



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I754619 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 02 月 11 日

(21)申請案號：105131993

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 09 月 30 日

(51)Int. Cl. : C08L79/08 (2006.01)

C08G73/10 (2006.01)

C08K3/36 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

G02F1/1333 (2006.01)

H01L51/52 (2006.01)

(30)優先權：2015/09/30 日本

2015-194707

(71)申請人：日商日產化學工業股份有限公司(日本) NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.
(JP)

日本

(72)發明人：江原和也 EBARA, KAZUYA (JP)；葉鎮嘉 YEH, CHENGJIA (TW)；何邦慶 HO,
BANGCHING (TW)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201422718A

JP 2005-41936A

JP 2013-197441A

審查人員：彭瓊嬋

申請專利範圍項數：3 項 圖式數：0 共 52 頁

(54)名稱

樹脂薄膜形成用組成物

(57)摘要

本發明之目的以提供一種樹脂薄膜形成用組成物，其可賦予不僅是耐熱性及耐溶劑性為優異，亦具有所謂延遲為低之特徵之樹脂薄膜，特以適合作為可撓性裝置之基板之樹脂薄膜。

一種樹脂薄膜形成用組成物，其係包含聚醯亞胺、二氧化矽粒子、交聯劑及有機溶劑，該二氧化矽粒子係從藉由氮氣吸附法所測定的比表面積值算出的平均粒徑為 100nm 以下，以及由該樹脂薄膜形成用組成物所形成的樹脂薄膜。

I754619

發明摘要

G08L 79/08 (2006.01)*G08G 73/10* (2006.01)*G08K 3/36* (2006.01)*G08J 5/18* (2006.01)*G02F 1/1333* (2006.01)*H01L 51/52* (2006.01)

※申請案號：105131993

※申請日：105年09月30日

※IPC分類：

【發明名稱】(中文/英文)

樹脂薄膜形成用組成物

Composition for forming resin thin film

【中文】

本發明之目的以提供一種樹脂薄膜形成用組成物，其可賦予不僅是耐熱性及耐溶劑性為優異，亦具有所謂延遲為低之特徵之樹脂薄膜，特以適合作為可撓性裝置之基板之樹脂薄膜。

一種樹脂薄膜形成用組成物，其係包含聚醯亞胺、二氧化矽粒子、交聯劑及有機溶劑，該二氧化矽粒子係從藉由氮氣吸附法所測定的比表面積值算出的平均粒徑為100nm以下，以及由該樹脂薄膜形成用組成物所形成的樹脂薄膜。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【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)

樹脂薄膜形成用組成物

Composition for forming resin thin film

【技術領域】

[0001] 本發明為關於樹脂薄膜形成用組成物，更具體而言，特別是關於用來形成適合於可撓性顯示器基板等之顯示器基板用途之樹脂薄膜之組成物。

【先前技術】

[0002] 近年來，隨著液晶顯示器或有機電致發光顯示器等之電子元件(electronics)之急速進展，變得要求裝置之薄型化或輕量化，進而為可撓性化。

該等裝置係於玻璃基板上形成各種的電子元件，例如薄膜電晶體或透明電極等，藉由將此玻璃材料取代成為柔軟且輕量的樹脂材料，可謀求裝置本身之薄型化或輕量化、可撓性化。然後，作為如此般樹脂材料之候選，以聚醯亞胺備受矚目，以往已有各種有關聚醯亞胺薄膜之報告(參考例如專利文獻 1、2)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0003]

[專利文獻 1]日本特開昭 60-188427 號公報

[專利文獻 2]日本特開昭 58-208322 號公報

[專利文獻 3]日本特開 2015-63655 號公報

[專利文獻 4]國際公開 2011/149018 號說明書

[專利文獻 5]美國專利申請公開第 2011/130495 號說明書

[專利文獻 6]國際公開 2012/129422 號說明書

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

[0004] 然而，將聚醯亞胺樹脂材料使用作為顯示器之基板時，不僅要求該樹脂材料為透明性或柔軟性優異，作為要求性能之一係以延遲(Retardation)為低之材料為宜，且亦被如此地要求著。此外，在顯示器之製造步驟若將其他的構件等設置於基板上時，亦有被曝露於溶劑之情形，故對於基板用途的聚醯亞胺樹脂材料而言亦要求著耐溶劑性(專利文獻 3)。

尚，所謂的延遲(相位差)係指雙折射(正交的 2 個折射率之差)與膜厚之積，但此數值特別是厚度方向之延遲，係對於影響視野角特性而言為重要的數值。已知大的延遲值可能會成為導致顯示器之顯示品質降低之原因(參考例如專利文獻 4)。

[0005] 本發明為有鑑於如此般情事之發明，目的以提供一種樹脂薄膜形成用組成物，其可賦予不僅是耐熱性

及柔軟性為優異，亦具有所謂延遲為低之特徵，進而透明性亦為優異，亦具有耐溶劑性的適合於作為顯示器基板的基底薄膜，特以具有作為可撓性顯示器基板的基底薄膜為優異的性能的樹脂薄膜。

[解決課題之手段]

[0006] 本發明人為了達成上述目的經重複深入研究之結果發現：於聚醯亞胺中調配二氧化矽與交聯劑而成的樹脂薄膜，其耐熱性優異、延遲為低，進而亦具有所謂柔軟性及溶劑耐性為優異之特徵；以及，藉由將該二氧化矽之調配量設為指定之範圍，可實現耐熱性為優異、延遲為低、柔軟性為優異，進而透明性亦為優異的樹脂薄膜，而完成本發明。

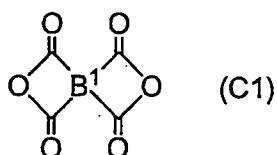
尚，專利文獻 5 及 6 中揭示包含交聯劑的組成物。然而專利文獻 5 及 6 皆未記載有關藉由本發明之構成所能得到之特定功效之教示內容，亦未有啟示該等內容之記載。

[0007] 即，作為本發明之第 1 觀點為關於一種樹脂薄膜形成用組成物，其係包含聚醯亞胺、二氧化矽粒子、交聯劑、及有機溶劑，該二氧化矽粒子係從藉由氮氣吸附法所測定的比表面積值算出的平均粒徑為 100nm 以下，該交聯劑係僅由氫原子、碳原子、氮原子及氧原子所構成之化合物並具有 2 以上選自由羥基、環氧基及碳原子數 1 ~ 5 之烷氧基所成之群之基，且由具有環狀構造之化合物所成。

作為第 2 觀點為關於前述第 1 觀點記載之樹脂薄膜形成用組成物，其中，前述聚醯亞胺係使包含脂環式四羧酸二酐的四羧酸二酐成分、與包含含氟芳香族二胺的二胺成分反應，並將所得到的聚醯胺酸醯亞胺化而得到的聚醯亞胺。

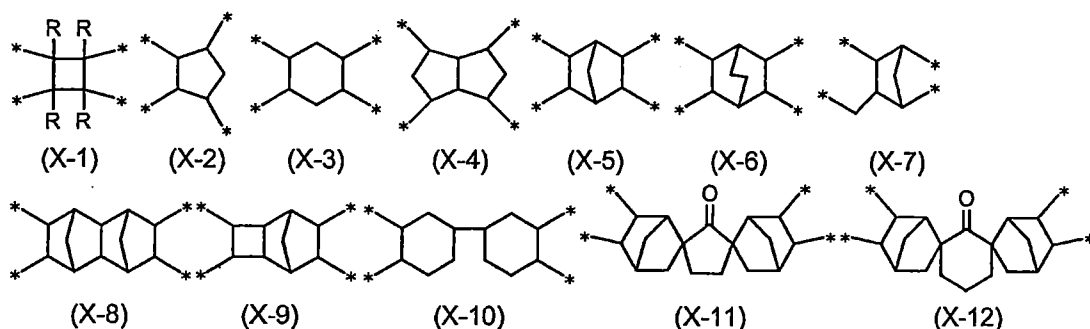
作為第 3 觀點為關於前述第 2 觀點記載之樹脂薄膜形成用組成物，其中，前述脂環式四羧酸二酐包含式(C1)所表示的四羧酸二酐，

