



(21)申請案號：108107523 (22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 03 月 07 日

(51)Int. Cl. : **C23C14/04 (2006.01)** **C08G73/10 (2006.01)**  
**B32B15/088 (2006.01)** **B32B5/32 (2006.01)**

(30)優先權：2018/03/08 日本 2018-041877  
2019/02/08 日本 2019-021828

(71)申請人：日商日鐵化學材料股份有限公司(日本)NIPPON STEEL CHEMICAL & MATERIAL CO., LTD. (JP)  
日本

(72)發明人：安藤智典 ANDO, TOMONORI (JP)；平石克文 HIRAISHI, KATSUFUMI (JP)

(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 47 頁

## (54)名稱

蒸鍍遮罩、蒸鍍遮罩形成用聚醯胺酸、蒸鍍遮罩形成用積層體及蒸鍍遮罩的製造方法

## (57)摘要

在蒸鍍遮罩等積層體中有效地抑制翹曲的產生。蒸鍍遮罩包括：金屬層，具有多個開口部；以及單層或多層的聚醯亞胺層，積層於金屬層上且具有位於開口部的開口範圍內的貫通孔。關於蒸鍍遮罩，金屬層的熱膨脹係數（CTE）為 5 ppm/K 以上且 15 ppm/K 以下的範圍內，聚醯亞胺層的熱膨脹係數（CTE）相對於金屬層的熱膨脹係數（CTE）而為±5 ppm/K 的範圍內，且聚醯亞胺層的拉伸彈性模量為 4.5 GPa 以上且小於 8 GPa 的範圍內。金屬層較佳為利用半加成工法來形成。

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】蒸鍍遮罩、蒸鍍遮罩形成用聚醯胺酸、蒸鍍遮罩形成用積層體及蒸鍍遮罩的製造方法

### 【技術領域】

【0001】本發明有關於一種用於在被蒸鍍體上蒸鍍形成固定形狀的薄膜圖案的蒸鍍遮罩、所述蒸鍍遮罩的形成中使用的聚醯胺酸及積層體、以及蒸鍍遮罩的製造方法。

### 【先前技術】

【0002】在智慧型手機等小型電子設備中，顯示器的高精細化進展。另外，迄今為止，液晶顯示器仍為主流，但預測今後其一部分會被置換為有機電致發光（electroluminescence）顯示器。有機EL顯示器通過如下方式來製作：在作為支撐基材的玻璃或包含樹脂的被蒸鍍體（被蒸鍍基板）上形成薄膜電晶體（以下，TFT（Thin Film Transistor）），進而依次形成電極、發光層、電極，最後利用另外的玻璃基板或多層薄膜等進行氣密密封。而且，在利用蒸鍍的發光層、陰極（cathode）電極的形成中，對被蒸鍍體使用蒸鍍遮罩進行蒸鍍。

【0003】作為蒸鍍遮罩，使用排列大量的微細貫通開口部而成的包含熱膨脹係數（Coefficient of Thermal Expansion，CTE）低的金屬箔的精細金屬遮罩（Fine Metal Mask，FMM）。另外，為了實現

利用蒸鍍遮罩的圖案化的高精細化，研究自 FMM 變更為積層有金屬層與樹脂層的結構的蒸鍍遮罩即精細混合遮罩（Fine Hybrid Mask，FHM）。然而，在 FHM 中，因金屬層與樹脂層的熱膨脹係數不同，而存在利用蒸鍍的薄膜圖案的精度降低、或產生翹曲的傾向。因此，作為製造如 FHM 般積層有金屬層與樹脂層的積層體時的基本設計，進行如下操作：對樹脂層的 CTE 以接近金屬層的 CTE 的方式進行控制。

【0004】 專利文獻 1 中，關於半導體封裝用途中使用的積層體，為了實現高彈性模量和與金屬同樣低的 CTE，提出有如下技術：作為聚醯亞胺的原料單體，對包含對苯二胺與均苯四甲酸二酐的聚醯亞胺的嵌段成分、和包含 4,4'-二胺基二苯基醚與均苯四甲酸二酐等酸二酐的共聚聚醯亞胺的無規成分進行分子鍵結而成的共聚聚醯亞胺進行雙軸延伸並加以成形。

【0005】 另外，專利文獻 2 中，為了抑制使用半加成( semi-additive ) 法的覆晶薄膜（Chip On Film，COF）製造步驟中的尺寸變化的產生，提出有：作為聚醯亞胺膜的主原料，使用作為芳香族二胺成分的對苯二胺、作為酸酐成分的均苯四甲酸二酐及 3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐，並且將機械搬送方向（縱向（Machine Direction，MD））的熱膨脹係數  $\alpha_{MD}$  設為 2.0 ppm/°C 以上且 10.0 ppm/°C 以下，將寬度方向（橫向（Transverse Direction，TD））的熱膨脹係數  $\alpha_{TD}$  設為 -2.0 ppm/°C 以上且 3.5 ppm/°C 以下，進而以滿足  $|\alpha_{MD}| \geq |\alpha_{TD}| \times 2.0$  的關係的方式進行控制。

[現有技術文獻]

【0006】 [專利文獻]

[專利文獻 1]日本專利第 4009918 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2016-132744 號公報

【發明內容】

【0007】 [發明所要解決的問題]

如上所述，現有技術中，在積層有金屬層與樹脂層的積層體中，進行如下操作：控制樹脂層的 CTE。尤其就抑制翹曲的觀點而言，認為較佳為使樹脂層的 CTE 極力接近金屬層的 CTE。然而，樹脂層的 CTE 因積層體的製造或其加工時的熱歷程而受到大的影響，因此在現實的製造製程中，使樹脂層的 CTE 近似於金屬層的 CTE 自然存在極限，且針對翹曲的對策成為重要的課題。

【0008】 因此，本發明的目的在於在蒸鍍遮罩等積層體中有效地抑制翹曲的產生。

【0009】 [解決問題的技術手段]

本發明的蒸鍍遮罩用於在被蒸鍍體上蒸鍍形成固定形狀的薄膜圖案。

所述蒸鍍遮罩包括：金屬層，具有多個開口部；以及單層或多層的聚醯亞胺層，積層於所述金屬層上且具有位於所述開口部的開口範圍內的貫通孔，並且所述貫通孔形成與所述薄膜圖案對應的開口圖案。

而且，關於本發明的蒸鍍遮罩，所述金屬層的熱膨脹係數

(CTE) 為 5 ppm/K 以上且 15 ppm/K 以下的範圍內，

所述聚醯亞胺層的熱膨脹係數 (CTE) 相對於所述金屬層的熱膨脹係數 (CTE) 而為  $\pm 5$  ppm/K 的範圍內，且所述聚醯亞胺層的拉伸彈性模量為 4.5 GPa 以上且小於 8 GPa 的範圍內。

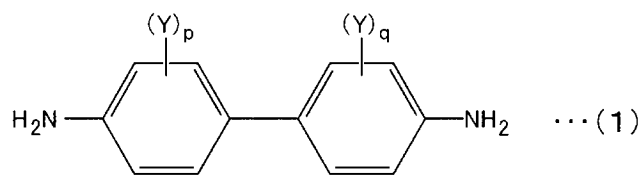
【0010】 另外，關於本發明的蒸鍍遮罩，所述聚醯亞胺層的長度 (MD) 方向的熱膨脹係數 (CTE-MD)、與寬度 (TD) 方向的熱膨脹係數 (CTE-TD) 的差可為  $\pm 2.5$  ppm/K 以下。

【0011】 另外，關於本發明的蒸鍍遮罩，構成所述聚醯亞胺層的聚醯亞胺可含有由酸酐成分衍生的酸酐殘基、以及由二胺成分衍生的二胺殘基。

而且，相對於所述酸酐殘基的合計 100 莫耳份而可含有 50 莫耳份以上的由均苯四甲酸二酐衍生的酸酐殘基。

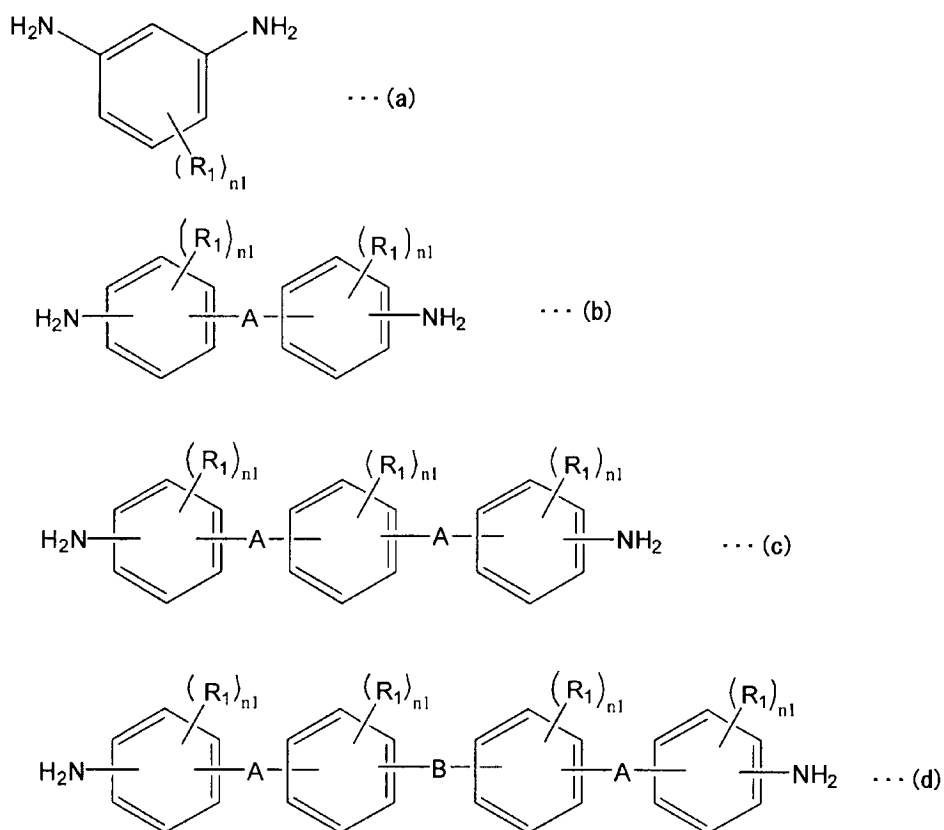
另外，相對於所述二胺殘基的合計 100 莫耳份，而可在 50 莫耳份以上且 90 莫耳份以下的範圍內含有由下述通式 (1) 所表示的二胺化合物衍生的二胺殘基，以及可在 10 莫耳份以上且 50 莫耳份以下的範圍內含有由下述通式 (a) ~ 通式 (d) 所表示的至少一種二胺化合物衍生的二胺殘基。

【0012】 [化 1]



【0013】 通式 (1) 中，取代基 Y 獨立地表示可經鹵素原子取代的碳數 1~3 的烷基或烷氧基或者碳數 2~3 的烯基，p 及 q 獨立地表示 0~4 的整數。

【0014】 [化 2]



【0015】 通式 (a) ~ 通式 (d) 中，取代基  $\text{R}_1$  獨立地表示碳數 1~4 的一價烴基或烷氧基，連結基 A 獨立地表示  $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{NH}-$  或  $-\text{CONH}-$ ，連結基 B 表示單鍵或  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ， $n1$  獨立地表示 0~4 的整數。

