



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104884505 A

(43) 申请公布日 2015. 09. 02

---

(21) 申请号 201380067282. 0 (51) Int. Cl.  
(22) 申请日 2013. 12. 17 *C08G 73/10*(2006. 01)  
(30) 优先权数据 *C08L 79/08*(2006. 01)  
10-2012-0152735 2012. 12. 26 KR *C08J 5/18*(2006. 01)  
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 *G02F 1/1333*(2006. 01)  
2015. 06. 19  
(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/KR2013/011706 2013. 12. 17  
(87) PCT国际申请的公布数据  
W02014/104636 EN 2014. 07. 03  
(71) 申请人 可隆工业株式会社  
地址 韩国京畿道  
(72) 发明人 闵雄基 郑鹤基 朴晓准 洪起一  
(74) 专利代理机构 北京鸿元知识产权代理有限公司 11327  
代理人 李静 黄丽娟

权利要求书1页 说明书8页

---

(54) 发明名称

聚酰胺酸溶液、酰亚胺化膜以及显示装置

(57) 摘要

本发明涉及一种聚酰胺酸溶液、酰亚胺化膜以及显示装置,并且公开了一种聚酰胺酸溶液,该聚酰胺酸溶液的酰亚胺化膜,以及包括该酰亚胺化膜的显示装置,所述聚酰胺酸溶液为二酐和芳族二胺的反应产物,并且在形成酰亚胺化膜后,在50至540°C温度范围内的热膨胀系数为10ppm/°C以下。本发明通过应用所述聚酰胺酸溶液,可以提供一种具有优异的热稳定性、合适的挠性以及机械强度的显示器。

1. 一种聚酰胺酸溶液, 该聚酰胺酸溶液为二酐和芳族二胺的反应产物, 并且在形成酰亚胺化膜后, 在 50 至 540°C 温度范围内的热膨胀系数为 10ppm/°C 以下。

2. 根据权利要求 1 所述的聚酰胺酸溶液, 其中, 该聚酰胺酸溶液在 50 至 570°C 温度范围内的热处理过程中不发生碳化而形成基本稳定的酰亚胺化膜。

3. 根据权利要求 1 所述的聚酰胺酸溶液, 其中, 所述芳族二胺包括 2-(4-氨基苯基)-6-氨基苯并噻唑。

4. 根据权利要求 1 所述的聚酰胺酸溶液, 其中, 芳族二酐为选自在芳环间不含有 -O-、-CO-、-S-、-CONH-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-O-、-CH<sub>2</sub>- 或 -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- 链的刚性二酐的单体。

5. 根据权利要求 1 所述的聚酰胺酸溶液, 其中, 除 2-(4-氨基苯基)-6-氨基苯并噻唑以外, 所述芳族二胺包括选自在芳环间不含有 -O-、-CO-、-S-、-CONH-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-O-、-CH<sub>2</sub>- 或 -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- 链的刚性二胺的单体。

6. 一种酰亚胺化膜, 该酰亚胺化膜为二酐和芳族二胺的反应产物的酰亚胺化化合物, 并且在形成酰亚胺化膜后, 在 50 至 540°C 温度范围内的热膨胀系数为 10ppm/°C 以下。

7. 根据权利要求 6 所述的酰亚胺化膜, 其中, 所述芳族二胺包括 2-(4-氨基苯基)-6-氨基苯并噻唑。

8. 根据权利要求 6 所述的酰亚胺化膜, 其中, 芳族二酐为选自在芳环间不含有 -O-、-CO-、-S-、-CONH-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-O-、-CH<sub>2</sub>- 或 -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- 链的刚性二酐的单体。

9. 根据权利要求 6 所述的酰亚胺化膜, 其中, 除 2-(4-氨基苯基)-6-氨基苯并噻唑以外, 所述芳族二胺包括选自在芳环间不含有 -O-、-CO-、-S-、-CONH-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-O-、-CH<sub>2</sub>- 或 -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- 链的刚性二胺的单体。

10. 一种显示装置, 该显示装置包括权利要求 6 至 9 中任一项所述的酰亚胺化膜。

11. 根据权利要求 10 所述的显示装置, 其中, 所述酰亚胺化膜包括保护层。

12. 根据权利要求 10 所述的显示装置, 其中, 所述酰亚胺化膜包括基层。

13. 根据权利要求 10 至 12 中任一项所述的显示装置, 该显示装置为挠性显示装置。

## 聚酰胺酸溶液、酰亚胺化膜以及显示装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚酰胺酸溶液、酰亚胺化膜以及显示装置,更具体而言,涉及一种可用作显示装置的基层或保护层的高耐热性聚酰胺酸溶液,该聚酰胺酸溶液的酰亚胺化膜,以及包括该酰亚胺化膜的显示装置。