【化1】



[式中， B^1 表示由式(X-1)~(X-12)所成之群所選出的四價基，

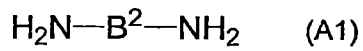
【化2】



(式中，複數個 R 相互獨立表示氫原子或甲基，* 表示鍵結鍵)]。

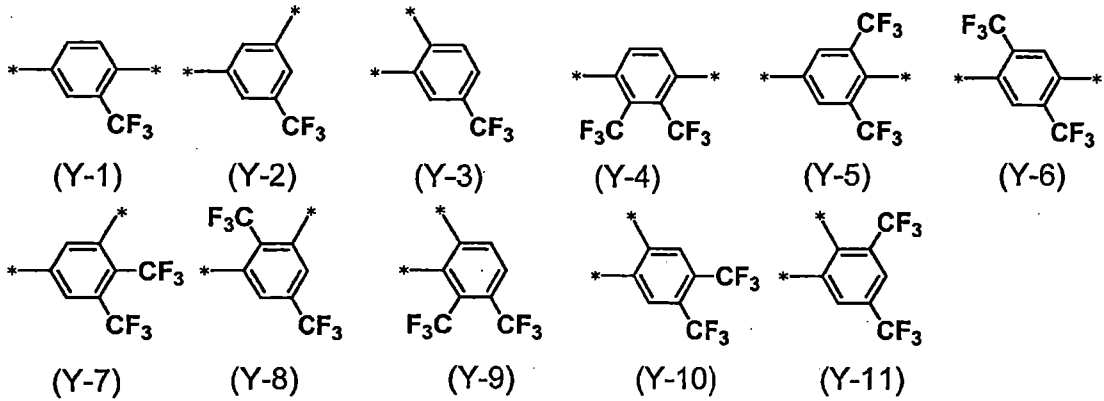
作為第 4 觀點為關於前述第 2 觀點或第 3 觀點之樹脂薄膜形成用組成物，其中，前述含氟芳香族二胺包含式(A1)所表示的二胺，

【化3】

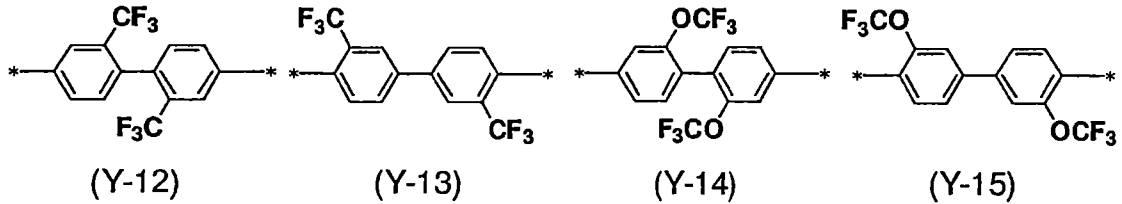


(式中， B^2 表示由式(Y-1)~(Y-34)所成之群所選出的二價基)，

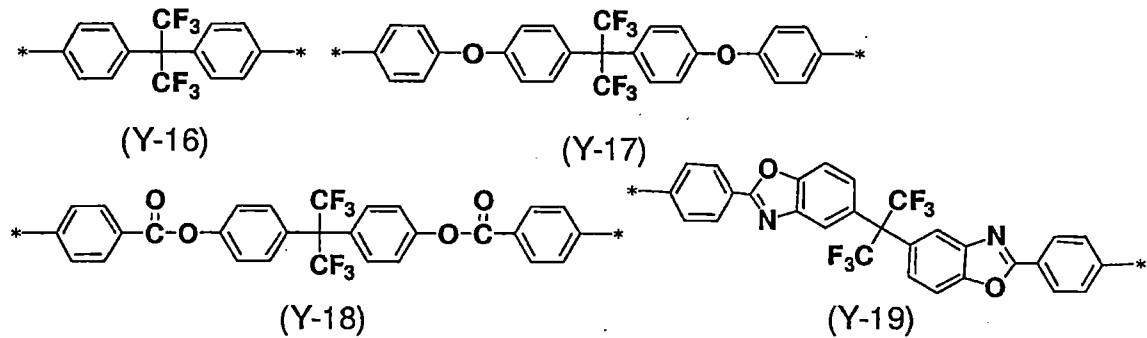
【化4】



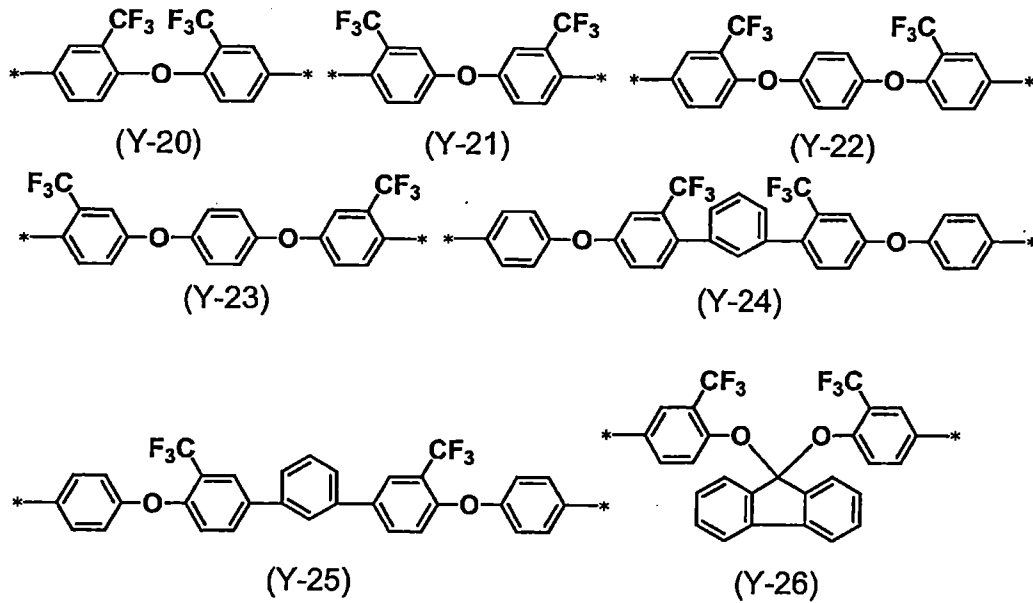
【化5】



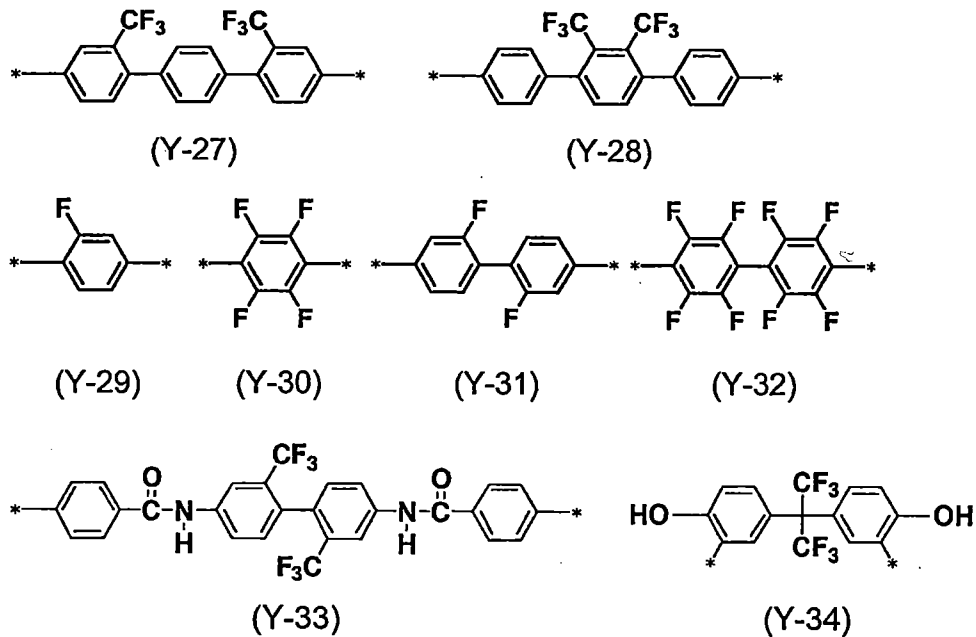
【化6】



【化7】



【化8】



(式中，*表示鍵結鍵)。

作為第 5 觀點為關於前述第 1 觀點至第 4 觀點中任一項之樹脂薄膜形成用組成物，其中，前述聚醯亞胺與前述二氧化矽粒子之質量比為 7 : 3 ~ 3 : 7。

作為第 6 觀點為關於前述第 1 觀點至第 5 觀點中任一

項之樹脂薄膜形成用組成物，其中，前述二氧化矽粒子之平均粒徑為 60nm 以下。

作為第 7 觀點為關於一種樹脂薄膜，其係由前述第 1 觀點至第 6 觀點中任一項之樹脂薄膜形成用組成物所形成。

[發明的效果]