【0016】 另外，關於本發明的蒸鍍遮罩，所述聚醯亞胺層可由單

層構成。

【0017】 另外，關於本發明的蒸鍍遮罩，所述金屬層可含有鎳元素作為主成分。

【0018】 本發明的蒸鍍遮罩形成用聚醯胺酸為所述蒸鍍遮罩中的所述聚醯亞胺層的形成中所使用的蒸鍍遮罩形成用聚醯胺酸。

【0019】 另外，本發明的蒸鍍遮罩形成用聚醯胺酸可含有由酸酐成分衍生的酸酐殘基、以及由二胺成分衍生的二胺殘基。而且，相對於所述酸酐殘基的合計 100 莫耳份而可含有 50 莫耳份以上的由均苯四甲酸二酐衍生的酸酐殘基。另外，相對於所述二胺殘基的合計 100 莫耳份，而可在 50 莫耳份以上且 90 莫耳份以下的範圍內含有由所述通式 (1) 所表示的二胺化合物衍生的二胺殘基，以及可在 10 莫耳份以上且 50 莫耳份以下的範圍內含有由所述通式 (a) ~ 通式 (d) 所表示的至少一種二胺化合物衍生的二胺殘基。

【0020】 本發明的蒸鍍遮罩形成用積層體在用於在被蒸鍍體上蒸鍍形成固定形狀的薄膜圖案的蒸鍍遮罩的形成中使用。

而且，本發明的蒸鍍遮罩形成用積層體包括：

金屬層、以及

積層於所述金屬層上的單層或多層的聚醯亞胺層。

關於本發明的蒸鍍遮罩形成用積層體，所述金屬層的熱膨脹係數 (CTE) 為 5 ppm/K 以上且 15 ppm/K 以下的範圍內，

所述聚醯亞胺層的熱膨脹係數 (CTE) 相對於所述金屬層的

熱膨脹係數 (CTE) 而為  $\pm 5$  ppm/K 的範圍內，且所述聚醯亞胺層的拉伸彈性模量為 4.5 GPa 以上且小於 8 GPa 的範圍內。

【0021】 另外，關於本發明的蒸鍍遮罩形成用積層體，所述聚醯亞胺層的長度 (MD) 方向的熱膨脹係數 (CTE-MD)、與寬度 (TD) 方向的熱膨脹係數 (CTE-TD) 的差可為  $\pm 2.5$  ppm/K 以下。

【0022】 另外，關於本發明的蒸鍍遮罩形成用積層體，構成所述聚醯亞胺層的聚醯亞胺可含有由酸酐成分衍生的酸酐殘基、以及由二胺成分衍生的二胺殘基。

而且，相對於所述酸酐殘基的合計 100 莫耳份而可含有 50 莫耳份以上的由均苯四甲酸二酐衍生的酸酐殘基。

另外，相對於所述二胺殘基的合計 100 莫耳份，而可在 50 莫耳份以上且 90 莫耳份以下的範圍內含有由所述通式 (1) 所表示的二胺化合物衍生的二胺殘基，以及可在 10 莫耳份以上且 50 莫耳份以下的範圍內含有由所述通式 (a) ~ 通式 (d) 所表示的至少一種二胺化合物衍生的二胺殘基。

【0023】 另外，關於本發明的蒸鍍遮罩形成用積層體，所述聚醯亞胺層可由單層構成。

【0024】 另外，關於本發明的蒸鍍遮罩形成用積層體，所述金屬層可含有鎳元素作為主成分。

【0025】 本發明的蒸鍍遮罩的製造方法為製造用於在被蒸鍍體上蒸鍍形成固定形狀的薄膜圖案的蒸鍍遮罩的方法。本發明的蒸鍍遮罩的製造方法包括下述步驟 I ~ 步驟 III：



I) 將聚醯胺酸的溶液塗敷於支撐基材上後，進行熱處理，由此形成單層或多層的聚醯亞胺層，從而獲得第 1 積層體的步驟；

II) 在所述第 1 積層體上形成具有多個開口部的金屬層，從而獲得第 2 積層體的步驟；以及

III) 在與所述金屬層的所述開口部重疊的範圍內的所述聚醯亞胺層中形成多個貫通孔，並形成與所述薄膜圖案對應的開口圖案的步驟。

而且，關於本發明的蒸鍍遮罩的製造方法，所述金屬層的熱膨脹係數 (CTE) 為 5 ppm/K 以上且 15 ppm/K 以下的範圍內，

所述聚醯亞胺層的熱膨脹係數 (CTE) 相對於所述金屬層的熱膨脹係數 (CTE) 而為  $\pm 5$  ppm/K 的範圍內，且所述聚醯亞胺層的拉伸彈性模量為 4.5 GPa 以上且小於 8 GPa 的範圍內。

**【0026】** 另外，關於本發明的蒸鍍遮罩的製造方法，所述聚醯亞胺層的長度 (MD) 方向的熱膨脹係數 (CTE-MD)、與寬度 (TD) 方向的熱膨脹係數 (CTE-TD) 的差可為  $\pm 2.5$  ppm/K 以下。

**【0027】** 另外，關於本發明的蒸鍍遮罩的製造方法，所述步驟 I 中使用的所述聚醯胺酸可含有由酸酐成分衍生的酸酐殘基、以及由二胺成分衍生的二胺殘基。

而且，相對於所述酸酐殘基的合計 100 莫耳份而可含有 50 莫耳份以上的由均苯四甲酸二酐衍生的酸酐殘基。

相對於所述二胺殘基的合計 100 莫耳份，而可在 50 莫耳份以上且 90 莫耳份以下的範圍內含有由所述通式 (1) 所表示的二胺化合物衍生的二胺殘基，以及可在 10 莫耳份以上且 50 莫耳份以

下的範圍內含有由所述通式 (a) ~ 通式 (d) 所表示的至少一種二胺化合物衍生的二胺殘基。

【0028】 另外，在本發明的蒸鍍遮罩的製造方法中，所述步驟 II 可利用半加成工法來形成所述金屬層。

【0029】 [發明的效果]

根據本發明，可有效地抑制聚醯亞胺層與金屬層積層而成的結構的積層體的翹曲。所述積層體例如作為蒸鍍遮罩而有用，且也可應對有機 EL 顯示裝置等顯示裝置的生產效率的提高、或進一步的高精細化等。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0030】 [蒸鍍遮罩]

本發明的一實施形態的蒸鍍遮罩用於在被蒸鍍體上蒸鍍形成固定形狀的薄膜圖案，且包括：金屬層，具有多個開口部；以及單層或多層的聚醯亞胺層，積層於所述金屬層上。另外，聚醯亞胺層具有位於金屬層的開口部的開口範圍內的貫通孔。所述貫通孔形成與所述薄膜圖案對應的開口圖案。

【0031】 <金屬層>

關於成為積層聚醯亞胺層的對象的金屬層，CTE 為 5 ppm/K 以上且 15 ppm/K 以下的範圍內，較佳為 10 ppm/K 以上且 15 ppm/K 以下的範圍內。作為 CTE 為所述範圍內的金屬層的材質，例如可

列舉鎳、鐵、不鏽鋼、鈦等金屬或這些的合金，較佳為以含有鎳元素作為主成分的金屬為宜。此處，所謂“主成分”，是指在金屬層所含的所有元素中，鎳元素的含量最多，較佳為是指含有 50 重量%以上的鎳元素。這些中，較佳為 CTE 為約 13 ppm/K 的鎳、或其合金。再者，關於合金，若 CTE 為所述範圍內，則鎳等的含量並無限制。

**【0032】** <聚醯亞胺層>

聚醯亞胺層的 CTE 相對於金屬層的 CTE 而為 $\pm 5$  ppm/K 的範圍內，較佳為 $\pm 3$  ppm/K 的範圍內。通過聚醯亞胺層與金屬層的 CTE 差為 $\pm 5$  ppm/K 的範圍內，而難以在與金屬層之間產生內部應力，且在製成蒸鍍遮罩的情況下，可保證與金屬層的聚醯亞胺層中的開口部的位置精度，此外，也可抑制大的翹曲，因此有利。另外，若聚醯亞胺層與金屬層的 CTE 差為 $\pm 5$  ppm/K 的範圍內，則可通過如下所述的拉伸彈性模量的控制來有效地抑制翹曲的產生。在 CTE 差超過 $\pm 5$  ppm/K 的情況下，無法充分獲得利用拉伸彈性模量的控制的翹曲的抑制效果。

**【0033】** 聚醯亞胺層的拉伸彈性模量為 4.5 GPa 以上且小於 8 GPa 的範圍內，較佳為 5 GPa 以上且 7 GPa 以下的範圍內。若聚醯亞胺層的拉伸彈性模量為 8 GPa 以上，則柔軟性變低，因此無法完全吸收 CTE 差引起的熱處理後的金屬層與聚醯亞胺層的應力差，難以有效地抑制翹曲的產生。另一方面，若聚醯亞胺層的拉伸彈性模量小於 4.5 GPa，則聚醯亞胺層的柔軟性過於變高而難以控制 CTE，此外，例如在將積層體作為蒸鍍遮罩來使用的情況下，若為

了再循環而重複溶劑清洗，則有時在膜中產生變形，並且蒸鍍時的圖案精度降低。

**【0034】** 另外，聚醯亞胺層的長度（MD）方向的熱膨脹係數（CTE-MD）、與寬度（TD）方向的熱膨脹係數（CTE-TD）的差較佳為 $\pm 2.5$  ppm/K 以下，更佳為 $\pm 1.5$  ppm/K 以下。若 CTE-MD 與 CTE-TD 的差為所述範圍內，則可抑制 MD 方向與 TD 方向上的尺寸變化，且在作為蒸鍍遮罩來使用的情況下，可維持利用蒸鍍的薄膜圖案的精度。尤其，通過利用流延法來形成聚醯亞胺層，而難以在 MD 方向與 TD 方向的聚合物鏈的配向性中產生差，因此可抑制面內的尺寸偏差。再者，聚醯亞胺層的 CTE 與 CTE-MD 及 CTE-TD 分別為相同含義。因此，在對聚醯亞胺層規定 CTE 的範圍的情況下，是指 CTE-MD 及 CTE-TD 兩者滿足所述範圍。

**【0035】** 另外，聚醯亞胺層的玻璃化轉變溫度（ $T_g$ ）並無特別限制，在提高高溫下的尺寸精度的情況下，較佳為設為  $300^\circ\text{C}$  以上，另一方面，例如在提高層壓（laminated）等中的與金屬層的黏著強度的情況下，較佳為小於  $300^\circ\text{C}$ 。

**【0036】** [蒸鍍遮罩形成用積層體]

本實施形態的蒸鍍遮罩形成用積層體在所述蒸鍍遮罩的形成中使用。本實施形態的蒸鍍遮罩形成用積層體包括金屬層、以及積層於所述金屬層上的單層或多層的聚醯亞胺層。蒸鍍遮罩形成用積層體中的金屬層與所述蒸鍍遮罩中的金屬層可為相同的構成，可具有所述開口部，也可不具有所述開口部。另外，蒸鍍遮

罩形成用積層體中的聚醯亞胺層除了不具有所述貫通孔的方面以外，與所述蒸鍍遮罩中的聚醯亞胺層可為相同的構成。

#### 【0037】 [聚醯胺酸]

本實施形態的聚醯胺酸用於形成積層於金屬層上的聚醯亞胺層。更具體而言，聚醯胺酸在具有金屬層、以及積層於所述金屬層上的聚醯亞胺層的積層體中，用於形成聚醯亞胺層。此處，作為積層體，可例示所述蒸鍍遮罩、或所述蒸鍍遮罩形成用積層體。本實施形態的聚醯胺酸作為用於利用流延法來形成 FHM 中的聚醯亞胺層的材料而可特別較佳地使用。再者，所謂「聚醯亞胺層」，包含在所述積層體中形成聚醯亞胺層、或用於形成聚醯亞胺層的「聚醯亞胺膜」。