### 背景技术

[0002] 人们正在进入一个不受地点限制、随时随地传输和接收信息的泛网时代,并且将计算机、通讯和信息电器进行融合或结合的数字融合正在迅速地发展。因此,作为电子信息装置与人之间的界面的显示器已变得更为重要。此外,对于高分辨率、高亮度和高清晰度的图像信息的要求进一步提高,而大尺寸液晶显示器、等离子体显示器、有机发光二极管(OLED)显示器已经诞生。

[0003] 最近,薄、轻、弯曲或曲线形的显示器正受到关注,为了实现具有这些特性的显示器,已经要求以使用具有挠性的新材料的基板来替代现有的玻璃基板。

[0004] 当前开发的挠性显示器形式为 OLED 或 TFT LCD 形式,并且为通过在挠性聚合物材料基板上放置诸如 TFT 的结构来驱动显示器的模式,以及通过在聚合物材料基板上构造闸极、绝缘层、源极和漏极并最后放置电极来配置驱动显示器的单元装置的模式。然而,由于上述装置制造过程经常在高温下进行,因此在制造过程中,容易造成聚合物材料基板的尺寸变形并引起热变性(thermal denaturalization),因而导致电路图案排列不齐或聚合物基板表面性能变化,从而在用作显示器基板时存在问题。

[0005] 此外,由于塑料材料的塑料膜本身不具有支撑力,因此需要额外的在金属箔或玻璃板上使用粘合剂的粘合过程,当粘合进行得不平整时,塑料膜会具有平滑度的问题。

### 发明内容

[0006] 技术问题

[0007] 因此,本发明的一方面提供一种聚酰胺酸溶液,作为即使在高温下也可用来形成膜的聚合物材料,所述聚酰胺酸溶液由于在形成膜时优异的耐热性而具有较低的热膨胀系数,由此可用于形成显示装置的基层或保护层。

[0008] 本发明的一方面还提供一种酰亚胺化膜,该酰亚胺化膜由于优异的耐热性和较低的热膨胀系数而可用作显示装置的基层或保护层。

[0009] 本发明的一方面也提供一种显示装置,该显示装置包括具有高耐热性和低热膨胀系数的酰亚胺化膜作为基层或保护层。

[0010] 技术方案

[0011] 根据本发明的一个优选实施方案,提供一种聚酰胺酸溶液,该聚酰胺酸溶液为二酐和芳族二胺的反应产物,并且在形成酰亚胺化膜后,在 50 至 540°C 温度范围内的热膨胀系数为 10ppm/°C 以下。

[0012] 根据优选的实施方案,所述聚酰胺酸溶液在 50 至 570°C 温度范围内的热处理过程

中不发生碳化而形成基本稳定的酰亚胺化膜。

[0013] 在上述及以下公开内容中,所述“基本稳定的酰亚胺化膜”可以是如下的酰亚胺化膜:在用肉眼检查所形成的酰亚胺化膜时,足以被本领域的技术人员认知为膜的成膜状态,而不包括足以被认知为较脆的成膜状态。

[0014] 在根据本发明的优选实施方案的聚酰胺酸溶液中,所述芳族二胺可以包括2-(4-氨基苯基)-6-氨基苯并噻唑。

[0015] 在根据本发明的优选实施方案的聚酰胺酸溶液中,芳族二酐可以为选自在芳环间不含有-O-、-CO-、-S-、-CONH-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-O-、-CH<sub>2</sub>-或-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-链的刚性二酐的单体。

[0016] 在根据本发明的优选实施方案的聚酰胺酸溶液中,除2-(4-氨基苯基)-6-氨基苯并噻唑以外,所述芳族二胺可以包括选自在芳环间不含有-O-、-CO-、-S-、-CONH-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-O-、-CH<sub>2</sub>-或-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-链的刚性二胺的单体。

[0017] 根据本发明的另一优选实施方案,提供一种酰亚胺化膜,该酰亚胺化膜为二酐和芳族二胺的反应产物的酰亚胺化化合物,并且在形成酰亚胺化膜后,在50至540℃温度范围内的热膨胀系数为10ppm/℃以下。

