



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201425393 A

(43) 公開日：中華民國 103 (2014) 年 07 月 01 日

(21) 申請案號：102148251

(22) 申請日：中華民國 102 (2013) 年 12 月 25 日

(51) Int. Cl. : C08G73/10 (2006.01)

C08L79/08 (2006.01)

G02F1/1333 (2006.01)

(30) 優先權：2012/12/26 南韓

10-2012-0152735

(71) 申請人：可隆股份有限公司 (南韓) KOLON INDUSTRIES, INC. (KR)

南韓

(72) 發明人：閔雄基 MIN, WOONG KI (KR) ; 鄭鶴基 JUNG, HAK GEE (KR) ; 朴曉準 PARK,

HYO JUN (KR) ; 洪起一 HONG, KI IL (KR)

(74) 代理人：洪堯順

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 18 頁

(54) 名稱

聚醯胺酸溶液、醯亞胺薄膜及顯示裝置

SOLUTION OF POLYIMIDE PRECURSOR, IMIDIZATION FILM AND DISPLAY DEVICE

(57) 摘要

本發明係關於一種聚醯胺酸溶液、一種醯亞胺薄膜以及一種顯示裝置，以及揭示一種在形成醯亞胺薄膜之後於 50°C~540°C 溫度範圍內之熱膨脹係數不高於 10ppm/°C 的聚醯胺酸溶液、一種該聚醯胺酸溶液的醯亞胺薄膜、以及一種包含該醯亞胺薄膜的顯示裝置。本發明藉由使用該聚醯胺酸溶液，可以提供一種具有優良熱穩定性、適當的可撓性和機械性強度的顯示器。



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201425393 A

(43) 公開日：中華民國 103 (2014) 年 07 月 01 日

(21) 申請案號：102148251

(22) 申請日：中華民國 102 (2013) 年 12 月 25 日

(51) Int. Cl. : C08G73/10 (2006.01)

C08L79/08 (2006.01)

G02F1/1333 (2006.01)

(30) 優先權：2012/12/26 南韓

10-2012-0152735

(71) 申請人：可隆股份有限公司 (南韓) KOLON INDUSTRIES, INC. (KR)

南韓

(72) 發明人：閔雄基 MIN, WOONG KI (KR) ; 鄭鶴基 JUNG, HAK GEE (KR) ; 朴曉準 PARK,

HYO JUN (KR) ; 洪起一 HONG, KI IL (KR)

(74) 代理人：洪堯順

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 18 頁

(54) 名稱

聚醯胺酸溶液、醯亞胺薄膜及顯示裝置

SOLUTION OF POLYIMIDE PRECURSOR, IMIDIZATION FILM AND DISPLAY DEVICE

(57) 摘要

本發明係關於一種聚醯胺酸溶液、一種醯亞胺薄膜以及一種顯示裝置，以及揭示一種在形成醯亞胺薄膜之後於 50°C~540°C 溫度範圍內之熱膨脹係數不高於 10ppm/°C 的聚醯胺酸溶液、一種該聚醯胺酸溶液的醯亞胺薄膜、以及一種包含該醯亞胺薄膜的顯示裝置。本發明藉由使用該聚醯胺酸溶液，可以提供一種具有優良熱穩定性、適當的可撓性和機械性強度的顯示器。

發明摘要

※ 申請案號：102148251

C08G 73/10 (2006.01)

※ 申請日：102 12 25

※IPC 分類：

C08L 79/08 (2006.01)

G02F 1/1333 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

聚醯胺酸溶液、醯亞胺薄膜及顯示裝置/SOLUTION OF POLYIMIDE
PRECURSOR, IMIDIZATION FILM AND DISPLAY DEVICE

【中文】

本發明係關於一種聚醯胺酸溶液、一種醯亞胺薄膜以及一種顯示裝置，以及揭示一種在形成醯亞胺薄膜之後於 50°C~540°C 溫度範圍內之熱膨脹係數不高於 10ppm/°C 的聚醯胺酸溶液、一種該聚醯胺酸溶液的醯亞胺薄膜、以及一種包含該醯亞胺薄膜的顯示裝置。本發明藉由使用該聚醯胺酸溶液，可以提供一種具有優良熱穩定性、適當的可撓性和機械性強度的顯示器。

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】： 無

【本代表圖之符號簡單說明】：

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

聚醯胺酸溶液、醯亞胺薄膜及顯示裝置/ SOLUTION OF POLYIMIDE PRECURSOR, IMIDIZATION FILM AND DISPLAY DEVICE