【0038】 本實施形態的聚醯胺酸含有由酸酐成分衍生的酸酐殘基、以及由二胺成分衍生的二胺殘基。所述聚醯胺酸通常是使酸酐與二胺進行反應來製造，因此通過說明酸酐與二胺而可理解聚醯胺酸的具體例。以下，利用酸酐與二胺對較佳的聚醯胺酸進行說明。

#### 【0039】 (原料單體)

酸酐成分：

本實施形態中使用的聚醯胺酸較佳為將均苯四甲酸二酐 (Pyromellitic Dianhydride, PMDA) 作為主要的原料單體來製造。PMDA 與其他通常的酸酐成分相比可控制聚醯亞胺中的分子的配向性，且有抑制熱膨脹係數 (CTE) 與提高玻璃化轉變溫度 (T<sub>g</sub>) 的效果。就此種觀點而言，相對於原料單體的酸酐成分 100 莫耳

份而可在較佳為 50 莫耳份以上、例如 50 莫耳份至 100 莫耳份的範圍內、更佳為 75 莫耳份至 100 莫耳份的範圍內使用 PMDA。相對於原料的所有酸酐成分的 100 莫耳份，若 PMDA 的投入量小於 50 莫耳份，則分子的配向性降低，難以實現低 CTE 化。

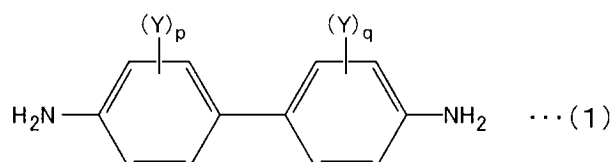
【0040】再者，作為 PMDA 以外的可使用的酸酐成分，可自通常作為聚醯胺酸/聚醯亞胺的原料而使用的酸二酐中適宜選擇，較佳為芳香族四羧酸二酐。作為芳香族四羧酸二酐，例如可列舉：  
3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐（BPDA）、2,2',3,3'-聯苯基四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸二酐、4,4'-氧基二鄰苯二甲酸酐、2,3',3,4'-聯苯基四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,3,3',4'-二苯甲酮四羧酸二酐或 3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,3',3,4'-二苯基醚四羧酸二酐、雙(2,3-二羧基苯基)醚二酐、3,3'',4,4''-對三聯苯基四羧酸二酐、2,3,3'',4''-對三聯苯基四羧酸二酐或 2,2'',3,3''-對三聯苯基四羧酸二酐、2,2-雙(2,3-二羧基苯基)-丙烷二酐或 2,2-雙(3,4-二羧基苯基)-丙烷二酐、雙(2,3-二羧基苯基)甲烷二酐或雙(3,4-二羧基苯基)甲烷二酐、雙(2,3-二羧基苯基)砒二酐或雙(3,4-二羧基苯基)砒二酐、1,1-雙(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐或 1,1-雙(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、1,2,7,8-菲-四羧酸二酐、1,2,6,7-菲-四羧酸二酐或 1,2,9,10-菲-四羧酸二酐、2,3,6,7-蒽四羧酸二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)四氟丙烷二酐、2,3,5,6-環己烷二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、4,8-二甲基-1,2,3,5,6,7-六氫萘-1,2,5,6-四羧酸二酐、2,6-

二氯萘-1,4,5,8-四羧酸二酐或 2,7-二氯萘-1,4,5,8-四羧酸二酐、  
2,3,6,7-（或 1,4,5,8-）四氯萘-1,4,5,8-（或 2,3,6,7-）四羧酸二酐、  
2,3,8,9-芘-四羧酸二酐、3,4,9,10-芘-四羧酸二酐、4,5,10,11-芘-四  
羧酸二酐或 5,6,11,12-芘-四羧酸二酐、環戊烷-1,2,3,4-四羧酸二  
酐、吡嗪-2,3,5,6-四羧酸二酐、吡咯烷-2,3,4,5-四羧酸二酐、噻吩  
-2,3,4,5-四羧酸二酐、4,4'-雙(2,3-二羧基苯氧基)二苯基甲烷二酐  
等。

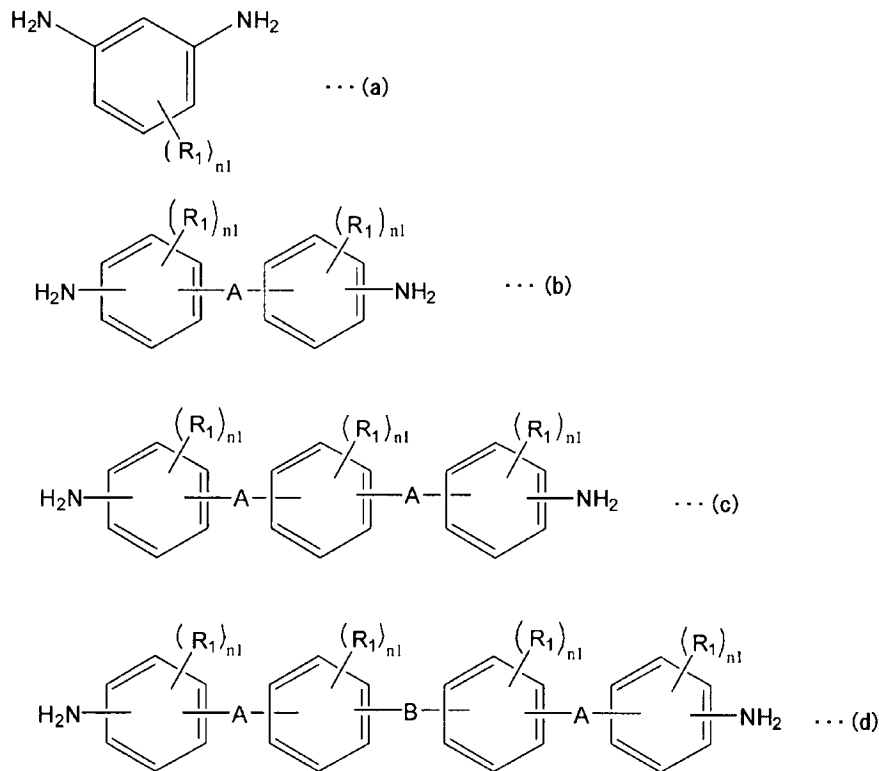
**【0041】** 二胺成分：

本實施形態中使用的聚醯胺酸較佳為將具有聯苯基骨架的二  
胺化合物作為二胺成分中的主要的原料單體來製造。即，相對於  
原料單體的二胺成分 100 莫耳份，而可在較佳為 50 莫耳份以上且  
90 莫耳份以下的範圍內、更佳為 50 莫耳份以上且 80 莫耳份以下  
的範圍內使用下述通式（1）所表示的二胺化合物。另外，可在較  
佳為 10 莫耳份以上且 50 莫耳份以下的範圍內、更佳為 20 莫耳份  
以上且 50 莫耳份以下的範圍內使用下述通式（a）～通式（d）所  
表示的至少一種二胺化合物。

**【0042】** [化 3]



**【0043】** [化 4]



【0044】 所述通式（1）中，取代基 Y 獨立地表示可經鹵素原子取代的碳數 1~3 的烷基或烷氧基或者碳數 2~3 的烯基，p 及 q 獨立地表示 0~4 的整數。

另外，所述通式（a）~通式（d）中，取代基  $\text{R}_1$  獨立地表示碳數 1~4 的一價烴基或烷氧基，連結基 A 獨立地表示 -O-、-S-、-CO-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-COO-、-CH<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-NH-或-CONH-，連結基 B 表示單鍵或 -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-， $n_1$  獨立地表示 0~4 的整數。此處，所謂“獨立地”，是指在所述式（a）至式（d）中的一個或兩個以上中，連結基 A、基  $\text{R}_1$ 、整數  $n_1$  可相同也可不同。

再者，在本發明中，關於“二胺化合物”，末端的兩個胺基中的氫原子可經取代，例如可為 -NR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>（此處， $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$  獨立地表示



烷基等任意取代基)。

**【0045】** 通式(1)所表示的二胺化合物為具有聯苯基骨架的二胺化合物(是指包含兩個芳香環的二胺化合物，並不包含具有三個以上的芳香環的化合物。以下相同)。具有聯苯基骨架的二胺化合物容易形成有序結構，有助於聚醯亞胺層的低 CTE 化。作為具有聯苯基骨架的二胺化合物的較佳具體例，可列舉：2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯(m-TB)、2,2'-二乙基-4,4'-二胺基聯苯(m-EB)、2,2'-二乙氧基-4,4'-二胺基聯苯(m-EOB)、2,2'-二丙氧基-4,4'-二胺基聯苯(m-POB)、2,2'-正丙基-4,4'-二胺基聯苯(m-NPB)、2,2'-二乙炔基-4,4'-二胺基聯苯(VAB)、4,4'-二胺基聯苯、4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯(TFMB)等二胺化合物。這些中，尤其，2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯(m-TB)容易形成有序結構，且對低 CTE 化的效果大，因此特別較佳。

**【0046】** 另一方面，通式(a)~通式(d)所表示的二胺化合物具有彎曲性高的分子結構，因此具有提高聚醯亞胺層的柔軟性且將拉伸彈性模量抑制得低的作用。因此，通過在所述範圍內使用，即便在金屬層與聚醯亞胺層中存在 CTE 差的情況下，也可緩和應力並有效地抑制翹曲的產生。通式(a)~通式(d)所表示的二胺化合物的合計量若相對於二胺化合物的合計 100 莫耳份而小於 10 莫耳份，則聚醯亞胺層的彈性模量變高，無法充分獲得緩和金屬層與聚醯亞胺層的應力的作用，另一方面，若合計量超過 50 莫耳份，則 CTE 過於變大，因此與金屬層的 CTE 差變大，且均成為

翹曲的產生原因。

【0047】 通式 (a) 中，作為基  $R_1$  的較佳例，可列舉：碳數 1~4 的烷基、或碳數 1~3 的烷氧基或烯基。作為式 (a) 所表示的二胺化合物，例如可列舉：間苯二胺 (m-PDA)、2,4-二乙基-6-甲基-1,3-苯二胺、4,6-二乙基-2-甲基-1,3-伸苯基二胺、2,4-二胺基甲苯等。

【0048】 通式 (b) 中，作為基  $R_1$  的較佳例，可列舉：碳數 1~4 的烷基、或碳數 1~3 的烷氧基或烯基。另外，通式 (b) 中，作為連結基 A 的較佳例，可列舉：-O-、-S-、-CH<sub>2</sub>-、-SO<sub>2</sub>-或-CO-。作為通式 (b) 所表示的二胺化合物的較佳具體例，可列舉：4,4'-二胺基二苯基醚 (4,4'-DAPE)、3,3'-二胺基二苯基醚、3,4'-二胺基二苯基醚 (3,4'-DAPE)、4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,3'-二胺基二苯基乙烷、3,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基丙烷、3,3'-二胺基二苯基丙烷、3,4'-二胺基二苯基丙烷、4,4'-二胺基二苯基硫醚、3,3'-二胺基二苯基硫醚、3,4'-二胺基二苯基硫醚、4,4'-二胺基二苯基砜、3,3'-二胺基二苯基砜、4,4'-二胺基二苯甲酮、3,4'-二胺基二苯甲酮、3,3'-二胺基二苯甲酮等二胺化合物。