[0018] 在根据本发明的优选实施方案的酰亚胺化膜中,所述芳族二胺可以包括2-(4-氨基苯基)-6-氨基苯并噻唑。

[0019] 在根据本发明的优选实施方案的酰亚胺化膜中,芳族二酐可以为选自在芳环间不含有-O-、-CO-、-S-、-CONH-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-O-、-CH<sub>2</sub>-或-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-链的刚性二酐的单体。

[0020] 在根据本发明的优选实施方案的酰亚胺化膜中,除2-(4-氨基苯基)-6-氨基苯并噻唑以外,所述芳族二胺可以包括选自在芳环间不含有-O-、-CO-、-S-、-CONH-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-O-、-CH<sub>2</sub>-或-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-链的刚性二胺的单体。

[0021] 本发明的一个示例性实施方案提供一种显示装置,该显示装置包括根据上述实施方案的酰亚胺化膜。

[0022] 此处,所述酰亚胺化膜可以为所述显示装置的保护层或基层。

[0023] 在上述及以下公开内容中,所述显示装置可以为挠性显示装置。

[0024] 有益效果

[0025] 根据本发明,本发明的聚酰胺酸溶液在如制造显示装置的高温工艺中可以确保优异的尺寸稳定性,特别是可以应用于需要挠性的显示装置的基层或保护层。此外,由于不需要对支撑体(金属箔和玻璃板等)使用用于固定的粘合剂,因此无需额外的粘合过程而可以使工艺简化,并且在制造显示装置的情况下,可以在不考虑温度的情况下容易地对显示装置的制造过程进行设计。

## 具体实施方式

[0026] 除非另外定义,本文中使用的全部技术及科学用语具有与本发明所属领域的技术人员所通常理解的相同含义。通常而言,本文中使用的术语为本领域中所公知,并且为常用的术语。

[0027] 如本文中所使用的,除非另外特别提及,当任何部分“包括”或“含有”任何组分时,这表示并不排除其它的组分,而是还可以包括其它的组分。

[0028] 下文中,将详细地描述本发明。

[0029] 作为优选的实施方案,本发明提供一种聚酰胺酸溶液,该聚酰胺酸溶液为芳族二酐和芳族二胺的反应产物,并且在形成酰亚胺化膜后,在 50 至 540°C 温度范围内的热膨胀系数为 10ppm/°C 以下。

[0030] 此外,所述聚酰胺酸溶液在经由 50°C 至 570°C 下的热处理而形成酰亚胺化膜的过程中不发生碳化而形成基本稳定的酰亚胺化膜。

[0031] 当将涂布聚酰胺酸溶液后酰亚胺化的酰亚胺化膜用作基层或保护层时,在上述温度范围内的热膨胀系数要考虑到模拟显示装置制造过程中的热环境变化的尺寸稳定性。

[0032] 在显示装置的制造过程中,显示装置中的基层反复地暴露在高温环境下,在这种情况下,当热膨胀系数较小时有利于显示装置的制造,并且进一步地,当热膨胀系数值在加工温度范围内较为均一时,有利于容易地设计制造过程。即,当热膨胀系数值在低温或高温下不发生变化时,有利于制造显示装置。最终,在用于显示器的显示装置中,基层需要具有较低的热膨胀系数和热膨胀线性速率。

[0033] 即,在制造电极、驱动装置的过程中,当加工温度超过 500°C 且热膨胀系数较大时,考虑到会使显示装置弯曲以及驱动装置等排列不齐,当聚酰胺酸溶液形成酰亚胺化膜时,在 50 至 540°C 下测量的热膨胀系数可以为 10ppm/°C 以下。

[0034] 在制备所述聚酰胺酸溶液时,提供此聚酰胺酸溶液的多种实施方案之一可以包括 2-(4-氨基苯基)-6-氨基苯并噻唑 (Ar2) 作为芳族二胺。

[0035] 所述 Ar2 可以是具有能够赋予耐高温特性的刚性结构的芳族二胺中的一种。

[0036] 此外,在制备所述聚酰胺酸溶液时,可以使用分子结构上不含有柔性链的二酐单体作为所述二酐。

[0037] 并且,除上述 Ar2 以外,可以使用分子结构上不含有柔性链的二胺单体作为所述芳族二胺。

[0038] 此处,所述分子结构上不含有柔性链的单体(下文中,称作刚性单体)可以定义为在芳环间不含有 -O-、-CO-、-S-、-CONH-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-O-、-CH<sub>2</sub>- 或 -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- 链即柔性链的单体。