【技術領域】

【0001】 本發明是關於一種聚醯胺酸溶液、一種醯亞胺薄膜及一種顯示裝置，更特別地，是關於一種具有高耐熱性之聚醯胺酸溶液、一種該聚醯胺酸溶液的醯亞胺薄膜、以及一種包含該醯亞胺薄膜的顯示裝置，該聚醯胺酸溶液可用作為該顯示裝置的一基底層或一保護層。

【先前技術】

【0002】 一個不受場所限制，隨時隨地都可接收發送資訊的時代正在展開，並且把電腦、通信、資訊家電相互融和或結合的數位匯流(digital convergence)正在迅速地發展。因此，顯示器(display)作為電子資訊裝置與人類間之介面，其重要性越發彰顯。除此之外，對畫質的要求越來越多，畫質不僅要有高解析度，而且要有高輝度和高清晰度，符合此要求的大畫面的液晶顯示器(Liquid crystal display, LCD)、電漿顯示器(plasma display)、有機發光二極體(Organic Light-Emitting Diode, OLED)等已經誕生。

【0003】 最近，薄、輕、可彎曲的或曲面型的顯示器正受到矚目，為了具體實現具有這些特性的顯示器，已要求使用具有可撓性基板的新材料來代替現有的玻璃基板。

【0004】 現在已開發的可撓性顯示器是一種 OLED 或者一種 TFT LCD 形態、一種藉由在一可撓性高分子材料基板上放置如 TFT 結構的驅動顯示器的模式、以及一種配置單元裝置之模式，用於藉由在該高分子材料基板上構成一閘極、一絕緣層、一源極以及一汲極進而最後放置電極來驅動顯示器。然而，由於上述裝置之製程都是在高溫下進行，因此在製造時，很容易發生高分子材料基板尺寸變形，並引起熱質變(thermal denaturalization)，因此導致電路圖型排列不對齊或高分子基板的表面特性發生變化，從而導致在作為顯示器基板時，出現問題。

【0005】 更進一步，塑膠材質的塑膠薄膜其本身沒有支撐力，所以黏著在金屬箔或者玻璃板上時，需要使用黏著劑，這樣就增加了黏貼的工序，當黏合不平整的時候，該塑膠薄膜會出現平滑度的問題。

【發明內容】

【0006】 因此，本發明揭示一種聚醯胺酸溶液，即使在高溫條件下也可作為形成薄膜的高分子材料，當薄膜形成時由於具有優良的耐熱性及低熱膨脹係數(Thermal Expansion Coefficient)，從而可用於形成顯示裝置的一基底層或者一保護層。

【0007】 另外，本發明還揭示一種醯亞胺薄膜，具有優良的耐熱性及低熱膨脹係數，因此可用作為顯示裝置的一基底層或者一保護層。

【0008】 此外，本發明也提供一種顯示裝置，包含一具有高耐熱性和低熱膨脹係數的醯亞胺薄膜，作為一基底層或者一保護層。

【0009】 因此，根據本發明之較佳實施例，提供一種聚醯胺酸溶液，其是芳香族二酞類和芳香族二胺類的一反應生成物，該聚醯胺酸溶液在形成一醯亞胺薄膜後，具有在 50°C~540°C 溫度範圍內之熱膨脹係數不高於 10ppm/°C。

【0010】 根據本發明之較佳實施例，該聚醯胺酸溶液在 50°C 到 570°C 溫度範圍內進行熱處理時，不會產生碳化，能夠實質形成穩定的醯亞胺薄膜。

【0011】 在上述及以下的記載中，所謂“實質穩定的醯亞胺薄膜”，可包含該醯亞胺薄膜在成膜過程為被所屬技術領域中具有通常知識者用肉眼確認所形成之薄膜，且不可包含成膜過程被認為脆化(brittle)的薄膜。

【0012】 根據本發明較佳實施例之該聚醯胺酸溶液中，該芳香族二胺類可包含 2-(4-氨基苯基)-6-氨基苯並惡唑鎧。

【0013】 根據本發明較佳實施例之該聚醯胺酸溶液中，該芳香族二酞類之單體為一硬質二酞類，但該硬質二酞類芳香環間之鍵結不包含任一-O-官能基、-CO-官能基、-CONH-官能基、-S-官能基、-SO₂-官能基、-CO-O-官能基、-CH₂-官能基、以及-C(CH₃)₂-官能基。

【0014】 根據本發明較佳實施例之該聚醯胺酸溶液中，該芳香族二

胺類之單體為一硬質二胺類，但該硬質二胺類芳香族環間之鍵結不包含任一-O-官能基、-CO-官能基、-CONH-官能基、-S-官能基、-SO₂-官能基、-CO-O-官能基、-CH₂-官能基、以及-C(CH₃)₂-官能基，惟 2-(4-氨基苯)-6-氨基苯並惡唑鏈為唯一例外。