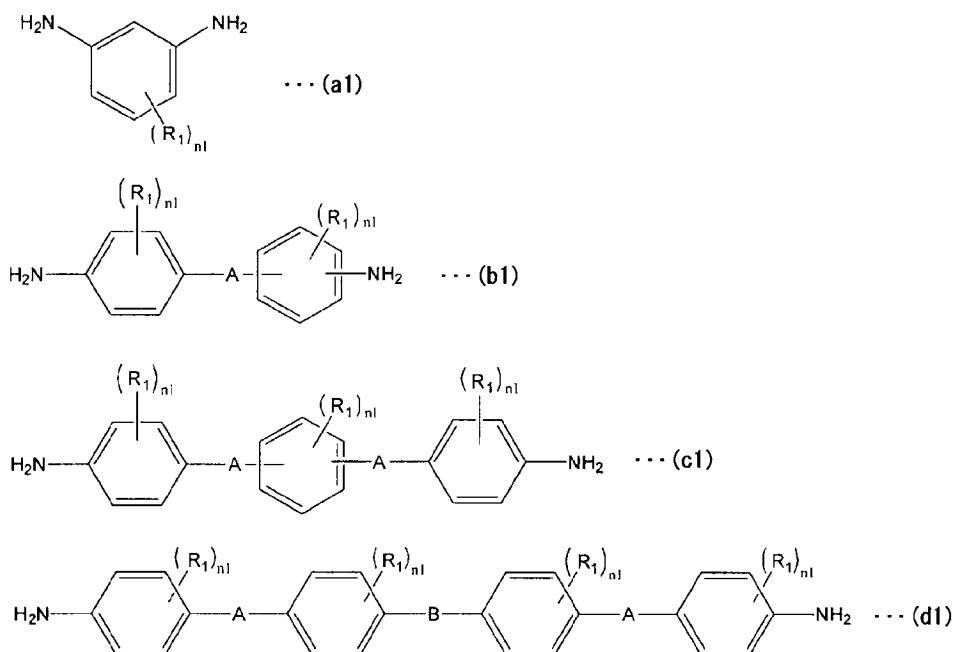
【0049】 通式 (c) 中，作為基  $R_1$  的較佳例，可列舉：碳數 1~4 的烷基、或碳數 1~3 的烷氧基或烯基。另外，通式 (c) 中，作為連結基 A 的較佳例，可列舉：-O-、-S-、-CH<sub>2</sub>-、-SO<sub>2</sub>-或-CO-。作為通式 (c) 所表示的二胺化合物的較佳具體例，可列舉：1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯 (TPE-R)、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯 (TPE-Q)、

1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯 (APB)、雙(4-胺基苯氧基)-2,5-二-第三丁基苯 (DTBAB)、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)二苯甲酮 (BAPK)、1,3-雙[2-(4-胺基苯基)-2-丙基]苯、1,4-雙[2-(4-胺基苯基)-2-丙基]苯等二胺化合物。

**【0050】** 通式 (d) 中，作為基  $R_1$  的較佳例，可列舉：碳數 1~4 的烷基、或碳數 1~3 的烷氧基或烯基。另外，通式 (d) 中，作為連結基 A 的較佳例，可列舉：-O-、-S-、-CH<sub>2</sub>-、-SO<sub>2</sub>-或-CO-。作為連結基 B 的較佳例，可列舉：單鍵或-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-。作為通式 (d) 所表示的二胺化合物的較佳具體例，可列舉：4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯 (BAPB)、2,2'-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷 (BAPP) 等二胺化合物。

**【0051】** 通式 (b) 至通式 (d) 所表示的二胺化合物具有 2 個~4 個苯環，因此為了抑制 CTE 的增加，較佳為與苯環鍵結的至少單側的末端基為對位。因此，作為較佳形態，相對於二胺化合物的合計 100 莫耳份而可在 10 莫耳份以上且 50 莫耳份以下的範圍內含有下述通式 (a1)~通式 (d1) 所表示的至少一種二胺化合物。再者，通式 (a1) 包含於通式 (a) 中，通式 (b1) 包含於通式 (b) 中，通式 (c1) 包含於通式 (c) 中，通式 (d1) 包含於通式 (d) 中。

**【0052】** [化 5]



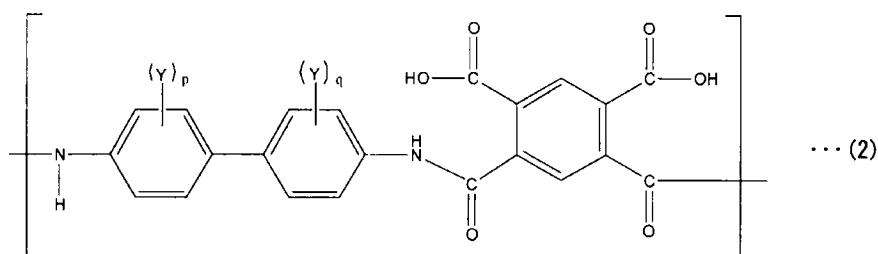
【0053】 通式 (a1) ~ 通式 (d1) 中，取代基  $R_1$  獨立地表示碳數 1~4 的一價烴基或烷氧基，連結基 A 獨立地表示選自 -O-、-S-、-CO-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-COO-、-CH<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-NH-或-CONH-中的二價基，連結基 B 表示選自單鍵或 -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-中的二價基， $n_1$  獨立地表示 0~4 的整數。

【0054】 再者，作為所述通式 (1) 所表示的二胺化合物及所述通式 (a) ~ 通式 (d) 所表示的二胺化合物以外的可使用的二胺成分，可列舉通常作為聚醯胺酸/聚醯亞胺的原料而使用的二胺化合物，較佳為芳香族二胺化合物。作為芳香族二胺化合物，例如可列舉：對苯二胺 (p-PDA)、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]醚、2,2-雙-[4-(4-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-雙-[4-(3-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷、4,4'-亞甲基二-鄰甲苯胺、4,4'-亞甲基二-2,6-二甲代苯胺、3,3'-二胺基二苯基乙烷、3,3'-二胺基聯苯、3,3'-二胺基-對三

聯苯、4,4'-[1,4-伸苯基雙(1-甲基亞乙基)]雙苯胺、4,4'-[1,3-伸苯基雙(1-甲基亞乙基)]雙苯胺、雙(對胺基環己基)甲烷、雙(對β-胺基-第三丁基苯基)醚、雙(對β-胺基-δ-胺基戊基)苯、對雙(2-甲基-4-胺基戊基)苯、對雙(1,1-二甲基-5-胺基戊基)苯、1,5-二胺基萘、2,6-二胺基萘、2,4-雙(β-胺基-第三丁基)甲苯、間二甲苯-2,5-二胺、對二甲苯-2,5-二胺、間苯二甲胺、對苯二甲胺、2,6-二胺基吡啶、2,5-二胺基吡啶、2,5-二胺基-1,3,4-噁二唑、哌嗪等。

【0055】 本實施形態的特別較佳的聚醯胺酸可含有 50 莫耳%以上的下述通式 (2) 所表示的結構單元。

【0056】 [化 6]



【0057】 通式 (2) 中，取代基 Y 獨立地表示可經鹵素原子取代的碳數 1~3 的烷基或烷氧基或者碳數 2~3 的烯基，p 及 q 獨立地表示 0~4 的整數。

【0058】 例如，相對於構成聚醯胺酸的結構單元 100 莫耳份，而較佳為在 50 莫耳份以上且 80 莫耳份以下的範圍內包含通式 (2)

所表示的結構單元。此處，所謂“結構單元（單元（unit））”，是指一個二胺殘基與一個酸酐殘基經由醯胺鍵連結而成的單元。通式（2）所表示的結構單元包含由具有聯苯基骨架的二胺化合物衍生的殘基與由均苯四甲酸二酐（PMDA）衍生的殘基（PMDA 殘基）兩者，因此有助於聚醯亞胺層的低 CTE 化。相對於聚醯胺酸的結構單元 100 莫耳份，若通式（2）所表示的結構單元小於 50 莫耳份，則難以實現利用聚醯亞胺的面內配向性控制的低 CTE 化，進而樹脂組成中的芳香環的比例降低，因此準分子雷射（308 nm）或 UV-YAG 雷射（355 nm）的透過率增加，雷射加工時的加工形狀容易產生惡化。另一方面，相對於聚醯胺酸的結構單元 100 莫耳份，若通式（2）所表示的結構單元超過 80 莫耳份，則聚醯亞胺的彈性模量容易上升。

**【0059】** 在本實施形態中使用的聚醯胺酸中，通式（2）所表示的結構單元可存在於均聚物中，也可作為共聚物的結構單元而存在。在為具有多種結構單元的共聚物的情況下，可作為嵌段共聚物存在，也可作為無規共聚物存在。根據取代基的種類，通式（2）所表示的結構單元可存在多種，可為一種也可為兩種以上。

**【0060】** 如以上般，本實施形態的聚醯胺酸以規定的比率包含用於將聚醯亞胺層的 CTE 抑制得低的酸酐殘基及二胺殘基、以及用於提高聚醯亞胺層的柔軟性並將拉伸彈性模量抑制得低的二胺殘基，因此可相對於 CTE 為 5 ppm/K 以上且 15 ppm/K 以下的範圍內的金屬層而將聚醯亞胺層的 CTE 控制為 $\pm 5$  ppm/K 的範圍內，同

時可將拉伸彈性模量控制為 4.5 GPa 以上且小於 8 GPa 的範圍內。而且，通過將聚醯亞胺層的拉伸彈性模量設為所述範圍內，只要金屬層與聚醯亞胺層的 CTE 差為 $\pm 5$  ppm/K 的範圍內，則可緩和熱處理後的應力差，因此可有效地抑制翹曲。

**【0061】** 通過選定所述酸酐殘基及二胺殘基的種類、或應用兩種以上的酸酐殘基及二胺殘基時的各自的莫耳比，可控制聚醯亞胺的熱膨脹係數、拉伸彈性模量、玻璃化轉變溫度等。

**【0062】** 聚醯亞胺的重量平均分子量例如較佳為 10,000~400,000 的範圍內，更佳為 50,000~350,000 的範圍內。若重量平均分子量小於 10,000，則聚醯亞胺層的強度降低而存在容易脆化的傾向。另一方面，若重量平均分子量超過 400,000，則黏度過度增加而在塗敷作業時存在容易產生膜厚度不均、條紋等不良的傾向。

**【0063】** （聚醯胺酸·聚醯亞胺的合成）

通常，聚醯亞胺可通過如下方式製造：使酸酐成分與二胺成分在溶媒中反應，生成聚醯胺酸，之後進行加熱開環。例如，以大致等莫耳使酸酐成分與二胺成分溶解於有機溶媒中，在 0°C~100°C 的範圍內的溫度下攪拌 30 分鐘~24 小時並進行聚合反應，由此獲得作為聚醯亞胺的前體的聚醯胺酸。在反應時，以生成的前體在有機溶媒中為 5 重量%~30 重量%的範圍內、較佳為 10 重量%~20 重量%的範圍內的方式溶解反應成分。作為聚合反應中使用的有機溶媒，例如可列舉：N,N-二甲基甲醯胺（DMF）、N,N-二甲基乙醯胺（DMAc）、N,N-二乙基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮

(NMP)、2-丁酮、二甲基亞砜(DMSO)、六甲基磷醯胺、N-甲基己內醯胺、硫酸二甲酯、環己酮、二噁烷、四氫呋喃、二乙二醇二甲醚(diglyme)、三乙二醇二甲醚(triglyme)、甲酚等。也可將這些溶媒並用兩種以上來使用，進而也可並用二甲苯、甲苯那樣的芳香族烴。另外，此種有機溶媒的使用量並無特別限制，較佳為調整為由聚合反應而獲得的聚醯胺酸溶液的濃度為 5 重量%~30 重量%左右的使用量來使用。