[0039] 例如,所述二酐可以包括 3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(BPDA)或 1,2,4,5-均苯四甲酸二酐(PMDA)等,所述二胺可以包括对苯二胺(pPDA)、间苯二胺(mPDA)或 4-氨基苯基苯甲酰胺(APBA)等,但其并不局限于此。

[0040] 聚酰胺酸为使用上述刚性单体的聚合物,其可以满足耐高温性。

[0041] 通常,二胺和二酐可以以摩尔比为 1:0.99 至 0.99:1 的等摩尔量来使用,如果单体的摩尔比范围满足上述目标,则可以使用一种二酐和一种二胺,可以使用两种以上的二酐和一种以上的二胺,或者可以使用两种以上的二胺和一种以上的二酐。

[0042] 同时,作为所述二胺,可以将 Ar2 单独使用或与其它刚性单体组合使用,并且当使用刚性单体作为所述二酐时,随着二胺中 Ar2 用量的提高,可以进一步满足耐高温性。然而,取决于二酐的组合,热膨胀系数可能会降低,并且聚酰胺酸溶液在 50°C 至 570°C 下的热处理过程中发生碳化而无法形成膜。

[0043] 然而,无论二酐的组合比例是否合适,作为二胺,在以预定含量包含 Ar2 或与 Ar2 相组合的情况下,都难以表现出耐高温性。

[0044] 当聚合作为聚酰亚胺前体的聚酰胺酸溶液时,将二酐组分和二胺组分以基本等摩

尔的量溶解在有机溶剂中并相互反应来制备聚酰胺酸溶液。

[0045] 对于聚合反应条件没有特别限制。然而,优选反应温度为-20至80℃,反应时间为2至48小时。并且,更优选聚合反应在氩气或氮气等惰性气体的气氛下进行。

[0046] 对用于聚合聚酰胺酸溶液的有机溶剂没有特别限制,只要该有机溶剂能够溶解聚酰胺酸即可。已知的反应溶剂使用选自间甲酚、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺(DMAc)、二甲基亚砜(DMSO)、丙酮和乙酸乙酯(diethyl acetate)的至少一种极性溶剂。另外,作为所述反应溶剂,可以使用诸如四氢呋喃(THF)和三氯甲烷的低沸点溶剂,或诸如 $\gamma$ -丁内酯的低吸收性溶剂。

[0047] 对于所述有机溶剂的量没有特别限制。然而,为了制得具有合适的分子量和粘度的聚酰胺酸溶液,基于聚酰胺酸溶液的总量,有机溶剂的量优选为50至95wt%,更优选为70至90wt%。

[0048] 同时,将以此方法制备的聚酰胺酸溶液酰亚胺化来制备酰亚胺化膜。此处,鉴于热稳定性,优选所制备的酰亚胺化膜的玻璃化转变温度为500℃以上。

[0049] 即,由于聚酰亚胺类聚合物作为一种公知的耐高温材料显示出300℃以上的T<sub>g</sub>和较低的热膨胀系数,因此可以在300℃以上的温度下制备TFT等,从而有利于形成图案。另外,由于聚酰亚胺类聚合物可以在不使用粘合剂的情况下固定在支撑体上,因此该聚酰亚胺类聚合物可以是一种非常有利于容易地保持平滑度并实现挠性显示器的材料。

[0050] 由聚酰胺酸溶液制备酰亚胺化膜的方法可以采用模拟挠性显示器制造过程的方法,并且可以包括将聚酰胺酸溶液均匀地涂布在支撑体上之后进行酰亚胺化的方法。即,在显示装置的制造过程中,通常将电极和显示单元等依次层合在基层上,而将聚酰胺酸溶液用作所述基层的一种方法可以包括如下方法:将聚酰胺酸溶液涂布在单独的支撑体上并进行酰亚胺化而制备酰亚胺化膜,通过常规方法在该酰亚胺化膜上进行层合显示装置的过程,并最终剥离支撑体。在这种情况下,与将膜形式的塑料材料应用于基板的情况相比,有利于改善基层的平整性。

