



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103649175 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201280032811. 9

C09D 179/08(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 07. 02

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

10-2011-0064665 2011. 06. 30 KR

CN 101016381 A, 2007. 08. 15,

CN 101225166 A, 2008. 07. 23,

CN 101407588 A, 2009. 04. 15,

CN 1183887 A, 1998. 06. 03,

US 5919892 A, 1999. 07. 06,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 12. 30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2012/005230 2012. 07. 02

审查员 王燕

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/002614 KO 2013. 01. 03

(73) 专利权人 可隆工业株式会社

地址 韩国京畿道

(72) 发明人 朴相胤 郑鹤基

(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

(51) Int. Cl.

C08G 73/10(2006. 01)

C08L 79/08(2006. 01)

C08J 5/18(2006. 01)

G02F 1/1335(2006. 01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

聚酰胺酸、聚酰胺酸溶液、聚酰亚胺保护层以及聚酰亚胺膜

(57) 摘要

本发明提供了一种聚酰胺酸、聚酰胺酸溶液、聚酰亚胺保护层以及聚酰亚胺膜,其可以用于制造具有优异的热稳定性和优异的热膨胀系数的柔性显示器基板。

1. 一种聚酰胺酸,所述聚酰胺酸是芳香族二胺单体和芳香族二酐单体的聚合物,其中所述芳香族二胺单体包含 2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并噁唑;所述芳香族二酐单体包含 70mol%至 90mol%的均苯四甲酸二酐和 30mol%至 10mol%的 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐。

2. 一种聚酰胺酸溶液,包含权利要求 1 所述的聚酰胺酸,其中所述聚酰胺酸溶液的粘度为 50 至 5,000 泊。

3. 一种聚酰亚胺保护层,所述聚酰亚胺保护层通过将权利要求 2 所述的聚酰胺酸溶液涂覆在显示器件的层压元件上,然后使所涂覆的溶液酰亚胺化而形成。

4. 一种聚酰亚胺膜,包含来自芳香族二胺单体的单元结构和来自芳香族二酐单体的单元结构,其中所述芳香族二胺单体包含 2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并噁唑;所述芳香族二酐单体包含 70mol%至 90mol%的均苯四甲酸二酐和 30mol%至 10mol%的 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐。

聚酰胺酸、聚酰胺酸溶液、聚酰亚胺保护层以及聚酰亚胺膜

技术领域

[0001] 本发明涉及聚酰胺酸、聚酰胺酸溶液、聚酰亚胺保护层及聚酰亚胺膜。

背景技术

[0002] 近来,显示器作为电子信息系统和人类之间的联系装置的重要性日益增加,与此同时,人们对高亮度、高清晰度以及高分辨率的图像信息的需求也日益增长。为此,大屏幕液晶显示器、大屏幕等离子体显示器以及有机发光二极管(OLED)等相互竞争。

[0003] 作为下一代便携式显示器,柔性显示器近来吸引了相当大的关注。为了制造这种柔性显示器,需要新的柔性基板取代常规的玻璃基板。

[0004] 目前开发出来的柔性显示器以无源或有源驱动元件为基础发展成LCD、OLED、EPD等。这些柔性显示器是通过将无源或有源驱动元件设置在挠性聚合物基板上驱动的。在这些柔性显示器中,由于有源柔性显示器能够更精确地实现像素,因此它们比无源柔性显示器更引起关注。特别是,将有源柔性显示器配置成,使得通过在聚合物基板上使栅极、绝缘膜、源极和漏极结构化,然后在其上安装电极与显示器元件,而形成有源柔性显示器的单元器件。然而,制造有源柔性显示器的过程通常是在高温下进行的。因此,当在制造有源柔性显示器的过程中使用没有耐热性的聚合物基板时,问题在于,聚合物基板的尺寸容易改变,该聚合物基板受热变形,使得电路图案的排列不匹配,或者使得聚合物基板的表面特征改变,因此这种聚合物基板不适于用作有源柔性显示器的基板。