【0015】 根據本發明之另一較佳實施例，揭示一種醯亞胺薄膜，其為芳香族二酞類和芳香族二胺類的反應生成物之一醯亞胺化的化合物，在形成醯亞胺薄膜後，具有在 50°C~540°C 溫度範圍內之熱膨脹係數不高於 10ppm/°C。

【0016】 根據本發明較佳實施例之該醯亞胺薄膜中，該芳香族二胺類可包含 2-(4-氨基苯)-6-氨基苯並惡唑鏈。

【0017】 根據本發明較佳實施例之該醯亞胺薄膜中，該芳香族二酞類之單體為一硬質二酞類，但該硬質二酞類芳香環間之鍵結不包含任一-O-官能基、-CO-官能基、-CONH-官能基、-S-官能基、-SO₂-官能基、-CO-O-官能基、-CH₂-官能基、以及-C(CH₃)₂-官能基。

【0018】 根據本發明較佳實施例之該醯亞胺薄膜中，該芳香族二胺類之單體為一硬質二胺類，但該硬質二胺類芳香族環間之鍵結不包含任一-O-官能基、-CO-官能基、-CONH-官能基、-S-官能基、-SO₂-官能基、-CO-O-官能基、-CH₂-官能基、以及-C(CH₃)₂-官能基，惟 2-(4-氨基苯)-6-氨基苯並惡唑鏈為唯一例外。

【0019】 根據本發明之較佳實施例，揭示一種包含依據上述實施例之醯亞胺薄膜的顯示裝置。

【0020】 該醯亞胺薄膜可以是該顯示裝置的一保護層或者是一基底層。

【0021】 在上述及以下的記載中，該顯示裝置可以是一種可撓性顯示裝置。

【0022】 根據本發明，該聚醯胺酸溶液能夠被使用在製造顯示裝置之高溫製程中，以確保優良的尺寸穩定性，特別是可適用於需要可撓性的顯示裝置的基底層或者保護層。

【0023】 更進一步，在為了固定而使用的支撐板(金屬箔，玻璃板等)

上，不需要使用黏著劑，因此不需要爲了黏著增加額外程序，從而簡化製程，由於製造顯示裝置不再受到溫度嚴格的限制，因此顯示裝置製程設計變得更加簡易。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

【0024】 以下配合表單及元件符號對本發明之實施方式做更詳細的說明，俾使熟習該項技藝者在研讀本說明書後能據以實施。

【0025】 根據本發明之較佳實施例，聚醯胺酸溶液是芳香族二酞類和芳香族二胺類的反應生成物，該聚醯胺酸溶液在形成醯亞胺薄膜後，具有在 50°C~540°C 溫度範圍內之熱膨脹係數(Thermal Expansion Coefficient)不高於 10ppm/°C。

【0026】 此外，該聚醯胺酸溶液藉由 50°C 到 570°C 的熱處理而形成實質穩定之醯亞胺薄膜，且該過程中不會出現碳化。

【0027】 當在塗敷聚醯胺酸溶液後醯亞胺化的醯亞胺薄膜用作基底層或保護層時，在上述溫度範圍內的熱膨脹係數要考慮到模擬經由顯示裝置的製程所遭遇之熱環境變化的尺寸穩定性。

【0028】 在顯示裝置的製造過程中基底層會反覆暴露在高溫環境下，在此狀況下熱膨脹係數越小，對製造顯示裝置越有利，更進一步，加工溫度範圍內，熱膨脹係數值越一致，越有利於製程設計。即，無論在低溫或者高溫，熱膨脹係數值越均一越有利於顯示裝置之製程。結論就是對於顯示器需要的顯示裝置，基底層需要具有低的熱膨脹係數及線熱膨脹指數。

【0029】 即，在電極及驅動裝置之製造過程中，當其製程溫度超過 500°C，且熱膨脹很大的情況下，考慮到顯示裝置會出現彎折現象，導致驅動裝置及其他裝置排列不對齊(Misalignment)，當聚醯胺酸溶液形成醯亞胺薄膜的時候，該醯亞胺薄膜在 50°C~540°C 下所測定的熱膨脹係數不高於 10ppm/°C。

【0030】 在眾多實施例中之一所使用之聚醯胺酸溶液，在製備該聚醯

胺酸溶液所使用之芳香族二胺類可為 2-(4-氨基苯基)-6-氨基苯並惡唑鏈 (2-(4-Aminophenyl)-6-aminobenzoxazole, Ar2)。