[0051] 另外,可以将通过在层合于显示装置上的组件上涂布聚酰胺酸溶液而酰亚胺化的聚酰亚胺涂层应用于保护层。

[0052] 在这种情况下,鉴于涂布的施用性能和涂布的均匀性,优选聚酰胺酸溶液的粘度为50至1,000泊。

[0053] 作为可用于形成酰亚胺化膜的酰亚胺化方法,可以采用热酰亚胺化法、化学酰亚胺化法,或者热酰亚胺化法与化学酰亚胺化法的组合。所述化学酰亚胺化法为向聚酰胺酸溶液中加入脱水剂(其以诸如乙酸酐的酸酐为代表)和酰亚胺化催化剂(其以诸如异喹啉、 $\beta$ -甲基吡啶和吡啶的叔胺等为代表)的酰亚胺化方法。在热酰亚胺化法或热酰亚胺化法与化学酰亚胺化法组合的情况下,聚酰胺酸溶液的加热条件可以根据聚酰胺酸溶液的种类以及所需的酰亚胺化膜厚度等而改变。

[0054] 在组合使用热酰亚胺化法和化学酰亚胺化法的情况下,将对形成酰亚胺化膜的方法的更详细实例进行描述。向聚酰胺酸溶液中加入脱水剂和酰亚胺化催化剂。然后,将该聚酰胺酸溶液浇铸在单独的支撑体上,并在80至200℃、优选为100至180℃下加热而使脱水剂和酰亚胺化催化剂活化。其后,将该聚酰胺酸溶液部分固化并干燥,然后在200至570℃下加热5至400秒,制得酰亚胺化膜。

[0055] 可以通过前述方法将显示装置组件等层合在上述酰亚胺化膜上,并将通过向聚酰胺酸溶液中加入脱水剂和酰亚胺化催化剂而制备的溶液涂布在显示装置组件上而形成酰亚胺化膜,然后可以将该酰亚胺化膜用作保护层。

[0056] 以此方式制得的酰亚胺化膜在 50 至 540℃ 温度范围内的热膨胀系数为 10ppm/℃ 以下。

[0057] 如上所述,通过将所述聚酰胺酸溶液应用于显示装置,可以提供一种具有优异的热稳定性、合适的挠性以及机械强度的显示装置。

[0058] 下文中,将参照下面的实施例对本发明进行更详细的描述。然而,本发明的范围并不局限于此。

[0059] < 实施例 1 >

[0060] 将 900g N, N- 二甲基乙酰胺 (DMAc) 装入装备有搅拌器、氮气注射器、滴液漏斗、温度控制器和冷却器作为反应器的 1L 反应器中,同时通过氮气,然后将该反应器的温度调节至 25℃,溶解 146.41g(100mol%) 二胺 Ar2,并将所得溶液保持在 25℃。向其中加入 141.41g(100mol%) 的二酐 PMDA 并搅拌 24 小时,制得粘度为 280 泊的聚酰胺酸溶液。在这种情况下,该聚酰胺酸溶液的粘度为使用 Brookfield 粘度计测量的值。

[0061] 为了对将上述聚酰胺酸溶液用作挠性显示器用基层或保护层进行模拟和评估,将制得的聚酰胺酸溶液在真空中消泡后于室温下冷却,在不锈钢板上浇铸至 60 至 100 μm 厚度,使用热风在 150℃ 下干燥 10 分钟以下,升温至 450℃,经 1 小时加热至 570℃ 后缓慢冷却,然后与支撑体分离,制得厚度为 10 至 15 μm 的聚酰胺层。

[0062] < 实施例 2 >

[0063] 将 900g N, N- 二甲基乙酰胺 (DMAc) 装入装备有搅拌器、氮气注射器、滴液漏斗、温度控制器和冷却器作为反应器的 1L 反应器中,同时通过氮气,然后将该反应器的温度调节至 25℃,溶解 146.41g(100mol%) 二胺 Ar2,并将所得溶液保持在 25℃。向其中加入 127.60g(90mol%) 的二酐 PMDA 并完全溶解,然后加入 19.12g(10mol%) 的二酐 BPDA 并搅拌 24 小时,制得粘度为 257 泊的聚酰胺酸溶液。在这种情况下,该聚酰胺酸溶液的粘度为使用 Brookfield 粘度计测量的值。