**【0064】** 所合成的聚醯胺酸通常有利的是作為反應溶媒溶液來使用，視需要可進行濃縮、稀釋或置換為其他有機溶媒。另外，通常，聚醯胺酸的溶媒可溶性優異，因此可有利地使用。聚醯胺酸的溶液的黏度較佳為 500 cps~100,000 cps 的範圍內。若偏離所述範圍，則在利用塗佈機等的塗敷作業時，容易在膜中產生厚度不均、條紋等不良。使聚醯胺酸醯亞胺化來合成聚醯亞胺的方法並無特別限制，例如可適宜採用在所述溶媒中以 80°C~400°C 的範圍內的溫度條件歷時 1 小時~24 小時進行加熱等熱處理。

**【0065】** <溶媒>

另外，本實施形態的聚醯胺酸較佳為在含有溶媒的清漆的狀態下以聚醯胺酸組合物的形式使用。作為溶媒，可列舉聚醯胺酸的聚合反應中使用的所述例示的有機溶媒。溶媒可使用一種或者也可將兩種以上並用來使用。

**【0066】** <任意成分>

聚醯胺酸組合物可在無損發明效果的範圍內含有例如阻燃化劑、填充材等任意成分。



**【0067】 [蒸鍍遮罩的製造方法]**

本實施形態的蒸鍍遮罩的製造方法較佳為包括如下方法：將所述聚醯胺酸組合物塗佈於任意的支撐基材的表面而形成塗佈膜，之後使聚醯胺酸醯亞胺化，由此形成聚醯亞胺層的方法（流延法）。利用流延法形成的聚醯亞胺層難以在長度方向（MD 方向）與寬度方向（TD 方向）的聚合物鏈的配向性中產生差，因此有面內的尺寸偏差小的優點。

**【0068】** 以下，對通過組合流延法與半加成法來製造具有金屬層以及積層於所述金屬層上的聚醯亞胺層的蒸鍍遮罩的方法進行具體說明。

**【0069】** 本實施形態的蒸鍍遮罩的製造方法可包括以下的步驟（1）～步驟（9）。

步驟（1）：

步驟（1）為獲得聚醯胺酸組合物的步驟。在所述步驟中，首先，如上所述，使原料的二胺成分與酸酐成分在適宜的溶媒中進行反應，由此合成聚醯胺酸。聚醯胺酸可在包含溶媒的溶液的狀態下以聚醯胺酸組合物的形式使用。

**【0070】** 步驟（2）：

步驟（2）為在任意的支撐基材的表面塗佈步驟（1）中所獲得的聚醯胺酸組合物而形成塗佈膜的步驟。作為支撐基材，例如可列舉：玻璃基板、金屬箔、樹脂膜等。

**【0071】** 塗佈膜可通過如下方式形成：將溶液狀的聚醯胺酸組合物直接塗佈於支撐基材上後進行乾燥。塗佈方法並無特別限制，

例如可利用缺角輪 (comma)、模、刀、模唇、旋轉、狹縫等塗佈機進行塗佈。

**【0072】** 聚醯亞胺層也可重複進行聚醯胺酸組合物的塗佈與乾燥而製成包含多層的構成，為了容易控制 CTE 與拉伸彈性模量，而較佳為製成單層構成。

**【0073】** 步驟 (3)：

步驟 (3) 為對塗佈膜進行熱處理並加以醯亞胺化而形成聚醯亞胺層的步驟。醯亞胺化的方法並無特別限制，例如可適宜採用在 80°C ~ 400°C 的範圍內的溫度條件下以 1 分鐘 ~ 200 分鐘的範圍內的時間進行加熱等熱處理。通過熱處理，塗佈膜中的聚醯胺酸醯亞胺化而形成聚醯亞胺。

**【0074】** 聚醯亞胺層的厚度並無特別限制，可設為可抑制斷裂或針孔的產生的厚度，且可設為考慮到蒸鍍陰影的產生的厚度。較佳為 2  $\mu\text{m}$  ~ 25  $\mu\text{m}$ 。

**【0075】** 步驟 (4)：

在聚醯亞胺層的表面形成利用例如鈮、鎳、鎳-鉻合金、鎳-磷合金、鎳-硼合金、鎳-銅合金等金屬的種子層。用於形成種子層的方法並無特別限制，例如可利用無電鍍、濺鍍、離子鍍等方法來形成。再者，視需要也可進行例如利用等電漿處理或鹼處理的聚醯亞胺層的改質處理等作為用於形成種子層的前處理。

**【0076】** 步驟 (5)：

在種子層的表面塗佈抗蝕劑，並利用光刻技術進行曝光、顯影，由此形成規定形狀的抗蝕劑圖案。

**【0077】 步驟（6）：**

在進行了圖案形成的抗蝕劑的開口部埋入金屬，由此形成金屬層。用於形成金屬層的方法並無特別限制，例如可利用電鍍等方法進行。關於成為金屬層的金屬構件的材料，若 CTE 為 5 ppm/K 以上且 15 ppm/K 以下的範圍內，則並無特別限制，可為公知的蒸鍍遮罩中所使用的材料，較佳為鎳及鎳合金。

**【0078】** 金屬層的厚度並無特別限制，可設為可抑制斷裂或變形並且考慮到蒸鍍陰影的產生的厚度，較佳為 2  $\mu\text{m}$  ~ 100  $\mu\text{m}$ 。

**【0079】 步驟（7）：**

剝離抗蝕劑，並且利用蝕刻將種子層去除，由此獲得在聚醯亞胺層上包括進行了圖案形成的金屬層的積層體。在積層體的經圖案化的金屬層的開口部的底部露出聚醯亞胺層。

**【0080】 步驟（8）：**

對步驟（7）中所獲得的積層體的聚醯亞胺層，與開口範圍內對應地以較佳為窄於開口寬度的寬度加工多個貫通開口圖案。所述貫通開口圖案與蒸鍍形成於被蒸鍍體上的薄膜圖案對應。

**【0081】** 在聚醯亞胺層上設置貫通開口而形成開口圖案的方法並無特別限制，例如可列舉：照射雷射來形成貫通開口的方法、通過機械鑽孔（mechanical drill）形成貫通開口的方法等。就精度或生產性等觀點而言，較佳為雷射照射。在利用雷射照射形成與薄膜圖案對應的開口圖案的情況下，若雷射波長下的聚醯亞胺層的透過率高，則有時無法獲得良好的開口圖案形狀。因此，雷射波長下的聚醯亞胺層的透光率可為 50% 以下，可較佳為 10% 以下、

更佳為 0%。此處，作為利用雷射照射在聚醯亞胺層中形成貫通開口的步驟中所使用的雷射，例如可使用 UV-YAG 雷射（波長 355 nm）、準分子雷射（波長 308 nm）等，這些中，較佳為 UV-YAG 雷射（波長 355 nm）。

**【0082】** 步驟（9）：

將支撐基材剝離，由此獲得具有聚醯亞胺層與金屬層的蒸鍍遮罩。剝離支撐基材的方法並無特別限制，例如可利用雷射剝離（Laser Lift-Off）等方法進行。再者，支撐基材的剝離也可在步驟（7）後且步驟（8）前實施。

**【0083】** 如以上般，可製造具有聚醯亞胺層與金屬層的蒸鍍遮罩。

**【0084】** <作用>

在積層有金屬層與樹脂層的積層體中，為了抑制翹曲，理想的是使樹脂層的 CTE 極力接近金屬層的 CTE 且盡可能使其一致。然而，在現實的製造製程中，大多為難以使樹脂層的 CTE 近似於金屬層的 CTE 的情況。因此，本發明中，著眼於樹脂層的拉伸彈性模量，即便在金屬層與樹脂層之間不可避免地產生 CTE 差的情況下，也將 CTE 差控制為固定範圍內，並且降低樹脂層的彈性模量。即，在如金屬層與樹脂層的積層體般存在比較大的彈性模量差的不同種類的材料的積層體中，即便在難以使 CTE 近似的情況下，通過降低樹脂層的彈性模量，對於金屬層的追從性也提高，結果，可緩和應力且有效地抑制翹曲。

因此，本發明中的金屬層的 CTE 的範圍、與用於抑制翹曲的樹脂層的 CTE 的範圍及拉伸彈性模量的範圍可根據構成金屬層的

金屬種類或金屬層的厚度、金屬層的拉伸彈性模量、與構成樹脂層的樹脂種類或樹脂層的厚度而設定為多種。

[實施例]

【0085】 以下示出實施例且更具體地說明本發明的特徵。其中，本發明的範圍並不由實施例限定。再者，在以下的實施例中，只要無特別說明，則各種測定、評價是依據下述內容。

【0086】 [黏度的測定]

黏度的測定是使用 E 型黏度計（博勒飛（Brookfield）公司製造，商品名：DV-II+Pro）測定 25°C 下的黏度。以扭矩為 10%~90% 的方式設定轉數，且在開始測定起經過 2 分鐘後，讀取黏度穩定時的值。

【0087】 [熱膨脹係數（CTE）的測定]

對於 3 mm×20 mm 的尺寸的聚醯亞胺膜，使用熱機械分析計（thermo-mechanical analyzer）（布魯克（Bruker）公司製造，商品名：4000SA）一邊施加 5.0 g 的負荷一邊以固定升溫速度自 30°C 升溫至 250°C，進而在所述溫度下保持 10 分鐘後，以 5°C/分鐘的速度進行冷卻，並求出自 250°C 至 100°C 為止的平均熱膨脹係數（熱膨脹係數）。再者，測定是在長度方向（MD 方向）及寬度方向（TD 方向）上實施。

【0088】 [膜的彈性模量測定]

關於膜的彈性模量，針對切割為寬度 12.7 mm×長度 127 mm 的聚醯亞胺膜，使用張力試驗機（tension tester）（奧裡恩特科（ORIENTEC）公司製造的滕喜龍（Tensilon））以 50 mm/min 進

行拉伸試驗，求出 25°C 下的膜彈性模量。

**【0089】** [玻璃化轉變溫度 (T<sub>g</sub>) 的測定]

關於玻璃化轉變溫度，對於 5 mm×20 mm 的尺寸的聚醯亞胺膜使用動態黏彈性測定裝置 (DMA: UBM 公司製造，商品名: E4000F) 以升溫速度 4°C/分鐘自 30°C 升溫至 400°C，且以頻率 11 Hz 進行測定，將彈性模量變化 (tanδ) 最大的溫度設為玻璃化轉變溫度。

**【0090】** [翹曲的測定]

關於積層體的翹曲，對於 50 mm×50 mm 的尺寸的樣品以 23°C、濕度 50% 進行 20 小時調濕，之後靜置以使樣品的中央部的凸面在平坦的面上接觸，通過目視觀察樣品的 4 角自靜置面的翹起的有無，將即便在一個部位有翹起的情況也判定為“有翹曲”，將翹起為 10 mm 以下的情況判定為“無翹曲”。

**【0091】** (雷射剝離: LLO)

對聚醯亞胺層與玻璃基板的積層體使用準分子雷射加工機 (波長 308 nm) 自支撐基材 (玻璃基板) 側照射光束尺寸 14 mm×1.2 mm、移動速度 6 mm/s 的雷射，並製成玻璃基板與聚醯亞胺層完全分離的狀態 (利用切割刀決定剝離範圍並切入一周切口後，自玻璃基板自然剝離聚醯亞胺膜)。此時，將雷射照射能量密度設為 110 (mJ/cm<sup>2</sup>)。