[0005] 因此,已经做了很多努力以开发各种用于柔性显示器的高耐热塑料材料。高耐热塑料材料的典型实例可以包括聚对苯二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚醚砜(PES)和聚碳酸酯(PC)等。然而,这些塑料材料同样是有问题的,它们的玻璃化转变温度(T_g)低于 300°C ,而且在 T_g 时的热膨胀系数为 $20 \sim 60\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$,因此在 300°C 或更高的温度时其尺寸稳定性不好,而且当柔性显示器是基于这种塑料材料制造时,这种柔性显示器的品质可能变差(John Scheirs and Timothy E. Long, Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters(现代聚酯:聚酯和共聚酯化学和技术),2004);以及Sumilite® FS-1300, Sumitomo Bakelite Catalogue4)。

[0006] 此外,当使用由这种塑料材料制成的塑料膜时,问题在于:由于这种塑料膜本身没有支撑力,所以必须通过使用粘合剂将这种塑料膜粘附到金属箔上或玻璃板上制造显示器件,而且,在这种情况下,额外需要使用粘合剂将塑料膜粘附到金属箔或玻璃板上的工序和由此将塑料膜剥离下来的工序;以及当将塑料膜粘附到金属箔或玻璃板上的工艺没有适当进行时,塑料膜的平整性可能变差。

发明内容

[0007] 技术问题

[0008] 因此,本发明的目的是提供一种聚酰胺酸、一种聚酰胺酸溶液、一种聚酰亚胺保护层以及一种聚酰亚胺膜,其可以用于制造在 500°C 或更高的高温下具有优异的热稳定性以

及在 50 ~ 450℃ 的温度范围具有优异的热膨胀系数的柔性显示器基板。

[0009] 技术方案

[0010] 为了实现本发明的目的,本发明的一个方面提供一种聚酰胺酸,该聚酰胺酸是芳香族二胺单体和芳香族二酐单体的聚合物,其中所述芳香族二胺单体包含 2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并噁唑。在这种情况下,所述芳香族二酐单体可以包含均苯四甲酸二酐,或者可以包含 70mol% 或更多于 70mol% 的均苯四甲酸二酐和 30mol% 或更少于 30mol% 的 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐。

[0011] 本发明的另一方面提供一种聚酰胺酸溶液,包含所述聚酰胺酸,其中所述聚酰胺酸溶液的粘度为 50 ~ 5,000 泊。

[0012] 本发明的又一方面提供一种聚酰亚胺保护层,所述聚酰亚胺保护层通过将权利要求 3 所述的聚酰胺酸溶液涂覆在显示器件的层压元件上,然后使所涂覆的溶液酰亚胺化(imidizing)而形成。

[0013] 本发明的再一方面提供一种聚酰亚胺膜,包含来自芳香族二胺单体的单元结构和来自芳香族二酐单体的单元结构,其中所述芳香族二胺单体包含 2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并噁唑。在这种情况下,所述芳香族二酐单体可以包含均苯四甲酸二酐,或者可以包含 70mol% 或更多于 70mol% 的均苯四甲酸二酐和 30mol% 或更少于 30mol% 的 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐。

[0014] 有益效果

[0015] 如上所述,根据本发明的聚酰胺酸、聚酰胺酸溶液、聚酰亚胺保护层以及聚酰亚胺膜能够用于制造在 500℃ 以上的高温下具有优异的热稳定性并在 50 ~ 450℃ 的温度范围具有优异的热膨胀系数的柔性显示器基板。

具体实施方式

[0016] 本发明提供一种聚酰胺酸,该聚酰胺酸能够用于制造在一温度下具有优异的热稳定性和热膨胀系数的基板或保护层。该聚酰胺酸是芳香族二胺单体和芳香族二酐单体的聚合物,其中所述芳香族二胺单体包含 2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并噁唑。

