EAGLE XG、Corning Inc., U.S.A 社製) 上にスピンコートにより塗布した。60℃で 30 分以上乾燥したのち、温度を 60℃から 330℃又は 350℃に加熱し、真空又は不活性雰囲気下で 30 分間 330℃又は 350℃を維持することでフィルムを硬化処理した。得られたポリアミドフィルムを厚みは約 10 μm であった。

このポリアミドフィルムの特性 (T<sub>g</sub>、弾性率、CTE、及び R<sub>th</sub>) を上述の方法で測定した。その結果を下記表 1 に示す。

[0096]

[表1]

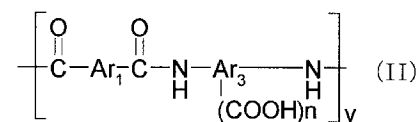
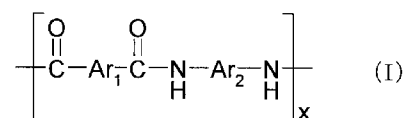
| 表 1   | 平均分子量     |           | 硬化<br>温度<br>(℃) | 組成                   |       |         |     |    |   | 屈曲性成分率<br>(mol%)<br>IPC+FDA+DAB<br>/T+I+F+P+D | Film Property |                     |                          | Rth<br>@400nm<br>(nm) |
|-------|-----------|-----------|-----------------|----------------------|-------|---------|-----|----|---|-----------------------------------------------|---------------|---------------------|--------------------------|-----------------------|
|       |           |           |                 | Diacid<br>dichloride |       | Diamine |     |    |   |                                               | Tg<br>(℃)     | 彈性率<br>(Gpa)<br>30℃ | CTE<br>(ppm/K)<br>30-300 |                       |
|       | TPC       | IPC       |                 | FDA                  | F-FDA | PFMB    | DAB |    |   |                                               |               |                     |                          |                       |
| 溶液 01 | 21.4      | 86.5      | 330             | 0                    | 100   | 0       | 0   | 95 | 5 | 52.5                                          | 344.4         | 2.6                 | 53.8                     | 113.4                 |
| 溶液 02 | 18.5      | 114.1     | 330             | 0                    | 100   | 15      | 0   | 80 | 5 | 60.0                                          | 350.5         | 2.7                 | 51.5                     | 171.9                 |
| 溶液 03 | 11.3      | 68.4      | 330             | 0                    | 100   | 45      | 0   | 50 | 5 | 75.0                                          | 361.0         | 2.5                 | 46.9                     | 169.0                 |
| 溶液 04 | 31.4      | 88.2      | 330             | 0                    | 100   | 75      | 0   | 20 | 5 | 90.0                                          | 373.4         | 2.5                 | 42.3                     | 124.1                 |
| 溶液 05 | 5.3       | 20.3      | 330             | 100                  | 0     | 15      | 0   | 80 | 5 | 10.0                                          | 384.0         | 6.4                 | 7.09                     | 1014.4                |
| 溶液 06 | 7.7       | 29.9      | 330             | 100                  | 0     | 45      | 0   | 50 | 5 | 25.0                                          | >400          | 5.7                 | 19.7                     | 768.3                 |
| 溶液 07 | 6.2       | 24.6      | 330             | 100                  | 0     | 75      | 0   | 20 | 5 | 40.0                                          | >400          | 4.4                 | 33.7                     | 252.7                 |
| 溶液 08 | 6.1       | 24.6      | 330             | 100                  | 0     | 85      | 0   | 10 | 5 | 45.0                                          | —             | 4.0                 | 36.4                     | 230.0                 |
| 溶液 09 | 5.4       | 14.4      | 330             | 100                  | 0     | 0       | 95  | 0  | 5 | 50.0                                          | >400          | 3.0                 | 50.5                     | 154.2                 |
| 溶液 10 | 10.4-11.1 | 32.1-34.0 | 350             | 70                   | 30    | 0       | 0   | 95 | 5 | 17.5                                          | 379.8         | 3.3                 | 26.9                     | 491.2                 |
| 溶液 11 | 8.6       | 29.0      | 330             | 70                   | 30    | 0       | 0   | 95 | 5 | 17.5                                          | 359.8         | 5.2                 | 18.7                     | 889.0                 |
| 溶液 12 | 9.1       | 25.7      | 330             | 70                   | 30    | 0       | 0   | 95 | 5 | 17.5                                          | 360.8         | 5.1                 | 18.2                     | 795.3                 |
| 溶液 13 | 10.3      | 33.2      | 330             | 70                   | 30    | 0       | 0   | 95 | 5 | 17.5                                          | 360.2         | 2.7                 | 11.5                     | 1084.6                |