【0031】 該 Ar2 可為具有硬質結構的芳香族二胺類中的一種，該結構賦予 Ar2 高耐熱特性。

【0032】 除此之外，當製備聚醯胺酸溶液時，所使用之芳香族二酐類單體可為分子構造不含撓性鏈(flexible chain)之二酐類分子。

【0033】 並且除了上述 Ar2 以外，所使用之芳香族二胺類單體可為分子構造不含撓性鏈(flexible chain)之二胺類分子。

【0034】 根據以上所述，分子構造不含撓性鏈之單體(以下稱為硬質單體)可被定義為該單體不含任一-O-官能基、-CO-官能基、-S-官能基、-CONH-官能基、-SO₂-官能基、-CO-O-官能基、-CH₂-官能基、以及-C(CH₃)₂-官能基；也就是說，以上所述之官能基被定義為芳香環之間之撓性鍵。

【0035】 舉例來說，芳香族二酐類可包括聯苯四甲酸二酐 (3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic Dianhydride, BPDA)，均苯四甲酸二酐 (1,2,4,5-benzenetetracarboxylic dianhydride, PMDA)等。芳香族二胺類可包括對苯二胺(para-Phenylene Diamine, pPDA)，間苯二胺(meta-Phenylene Diamine, mPDA)，4-氨基苯基苯甲醯胺(4-aminophenyl)benzamide, APBA)等，但不僅只限於此範疇。

【0036】 聚醯胺酸溶液為使用硬質單體的高分子，可以滿足高耐熱性的要求。

【0037】 通常二胺類和二酐類是以等莫耳比進行使用的，芳香族二胺類和芳香族二酐類的莫耳比可從 1:0.99 到 0.99:1，如果使用之該芳香族二胺類和該芳香族二酐類之莫耳比符合上述之範圍，可以使用芳香族二酐和芳香族二胺各一種，或者芳香族二酐兩種以上和芳香族二胺一種以上，或者使用芳香族二胺兩種以上和芳香族二酐一種以上。

【0038】 與此同時，以芳香族二胺類來說，可單獨使用 Ar2 或和其他的硬質單體合併使用。當結合另一硬質芳香族二酐類一起使用時，隨著 Ar2 使用量的增加，聚醯胺酸溶液越能達到高耐熱性。然而，由於和芳香族二酐類合併使用，聚醯胺酸溶液之熱膨脹係數會降低，進行 50°C 到 570°C

的熱處理時，會發生碳化而無法成膜。

【0039】 但是無論芳香族二酐類的混合比例是否合適，對芳香族二胺類來說，只要有使用 Ar2 為預先設定成分，無論是單獨或是合併使用，這些情況都很難達到高耐熱性。

【0040】 當聚醯胺酸溶液為聚醯亞胺的前驅物時，在聚合該聚醯胺酸溶液時，將接近等莫耳量的芳香族二酐和芳香族二胺溶在有機溶劑中，並將該兩成分互相反應以製備該聚醯胺酸溶液。

【0041】 雖然不特別限制反應時的條件，但是溫度最好為 $-20^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ ，反應的時間最好是 2~48 小時。另外，反應最好能在氬氣或者氮氣等惰性氣體中執行。

【0042】 對於使用於聚合聚醯胺酸溶液之有機溶劑，只要聚醯胺酸能溶於該有機溶劑，並沒有特殊的限制。一眾所周知的反應溶劑至少使用一以下所示之極性溶劑：m-甲酚、N-甲基-2-甲苯(N-methyl-2-pyrrolidone，NMP)、二甲基甲醯胺(dimethylformamide，DMF)、二甲基乙醯胺(dimethylacetamide，DMAc)、二甲基亞砜(dimethylsulfoxide，DMSO)、丙酮、醋酸乙酯。除此之外如還有四氫呋喃(tetrahydrofuran，THF)、三氯甲烷等低沸點的溶液，另外如 γ -丁內酯等低吸收性的溶液，這些溶液都可使用。

【0043】 對於該有機溶劑的含量，並沒有特別的限定，為了獲得分子量和黏度都適當的聚醯胺酸溶液，有機溶劑最好占溶液重量的 50~95 wt%，要想更好最好占溶液重量的 70~90 wt%。

【0044】 與此同時，要將該聚醯胺酸溶液醯亞胺化以製作醯亞胺薄膜，在考慮到該醯亞胺薄膜的熱穩定性下，該所製作的醯亞胺薄膜的玻璃轉化溫度最好是 500°C 或以上。