[0017] 就此而言,由于所述聚酰胺酸包含 2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并噁唑作为芳香族二胺单体,所以由热重分析(TGA)测量的重量减少是 1% 时的热解温度可以是 500℃ 或高于 500℃,并且其热膨胀系数在 50 ~ 450℃ 的温度范围可以是 20ppm/℃ 或低于 20ppm/℃。

[0018] 而且,由于所述聚酰胺酸包含 70mol% 或更多于 70mol% 的均苯四甲酸二酐和 30mol% 或低于 30mol% 的 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐作为芳香族二酐单体,因此,其热膨胀系数在 50 ~ 450℃ 的温度范围进一步改善到 20ppm/℃ 或低于 20ppm/℃。优选地,所述聚酰胺酸可以只包含均苯四甲酸二酐作为芳香族二酐单体。

[0019] 如上所述,所述聚酰胺酸包含 2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并噁唑作为芳香族二胺单体,在这种情况下,所述聚酰胺酸包含 70mol% 或更多于 70mol% 的均苯四甲酸二酐和 30mol% 或低于 30mol% 的 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐作为芳香族二酐单体,或包含均苯四甲酸二酐作为芳香族二酐单体,从而改善了由聚酰胺酸酰亚胺化后所得到的聚酰亚胺膜的热稳定性和热膨胀系数。

[0020] 同时,本发明的聚酰胺酸可以以液体形式提供。当将聚酰胺酸提供为膜形式时,问

题在于：由于这种膜状的聚酰胺酸本身没有支撑力，因此必须通过使用粘合剂将该膜状的聚酰胺酸粘附到金属箔或玻璃板上制造显示器件，在这种情况下，额外需要使用粘合剂将膜状聚酰胺酸粘附在金属箔或玻璃板上的工序和由此将膜状聚酰胺酸剥离下来的工序；以及当将膜状聚酰胺酸粘附到金属箔或玻璃板上的工艺没有适当地进行时，该膜状聚酰胺酸的平整性可能变差。因此，当该聚酰胺酸不是以膜的形式而是以液体形式提供时，优点在于：将液体聚酰胺酸涂覆到预处理过的陶瓷支撑体上，然后干燥来形成酰亚胺化的膜，该酰亚胺化的膜可以容易地在制造显示器件的过程中使用，同时保持预处理过的陶瓷支撑体的形状。在这种情况下，本发明的聚酰胺酸溶液包含 2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并噁唑作为芳香族二胺单体以提高均匀的可涂覆性。于此，所述聚酰胺酸溶液可以包含 70mol% 或多于 70mol% 的均苯四甲酸二酐和 30mol% 或低于 30mol% 的 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐作为芳香族二酐单体，或可以只包含均苯四甲酸二酐作为芳香族二酐单体。所述聚酰胺酸溶液的粘度可以为 50 ~ 5,000 泊。

[0021] 本发明的保护层通过将所述聚酰胺酸溶液涂覆到显示器件的层压元件上，然后使所涂覆的聚酰胺酸溶液酰亚胺化而形成。于此，所述聚酰胺酸溶液包含 2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并噁唑作为芳香族二胺单体。在这种情况下，所述聚酰胺酸溶液可以包含 70mol% 或多于 70mol% 的均苯四甲酸二酐和 30mol% 或低于 30mol% 的 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐作为芳香族二酐单体，或可以只包含均苯四甲酸二酐作为芳香族二酐单体。所述聚酰胺酸溶液的粘度可以为 50 ~ 5,000 泊。

[0022] 本发明的聚酰亚胺膜包含 2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并噁唑作为芳香族二胺单体。在这种情况下，所述聚酰亚胺膜可以包含 70mol% 或多于 70mol% 的均苯四甲酸二酐和 30mol% 或低于 30mol% 的 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐作为芳香族二酐单体，或可以只包含均苯四甲酸二酐作为芳香族二酐单体。因此，所述聚酰亚胺膜可以用作具有优异的热稳定性和热膨胀系数的基板的原料。