[0064] 为了对将上述聚酰胺酸溶液用作挠性显示器用基层或保护层进行模拟和评估,将制得的聚酰胺酸溶液在真空中消泡后于室温下冷却,在不锈钢板上浇铸至 60 至 100 μm 厚度,使用热风在 150℃ 下干燥 10 分钟以下,升温至 450℃,经 1 小时加热至 570℃ 后缓慢冷却,然后与支撑体分离,制得厚度为 10 至 15 μm 的聚酰胺层。

[0065] < 实施例 3 >

[0066] 将 900g N, N- 二甲基乙酰胺 (DMAc) 装入装备有搅拌器、氮气注射器、滴液漏斗、温度控制器和冷却器作为反应器的 1L 反应器中,同时通过氮气,然后将该反应器的温度调节至 25℃,溶解 146.41g(100mol%) 二胺 Ar2,并将所得溶液保持在 25℃。向其中加入 99.24g(70mol%) 的二酐 PMDA 并完全溶解,然后加入 57.37g(30mol%) 的二酐 BPDA 并搅拌 24 小时,制得粘度为 324 泊的聚酰胺酸溶液。在这种情况下,该聚酰胺酸溶液的粘度为使用 Brookfield 粘度计测量的值。

[0067] 为了对将上述聚酰胺酸溶液用作挠性显示器用基层或保护层进行模拟和评估,将制得的聚酰胺酸溶液在真空中消泡后于室温下冷却,在不锈钢板上浇铸至 60 至 100 μm 厚

度,使用热风在 150℃ 下干燥 10 分钟以下,升温至 450℃,经 1 小时加热至 570℃ 后缓慢冷却,然后与支撑体分离,制得厚度为 10 至 15  $\mu\text{m}$  的聚酰胺层。

[0068] < 比较例 1 >

[0069] 将 900g N,N- 二甲基乙酰胺 (DMAc) 装入装备有搅拌器、氮气注射器、滴液漏斗、温度控制器和冷却器作为反应器的 1L 反应器中,同时通过氮气,然后将该反应器的温度调节至 25℃,溶解 146.41g(100mol%) 二胺 Ar2,并将所得溶液保持在 25℃。向其中加入 70.89g(50mol%) 的二酐 PMDA 并完全溶解,然后加入 95.62g(30mol%) 的二酐 BPDA 并搅拌 24 小时,制得粘度为 309 泊的聚酰胺酸溶液。在这种情况下,该聚酰胺酸溶液的粘度为使用 Brookfield 粘度计测量的值。

[0070] 为了对将上述聚酰胺酸溶液用作挠性显示器用基层或保护层进行模拟和评估,将制得的聚酰胺酸溶液在真空中消泡后于室温下冷却,在不锈钢板上浇铸至 60 至 100  $\mu\text{m}$  厚度,使用热风在 150℃ 下干燥 10 分钟以下,升温至 450℃,经 1 小时加热至 570℃ 后缓慢冷却,然后与支撑体分离。然而,该聚酰胺酸溶液发生碳化而无法制得膜。

[0071] < 比较例 2 >

[0072] 将 900g N,N- 二甲基乙酰胺 (DMAc) 装入装备有搅拌器、氮气注射器、滴液漏斗、温度控制器和冷却器作为反应器的 1L 反应器中,同时通过氮气,然后将该反应器的温度调节至 25℃,溶解 70.29g(100mol%) 二胺 pPDA,并将所得溶液保持在 25℃。向其中加入 141.78g(100mol%) 的二酐 PMDA 并搅拌 24 小时,制得粘度为 434 泊的聚酰胺酸溶液。在这种情况下,该聚酰胺酸溶液的粘度为使用 Brookfield 粘度计测量的值。

[0073] 为了对将上述聚酰胺酸溶液用作挠性显示器用基层或保护层进行模拟和评估,将制得的聚酰胺酸溶液在真空中消泡后于室温下冷却,在不锈钢板上浇铸至 60 至 100  $\mu\text{m}$  厚度,使用热风在 150℃ 下干燥 10 分钟以下,升温至 450℃,经 1 小时加热至 570℃ 后缓慢冷却,然后与支撑体分离。然而,该聚酰胺酸溶液发生碳化而无法制得膜。

[0074] < 比较例 3 至 6 >

[0075] 除了将比较例 2 中的二胺和二酐的组分及加入量如下表 1 所示的组分和加入摩尔比进行改变以外,通过相同方法制得的聚酰胺酸溶液在 570℃ 下发生碳化而无法制得膜,其结果如下表 1。