| 溶液 14 | 10.8      | 34.3      | 330             | 70                   | 30    | 0       | 0   | 95 | 5 | 17.5                                          | 358.8         | 5.5                 | 11.5                     | 1014.0                |
| 溶液 15 | 13.8      | 38.7      | 330             | 40                   | 60    | 0       | 0   | 95 | 5 | 32.5                                          | 352.7         | 3.7                 | 26                       | 589.5                 |
| 溶液 16 | 19.8      | 51.9      | 330             | 40                   | 60    | 0       | 0   | 95 | 5 | 32.5                                          | 357.4         | 3.4                 | 30                       | 475.3                 |
| 溶液 17 | 13.0-14.7 | 39.2-48.1 | 330             | 45                   | 55    | 0       | 0   | 95 | 5 | 30.0                                          | 355.4         | 4.2                 | 27.3                     | 557.8                 |
| 溶液 18 | 16.5-17.1 | 48.8-52.8 | 330             | 10                   | 90    | 0       | 0   | 95 | 5 | 47.5                                          | 344.0         | 2.6                 | 49.4                     | 173.0                 |
| 溶液 19 | 14.4-15.5 | 44.8-48.7 | 330             | 0                    | 100   | 0       | 0   | 95 | 5 | 52.5                                          | 343.0         | 2.3                 | 52.8                     | 108.5                 |
| 溶液 20 |           |           | 350             | 90                   | 10    | 70      | 0   | 25 | 5 | 42.5                                          | 408           | 4.6                 | 33.9                     | 307                   |
| 溶液 21 |           |           | 350             | 70                   | 30    | 65      | 0   | 30 | 5 | 50.0                                          | 391           | 4.4                 | 35.3                     | 299                   |
| 溶液 22 |           |           | 350             | 50                   | 50    | 50      | 0   | 45 | 5 | 52.5                                          | 375           | 4.6                 | 42.1                     | 253                   |
| 溶液 23 |           |           | 350             | 30                   | 70    | 20      | 0   | 75 | 5 | 47.5                                          | 366           | 3.9                 | 53.3                     | 54                    |
| 溶液 24 |           |           | 350             | 70                   | 30    | 45      | 0   | 50 | 5 | 40.0                                          | 384           | 4.0                 | 38.3                     | 305                   |
| 溶液 25 |           |           | 350             | 50                   | 50    | 25      | 0   | 70 | 5 | 40.0                                          | 373           | 4.1                 | 47.8                     | 126                   |
| 溶液 26 |           |           | 350             | 30                   | 70    | 95      | 0   | 0  | 5 | 85.0                                          | 381           | 3.1                 | 48                       | 64                    |
| 溶液 27 |           |           | 350             | 40                   | 60    | 95      | 0   | 0  | 5 | 80.0                                          | 390           | 3.8                 | 45                       | 73                    |
| 溶液 28 |           |           | 350             | 50                   | 50    | 50      | 0   | 45 | 5 | 52.5                                          | 382           | 3.8                 | 36.6                     | 205                   |
| 溶液 29 |           |           | 350             | 40                   | 60    | 60      | 0   | 35 | 5 | 62.5                                          | 380           | 4.0                 | 44.4                     | 141                   |
| 溶液 30 |           |           | 350             | 30                   | 70    | 70      | 0   | 25 | 5 | 72.5                                          | 378           | 3.7                 | 44.8                     | 124                   |

[0097] 表 1 に示すとおり、30℃における弾性率が5.0GPa以下、かつ、線膨張率（CTE）が30.0ppm/Kを超える溶液1～4、7～9、18～30から形成されたポリアミドフィルムではRthが350nm以下に抑制され、他の溶液に比べてRthが抑制されていた。