【0045】 即，聚醯亞胺高分子類是為大眾所熟知的高耐熱材料，具有 300°C 以上的玻璃轉化溫度(Tg)和較低的熱膨脹係數，在 300°C 或以上的溫度下可製作 TFT 等，因此有利於模型(pattern)形成，即使不使用黏著劑，也可固定在支撐物上，所以該聚醯亞胺高分子類可以很容易地保持平滑度，從而為一可有利使用在可撓性顯示器中的材料。

【0046】 以聚醯胺酸溶液製作醯亞胺薄膜的方法可以使用類比可撓性顯示器製程的方法，將聚醯胺酸溶液均勻地塗敷在支撐物上之後可採用醯亞胺化的方法。即，一般在製作顯示器時，會依照順序將電極、顯示元件及其他元件層疊在基底層上，而使用醯胺酸溶液作為基底層的方法是將醯胺酸溶液鍍在一單獨之支撐物上，然後將其醯亞胺化以製成醯亞胺薄膜，接著以一般製作顯示器之方法，將各元件層疊在該醯亞胺薄膜上，最後撥離支撐物。這與將塑膠薄膜使用在基板的情況相比，在提高基底層的平整性上很占優勢。

【0047】 另外在顯示裝置上層疊的元件上塗敷聚醯胺酸溶液，可以將醯亞胺化的聚醯亞胺塗層作為保護層使用。

【0048】 此時考慮到鍍層的製程加工性和均勻性，聚醯胺酸溶液的黏度最好是在 50~1,000 poise。

【0049】 形成醯亞胺薄膜時可適用的醯亞胺化方法有熱醯亞胺化方法、化學醯亞胺化方法，此外也可採用熱醯亞胺化方法和化學醯亞胺化方法並行的方法。化學醯亞胺化方法是在聚醯胺酸溶液中，加入以乙酸酐的酸酐作為脫水劑之代表，加入以異喹啉、 β -甲基吡啶及吡啶等 3 級胺等作為聚醯亞胺化催化劑之代表。在熱醯亞胺化方法或者熱醯亞胺化方法和化學醯亞胺化方法並行的情況下，聚醯胺酸溶液的加熱條件會依據聚醯胺酸溶液的種類、以及要求的醯亞胺薄膜的厚度等發生變化。

【0050】 在使用熱醯亞胺化方法和化學醯亞胺化方法並行的情況下，以醯亞胺薄膜成形之方法為例進行更具體的說明的話，在聚醯胺酸溶液中加入脫水劑和醯亞胺化催化劑，然後將該聚醯胺酸溶液固定塗敷在支撐物上進行 80°C~200°C 加熱，最好是在 100°C~180°C 加熱，以活化脫水劑及醯亞胺化催化劑，之後該聚醯胺酸溶液會部分硬化及乾燥，再在 200~570°C 溫度內進行 5~400 秒的加熱，進而得到醯亞胺薄膜。

【0051】 在該醯亞胺薄膜上，使用上述的方法將顯示裝置等元件按順序層疊上去，將加入脫水劑和醯亞胺化催化劑之聚醯胺酸溶液塗敷在顯示裝置元件上，以形成醯亞胺薄膜，該醯亞胺薄膜可作為保護層使用。

【0052】 以此方式得到的該醯亞胺薄膜在 50°C~540°C 溫度範圍內具

有熱膨脹指數不高於 10ppm/°C。

【0053】 正如上文所述，將聚醯胺酸溶液用於顯示裝置上，可以提供具有優良的熱穩定性、適當的可撓性及機械強度的顯示裝置。以下，將通過實例對本發明進行更詳細的說明，但是本發明的適用範圍並不受以下實例的限定。

[示例 1]

【0054】 將 900g 之 N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)注入帶有攪拌器、氮氣注入器、滴液漏斗、溫度控制器及冷卻器的 1L 反應器內，同時通入氮氣，然後將反應器的溫度調到 25°C，且 146.41g (100 mol%)的芳香族二胺類之 Ar₂ 溶解在 DMAc 中，並維持溶液溫度在 25°C。而後在此溶液內添加 141.41g(100 mol%)的芳香族二酐類之 PMDA，並攪拌 24 小時，以獲得黏度為 280 poise 的聚醯胺酸溶液。在此例中聚醯胺酸溶液的黏度是使用 Brookfield 布魯克菲爾德黏度計測量得到的數值。

【0055】 爲了模擬和評估該溶液能否作爲可撓性顯示器的基底層或者保護層，將得到的聚醯胺酸溶液在真空中除去泡沫之後，進行常溫冷卻，將其固定鍍在不銹鋼板上，厚度爲 60~100 μm，用 150°C 的熱風進行 10 分鐘或更短的乾燥後，將溫度升到 450°C 最高到 570°C，在此溫度下 1 小時後慢慢進行冷卻，然後從支撐物上分離就得到厚度 10 μm~15 μm 的聚醯亞胺薄膜。