**【0092】** 實施例及比較例中使用的簡稱表示以下化合物。

m-PDA: 間苯二胺

p-PDA: 對苯二胺

3,4'-DAPE : 3,4'-二胺基二苯基醚

4,4'-DAPE : 4,4'-二胺基二苯基醚

m-TB : 2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯

TPE-R : 1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯

TPE-Q : 1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯

APB : 1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯

BAPB : 1,4-雙(4-胺基苯氧基)聯苯

PMDA : 均苯四甲酸二酐

s-BPDA : 3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐

DMAc : N,N-二甲基乙醯胺

**【0093】** (合成例 1)

在氮氣氣流下，向 300 ml 的可分離式燒瓶中以固體成分濃度為 15 重量%的方式投入 4.338 g 的 m-PDA (0.0401 莫耳)、8.515 g 的 m-TB (0.0401 莫耳) 及 170.0 g 的 DMAc，在室溫下進行攪拌並使其溶解。其次，添加 17.148 g 的 PMDA (0.0786 莫耳) 後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，製備聚醯胺酸溶液 a，且黏度為 8900 cP。

**【0094】** (合成例 2)

在氮氣氣流下，向 300 ml 的可分離式燒瓶中以固體成分濃度為 15 重量%的方式投入 7.188 g 的 4,4'-DAPE(0.0359 莫耳)、7.621 g 的 m-TB (0.0359 莫耳) 及 170.0 g 的 DMAc，在室溫下進行攪拌並使其溶解。其次，添加 15.191 g 的 PMDA (0.0696 莫耳) 後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，製備聚醯胺酸溶液 b，且黏度為 10800 cP。

**【0095】**（合成例 3）

在氮氣氣流下，向 300 ml 的可分離式燒瓶中以固體成分濃度為 15 重量%的方式投入 9.453 g 的 TPE-Q（0.0323 莫耳）、6.865 g 的 m-TB（0.0323 莫耳）及 170.0 g 的 DMAc，在室溫下進行攪拌並使其溶解。其次，添加 13.683 g 的 PMDA（0.0627 莫耳）後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，製備聚醯胺酸溶液 c，且黏度為 11200 cP。

**【0096】**（合成例 4）

在氮氣氣流下，向 300 ml 的可分離式燒瓶中以固體成分濃度為 15 重量%的方式投入 9.408 g 的 TPE-R（0.0322 莫耳）、6.832 g 的 m-TB（0.0322 莫耳）及 170.0 g 的 DMAc，在室溫下進行攪拌並使其溶解。其次，添加 13.759 g 的 PMDA（0.0631 莫耳）後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，製備聚醯胺酸溶液 d，且黏度為 8900 cP。

**【0097】**（合成例 5）

在氮氣氣流下，向 300 ml 的可分離式燒瓶中以固體成分濃度為 15 重量%的方式投入 3.679 g 的 TPE-R（0.0126 莫耳）、10.686 g 的 m-TB（0.0503 莫耳）及 170.0 g 的 DMAc，在室溫下進行攪拌並使其溶解。其次，添加 6.656 g 的 PMDA（0.0305 莫耳）及 8.979 g 的 s-BPDA（0.0305 莫耳）後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，製備聚醯胺酸溶液 e，且黏度為 13100 cP。

**【0098】**（合成例 6）

在氮氣氣流下，向 300 ml 的可分離式燒瓶中以固體成分濃度



為 15 重量%的方式投入 6.760 g 的 APB (0.0231 莫耳)、9.117 g 的 m-TB (0.0430 莫耳) 及 170.0 g 的 DMAc，在室溫下進行攪拌並使其溶解。其次，添加 14.123 g 的 PMDA (0.0648 莫耳) 後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，製備聚醯胺酸溶液 f，且黏度為 6900 cP。

**【0099】** (合成例 7)

在氮氣氣流下，向 300 ml 的可分離式燒瓶中以固體成分濃度為 15 重量%的方式投入 8.048 g 的 BAPB (0.0218 莫耳)、8.612 g 的 m-TB (0.0406 莫耳) 及 170.0 g 的 DMAc，在室溫下進行攪拌並使其溶解。其次，添加 13.341 g 的 PMDA (0.0612 莫耳) 後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，製備聚醯胺酸溶液 g，且黏度為 13700 cP。

**【0100】** (合成例 8)

在氮氣氣流下，向 300 ml 的可分離式燒瓶中以固體成分濃度為 15 重量%的方式投入 6.568 g 的 3,4'-DAPE(0.0328 莫耳)、6.963 g 的 m-TB (0.0328 莫耳) 及 170.0 g 的 DMAc，在室溫下進行攪拌並使其溶解。其次，添加 7.011 g 的 PMDA(0.0321 莫耳) 及 9.458 g 的 s-BPDA (0.0321 莫耳) 後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，製備聚醯胺酸溶液 h，且黏度為 8600 cP。

**【0101】** (合成例 9)

在氮氣氣流下，向 300 ml 的可分離式燒瓶中以固體成分濃度為 15 重量%的方式投入 13.745 g 的 m-TB (0.0648 莫耳) 及 170.0 g 的 DMAc，在室溫下進行攪拌並使其溶解。其次，添加 6.920 g

的 PMDA (0.0317 莫耳) 及 9.335 g 的 s-BPDA (0.0317 莫耳) 後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，製備聚醯胺酸溶液 i，且黏度為 9800 cP。

**【0102】** (合成例 10)

在氮氣氣流下，向 300 ml 的可分離式燒瓶中以固體成分濃度為 15 重量%的方式投入 1.466 g 的 p-PDA (0.0136 莫耳)、11.514 g 的 m-TB (0.0542 莫耳) 及 170.0 g 的 DMAc，在室溫下進行攪拌並使其溶解。其次，添加 7.246 g 的 PMDA (0.0332 莫耳) 及 9.774 g 的 s-BPDA (0.0332 莫耳) 後，在室溫下繼續攪拌 3 小時並進行聚合反應，製備聚醯胺酸溶液 j，且黏度為 11500 cP。

**【0103】** [實施例 1-1]

關於聚醯胺酸溶液 a，在玻璃基板 (康寧 (Corning) 公司製造，商品名：E-XG，尺寸：150 mm×150 mm，厚度：0.7 mm) 上使用旋塗機以硬化後的聚醯亞胺層的厚度為約 7.5  $\mu\text{m}$  的方式進行塗敷。繼而，在空氣環境下，進行 120°C、2 分鐘加熱。

**【0104】** 而且，在空氣環境中，以固定升溫速度 (5°C/min) 自室溫升溫至 360°C，從而在玻璃基板上形成聚醯亞胺層 (聚醯亞胺 a)，獲得聚醯亞胺積層體 a。

**【0105】** 關於所獲得的樣品，利用雷射剝離 (LLO) 自玻璃基板剝離聚醯亞胺膜，由此獲得聚醯亞胺膜 A。此時，MD 方向的 CTE 為 12.3 ppm/K，TD 方向的 CTE 為 11.7 ppm/K，玻璃化轉變溫度 (T<sub>g</sub>) 為 388°C，彈性模量為 6.5 GPa。

**【0106】** [實施例 1-2]

將所獲得的聚醯亞胺積層體 a 在 0.5 N 的氫氧化鉀水溶液( 50 °C ) 中浸漬 5 分鐘。其後，對經浸漬的聚醯亞胺積層體 a 進行水洗，並在聚醯亞胺積層體 a 的表面上形成鹼改質層。

【0107】 其次，在混合有 10 mM 濃度的乙酸鈣與 60 mM 濃度的氨的水溶液( 25°C ) 中浸漬 60 分鐘，使鈣離子含浸於鹼改質層中，由此形成鈣離子含浸層。

【0108】 將形成有上述含浸層的聚醯亞胺積層體 a 在 50 mM 濃度的二甲基胺硼烷水溶液( 30°C ) 中浸漬 5 分鐘，由此使含浸層的鈣離子還原而進行鈣析出層的形成，進而在無電鍍鎳( 鎳-磷合金系 ) 水溶液( 90°C ) 中浸漬 20 秒，進行鍍鎳。

【0109】 關於無電鍍後的聚醯亞胺積層體 a，在鍍層表面以 90°C 層壓乾膜抗蝕劑，並介隔光罩進行紫外線曝光，利用 0.5 重量%的碳酸鈉水溶液進行顯影，由此獲得形成有遮罩圖案的表面改質聚醯亞胺膜積層體 A。

【0110】 其次，浸漬於鎳的鍍覆浴中並進行電鍍，由此獲得在未由抗蝕劑遮罩被覆的部分形成有利用電鍍的鎳層( 厚度：10 μm ) 的進行了鎳圖案形成的聚醯亞胺積層體 A。

將所獲得的進行了鎳圖案形成的聚醯亞胺積層體 A 在 2 重量%的氫氧化鈉水溶液( 25°C ) 中浸漬 3 分鐘，之後進行水洗，由此進行抗蝕劑圖案的剝離。

【0111】 其後，在氮氣環境下，以 10 分鐘、360°C 進行加熱，由此結束鹼改質層的再醯亞胺化，進而實施使用閃蝕( flash etching )

液的無電解鍍鎳層的去。關於所獲得的積層體的聚醯亞胺露出部，使用 355 nm 的 YAG 雷射以固定間隔在聚醯亞胺層中形成貫通孔，之後利用雷射剝離自玻璃基板剝離，形成在鎳層及聚醯亞胺層中具有貫通開口圖案的聚醯亞胺膜 A。在所述聚醯亞胺膜 A 中並未確認到翹曲。

**【0112】** [實施例 2-1～實施例 8-1 及比較例 1-1、比較例 2-1]

代替聚醯胺酸溶液 a 而使用聚醯胺酸溶液 b～聚醯胺酸溶液 j，除此以外，與實施例 1-1 同樣地進行而製作聚醯亞胺膜 B～聚醯亞胺膜 J。將所製作的膜的物性示於表 1 中。

**【0113】** [表 1]

	聚醯胺酸溶液	聚醯亞胺膜	熱處理時 升溫速度	樹脂厚度 ( $\mu\text{m}$ )	CTE (ppm/K)		T <sub>g</sub> ( $^{\circ}\text{C}$ )	彈性模量 (GPa)
					MD 方向	TD 方向		
實施例 2-1	b	B	5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	7.5	8.9	8.1	394	5.9
實施例 3-1	c	C	5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	7.5	9.7	10.3	364	6.6
實施例 4-1	d	D	5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	7.5	14.1	14.3	342	5.6
實施例 5-1	e	E	5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	7.5	13.8	13.5	286	6.6
實施例 6-1	f	F	3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	7.5	14.4	14.8	338	7.2
實施例 7-1	g	G	3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	7.5	14.4	14.1	368	7.0
實施例 8-1	h	H	3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	7.5	14.1	14.6	288	4.9
比較例 1-1	i	I	5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	7.5	2.6	3.3	304	8.3
比較例 2-1	j	J	5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	7.5	1.1	0.1	311	8.5

**【0114】** [實施例 2-2～實施例 8-2 及比較例 1-2、比較例 2-2]

基於實施例 2-1～實施例 8-1 及比較例 1-1、比較例 2-1，與實施例 1-2 同樣地進行而製作對鎳及聚醯亞胺進行了圖案形成的聚醯亞胺膜 B～聚醯亞胺膜 J。此時，關於進行了鎳圖案形成的聚醯亞胺膜 B～聚醯亞胺膜 H，並未確認到膜的翹曲。另外，關於進行了鎳圖案形成的聚醯亞胺膜 I～聚醯亞胺膜 J，確認到了翹曲。