## 請求の範囲

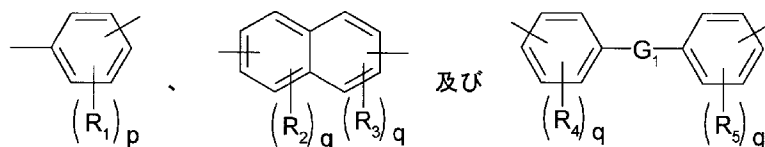
- [請求項1] 芳香族ポリアミドと溶媒とを含み、前記芳香族ポリアミドが少なくとも2つの繰り返し単位から構成され、前記繰り返し単位の少なくとも1つが1以上のフリーのカルボキシル基を有し、ガラスプレート上でキャストフィルム作製後のフィルムの30℃における弾性率が5.0 GPa以下であり、かつ、線膨張係数（CTE）が30.0 ppm/Kを超える、ポリアミド溶液。
- [請求項2] ガラスプレート上でキャストフィルム作製後のフィルムの厚み方向の波長400 nmのリタレーション（Rt h）が、350.0 nm以下である、請求項1記載のポリアミド溶液。
- [請求項3] ポリアミドの合成に使用されるモノマー成分全量に対する屈曲性を有する芳香族モノマー成分がモル比率で40%以上である、請求項1又は2に記載のポリアミド溶液。
- [請求項4] 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、請求項1から3のいずれかに記載のポリアミド溶液。

[化1]



[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90～99.99であり、 $y$ は10～0.01であり、 $n$ は1～4であり、 $\text{Ar}_1$ は

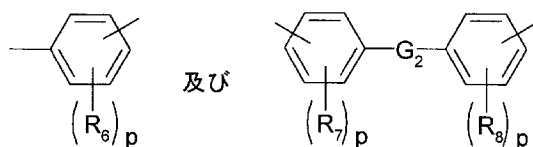
[化2]



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、 $C(CH_3)_2$ 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。）

$Ar_2$ は

[化3]

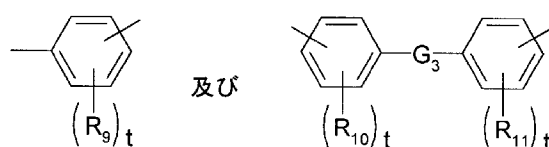


からなる群から選択され（ここで、 $p = 4$ であり、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ は水素、ハロゲン（フッ化物、塩化物、臭化物、及びヨウ化物）、アルキル、ハロゲン化アルキル等の置換アルキル、ニトロ、シアノ、チオアルキル、アルコキシ、ハロゲン化アルコキシ等の置換アルコキシ、アリール、ハロゲン化アリール等の置換アリール、アルキルエステル、

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、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。）

$Ar_3$ は、

[化4]



からなる群から選択される（ここで、 $t = 1 \sim 3$ 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）。]

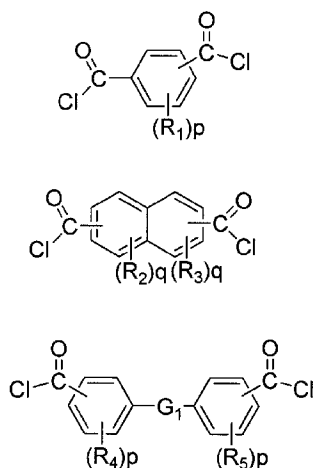
[請求項5]

ポリアミドが一般式（I）及び（II）で表される繰り返し単位を複数有し、 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、及び $Ar_3$ が、同一又は異なる、請求項4記

載のポリアミド溶液。

[請求項6] ポリアミドが、下記芳香族ジカルボン酸ジクロライドを重合して製造されたものである、請求項1から5のいずれかに記載のポリアミド溶液。

[化5]