[示例 2]

【0056】 將 900g 之 N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)注入帶有攪拌器、氮氣注入器、滴液漏斗、溫度控制器及冷卻器的 1L 反應器內，同時通入氮氣，然後將反應器的溫度調到 25°C，146.41g(100 mol%)的芳香族二胺類之 Ar₂ 溶解在 DMAc 中，並維持溶液溫度在 25°C。在該溶液內添加 127.60g (90 mol%)的芳香族二酐類之 PMDA，在完全溶解之後，加入 19.12g(10 mol%)的芳香族二酐類之 BPDA，攪拌 24 小時，以此獲得黏度為 257 poise 的聚醯胺酸溶液。在此例中聚醯胺酸溶液的黏度是使用 Brookfield 布魯克菲爾德黏度計測量得到的數值。

【0057】 爲了模擬和評估該溶液能否作爲可撓性顯示器的基底層或者保護層，將得到的聚醯胺酸溶液在真空中除去泡沫之後，進行常溫冷卻，

將其固定鍍在不銹鋼板上，厚度為 60~100 μm ，用 150°C 的熱風進行 10 分鐘或更短的乾燥後，將溫度升到 450°C 最高到 570°C，在此溫度下 1 小時後慢慢進行冷卻，然後從支撐物上分離就得到厚度 10 μm ~15 μm 的聚醯亞胺薄膜。

[示例 3]

【0058】 將 900g 之 N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)注入帶有攪拌器、氮氣注入器、滴液漏斗、溫度控制器及冷卻器的 1L 反應器內，同時通入氮氣，將然後將反應器的溫度調到 25°C，146.41g (100 mol%) 的芳香族二胺類之 Ar2 溶解在 DMAc 中，並維持溶液溫度在 25°C。在此溶液內添加 99.24g (70 mol%) 的芳香族二酐類之 PMDA，在完全溶解之後，加入 57.37g (30 mol%) 的芳香族二酐類之 BPDA，攪拌 24 小時，以此獲得黏度為 324 poise 的聚醯胺酸溶液。在此例中聚醯胺酸溶液的黏度是使用 Brookfield 布魯克菲爾德黏度計測量得到的數值。

【0059】 爲了模擬和評估該溶液能否作爲可撓性顯示器的基底層或者保護層，將得到的聚醯胺酸溶液在真空中除去泡沫之後，進行常溫冷卻，將其固定鍍在不銹鋼板上，厚度為 60~100 μm ，用 150°C 的熱風進行 10 分鐘或更短的乾燥後，將溫度升到 450°C 最高到 570°C，在此溫度下 1 小時後慢慢進行冷卻，然後從支撐物上分離就得到厚度 10 μm ~15 μm 的聚醯亞胺薄膜。

[比較例 1]

【0060】 將 900g 之 N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)注入帶有攪拌器、氮氣注入器、滴液漏斗、溫度控制器及冷卻器的 1L 反應器內，同時通入氮氣，將然後將反應器的溫度調到 25°C，146.41g (100 mol%) 的芳香族二胺類之 Ar2 溶解在 DMAc 中，並維持溶液溫度在 25°C。在此溶液內添加 70.89g (50 mol%) 的芳香族二酐類之 PMDA，在完全溶解之後，加入 95.62g (50 mol%) 的芳香族二酐類之 BPDA，攪拌 24 小時，以此獲得黏度為 309 poise 的聚醯胺酸溶液。在此例中聚醯胺酸溶液的黏度是使用 Brookfield 布魯克菲爾德黏度計測量得到的數值。

【0061】 爲了模擬和評估該溶液能否作爲可撓性顯示器的基底層或者保護層，將得到的聚醯胺酸溶液在真空中除去泡沫之後，進行常溫冷卻，將其固定鍍在不銹鋼板上，厚度為 60~100 μm ，用 150°C 的熱風進行 10 分鐘

或更短的乾燥後，將溫度升到 450°C 最高到 570°C，在此溫度下 1 小時後慢慢進行冷卻，然後從支撐物上分離，然而該聚醯胺酸溶液發生碳化無法獲得薄膜。

[比較例 2]