[0008] 藉由本發明相關的樹脂薄膜形成用組成物，可再現性良好地形成具有低線膨脹係數、耐熱性為優異、且具有高透明性與低延遲，進而柔軟性及溶劑耐性為優異的樹脂薄膜。

又，由於本發明相關的樹脂薄膜展現出低線膨脹係數、高透明性(高光線透射率、低黃色度)、低延遲，進而柔軟性及溶劑耐性亦為優異，故可適合作為可撓性裝置(特別是可撓性顯示器)之基板來使用。

如此般地本發明相關的樹脂薄膜形成用組成物及樹脂薄膜，係可充分對應於要求高柔軟性、低線膨脹係數、高透明性(高光線透射率、低黃色度)、低延遲等之特性的可撓性裝置用基板(特別是可撓性顯示器用基板)之領域中之進展。

【實施方式】

[實施發明之最佳形態]

[0009] 以下，對於本發明進行詳細說明。

本發明的樹脂薄膜形成用組成物係含有下述特定的聚醯亞胺、二氧化矽粒子、交聯劑及有機溶劑。

[0010]

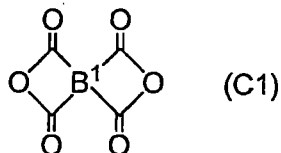
[聚醯亞胺]

本發明中使用的聚醯亞胺係較佳為使包含脂環式四羧酸二酐的四羧酸二酐成分與包含含氟芳香族二胺的二胺成分反應所得到的聚醯胺酸醯亞胺化而得到的聚醯亞胺。

其中、前述脂環式四羧酸二酐，其較佳為包含下述式(C1)所表示的四羧酸二酐；前述含氟芳香族二胺，其較佳為包含下述式(A1)所表示的二胺。

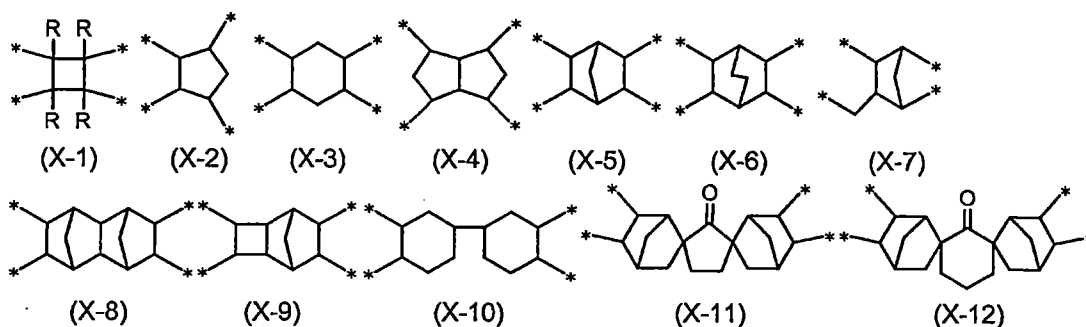
[0011]

【化9】



[式中， B^1 係表示由式(X-1)~(X-12)所成之群所選出的四價基。

【化10】

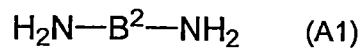


(式中，複數個 R 相互獨立表示氫原子或甲基，* 表示鍵

結鍵)]。

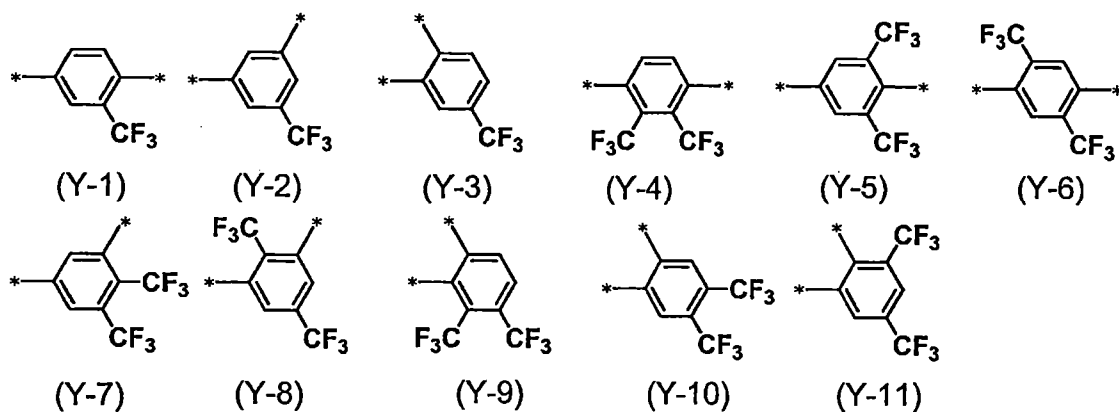
[0012]