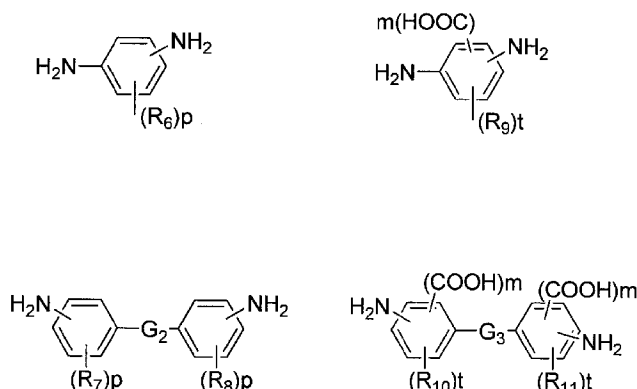


[ここで、 $p = 4$ 、 $q = 3$ であり、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ は水素、ハロゲン（フッ化物、塩化物、臭化物、及びヨウ化物）、アルキル、ハロゲン化アルキル等の置換アルキル、ニトロ、シアノ、チオアルキル、アルコキシ、ハロゲン化アルコキシ等の置換アルコキシ、アリール又はハロゲン化アリール等の置換アリール、アルキルエステル、及び置換アルキルエステル、並びにその組み合わせからなる群から選択される。なお、 $R_1$ はそれぞれ異なってもよく、 $R_2$ はそれぞれ異なってもよく、 $R_3$ はそれぞれ異なってもよく、 $R_4$ 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OZ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7] ポリアミドが、下記芳香族ジアミンを重合して製造されたものである、請求項1から6のいずれかに記載のポリアミド溶液。

[化6]

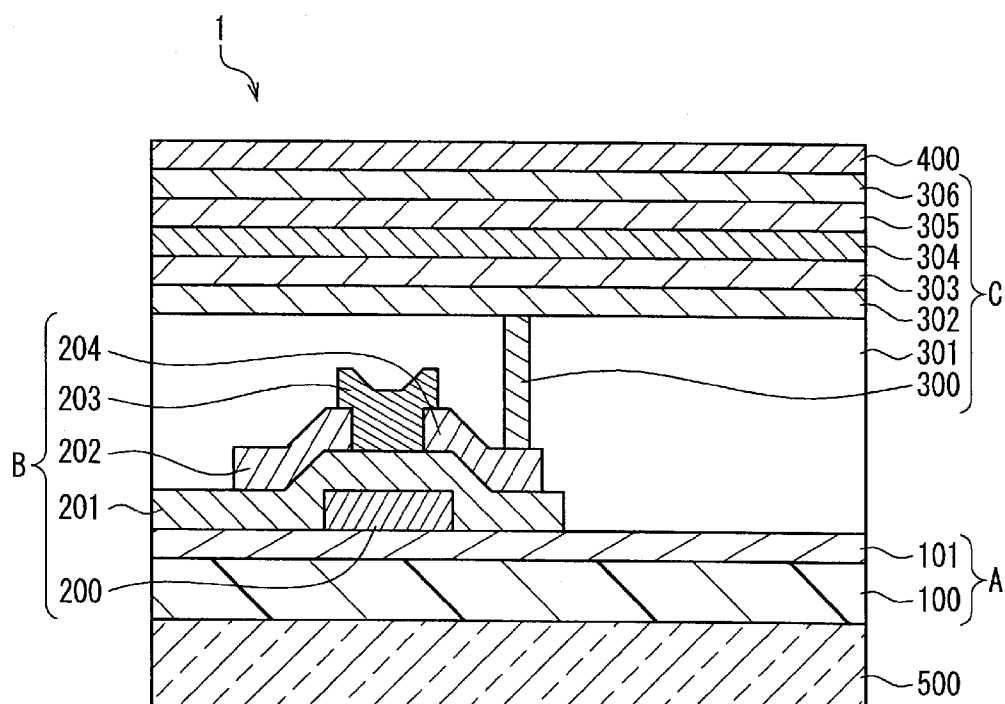


[ここで、 $p = 4$ 、 $m = 1$  又は  $2$ 、 $t = 1 \sim 3$  であり、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$  は水素、ハロゲン（フッ化物、塩化物、臭化物、及びヨウ化物）、アルキル、ハロゲン化アルキル等の置換アルキル、ニトロ、シアノ、チオアルキル、アルコキシ、ハロゲン化アルコキシ等の置換アルコキシ、アリール、ハロゲン化アリール等の置換アリール、アルキルエステル、及び置換アルキルエステル、並びにその組み合わせからなる群から選択される。なお、 $R_6$  はそれぞれ異なってもよく、 $R_7$  はそれぞれ異なってもよく、 $R_8$  はそれぞれ異なり、 $R_9$  はそれぞれ異なってもよく、 $R_{10}$  はそれぞれ異なってもよく、 $R_{11}$  はそれぞれ異なってもよい。 $G_2$  及び  $G_3$  は共有結合、 $C$   $H_2$  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。]