[0023] 聚酰胺酸（其为聚酰亚胺的前体）的聚合是通过将等摩尔量的二酐组分和二胺组分溶解于有机溶剂中，然后使这些组分反应来进行的。反应条件没有特别限制。优选地，反应温度可以是 -20 ~ 80℃，反应时间可以是 2 ~ 48 小时。更优选地，该反应可以在如氩气或氮气等惰性气体气氛下进行。

[0024] 用于聚酰胺酸聚合反应的有机溶剂没有特别限制，只要它能溶解聚酰胺酸。所述有机溶剂可以是选自间苯甲酚、N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP)、二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基乙酰胺 (DMAc)、二甲亚砜 (DMSO)、丙酮和二乙基乙酸酯 (diethyl acetate) 中的至少一种极性溶剂。此外，可以使用诸如四氢呋喃 (THF) 或氯仿的低沸点溶剂或如 γ -丁内酯的低吸收溶剂作为有机溶剂。

[0025] 所述有机溶剂的含量不特别限制。然而，为了获得具有最佳分子量和粘度的聚酰胺酸，基于所述聚酰胺酸溶液的总量，所述有机溶剂的用量可以是 50 ~ 95wt%，优选为 70 ~ 90wt%。

[0026] 而且，当使用所述聚酰胺酸溶液形成聚酰亚胺涂层时，可以将填料加入到聚酰胺酸溶液中以改善聚酰亚胺涂层的物理性质，诸如表面特性和热导性等。所述填料不受特别限制。所述填料的具体实例可以包括二氧化硅、氧化钛、层状二氧化硅、碳纳米管、氧化铝、氮化硅、氮化硼、磷酸氢钙、磷酸钙和云母等。

[0027] 所述填料的粒径根据要改良的聚酰亚胺涂层的性质和填料的种类可以改变,而没有特别限制。通常,所述填料的平均粒径可以是 $0.001 \sim 50 \mu\text{m}$, 优选 $0.005 \sim 25 \mu\text{m}$, 更优选 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 。在这种情况下,聚酰亚胺涂层被大幅度地改良,聚酰亚胺涂层的表面特性、绝缘性、电导性和机械性能得到改善。

[0028] 此外,所加入的填料的用量根据要改良的聚酰亚胺涂层的特性和填料的粒径可以改变,而没有特别限制。通常,基于 100 重量份的所述聚酰胺酸溶液,所述填料的用量可以是 $0.001 \sim 20$ 重量份,优选 $0.01 \sim 15$ 重量份,以在没有阻碍聚合物树脂的粘结结构的情况下表现出要改良的特性。

[0029] 加入所述填料的方法不特别限制。例如,存在如下方法:在聚合之前或之后将填料加入聚酰胺酸溶液的方法;以及将含有填料的分散液与所述聚酰胺酸溶液混合的方法等。

[0030] 作为将所述聚酰胺酸溶液形成聚酰亚胺膜(保护层)的方法,可以使用将聚酰胺酸溶液均匀涂覆在支撑体上,然后使所涂覆的聚酰胺酸溶液酰亚胺化的方法,该方法与制造柔性显示器件的工艺相同。即,在制造柔性显示器件的过程中,将电极、显示单元和其它元件顺序层合。具体地,在制造柔性显示器件的过程中,将聚酰胺酸溶液涂覆到支撑体上(陶瓷支撑体等)并进行酰亚胺化以制备聚酰亚胺膜,然后通过常规方法将各个元件层压到聚酰亚胺膜上,最后将支撑体分离出。该方法比将塑料膜用作基板在提高基基层的平整性上具有优势。