[0076] < 比较例 7 至 8 >

[0077] 除了将比较例 3 中的二胺和二酐的组分及加入量如下表 1 所示的组分和加入摩尔比进行改变以外,通过相同的方法制得聚酰胺酸溶液和聚酰亚胺涂层。对所制得的酰亚胺化膜测量热膨胀系数和热解温度如下,其结果如下表 1。

[0078] (1) 热膨胀系数

[0079] 在测量热膨胀系数之前,将相应的样品在 150℃ 下退火 20 分钟而使膜中的水分最小化。热膨胀系数的测量方法通过剪切 4mm 宽  $\times$  20mm 长的部分聚酰亚胺涂层样品,并使用 Perkin Elmer Corporation 的热机械设备测量其热膨胀系数来进行。将样品悬挂在石英钩上并施加 50mN 的力,然后将该样品在氮气环境下以 10℃ /min 的加热速率从 35℃ 加热至 540℃ 来测量热膨胀系数。将 50℃ 至 540℃ 温度范围内的热膨胀系数计算至第一小数位,单位以 [ppm/℃] 表示。

[0080] (2) 成膜性能



[0081] 用肉眼对通过在 50 至 570℃ 下加热所制备的聚酰胺酸溶液而制得的酰亚胺化膜的成膜形式进行检查, 并且, 将形成膜且形成稳定的酰亚胺化膜的情况标记为 '○', 将形成的酰亚胺化膜较脆的情况标记为 '△', 将聚酰胺酸溶液发生碳化而没有形成膜的情况标记为 '×'。

[0082] (3) 热解温度

[0083] 使用 Perkin Elmer Corporation 的 TGA 测量设备来进行热解温度的测量。将酰亚胺化膜剪切成 3mm×3mm 的尺寸, 并放置在经预处理和称重过的扇形物 (fan) 上, 然后在 110℃ 下隔离 30 分钟并在室温下冷却, 然后再次以 10℃ /min 的速率加热至 700℃ 来测量重量减轻。通过设定对于初始加载的酰亚胺化膜重量的重量减轻比例为 1% 的温度来计算热解温度。

[0084] [表 1]

[0085]

分类	组成(摩尔比%)				热膨胀系数 [ppm/°C]	热解温度 [°C]	成膜性能 (○/△/×)
	二酐		二胺				
	PMDA	BPDA	Ar2	pPDA			
实施例 1	100	-	100	-	-0.21	614	△
实施例 2	90	10	100	-	0.84	609	○
实施例 3	70	30	100	-	4.88	604	○
比较例 1	50	50	100	-	×	×	×
比较例 2	100	-	-	100	×	×	×
比较例 3	90	10	-	100	×	×	×
比较例 4	70	30	-	100	×	×	×
比较例 5	50	50	-	100	×	×	×
比较例 6	70	30	10	90	×	×	×
比较例 7	70	30	30	70	21.84	581	△
比较例 8	70	30	50	50	17.65	589	△

[0086] 如上述性能评估结果, 对根据本发明的实施方案的聚酰胺酸溶液进行酰亚胺化和涂布不存在问题。即使在 50 至 540℃ 温度范围内的热膨胀系数测量结果为 10ppm/°C 以下, 且在成膜过程中将聚酰亚胺涂层加热至 570℃, 由根据实施例 1 至 3 的聚酰胺酸溶液制得的聚酰亚胺涂层也可以形成膜。因此, 预期在如制造显示装置的高温工艺中, 其可以确保优异的尺寸稳定性。

[0087] 相反, 由根据比较例 1 至 6 的聚酰胺酸溶液制得的聚酰亚胺涂层没有经受住高达 570℃ 的成膜过程而发生了碳化, 其原因在于, 该聚酰亚胺涂层与根据实施例的聚酰亚胺涂层相比具有较低的耐热性。然而, 在比较例 7 至 8 中, 随着 Ar2 量的增加, 聚酰亚胺涂层即使在高达 570℃ 的成膜过程中也没有发生碳化而形成了膜, 但所形成的膜较脆。由上述结果

证实,其热解温度和热膨胀系数略微下降,对于形成显示装置的基层或保护层而言并非是最优化的。

[0088] 虽然已经出于举例说明的目的而公开了本发明的优选实施方案,但本领域的技术人员将会理解,在不背离如所附权利要求中公开的本发明范围和精神的情况下,可以进行各种修改、添加和替换。