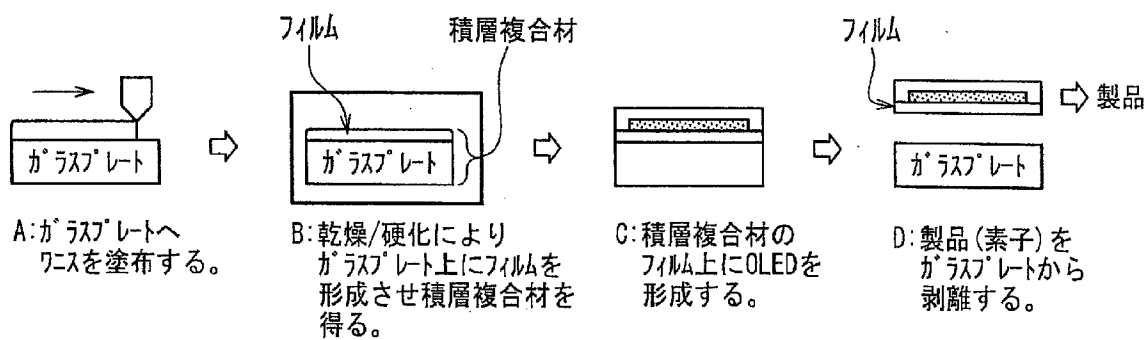
- [請求項8]           ポリアミドの少なくとも一端がエンドキャップされたものである、請求項1から7のいずれかに記載のポリアミド溶液。
- [請求項9]           下記工程a)～c)を含むディスプレイ用素子、光学用素子、又は、照明用素子の製造方法に使用するための、請求項1から8のいずれかに記載のポリアミド溶液。
- a) 芳香族コポリアミド溶液を支持材へ塗布する工程。
- b) 前記塗布工程(a)後に、ポリアミドフィルムを前記支持材上に形成する工程。
- c) ディスプレイ用素子、光学用素子、又は照明用素子を前記ポリアミドフィルムの表面上に形成する工程。
- ここで、前記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。
- [請求項10]           ガラスプレート、ポリアミド樹脂層を含み、  
                        ガラスプレートの一方向の面上にポリアミド樹脂層が積層されており、  
                        ポリアミド樹脂層の30℃における弾性率が5.0GPa以下であり、かつ、線膨張係数(CTE)が30.0ppm/Kを超え、  
                        ガラスプレート上に請求項1から9のいずれかに記載のポリアミド溶液を塗布すること得られた、積層複合材。
- [請求項11]           ポリアミド樹脂層の厚み方向の波長400nmのリタレーション(Rth)が、350.0nm以下である、請求項10記載の積層複合材。
- [請求項12]           ガラスプレートの厚みが、0.3mm以上である、請求項10又は11に記載の積層複合材。
- [請求項13]           ポリアミド樹脂の厚みが、500μm以下である、請求項10から12のいずれかに記載の積層複合材。
- [請求項14]           ポリアミド樹脂の550nmにおける全光線透過率が70%以上である、請求項10から13のいずれかに記載の積層複合材。

- [請求項15]       請求項10から14のいずれかに記載の積層複合材のポリアミド樹脂層のガラスプレートと対向する面と反対の面上にディスプレイ用素子、光学用素子、又は、照明用素子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。
- [請求項16]       さらに、形成されたディスプレイ用素子、光学用素子、又は、照明用素子をガラスプレートから剥離する工程を含む、請求項15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17]       請求項1から9のいずれかに記載のポリアミド溶液、又は、請求項10から14のいずれかに記載の積層複合材を使用して製造され、前記積層複合材のポリアミド樹脂を含む、ディスプレイ用素子、光学用素子、又は、照明用素子。