[0031] 同时,通过将聚酰胺酸溶液涂覆到在显示器件上层压的元件上,然后使所涂覆的聚酰胺酸溶液酰亚胺化而得到的聚酰亚胺涂层,可以用作保护层。

[0032] 作为形成聚酰亚胺膜的酰亚胺化的方法,可以使用热酰亚胺化、化学酰亚胺化或其组合。在化学酰亚胺化中,通过在聚酰胺酸溶液中加入以酸酐如乙酸酐等为代表的脱水剂和以叔胺如异喹啉、 β -甲基吡啶或吡啶等为代表的酰亚胺化催化剂,使聚酰胺酸溶液酰亚胺化。在热酰亚胺化或热酰亚胺化和化学酰亚胺化组合的情况下,根据聚酰胺酸的种类和聚酰亚胺膜所需要的厚度等,聚酰胺酸溶液的加热条件可以变化。

[0033] 当热酰亚胺化和化学酰亚胺化彼此组合使用时,为更具体地说明形成聚酰亚胺膜的方法,将脱水剂和酰亚胺化催化剂加入到聚酰胺酸溶液中,然后将该聚酰胺酸溶液浇注到支撑体上,加热到 $80 \sim 200^\circ\text{C}$, 优选 $100 \sim 180^\circ\text{C}$ 以活化脱水剂和酰亚胺化催化剂从而使聚酰胺酸溶液部分固化和干燥,然后将部分固化并干燥的聚酰胺酸溶液加热至 $200 \sim 400^\circ\text{C}$ $1 \sim 120$ 分钟,从而得到聚酰亚胺膜。

[0034] 显示器件的各个元件可以按顺序层压到以这种方式得到的聚酰亚胺膜上。此外,将包含脱水剂和酰亚胺化催化剂的聚酰胺酸溶液涂覆到显示器件的各个元件上形成聚酰亚胺膜,这种聚酰亚胺膜可以用作保护层。

[0035] 如上所述,当将聚酰胺酸溶液应用于显示器件上时,可以提供一种具有优异的热稳定性、最佳的柔韧性和最佳的机械强度的显示器件。

[0036] 此外,在聚酰亚胺膜用作柔性显示器基板的情况下,将聚酰胺酸溶液涂覆到用于形成膜的支撑体上,然后使用热酰亚胺化和/或化学酰亚胺化使所涂覆的聚酰胺酸溶液进行酰亚胺化,形成聚酰亚胺膜。

[0037] 下文,参考下面的实施例将更详细地描述本发明。然而本发明的范围不局限于此。

[0038] < 实施例 1 >

[0039] 在配置有搅拌器、氮气注入装置、滴液漏斗、温度调节器以及冷却器的 1L 反应器中,注入氮气的同时加入 500g 的 N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc),将反应器的温度调节到 25℃,将 38.1g(0.169 摩尔)的 2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并噁唑 (APAB) 溶解在 N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc) 中,得到溶液,然后将该溶液的温度保持在 25℃。随后,将 36.5g(0.169 摩尔)均苯四甲酸二酐 (PMDA) 加入到所得到的溶液中,然后搅拌 24 小时,得到粘度为 500 泊的聚酰胺酸溶液。在这种情况下,使用布氏粘度计测量聚酰胺酸溶液的粘度。

[0040] 为了模拟或评价所获得的聚酰胺酸溶液是否能够用于形成显示器的基底层或保护层中,将所获得的聚酰胺酸溶液在真空下消泡,冷却至室温,浇注到不锈钢板上至 60 ~ 100 μm 的厚度,利用 150℃ 的热空气干燥 10 分钟,加热至 450℃ 持续 30 分钟,然后缓慢冷却以与不锈钢板分离,从而获得厚度为 12 μm 的聚酰亚胺膜。

[0041] < 实施例 2 >

[0042] 在配置有搅拌器、氮气注入装置、滴液漏斗、温度调节器以及冷却器的 1L 反应器中,注入氮气的同时加入 500g 的 N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc),将反应器的温度调节到 25℃,将 38.1g(0.1663 摩尔)的 2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并噁唑 (APAB) 溶解在 N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc) 中,得到溶液,然后将溶液的温度保持在 25℃。随后,将 4.86g(0.0166 摩尔)的 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐 (BPDA) 加入到所得到的溶液中并搅拌 2 小时,然后将 32.6g(0.1497 摩尔)的均苯四甲酸二酐 (PMDA) 加入其中并搅拌 24 小时,得到粘度为 220 泊的聚酰胺酸溶液。在这种情况下,使用布氏粘度计测量聚酰胺酸溶液的粘度。