【化1 1】

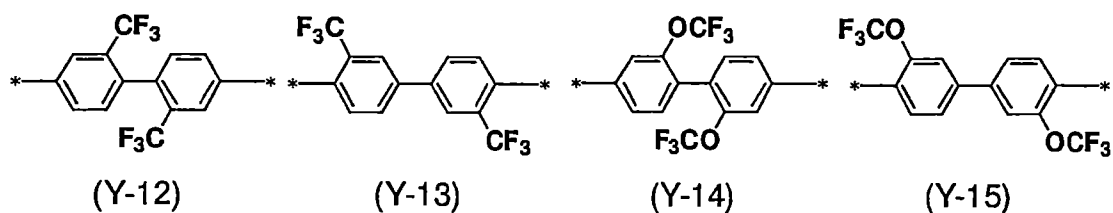


(式中， B^2 係表示由式(Y-1)~(Y-34)所成之群所選出的二價基)。

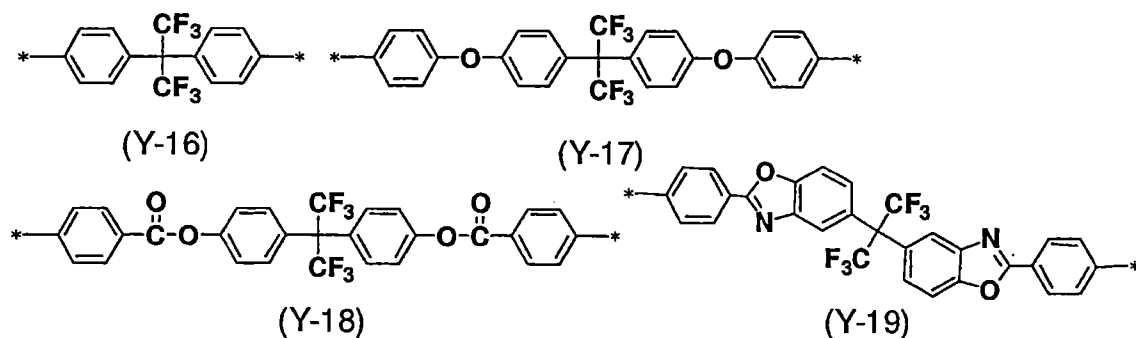
【化1 2】



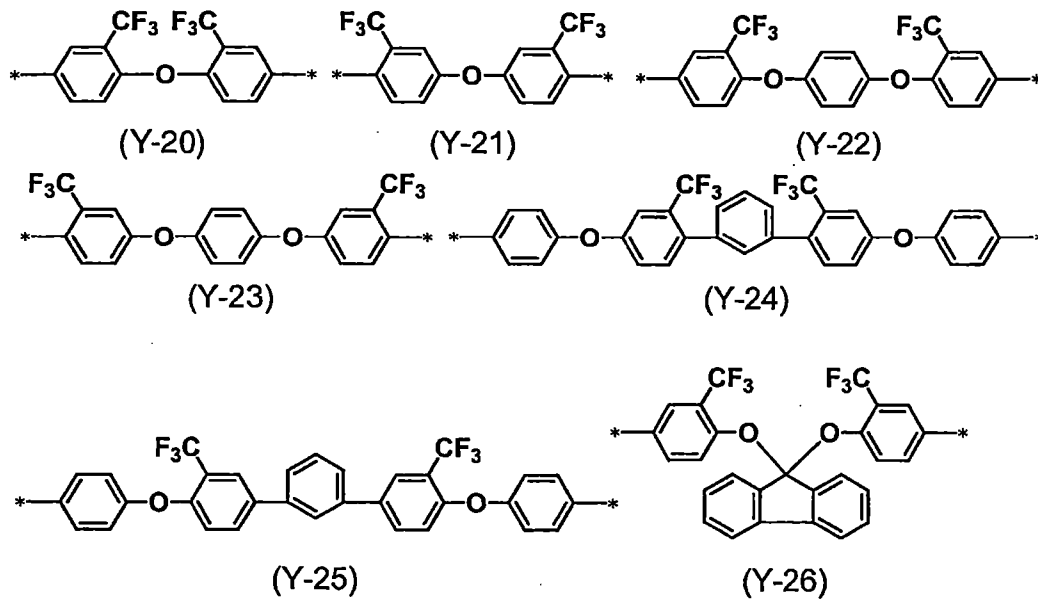
【化1 3】



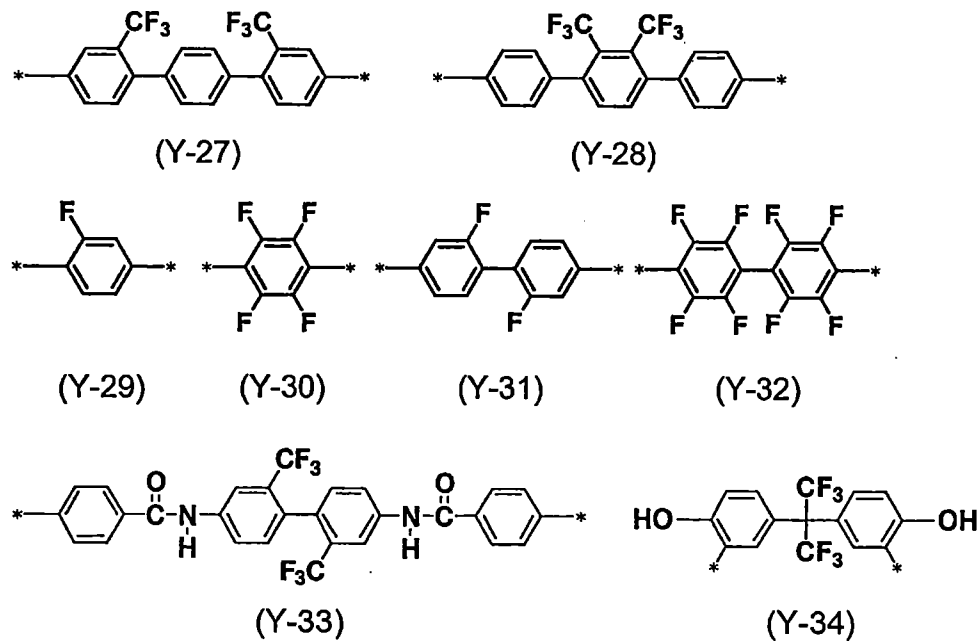
【化1 4】



【化15】



【化16】



(式中，*表示鍵結鍵)。

[0013] 上述式(C1)所表示的四羧酸二酐之中，式中的 B^1 較佳為式(X-1)、(X-4)、(X-6)、(X-7)所表示的化合物。

又，上述(A1)所表示的二胺之中，式中的 B^2 較佳為式(Y-12)、(Y-13)所表示的化合物。

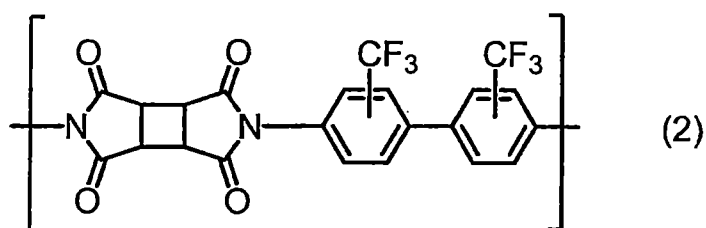
作為適合之例為使上述式(C1)所表示的四羧酸二酐與上述式(A1)所表示的二胺反應，將所得到的聚醯胺酸醯亞胺化後而得到的聚醯亞胺，其係包含後述式(2)所表示的單體單位。

[0014] 為了得到具有本發明之目的之低線膨脹係數、低延遲及高透明性之特性、且柔軟性為優異的樹脂薄膜，相對於四羧酸二酐成分之全莫耳數，脂環式四羧酸二酐例如上述式(C1)所表示的四羧酸二酐以 90 莫耳%以上為較佳，95 莫耳%以上為又較佳，特別以全部(100 莫耳%)為上述式(C1)所表示的四羧酸二酐為最適合。

又，相同地為了得到上述低線膨脹係數、低延遲及高透明性之特性、且柔軟性為優異的樹脂薄膜，相對於二胺成分之全莫耳數，含氟芳香族二胺例如式(A1)所表示的二胺以 90 莫耳%以上為較佳，95 莫耳%以上為又較佳。又，二胺成分之全部(100 莫耳%)亦可為上述式(A1)所表示的二胺。

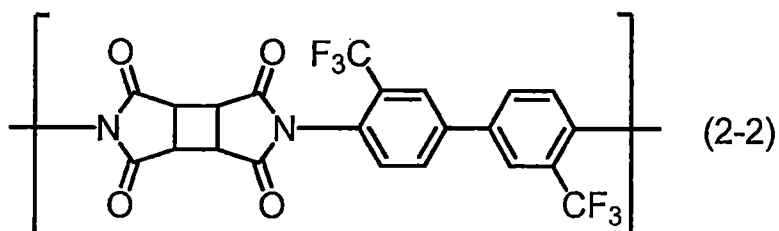
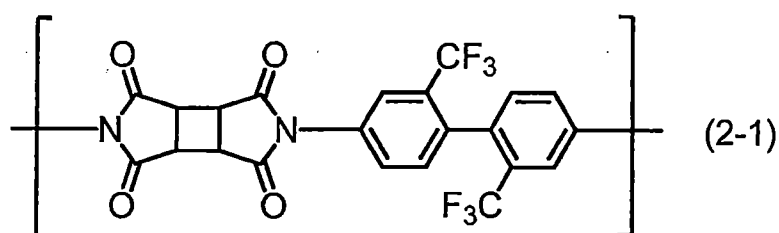
[0015] 作為適合的樣態之一例，本發明中使用的聚醯亞胺係包含下述式(2)所表示的單體單位。

【化17】



[0016] 作為上述式(2)所表示的單體單位，係以式(2-1)或式(2-2)所表示者為較佳，以式(2-1)所表示者為又較佳。

【化18】

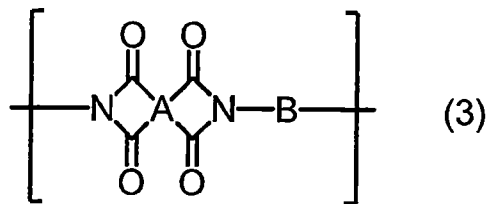


[0017] 本發明的聚醯亞胺，除了由包含前述之式(C1)所表示的四羧酸二酐的脂環式四羧酸二酐成分、與包含式(A1)所表示的二胺的二胺成分所衍生的單體單位以外，亦可包含其他的單體單位。此其他的單體單位之含有比例，在不損及由本發明的樹脂薄膜形成用組成物所形成的樹脂薄膜之特性之範圍內可任意決定。該比例，相對於由包含前述之式(C1)所表示的四羧酸二酐的脂環式四羧酸