【0062】 將 900g 之 N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)注入帶有攪拌器、氮氣注入器、滴液漏斗、溫度控制器及冷卻器的 1L 反應器內，同時通入氮氣，將然後將反應器的溫度調到 25°C，70.29g (100 mol%)的芳香族二胺類之 pPDA 溶解在 DMAc，並維持該溶液溫度在 25°C。在此溶液內添加 141.78g (100 mol%)的芳香族二酐類之 PMDA，攪拌 24 小時，以此獲得黏度為 434 poise 的聚醯胺酸溶液。在此例中聚醯胺酸溶液的黏度是使用 Brookfield 布魯克菲爾德黏度計測量得到的數值。

【0063】 爲了模擬和評估該溶液能否作爲可撓性顯示器的基底層或者保護層，將得到的聚醯胺酸溶液在真空中除去泡沫之後，進行常溫冷卻，將其固定鍍在不銹鋼板上，厚度爲 60~100 μm ，用 150°C 的熱風進行 10 分鐘或更短的乾燥後，將溫度升到 450°C 最高到 570°C，在此溫度下 1 小時後慢慢進行冷卻，然後從支撐物上分離，然而該聚醯胺酸溶液發生碳化無法獲得薄膜。

[比較例 3~6]

【0064】 除了加入成分及莫耳比例與比較例 2 有所不同，如表 1 所示所得之結果與比較例 2 相同，聚醯胺酸溶液固定在 570°C 就會出現碳化，無法得到薄膜，其結果如下述表 1 所示。

[比較例 7~8]

【0065】 除了加入成分及莫耳比例和比較例 3 有所不同，如表 1 所示，得到聚醯胺酸溶液與醯亞胺薄膜的方法如前所述。對於得到的醯亞胺薄膜接著進行熱膨脹係數和熱分解溫度測定，其結果如下述表 1 所示。

【0066】 (1) 熱膨脹係數

【0067】 在進行熱膨脹係數測定前，將相對應之待測樣品進行 20 分鐘 150°C 的退火，以將薄膜中的水分最少化。熱膨脹係數測定方法是剪下寬 4mm \times 長 20mm 的部分聚醯亞胺膜樣品，使用 Perkin Elmer 鉑金埃爾默公司

的熱機械性設備(ThermoMechanical Apparatus)，進行熱膨脹系數值(Coefficient of thermal expansion) 測量。將樣品掛在石英掛鈎上，施加 50mN 的力，之後在氮氣環境中以 10°C/min 的升溫速度從 35°C 升溫到 540°C，從而測量熱膨脹係數。熱膨脹係數在 50°C 到 540°C 的溫度範圍內保留到小數點第一位，單位是[ppm/°C]。

【0068】 (2) 成膜特性

【0069】 對製備之聚醯胺酸溶液進行 50°C~570°C 的熱處理，用肉眼確認得到醯亞胺薄膜，得到之薄膜為一穩定的醯亞胺薄膜，用 O 標記，得到之薄膜為脆化(Brittle)之醯亞胺薄膜，用△標記，碳化而無法形成薄膜的情況，用 X 標記。

【0070】 (3) 熱分解溫度

【0071】 使用 Perkin Elmer 鉑金埃爾默公司的 TGA 測定設備，進行熱分解溫度測定。剪下 3mm×3mm 大小的醯亞胺薄膜，放在做過事前處理及稱重的扇形器皿上，在隔離狀態下進行 30 分鐘 110°C 的熱處理，常溫冷卻後，再次以每分鐘 10°C 的升溫速度，一直加熱到 700°C，測量重量的減少。藉由設定在重量減少比率是最初負載的醯亞胺薄膜的重量 1% 時的溫度來計算熱分解溫度。

[表 1]

區分	成分構成(莫耳比率 %)				熱膨脹 係數 [ppm/°C]	熱分解 溫度 [°C]	成膜特 性 (O/△/X)
	芳香族二酐		芳香族二胺				
	PMD A	BPD A	Ar2	pPDA			
示例 1	100	0	100	-	-0.21	614	△
示例 2	90	10	100	-	0.84	609	O
示例 3	70	30	100	-	4.88	604	O
比較例 1	50	50	100	-	X	X	X
比較例 2	100	-	-	100	X	X	X
比較例 3	90	10	-	100	X	X	X

比較例 4	70	30	0	100	X	X	X
比較例 5	50	50	0	100	X	X	X
比較例 6	70	30	10	90	X	X	X
比較例 7	70	30	30	70	21.84	581	△
比較例 8	70	30	50	50	17.65	589	△

【0072】 如特性評量結果，根據本發明的實施例來醃亞胺化及塗敷聚醃胺酸溶液是沒有問題的。根據示例 1 到 3 中，從聚醃胺酸溶液中所得到的聚醃亞胺塗層在 50°C~540°C 溫度內之熱膨脹係數測試結果不高於 10ppm/°C，成膜製程中儘管包含到 570°C 的熱處理，但還是能形成薄膜。因此可以預期在如顯示裝置製造所需的高溫工程中，依然能夠確保優良的尺寸穩定性。