[0043] 为了模拟或评价所获得的聚酰胺酸溶液是否能够用于形成显示器的基底层或保护层中,将所获得的聚酰胺酸溶液在真空下消泡,冷却至室温,浇注到不锈钢板上至 60 ~ 100 μm 的厚度,利用 150℃ 的热空气干燥 10 分钟,加热至 450℃ 持续 30 分钟,然后缓慢冷却以与不锈钢板分离,从而获得厚度为 12 μm 的聚酰亚胺膜。

[0044] < 实施例 3 ~ 7 >

[0045] 除了将二胺和二酐的组成比例改变为如下面表 1 中所给出的,并调节了每个聚酰亚胺膜的厚度外,以与实施例 2 中的相同方式获得聚酰胺酸溶液和聚酰亚胺膜。

[0046] < 对比例 1 >

[0047] 在配置有搅拌器、氮气注入装置、滴液漏斗、温度调节器及冷却器的 1L 反应器中,注入氮气的同时加入 500g 的 N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc),将反应器的温度调节到 25℃,将 24.86g(0.2299 摩尔)的 3,3'-二氨基二苯醚 (ODA) 溶解在 N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc) 中,得到溶液,然后将该溶液的温度保持在 25℃。随后,将 50.14g(0.2299 摩尔)均苯四甲酸二酐 (PMDA) 加入到所得到的溶液中,然后搅拌 24 小时,得到粘度为 760 泊的聚酰胺酸溶液。

[0048] 为了模拟或评价所获得的聚酰胺酸溶液是否能够用于形成显示器的基底层或保护层中,将所获得的聚酰胺酸溶液在真空下消泡,冷却至室温,浇注到不锈钢板上至 60 ~ 100 μm 的厚度,利用 150℃ 的热空气干燥 10 分钟,加热至 450℃ 持续 30 分钟,然后缓慢冷却以与不锈钢板分离,从而获得厚度为 11 μm 的聚酰亚胺膜。

[0049] < 对比例 2 >

[0050] 在配置有搅拌器、氮气注入装置、滴液漏斗、温度调节器以及冷却器的 1L 反应器中,注入氮气的同时加入 500g 的 N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc),将反应器的温度调节到 25℃,将 24.86g(0.2299 摩尔)的 3,3'-二氨基二苯醚 (ODA) 溶解在 N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc)

中,得到溶液,然后将该溶液的温度保持在 25℃。随后,将 6.41g(0.0225 摩尔)BPDA 加入到所得到的溶液中,然后搅拌 2 小时使 BPDA 完全溶解。在这种情况下,将溶液的温度保持在 25℃。最后,将 44.10g(0.2022 摩尔)PMDA 加入其中获得粘度为 570 泊的聚酰胺酸溶液。

[0051] 为了模拟或评价所获得的聚酰胺酸溶液是否能够用于形成显示器的基底层或保护层中,将所获得的聚酰胺酸溶液在真空下消泡,冷却至室温,浇注到不锈钢板上至 60 ~ 100 μm 的厚度,利用 150℃ 的热空气干燥 10 分钟,加热至 450℃ 持续 30 分钟,然后缓慢冷却以与不锈钢板分离,从而获得厚度为 11 μm 的聚酰亚胺膜。

[0052] < 对比例 3 ~ 10 >

[0053] 除了将二胺和二酐的组成比例改变为如下面表 1 中所给出的,并调节了每个聚酰亚胺膜的厚度外,以与实施例 2 中的相同方式获得聚酰胺酸溶液和聚酰亚胺膜。