二酞成分、與包含式(A1)所表示的二胺的二胺成分所衍生的單體單位之總莫耳數，以未滿 20 莫耳%為較佳，未滿 10 莫耳%為又較佳，未滿 5 莫耳%為又更佳。

[0018] 作為如此般地其他的單體單位，可舉例如式(3)所表示的具有其他的聚醯亞胺構造的單體單位，但並不限定於此。

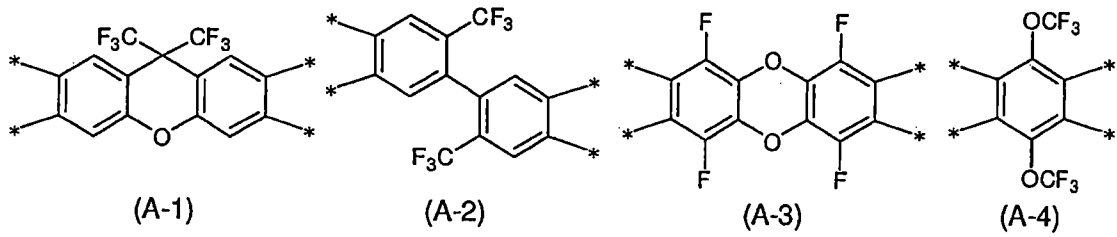
【化19】



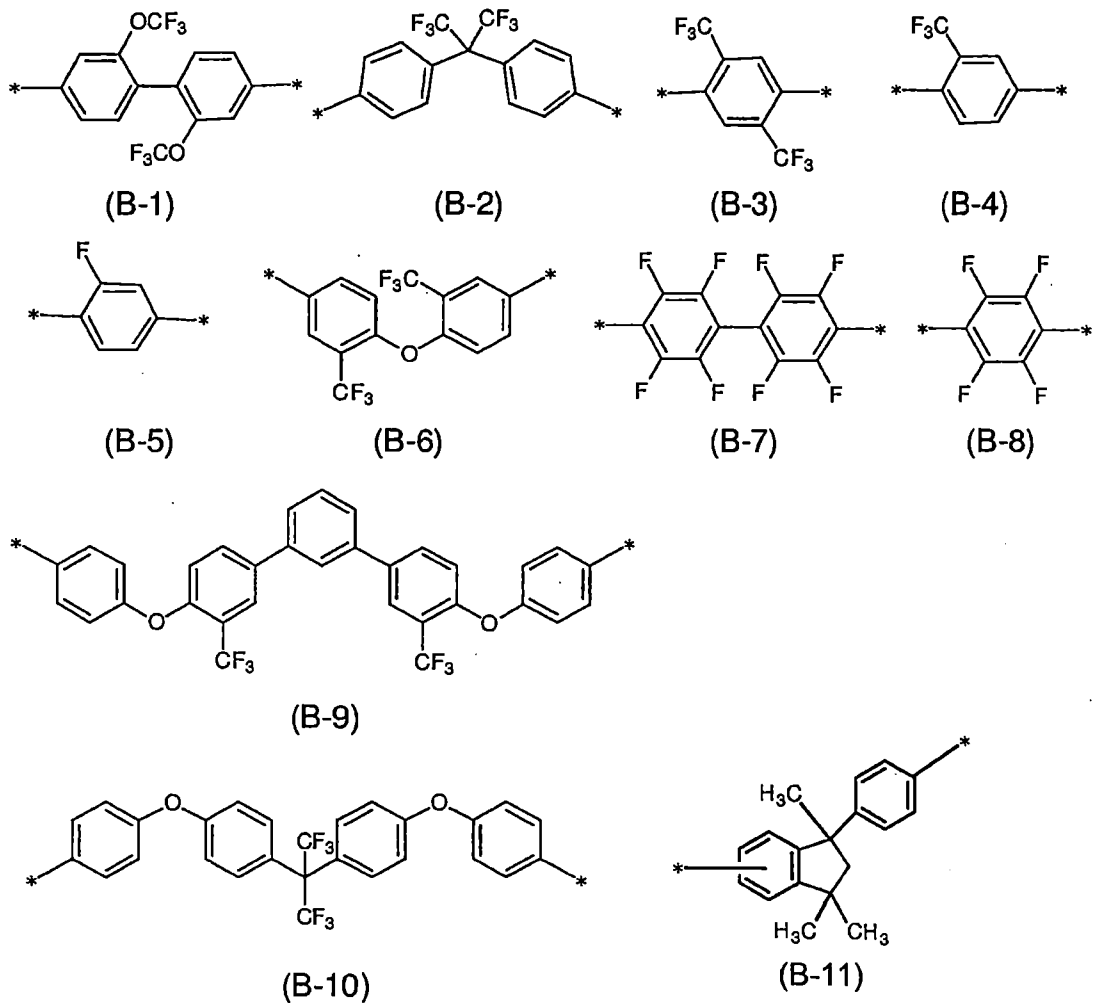
[0019] 式(3)中，A 係表示四價有機基，較佳為下述式(A-1)~(A-4)中任一者所表示的四價基。又，上述式(3)中，B 係表示 2 價有機基，較佳為式(B-1)~(B-11)中任一者所表示的二價基。各式中，* 表示鍵結鍵。尚，式(3)中，若 A 為下述式(A-1)~(A-4)中任一者所表示的四價基時，B 亦可為前述之式(Y-1)~(Y-34)中任一者所表示的二價基。或式(3)中，若 B 為下述式(B-1)~(B-11)中任一者所表示的二價基時，A 亦可為前述之式(X-1)~(X-12)中任一者所表示的四價基。

本發明的聚醯亞胺中若包含式(3)所表示的單體單位時，A 及 B 例如亦可僅包含由下述式所例示之基之中僅一種所構成的單體單位，A 及 B 之至少一方亦可包含由下述所例示之二種以上之基所選出的二種以上的單體單位。

【化20】



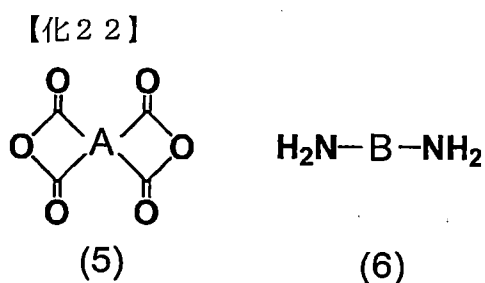
【化21】



[0020] 尚，本發明中使用的聚醯亞胺中，各單體單位係以任意順序鍵結。

[0021] 又，本發明中使用的聚醯亞胺，除了由包含前述之式(C1)所表示的四羧酸二酐的脂環式四羧酸二酐成

分、與包含式(A1)所表示的二胺的二胺成分所衍生的單體單位以外，若具有上述式(3)所表示的其他的單體單位時，含有各單體單位的聚醯亞胺，係藉由使作為四羧酸二酐成分之上述式(C1)所表示的四羧酸二酐以外的下述式(5)所表示的四羧酸二酐、與作為二胺成分之上述(A1)所表示的二胺以外的下述式(6)所表示的二胺在有機溶劑中聚合，並將所得到的聚醯胺酸醯亞胺化而得到。



[0022] 上述式(5)中的 A 及式(6)中的 B，係與前述之式(3)中的 A 及 B 分別表示相同意思。

[0023] 具體而言，作為式(5)所表示的四羧酸二酐，可舉例苯均四酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砜四羧酸二酐、4,4'-(六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸二酐、11,11-雙(三氟甲基)-1H-二氟[3,4-b:3',4'-i]二苯并呋喃-1,3,7,9-(11H-四酮)、6,6'-雙(三氟甲基)-[5,5'-二異苯并呋喃]-1,1',3,3'-四酮、4,6,10,12-四氟二呋喃并[3,4-b:3',4'-i]二苯并[b,e][1,4]戴奧辛-1,3,7,9-四酮、4,8-雙(三氟甲氧基)苯并[1,2-c:4,5-c']二呋喃-1,3,5,7-四酮、N,N'-[2,2'-雙(三氟甲基)聯苯-4,4'-二基]雙(1,3-二

氧-1,3-二氫異苯并呋喃-5-羧醯胺)等之芳香族四羧酸；1,2-二甲基-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-四甲基-1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-環戊烷四羧酸二酐、1,2,3,4-環己烷四羧酸二酐、3,4-二羧基-1,2,3,4-四氫-1-萘琥珀酸二酐等之脂環式四羧酸二酐；1,2,3,4-丁烷四羧酸二酐等之脂肪族四羧酸二酐，但不限定於該等。

該等之中，式(5)中的 A 以前述式(A-1)~(A-4)中任一者所表示的四價基的四羧酸二酐為較佳，即，可舉例11,11-雙(三氟甲基)-1H-二氟[3,4-b:3',4'-i]二苯并呋喃-1,3,7,9-(11H-四酮)、6,6'-雙(三氟甲基)-[5,5'-二異苯并呋喃]-1,1',3,3'-四酮、4,6,10,12-四氟二呋喃并[3,4-b:3',4'-i]二苯并[b,e][1,4]戴奧辛-1,3,7,9-四酮、4,8-雙(三氟甲氧基)苯并[1,2-c:4,5-c']二呋喃-1,3,5,7-四酮為較佳的化合物。