**【0115】** 如以上般，通過使用本實施形態的聚醯胺酸，可製造具

有聚醯亞胺層與金屬層積層而成的結構且翹曲得到抑制的積層體。所述積層體例如作為蒸鍍遮罩而有用，例如也可應對有機 EL 顯示裝置等顯示裝置的生產效率的提高、或進一步的高精細化等。

**【0116】** 以上，出於例示的目的而對本發明的實施形態進行了詳細說明，但本發明並不受所述實施形態的制約。例如，本發明的聚醯胺酸也可在利用半加成法以外的方法製造蒸鍍遮罩的情況下應用。即，於在製作具有並未形成開口部的金屬層與樹脂層的覆金屬積層板後利用蝕刻等形成開口部而製造蒸鍍遮罩的情況下，也可使用本發明的聚醯胺酸。

#### **【符號說明】**

#### **【0117】**

無



201938819

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】蒸鍍遮罩、蒸鍍遮罩形成用聚醯胺酸、蒸鍍遮罩形成用積層體及蒸鍍遮罩的製造方法

【中文】在蒸鍍遮罩等積層體中有效地抑制翹曲的產生。蒸鍍遮罩包括：金屬層，具有多個開口部；以及單層或多層的聚醯亞胺層，積層於金屬層上且具有位於開口部的開口範圍內的貫通孔。關於蒸鍍遮罩，金屬層的熱膨脹係數（CTE）為5 ppm/K以上且15 ppm/K以下的範圍內，聚醯亞胺層的熱膨脹係數（CTE）相對於金屬層的熱膨脹係數（CTE）而為 $\pm 5$  ppm/K的範圍內，且聚醯亞胺層的拉伸彈性模量為4.5 GPa以上且小於8 GPa的範圍內。金屬層較佳為利用半加成工法來形成。

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

## 【發明申請專利範圍】

【第1項】一種蒸鍍遮罩，其為用於在被蒸鍍體上蒸鍍形成固定形狀的薄膜圖案的蒸鍍遮罩，且其特徵在於包括：

金屬層，具有多個開口部；以及

單層或多層的聚醯亞胺層，積層於所述金屬層上且具有位於所述開口部的開口範圍內的貫通孔，並且所述貫通孔形成與所述薄膜圖案對應的開口圖案，並且

所述金屬層的熱膨脹係數為 5 ppm/K 以上且 15 ppm/K 以下的範圍內，

所述聚醯亞胺層的熱膨脹係數相對於所述金屬層的熱膨脹係數而為 $\pm 5$  ppm/K 的範圍內，且所述聚醯亞胺層的拉伸彈性模量為 4.5 GPa 以上且小於 8 GPa 的範圍內。

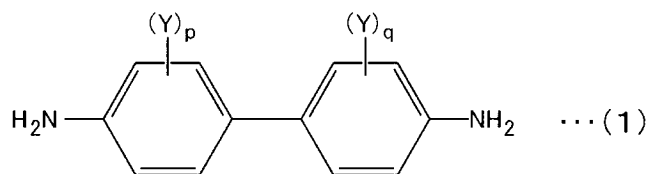
【第2項】如申請專利範圍第1項所述的蒸鍍遮罩，其中所述聚醯亞胺層的長度方向的熱膨脹係數、與寬度方向的熱膨脹係數的差為 $\pm 2.5$  ppm/K 以下。

【第3項】如申請專利範圍第1項或第2項所述的蒸鍍遮罩，其中構成所述聚醯亞胺層的聚醯亞胺含有由酸酐成分衍生的酸酐殘基、以及由二胺成分衍生的二胺殘基，並且

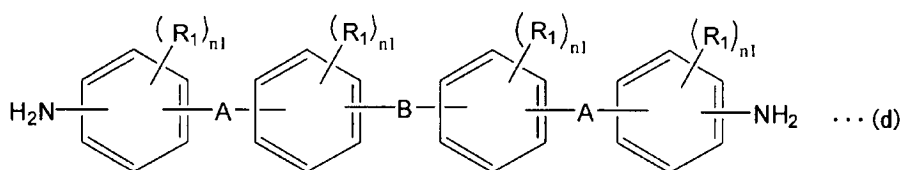
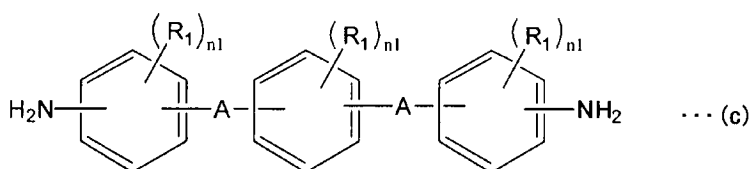
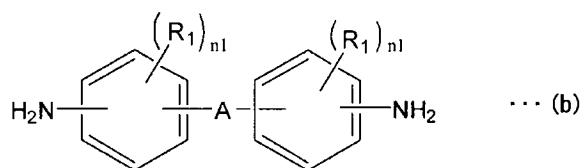
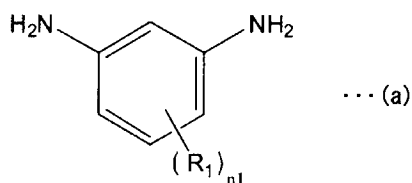
相對於所述酸酐殘基的合計 100 莫耳份而含有 50 莫耳份以上的由均苯四甲酸二酐衍生的酸酐殘基，

相對於所述二胺殘基的合計 100 莫耳份，而在 50 莫耳份以上且 90 莫耳份以下的範圍內含有由下述通式（1）所表示的二胺化合物衍生的二胺殘基，以及在 10 莫耳份以上且 50 莫耳份以下的

範圍內含有由下述通式 (a) ~ 通式 (d) 所表示的至少一種二胺化合物衍生的二胺殘基，



通式 (1) 中，取代基 Y 獨立地表示可經鹵素原子取代的碳數 1~3 的烷基或烷氧基或者碳數 2~3 的烯基，p 及 q 獨立地表示 0~4 的整數；



通式 (a) ~ 通式 (d) 中，取代基 R<sub>1</sub> 獨立地表示碳數 1~4 的一價烴基或烷氧基，連結基 A 獨立地表示 -O-、-S-、-CO-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-COO-、-CH<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-NH-或-CONH-，連結基 B 表



示單鍵或 $-C(CH_3)_2-$ ， $n_1$  獨立地表示 0~4 的整數。

【第4項】 如申請專利範圍第1項所述的蒸鍍遮罩，其中所述聚醯亞胺層由單層構成。

【第5項】 如申請專利範圍第1項所述的蒸鍍遮罩，其中所述金屬層含有鎳元素作為主成分。

【第6項】 一種蒸鍍遮罩形成用聚醯胺酸，其為蒸鍍遮罩中的聚醯亞胺層的形成中所使用的蒸鍍遮罩形成用聚醯胺酸，所述蒸鍍遮罩包括：金屬層，具有多個開口部；以及單層或多層的所述聚醯亞胺層，積層於所述金屬層上且具有位於所述開口部的開口範圍內的貫通孔，並且所述貫通孔形成與薄膜圖案對應的開口圖案，並且所述蒸鍍遮罩用於在被蒸鍍體上蒸鍍形成固定形狀的所述薄膜圖案，所述蒸鍍遮罩形成用聚醯胺酸的特徵在於：

所述金屬層的熱膨脹係數為 5 ppm/K 以上且 15 ppm/K 以下的範圍內，

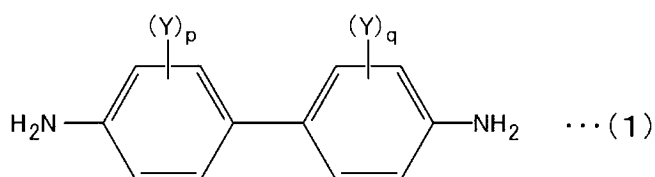
所述聚醯亞胺層的熱膨脹係數相對於所述金屬層的熱膨脹係數而為 $\pm 5$  ppm/K 的範圍內，且所述聚醯亞胺層的拉伸彈性模量為 4.5 GPa 以上且小於 8 GPa 的範圍內。

【第7項】 如申請專利範圍第6項所述的蒸鍍遮罩形成用聚醯胺酸，其中所述聚醯亞胺層的長度方向的熱膨脹係數、與寬度方向的熱膨脹係數的差為 $\pm 2.5$  ppm/K以下。

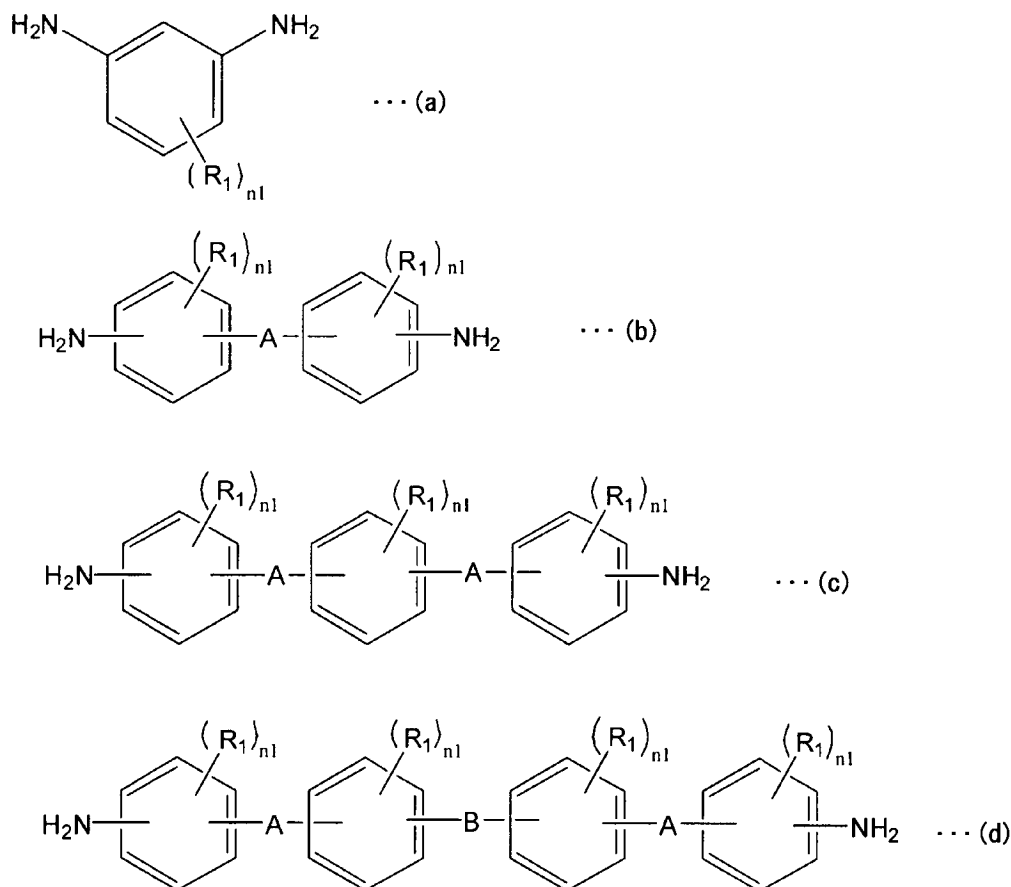
【第8項】如申請專利範圍第6項或第7項所述的蒸鍍遮罩形成用聚醯胺酸，其中含有由酸酐成分衍生的酸酐殘基、以及由二胺成分衍生的二胺殘基，並且