【0073】 相反地，依據比較例 1 到 6，從聚醃胺酸溶液得到的聚醃亞胺塗層無法經受住 570°C 的成膜製程，而發生碳化，這是由於相比於示例中的聚醃亞胺塗層，比較例之聚醃亞胺塗層有較低的耐熱特性。但是比較例 7、8 的情況中，隨著 Ar2 含量的增加，在加熱到 570°C 的成膜製程中也沒有發生碳化以形成薄膜，但是卻出現脆化。通過這樣的結果可知，熱分解溫度及熱膨脹係數稍微降低，導致不適合作為顯示裝置的基底層或者保護層。

【0074】 以上所述者僅為用以解釋本發明之較佳實施例，並非企圖據以對本發明做任何形式上之限制，是以，凡有在相同之發明精神下所作有關本發明之任何修飾或變更，皆仍應包括在本發明意圖保護之範疇。

申請專利範圍

1. 一種聚醯胺酸溶液，該聚醯胺酸溶液為芳香族二酞類和芳香族二胺類的一反應生成物，在形成一醯亞胺薄膜後，其在 50~540°C 溫度範圍內之熱膨脹係數不高於 10ppm/°C。
2. 根據申請專利範圍第 1 項所述之聚醯胺酸溶液，該聚醯胺酸溶液在 50°C 到 570°C 溫度範圍內進行熱處理時不會產生碳化現象，以形成穩定之該醯亞胺薄膜。
3. 根據申請專利範圍第 1 項所述之聚醯胺酸溶液，其中該芳香族二胺類包含 2-(4-氨基苯基)-6-氨基苯並惡唑鏈。
4. 根據申請專利範圍第 1 項所述之聚醯胺酸溶液，其中該芳香族二酞類之單體為一硬質二酞類，但該硬質二酞類芳香環間之鍵結不包含任一-O-官能基、-CO-官能基、-CONH-官能基、-S-官能基、-SO₂-官能基、-CO-O-官能基、-CH₂-官能基、以及-C(CH₃)₂-官能基。
5. 根據申請專利範圍第 1 項所述之聚醯胺酸溶液，其中該芳香族二胺類之單體為一硬質二胺類，但該硬質二胺類芳香族環間之鍵結不包含任一-O-官能基、-CO-官能基、-CONH-官能基、-S-官能基、-SO₂-官能基、-CO-O-官能基、-CH₂-官能基、以及-C(CH₃)₂-官能基，惟 2-(4-氨基苯基)-6-氨基苯並惡唑鏈為唯一例外。
6. 一種醯亞胺薄膜，該醯亞胺薄膜為芳香族二酞類和芳香族二胺類的反應生成物的一醯亞胺化的化合物，並具有在 50°C~540°C 溫度範圍內之熱膨脹係數不高於 10ppm/°C。

7. 根據申請專利範圍第 6 項所述之醯亞胺薄膜，其中該芳香族二胺類包含 2-(4-氨基苯基)-6-氨基苯並惡唑鏈。
8. 根據申請專利範圍第 6 項所述之醯亞胺薄膜，其中該芳香族二酞類之單體為一硬質二酞類，但該硬質二酞類芳香環間之鍵結不包含任一-O-官能基、-CO-官能基、-CONH-官能基、-S-官能基、-SO₂-官能基、-CO-O-官能基、-CH₂-官能基、以及-C(CH₃)₂-官能基。
9. 根據申請專利範圍第 6 項所述之醯亞胺薄膜，其中該芳香族二胺類之單體為一硬質二胺類，但該硬質二胺類芳香族環間之鍵結不包含任一-O-官能基、-CO-官能基、-CONH-官能基、-S-官能基、-SO₂-官能基、-CO-O-官能基、-CH₂-官能基、以及-C(CH₃)₂-官能基，惟 2-(4-氨基苯基)-6-氨基苯並惡唑鏈為唯一例外。
10. 一種顯示裝置，包含申請專利範圍第 6 項至第 9 項中任一項所述的醯亞胺薄膜。
11. 根據申請專利範圍第 10 項所述之顯示裝置，其中該顯示裝置包含以該醯亞胺薄膜作為一保護層。
12. 根據申請專利範圍第 10 項所述之顯示裝置，其中該顯示裝置包含以該醯亞胺薄膜作為一基底層。
13. 根據申請專利範圍第 10 項至第 12 項中任一項所述之顯示裝置，其中該顯示裝置為一可撓性顯示裝置。