[0024] 又，作為式(6)所表示的二胺，可舉例如 2-(三氟甲基)苯-1,4-二胺、5-(三氟甲基)苯-1,3-二胺、5-(三氟甲基)苯-1,2-二胺、2,5-雙(三氟甲基)-苯-1,4-二胺、2,3-雙(三氟甲基)-苯-1,4-二胺、2,6-雙(三氟甲基)-苯-1,4-二胺、3,5-雙(三氟甲基)-苯-1,2-二胺、肆(三氟甲基)-1,4-苯二胺、2-(三氟甲基)-1,3-苯二胺、4-(三氟甲基)-1,3-苯二胺、2-甲氧基-1,4-苯二胺、2,5-二甲氧基-1,4-苯二胺、2-羥基-1,4-苯二胺、2,5-二羥基-1,4-苯二胺、2-氟苯-1,4-二胺、2,5-二氟苯-1,4-二胺、2-氯苯-1,4-二胺、2,5-二氯苯-1,4-二胺、2,3,5,6-四氟苯-1,4-二胺、4,4'-(全氟丙烷-2,2-二基)雙苯胺、4,4'-氧基雙[3-(三氟甲基)苯胺]、1,4-雙(4-

胺基苯氧基)苯、1,3'-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,4-雙(3-胺基
 苯氧基)苯、聯苯胺、2-甲基聯苯胺、3-甲基聯苯胺、2-
 (三氟甲基)聯苯胺、3-(三氟甲基)聯苯胺、2,2'-二甲基聯
 苯胺(m-聯甲苯胺)、3,3'-二甲基聯苯胺(o-聯甲苯胺)、
 2,3'-二甲基聯苯胺、2,2'-二甲氧基聯苯胺、3,3'-二甲氧基
 聯苯胺、2,3'-二甲氧基聯苯胺、2,2'-二羥基聯苯胺、3,3'-
 二羥基聯苯胺、2,3'-二羥基聯苯胺、2,2'-二氟聯苯胺、
 3,3'-二氟聯苯胺、2,3'-二氟聯苯胺、2,2'-二氯聯苯胺、
 3,3'-二氯聯苯胺、2,3'-二氯聯苯胺、4,4'-二胺基苯甲醯苯
 胺、4-胺基苯基-4'-胺基苯甲酸酯、八氟聯苯胺、
 2,2',5,5'-四甲基聯苯胺、3,3',5,5'-四甲基聯苯胺、
 2,2',5,5'-肆(三氟甲基)聯苯胺、3,3',5,5'-肆(三氟甲基)聯
 苯胺、2,2',5,5'-四氯聯苯胺、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯
 苯、4,4'-雙(3-胺基苯氧基)聯苯、4,4'-{[3,3"-雙(三氟甲
 基)-(1,1':3',1"-聯三苯)-4,4"-二基]-雙(氧基)}雙苯胺、
 4,4'-{[(全氟丙烷-2,2-二基)雙(4,1-伸苯基)]雙(氧基)}雙苯
 胺、1-(4-胺基苯基)-2,3-二氫-1,3,3-三甲基-1H-茛-5(或 6)
 胺等之芳香族二胺；4,4'-亞甲基雙(環己基胺)、4,4'-亞甲
 基雙(3-甲基環己基胺)、異佛酮二胺、反式-1,4-環己二
 胺、順式-1,4-環己二胺、1,4-環己烷雙(甲基胺)、2,5-雙
 (胺基甲基)雙環[2.2.1]庚烷、2,6-雙(胺基甲基)雙環[2.2.1]
 庚烷、3,8-雙(胺基甲基)三環[5.2.1.0]癸烷、1,3-二胺基金
 剛烷、2,2-雙(4-胺基環己基)丙烷、2,2-雙(4-胺基環己基)
 六氟丙烷、1,3-丙二胺、1,4-四亞甲基二胺、1,5-五亞甲基

二胺、1,6-六亞甲基二胺、1,7-七亞甲基二胺、1,8-八亞甲基二胺、1,9-九亞甲基二胺等之脂肪族二胺，但不限定於該等。

該等之中，式(6)中的 B 以前述式(B-1)~(B-11)中任一者所表示的二價基的芳香族二胺為較佳，即可舉例 2,2'-雙(三氟甲氧基)-(1,1'-聯苯)-4,4'-二胺[別名：2,2'-二甲氧基聯苯胺]、4,4'-(全氟丙烷-2,2-二基)雙苯胺、2,5-雙(三氟甲基)苯-1,4-二胺、2-(三氟甲基)苯-1,4-二胺、2-氟苯-1,4-二胺、4,4'-氧基雙[3-(三氟甲基)苯胺]、2,2',3,3',5,5',6,6'-八氟[1,1'-聯苯]-4,4'-二胺[別名：八氟聯苯胺]、2,3,5,6-四氟苯-1,4-二胺、4,4'-{[3,3''-雙(三氟甲基)-(1,1':3',1''-聯三苯)-4,4''-二基]-雙(氧基)}雙苯胺、4,4'-{[(全氟丙烷-2,2-二基)雙(4,1-伸苯基)]雙(氧基)}雙苯胺、1-(4-胺基苯基)-2,3-二氫-1,3,3-三甲基-1H-茚-5(或6)胺作為較佳的二胺。

[0025]

〈聚醯胺酸之合成〉

本發明中使用的聚醯亞胺，如前述般，使上述式(C1)所表示的包含脂環式四羧酸二酐的四羧酸二酐成分、與上述式(A1)所表示的包含含氟芳香族二胺的二胺成分反應，並將所得到的聚醯胺酸醯亞胺化而得到。

由上述二成分轉換至聚醯胺酸之反應，以在有機溶劑中可相對地較容易進行，且就不生成副產物之點而言為有利。

[0026] 該等四羧酸二酐成分與二胺成分之反應中，考量聚醯胺酸、進而藉由之後的醯亞胺化所得到的聚醯亞胺之分子量等，可適當設定二胺成分的置入比(莫耳比)，相對於二胺成分 1 通常可將四羧酸二酐成分設為 0.8~1.2 左右，例如 0.9~1.1 左右，較佳為 0.95~1.02 左右。與通常的縮聚合反應為相同地，若此莫耳比越接近 1.0 時，所生成的聚醯胺酸之分子量則會變得越大。

[0027] 上述四羧酸二酐成分與二胺成分之反應之際所使用的有機溶劑，只要是對於反應不會造成不良影響，又可使所生成的聚醯胺酸溶解者即可，未特別限定。以下舉例該具體例。

例如、*m*-甲酚、2-吡咯啉酮、*N*-甲基-2-吡咯啉酮、*N*-乙基-2-吡咯啉酮、*N*-乙基-2-吡咯啉酮、*N,N*-二甲基甲醯胺、*N,N*-二甲基乙醯胺、3-甲氧基-*N,N*-二甲基丙醯胺、3-乙氧基-*N,N*-二甲基丙醯胺、3-丙氧基-*N,N*-二甲基丙醯胺、3-異丙氧基-*N,N*-二甲基丙醯胺、3-丁氧基-*N,N*-二甲基丙醯胺、3-*sec*-丁氧基-*N,N*-二甲基丙醯胺、3-*tert*-丁氧基-*N,N*-二甲基丙醯胺、 γ -丁內酯、*N*-甲基己內醯胺、二甲基亞砷、四甲基脲、吡啶、二甲基砒、異丙醇、甲氧基甲基戊醇、二戊烯、乙基戊基酮、甲基壬基酮、甲基乙基酮、甲基異戊基酮、甲基異丙基酮、甲基賽珞蘇、乙基賽珞蘇、乙酸甲基賽珞蘇、乙酸乙基賽珞蘇、丁基卡必醇、乙基卡必醇、乙二醇、乙二醇單乙酸酯、乙二醇單異丙基醚、乙二醇單丁基醚、丙二醇、丙二醇單乙酸酯、