相對於所述酸酐殘基的合計 100 莫耳份而含有 50 莫耳份以上的由均苯四甲酸二酐衍生的酸酐殘基，

相對於所述二胺殘基的合計 100 莫耳份，而在 50 莫耳份以上且 90 莫耳份以下的範圍內含有由下述通式（1）所表示的二胺化合物衍生的二胺殘基，以及在 10 莫耳份以上且 50 莫耳份以下的範圍內含有由下述通式（a）～通式（d）所表示的至少一種二胺化合物衍生的二胺殘基，



通式（1）中，取代基 Y 獨立地表示可經鹵素原子取代的碳數 1～3 的烷基或烷氧基或者碳數 2～3 的烯基，p 及 q 獨立地表示 0～4 的整數；



通式 (a) ~ 通式 (d) 中，取代基  $\text{R}_1$  獨立地表示碳數 1~4 的一價烴基或烷氧基，連結基  $\text{A}$  獨立地表示  $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{NH}-$  或  $-\text{CONH}-$ ，連結基  $\text{B}$  表示單鍵或  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ， $n1$  獨立地表示 0~4 的整數。

【第9項】一種蒸鍍遮罩形成用積層體，其為用於在被蒸鍍體上蒸鍍形成固定形狀的薄膜圖案的蒸鍍遮罩的形成中所使用的蒸鍍遮罩形成用積層體，且其特徵在於包括：

金屬層、以及

積層於所述金屬層上的單層或多層的聚醯亞胺層，

所述金屬層的熱膨脹係數為 5 ppm/K 以上且 15 ppm/K 以下的範圍內，

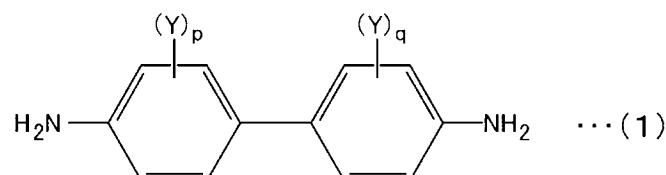
所述聚醯亞胺層的熱膨脹係數相對於所述金屬層的熱膨脹係數而為 $\pm 5$  ppm/K 的範圍內，且所述聚醯亞胺層的拉伸彈性模量為 4.5 GPa 以上且小於 8 GPa 的範圍內。

【第10項】如申請專利範圍第9項所述的蒸鍍遮罩形成用積層體，其中所述聚醯亞胺層的長度方向的熱膨脹係數、與寬度方向的熱膨脹係數的差為 $\pm 2.5$  ppm/K以下。

【第11項】如申請專利範圍第9項或第10項所述的蒸鍍遮罩形成用積層體，其中構成所述聚醯亞胺層的聚醯亞胺含有由酸酐成分衍生的酸酐殘基、以及由二胺成分衍生的二胺殘基，並且

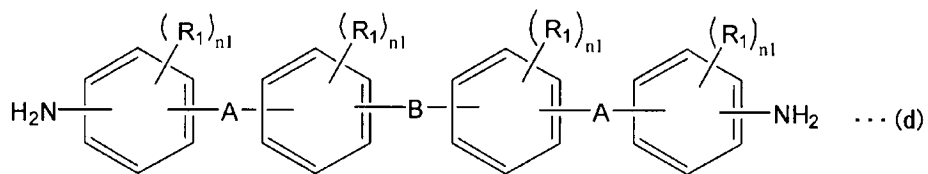
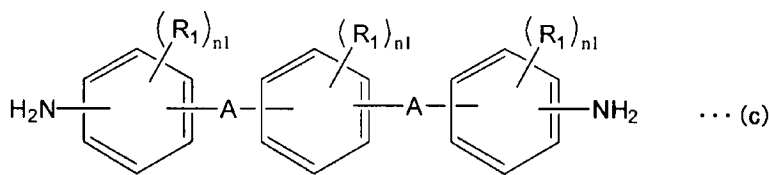
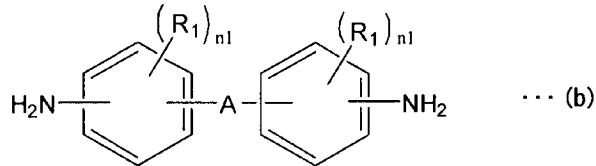
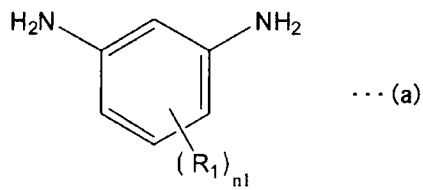
相對於所述酸酐殘基的合計 100 莫耳份而含有 50 莫耳份以上的由均苯四甲酸二酐衍生的酸酐殘基，

相對於所述二胺殘基的合計 100 莫耳份，而在 50 莫耳份以上且 90 莫耳份以下的範圍內含有由下述通式 (1) 所表示的二胺化合物衍生的二胺殘基，以及在 10 莫耳份以上且 50 莫耳份以下的範圍內含有由下述通式 (a) ~ 通式 (d) 所表示的至少一種二胺化合物衍生的二胺殘基，



通式 (1) 中，取代基 Y 獨立地表示可經鹵素原子取代的碳數 1~3 的烷基或烷氧基或者碳數 2~3 的烯基，p 及 q 獨立地表示

0~4 的整數；



通式 (a) ~ 通式 (d) 中，取代基  $R_1$  獨立地表示碳數 1~4 的一價烴基或烷氧基，連結基 A 獨立地表示 -O-、-S-、-CO-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-COO-、-CH<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-NH- 或 -CONH-，連結基 B 表示單鍵或 -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-， $n_1$  獨立地表示 0~4 的整數。

【第12項】如申請專利範圍第9項所述的蒸鍍遮罩形成用積層體，其中所述聚醯亞胺層由單層構成。

【第13項】如申請專利範圍第9項所述的蒸鍍遮罩形成用積層體，其中所述金屬層含有鎳元素作為主成分。

【第14項】 一種蒸鍍遮罩的製造方法，其為製造用於在被蒸鍍體上蒸鍍形成固定形狀的薄膜圖案的蒸鍍遮罩的方法，且其特徵在於：

包括下述步驟 I～步驟 III：

I) 將聚醯胺酸的溶液塗敷於支撐基材上後，進行熱處理，由此形成單層或多層的聚醯亞胺層，從而獲得第 1 積層體的步驟；

II) 在所述第 1 積層體上形成具有多個開口部的金屬層而獲得第 2 積層體的步驟；以及

III) 在與所述金屬層的所述開口部重疊的範圍內的所述聚醯亞胺層中形成多個貫通孔，並形成與所述薄膜圖案對應的開口圖案的步驟，並且

所述金屬層的熱膨脹係數為 5 ppm/K 以上且 15 ppm/K 以下的範圍內，

所述聚醯亞胺層的熱膨脹係數相對於所述金屬層的熱膨脹係數而為 $\pm 5$  ppm/K 的範圍內，且所述聚醯亞胺層的拉伸彈性模量為 4.5 GPa 以上且小於 8 GPa 的範圍內。

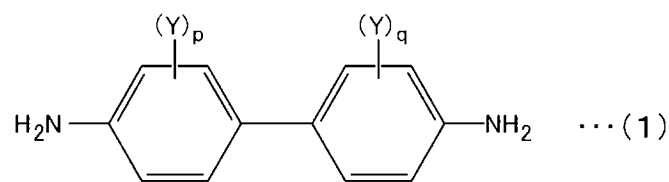
【第15項】 如申請專利範圍第14項所述的蒸鍍遮罩的製造方法，其中所述聚醯亞胺層的長度方向的熱膨脹係數、與寬度方向的熱膨脹係數的差為 $\pm 2.5$  ppm/K以下。

【第16項】 如申請專利範圍第14項或第15項所述的蒸鍍遮罩的製造方法，其中所述步驟I中使用的所述聚醯胺酸含有由酸酐成分衍生的酸酐殘基、以及由二胺成分衍生的二胺殘基，並且

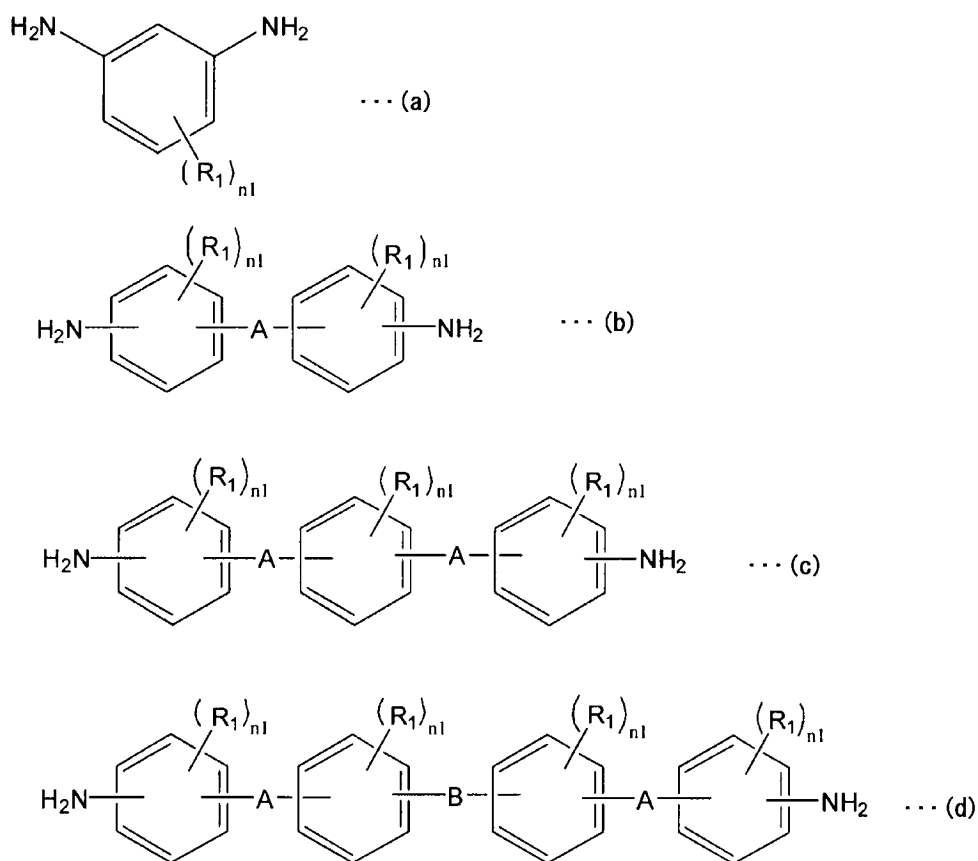
相對於所述酸酐殘基的合計 100 莫耳份而含有 50 莫耳份以上

的由均苯四甲酸二酐衍生的酸酐殘基，

相對於所述二胺殘基的合計 100 莫耳份，而在 50 莫耳份以上且 90 莫耳份以下的範圍內含有由下述通式 (1) 所表示的二胺化合物衍生的二胺殘基，以及在 10 莫耳份以上且 50 莫耳份以下的範圍內含有由下述通式 (a) ~ 通式 (d) 所表示的至少一種二胺化合物衍生的二胺殘基，



通式 (1) 中，取代基 Y 獨立地表示可經鹵素原子取代的碳數 1~3 的烷基或烷氧基或者碳數 2~3 的烯基，p 及 q 獨立地表示 0~4 的整數；



通式 (a) ~ 通式 (d) 中，取代基  $\text{R}_1$  獨立地表示碳數 1~4 的一價烴基或烷氧基，連結基 A 獨立地表示  $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{NH}-$  或  $-\text{CONH}-$ ，連結基 B 表示單鍵或  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ， $n1$  獨立地表示 0~4 的整數。

【第17項】如申請專利範圍第14項所述的蒸鍍遮罩的製造方法，其中所述步驟II利用半加成工法來形成所述金屬層。