[図1]



[図2]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/060426

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G69/32(2006.01)i, B32B17/10(2006.01)i, B32B27/34(2006.01)i, C08K5/00(2006.01)i, C08L77/10(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G69/32, B32B17/10, B32B27/34, C08K5/00, C08L77/10, C08K5/00-5/24, H01L51/00-51/56

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2014 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2014 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2014 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                               | Relevant to claim No.       |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| X<br>A<br>Y | JP 62-176506 A (Toyobo Co., Ltd.),<br>03 August 1987 (03.08.1987),<br>claims 1, 2; page 4, upper left column,<br>lines 10 to 19; page 5, upper left column, line<br>20 to upper right column, line 5; examples<br>(Family: none) | 1-8, 10-14<br>9, 15-17<br>8 |
| X<br>Y      | JP 8-269195 A (Zaidan Hojin Industrial<br>Technology Research Institute),<br>15 October 1996 (15.10.1996),<br>claims 1, 6; paragraphs [0057], [0059];<br>examples<br>& JP 8-190621 A                                             | 1-7, 9-17<br>8              |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
06 June, 2014 (06.06.14)

Date of mailing of the international search report  
17 June, 2014 (17.06.14)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/060426

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                             | Relevant to claim No. |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X<br>Y<br>A | JP 2006-159636 A (Toyobo Co., Ltd.),<br>22 June 2006 (22.06.2006),<br>examples<br>& WO 2006/062128 A1                                          | 1-7<br>8<br>9-17      |
| A           | WO 2012/129422 A2 (AKRON POLYMER SYSTEMS,<br>INC.),<br>27 September 2012 (27.09.2012),<br>entire text<br>& US 2012/0244330 A1 & TW 201300445 A | 1-17                  |
| A           | JP 7-258406 A (Chisso Corp.),<br>09 October 1995 (09.10.1995),<br>entire text<br>(Family: none)                                                | 1-17                  |
| P,A         | JP 2014-031452 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.),<br>20 February 2014 (20.02.2014),<br>entire text<br>(Family: none)                             | 1-17                  |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G69/32(2006.01)i, B32B17/10(2006.01)i, B32B27/34(2006.01)i, C08K5/00(2006.01)i, C08L77/10(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G69/32, B32B17/10, B32B27/34, C08K5/00, C08L77/10, C08K5/00-5/24, H01L51/00-51/56

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |                     |
|-------------|---------------------|
| 日本国実用新案公報   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 4 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 4 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 4 年 |

## 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                   | 関連する<br>請求項の番号              |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| X<br>A<br>Y     | JP 62-176506 A（東洋紡績株式会社）1987.08.03, 特許請求の範囲<br>1、2、第4頁左上欄第10-19行、第5頁左上欄第20行-右<br>上欄第5行、実施例（ファミリーなし） | 1-8, 10-14<br>9, 15-17<br>8 |
| X<br>Y          | JP 8-269195 A（財団法人工業技術研究院）1996.10.15, 【請求項1】、<br>【請求項6】、【0057】、【0059】、実施例 & JP 8-190621 A           | 1-7, 9-17<br>8              |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 6 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

繁田 えい子

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

5 2 8 2

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                       |                  |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                     | 関連する<br>請求項の番号   |
| X<br>Y<br>A           | JP 2006-159636 A (東洋紡績株式会社) 2006.06.22, 実施例 & WO 2006/062128 A1                                       | 1-7<br>8<br>9-17 |
| A                     | WO 2012/129422 A2 (AKRON POLYMER SYSTEMS, INC. ) 2012.09.27, 全文 & US 2012/0244330 A1 & TW 201300445 A | 1-17             |
| A                     | JP 7-258406 A (チッソ株式会社) 1995.10.09, 全文 (ファミリーなし)                                                      | 1-17             |
| P, A                  | JP 2014-031452 A (住友ベークライト株式会社) 2014.02.20, 全文 (ファミリーなし)                                              | 1-17             |