丙二醇單甲基醚、丙二醇-*tert*-丁基醚、二丙二醇單甲基醚、二乙二醇、二乙二醇單乙酸酯、二乙二醇二甲基醚、二丙二醇單乙酸酯單甲基醚、二丙二醇單甲基醚、二丙二醇單乙基醚、二丙二醇單乙酸酯單乙基醚、二丙二醇單丙基醚、二丙二醇單乙酸酯單丙基醚、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、三丙二醇甲基醚、3-甲基-3-甲氧基丁醇、二異丙基醚、乙基異丁基醚、二異丁烯、乙酸戊酯、丁酸丁酯、丁基醚、二異丁酮、甲基環己烯、丙基醚、二己基醚、二噁烷、*n*-己烷、*n*-戊烷、*n*-辛烷、二乙基醚、環己酮、碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、酢酸 *n*-丁酯、乙酸丙二醇單乙基醚、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸甲基乙酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸、3-甲氧基丙酸、3-甲氧基丙酸丙酯、3-甲氧基丙酸丁酯、二乙二醇二甲醚、4-羥基-4-甲基-2-戊酮等，但不限定於該等。此等可單獨使用，或亦可組合 2 種以上使用。

進而，即使是不能溶解聚醯胺酸的溶劑，只要是在生成的聚醯胺酸不會析出的範圍內，亦可與上述溶劑混合來使用。又，因為有機溶劑中的水分不但會阻礙聚合反應，且進而成為使生成的聚醯胺酸水解之原因，故以使用已盡可能脫水乾燥後的有機溶劑為較佳。

[0028] 作為使上述四羧酸二酐成分與二胺成分在有機溶劑中反應之方法，可舉例如下方法：攪拌使二胺成分分散或溶解於有機溶劑中而得到分散液或溶液，於該分散

液或溶液中直接添加四羧酸二酐成分、或添加有機溶劑為分散或溶解有四羧酸二酐成分者之方法；相反地，於有機溶劑中為分散或溶解有四羧酸二酐成分之分散液或溶液中添加二胺成分之方法；又將四羧酸二酐成分與二胺化合物成分交替添加之方法等，可使用該等中任一之方法。

又，四羧酸二酐成分及/或二胺成分為由多種的化合物所成時，可以在預先混合的狀態下使其反應，亦可使其各別地依序反應，進而可使各別地反應而得到的低分子量體混合反應而得到高分子量體。

[0029] 上述之聚醯胺酸合成時之溫度係適宜設定在上述使用之溶劑之融點至沸點為止之範圍內即可，例如可選擇 $-20^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 之任意之溫度，如 $-5^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ ，通常為 $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 左右，較佳為 $0 \sim 70^{\circ}\text{C}$ 左右。

反應時間係取決於反應溫度或原料物質之反應性，而無法一概地予以規定，但通常為 $1 \sim 100$ 小時左右。

又，反應可在任意濃度下進行，若濃度過低時，難以得到高分子量的聚合物；若濃度過高時，反應液之黏性會變得過高而難以均勻的攪拌，故在四羧酸二酐成分與二胺成分之反應溶液中之合計濃度，較佳為 $1 \sim 50$ 質量%，又較佳為 $5 \sim 40$ 質量%。亦可於反應初期以高濃度來進行，之後再追加有機溶劑。

[0030]

〈聚醯胺酸之醯亞胺化〉

作為使聚醯胺酸醯亞胺化之方法，可舉例直接加熱聚

醯胺酸的溶液的熱醯亞胺化、在聚醯胺酸的溶液中添加觸媒的觸媒醯亞胺化。

在溶液中使聚醯胺酸熱醯亞胺化時，溫度為 $100^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ ，較佳為 $120^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ ，以將藉由醯亞胺化反應所生成的水排出至體系外，同時進行醯亞胺化為較佳。

[0031] 聚醯胺酸的化學(觸媒)醯亞胺化，係可藉由在聚醯胺酸的溶液中添加鹼性觸媒與酸酐，在 $-20 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、較佳為 $0 \sim 180^{\circ}\text{C}$ 之溫度條件下予以系內攪拌來進行。

鹼性觸媒之量，係聚醯胺酸之醯胺酸基的 $0.5 \sim 30$ 莫耳倍，較佳為 $1.5 \sim 20$ 莫耳倍，酸酐之量，係聚醯胺酸之醯胺酸基的 $1 \sim 50$ 莫耳倍，較佳為 $2 \sim 30$ 莫耳倍。

[0032] 作為鹼性觸媒，可舉例吡啶、三乙基胺、三甲基胺、三丁基胺、三辛基胺、1-乙基哌啶等，其中吡啶具有對於使反應進行而言為適度的鹼性，故為較佳。

作為酸酐，可舉例乙酸酐、偏苯三甲酸酐、苯均四酸二酐等，其中若使用乙酸酐時，易於進行反應結束後的純化，故為較佳。

採用觸媒醯亞胺化之醯亞胺化率，可藉由調節觸媒量與反應溫度、反應時間來控制。

[0033] 本發明中使用的聚醯亞胺樹脂中，醯胺酸基之脫水閉環率(醯亞胺化率)沒有一定是 100% ，可因應用途或目的而任意調整來使用。特佳為 50% 以上。

[0034] 本發明中，在將上述反應溶液過濾後，可直接使用該濾液、或亦可於稀釋或濃縮，並對此調配後述之

二氧化矽等使其成為樹脂薄膜形成用組成物。如此般地若經由過濾時，不僅可減低雜質(其係使所得到的樹脂薄膜的耐熱性、柔軟性或線膨脹係數特性惡化之原因)之混入，亦可效率良好地得到樹脂薄膜形成用組成物。

[0035] 又，本發明中使用的聚醯亞胺，考量樹脂薄膜之強度、形成樹脂薄膜之際之作業性、樹脂薄膜之均勻性等，藉由凝膠滲透色譜法(GPC)的聚苯乙烯換算而得的重量平均分子量(Mw)以 5,000 至 200,000 為較佳。

[0036]

〈聚合物回收〉

從聚醯胺酸及聚醯亞胺的反應溶液中回收聚合物成分並使用時，只要將反應溶液投入至弱溶劑中使其沉澱即可。作為用於沉澱的弱溶劑，可舉例甲醇、丙酮、己烷、丁基賽珞蘇、庚烷、甲基乙基酮、甲基異丁酮、乙醇、甲苯、苯、異丙醇、水等。投入至弱溶劑中而使其沉澱的聚合物可在濾過回收後，在常壓或減壓下於常溫或加熱來進行乾燥。

又，若重複使沉澱回收的聚合物再溶解至有機溶劑中，並再沉澱回收的操作 2~10 次，則可減少聚合物中的雜質。作為此時的弱溶劑，若使用例如醇類、酮類、烴等 3 種類以上的弱溶劑時，則可更進一步提高純化的效率故為較佳。

[0037] 再沉澱回收步驟中，使樹脂成分溶解的有機溶劑未特別限定。作為具體例，可舉例 N,N-二甲基甲醯

胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、N-甲基己內醯胺、2-吡咯啉酮、N-乙基吡咯啉酮、N-乙烯基吡咯啉酮、二甲基亞砷、四甲基脛、吡啶、二甲基砷、 γ -丁內酯、1,3-二甲基-咪唑啉酮、二戊烯、乙基戊基酮、甲基壬基酮、甲基乙基酮、甲基異戊基酮、甲基異丙基酮、環己酮、碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯、二乙二醇二甲醚、4-羥基-4-甲基-2-戊酮等。該等的溶劑亦可混合 2 種類以上來使用。

[0038]

[二氧化矽]

本發明中使用的二氧化矽(矽石)未特別限定，粒子形態的二氧化矽，例如平均粒徑為 100nm 以下，例如 5nm~100nm，較佳為 5nm~55nm，就可再現性良好地得到更高透明之薄膜之觀點而言，較佳為 5nm~50nm，又較佳為 5nm~45nm，更較佳為 5nm~35nm，又更佳為 5nm~30nm。

本發明中所謂的二氧化矽粒子之平均粒徑，係使用二氧化矽粒子並從藉由氮氣吸附法所測定的比表面積值所算出的平均粒徑值。

[0039] 特以本發明可適合使用具有上述平均粒徑之值之膠態矽石(colloidal silica)，作為該膠態矽石，可使用矽石溶膠。作為矽石溶膠，可使用將矽酸鈉水溶液作為原料並藉由周知的方法所製造的水性矽石溶膠及該水性矽石溶膠之分散媒之水取代成為有機溶劑而得到的有機矽石溶

膠。

又，亦可使用矽酸甲酯或矽酸乙酯等之烷氧基矽烷在醇等之有機溶劑中，並在觸媒(例如氨、有機胺化合物、氫氧化鈉等之鹼觸媒)之存在下予以水解、縮合所得到的矽石溶膠、或將該矽石溶膠取代成為其他的有機溶劑而得到的有機矽石溶膠。