[0054] 按照下面方法测量实施例 1 ~ 7 和对比例 1 ~ 7 中获得的聚酰亚胺膜的热膨胀系数和热解温度。在下面表 1 中给出其结果。

[0055] (1) 热膨胀系数

[0056] 在测量样品的热膨胀系数之前,将样品在 450℃ 退火 10 分钟。通过将样品的一部分切割成宽 4mm、长 24mm,然后使用热机械分析仪(由 TACorporation 制造)测量其热膨胀系数值,来进行测量样品热膨胀系数的方法。将样品挂在支撑体上,将 50mN 的力施加在该样品上,然后在氮气气氛下,以 5℃ /min 的加热速率将样品从 50℃ 加热到 450℃ 以测量其热膨胀系数。在 50℃ ~ 450℃ 的温度范围将热膨胀系数测量到小数点后一位,其单位表示为℃ /ppm。

[0057] (2) 热解温度

[0058] 使用热重分析仪(由 Perkin Elmer Corporation 制造)测量样品的热解温度。将聚酰亚胺膜切割成 3mm x3mm 的尺寸,放置在预处理过并称重过的盘子(fan)上,在 110℃ 绝热处理 30 分钟,冷却至室温,以 5℃ /min 的加热速率再次加热到 600℃,然后测量聚酰亚胺膜降低的重量。其热解温度定义为相对于其最初的重量,聚酰亚胺膜重量下降 1% 时的温度。

[0059] [表 1]

[0060]

类别	组成比(mol%)				厚度 (μm)	热膨胀系数 (ppm/ $^{\circ}\text{C}$)	热解温度 ($^{\circ}\text{C}$)
	二酐		二胺				
	PMDA	BPDA	PMDA	BPDA			
实施例 1	100	0	100	0	12	0.01	525
实施例 2	90	10	100	0	12	1.20	533
实施例 3	80	20	100	0	10	4.00	535
实施例 4	70	30	100	0	11	9.88	540
实施例 5	60	40	100	0	11	14.89	535
实施例 6	50	50	100	0	10	14.99	528
实施例 7	0	100	100	0	11	15.70	534
对比例 1	100	0	0	100	11	37.74	505
对比例 2	90	10	0	100	11	41.25	522
对比例 3	80	20	0	100	12	46.85	541
对比例 4	70	30	0	100	12	50.33	525
对比例 5	60	40	0	100	11	58.24	541
对比例 6	50	50	0	100	12	66.23	535
对比例 7	0	100	0	100	11	88.70	548

[0061] 作为评价实施例 1 ~ 7 的聚酰亚胺膜的物理性能的结果,可以确定实施例 1 ~ 7 的聚酰胺酸溶液在酰亚胺化和涂层方面没有问题。而且,可以确定根据实施例 1 ~ 7 的聚酰胺酸溶液获得的聚酰亚胺膜具有优异的热稳定性(热解温度:500 $^{\circ}\text{C}$ 或高于 500 $^{\circ}\text{C}$)。作为测量实施例 1 ~ 7 的聚酰亚胺膜的热膨胀系数的结果,可以确定实施例 5 ~ 7 的聚酰亚胺膜的热膨胀系数是 20ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 或小于 20ppm/ $^{\circ}\text{C}$,实施例 2 ~ 4 的聚酰亚胺膜的热膨胀系数是 10ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 或小于 10ppm/ $^{\circ}\text{C}$,特别是,实施例 1 的仅包含均苯四甲酸二酐作为芳香族二酐单体的聚酰亚胺膜的热膨胀系数是 0.01ppm/ $^{\circ}\text{C}$,显示出非常低的热膨胀系数。

[0062] 相反,由对比例 1 ~ 7 的聚酰胺酸溶液获得的聚酰亚胺膜满足热解温度,但是显示出远远高于 20ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 的热膨胀系数。因此,可以确定当将它们用于形成显示器的基底层或保护层时,对比例 1 ~ 7 的聚酰胺酸溶液在热膨胀系数方面与实施例 1 ~ 7 的聚酰胺酸溶液相比是不利的。