該等之中，本發明係以使用分散媒為有機溶劑之有機矽石溶膠為較佳。

[0040] 作為上述之有機矽石溶膠中之有機溶劑之例，可舉例甲醇、乙醇、異丙醇等之低階醇；N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等之直鏈醯胺類；N-甲基-2-吡咯啉酮等之環狀醯胺類； γ -丁內酯等之醚類；乙基賽珞蘇、乙二醇等之二醇類、乙腈等。該取代係可藉由蒸餾法、超過濾法等之通常的方法來進行。

上述之有機矽石溶膠之黏度係以 20°C 下、0.6mPa·s ~ 100mPa·s 左右。

[0041] 作為上述有機矽石溶膠之市售品之例，可舉例如商品名 MA-ST-S(甲醇分散矽石溶膠、日產化學工業(股)製)、商品名 MT-ST(甲醇分散矽石溶膠、日產化學工業(股)製)、商品名 MA-ST-UP(甲醇分散矽石溶膠、日產化學工業(股)製)、商品名 MA-ST-M(甲醇分散矽石溶膠、日產化學工業(股)製)、商品名 MA-ST-L(甲醇分散矽石溶膠、日產化學工業(股)製)、商品名 IPA-ST-S(異丙醇分散矽石溶膠、日產化學工業(股)製)、商品名 IPA-ST(異丙醇

分散矽石溶膠、日產化學工業(股)製)、商品名 IPA-ST-UP (異丙醇分散矽石溶膠、日產化學工業(股)製)、商品名 IPA-ST-L(異丙醇分散矽石溶膠、日產化學工業(股)製)、商品名 IPA-ST-ZL(異丙醇分散矽石溶膠、日產化學工業(股)製)、商品名 NPC-ST-30(n-丙基賽路蘇分散矽石溶膠、日產化學工業(股)製)、商品名 PGM-ST(1-甲氧基-2-丙醇分散矽石溶膠、日產化學工業(股)製)、商品名 DMAC-ST(二甲基乙醯胺分散矽石溶膠、日產化學工業(股)製)、商品名 XBA-ST(二甲苯·n-丁醇混合溶劑分散矽石溶膠、日產化學工業(股)製)、商品名 EAC-ST(乙酸乙酯分散矽石溶膠、日產化學工業(股)製)、商品名 PMA-ST(丙二醇單甲基醚乙酸酯分散矽石溶膠、日產化學工業(股)製)、商品名 MEK-ST(甲基乙基酮分散矽石溶膠、日產化學工業(股)製)、商品名 MEK-ST-UP(甲基乙基酮分散矽石溶膠、日產化學工業(股)製)、商品名 MEK-ST-L(甲基乙基酮分散矽石溶膠、日產化學工業(股)製)及商品名 MIBK-ST(甲基異丁酮分散矽石溶膠、日產化學工業(股)製)等，但不限定於該等。

本發明中的二氧化矽，作為例如有機矽石溶膠來使用並舉例如上述製品般的二氧化矽，亦可混合二種以上來使用。

[0042]

[交聯劑]

本發明中使用的交聯劑係僅由氫原子、碳原子、氮原

子及氧原子所構成之化合物並具有 2 以上選自由羥基、環氧基及碳原子數 1~5 之烷氧基所成之群之基，且由具有環構造之化合物所成的交聯劑。於此，所謂“僅由氫原子、碳原子、氮原子及氧原子所構成”，係指僅由選自由上述 4 原子所成之群之原子所構成之意，即，不單是包含上述 4 原子之全部且僅由該等原子所構成，亦可為僅由上述 4 原子中之 3 原子(例如氫原子、碳原子及氧原子等)所構成。藉由使用如此般之交聯劑，不僅可再現性良好地得到耐溶劑性為優異的樹脂薄膜，亦可實現保存安定性為更加改善的樹脂組成物。

其中，交聯劑中每之一化合物的羥基、環氧基及碳原子數 1~5 之烷氧基之合計數，就再現性良好地實現所得到的樹脂薄膜的耐溶劑性之觀點而言，較佳為 3 以上，就再現性良好實現所得到的樹脂薄膜的柔軟性之觀點而言，較佳為 10 以下，又較佳為 8 以下，又更佳為 6 以下。

[0043] 作為交聯劑所具有的環構造之具體例，可舉例苯等之芳基環、吡啶、吡嗪、嘓啶、嗒吡、1,3,5-三嗪等之含氮原子雜芳基環、環戊烷、環己烷、環庚烷等之環烷烴環、哌啶、哌嗪、六氫嘓啶、六氫嗒吡、六氫-1,3,5-三嗪等之環狀胺等。

[0044] 交聯劑中之每一化合物之環構造的數目只要是 1 以上即可未特別限定，但就確保交聯劑之對於溶劑之溶解性並得到平坦性為高的樹脂薄膜之觀點而言，以 1 或 2 為較佳。

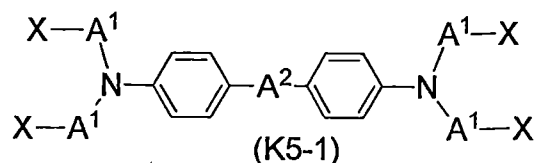
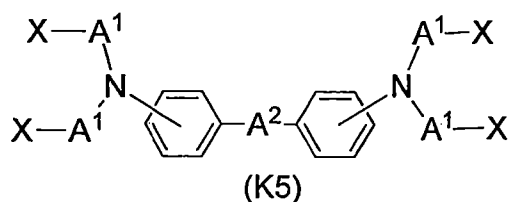
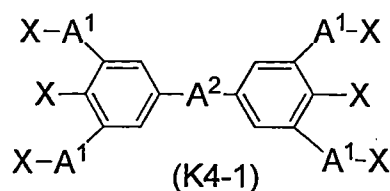
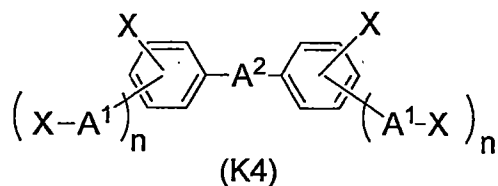
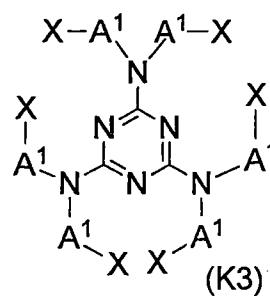
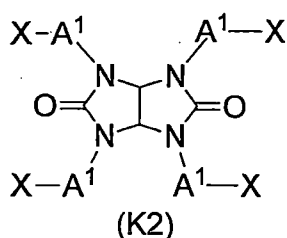
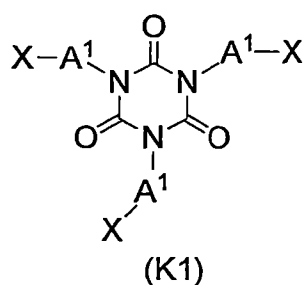
尚，若環構造存在 2 以上時，環構造彼此可縮合，亦可介隔著亞甲基、伸乙基、三伸乙基、丙烷-2,2-二基等之碳原子數 1~5 之烷烴-二基等之連結基來使環構造彼此鍵結。

[0045] 交聯劑之分子量，只要是具有交聯能力、且能溶解於使用的溶劑中即可未特別限定，但若考慮所得到的樹脂薄膜的溶劑耐性、交聯劑本身之對於有機溶劑的溶解性、取得容易性或價格等時，較佳為 100~500 左右，又較佳為 150~400 左右。

[0046] 交聯劑係進而亦可具有能由酮基、酯基(鍵結)等、氫原子、碳原子、氮原子及氧原子衍生之基。

[0047] 作為交聯劑，作為較佳例子，可舉例下述式(K1)~(K5)所表示的化合物，分別作為式(K4)之較佳樣態之 1，可舉例式(K4-1)所表示的化合物；作為式(K5)之較佳樣態之 1，可舉例式(5-1)所表示的化合物。

【化23】



[0048] 上述式中，各 A^1 及 A^2 係相互獨立表示亞甲基、伸乙基、三伸乙基、丙烷-2,2-二基等之碳原子數 1~5 之烷烴-二基，其中作為 A^1 係以亞甲基、伸乙基為較佳，亞甲基為又較佳，作為 A^2 係以亞甲基、丙烷-2,2-二基為較佳。

[0049] 各 X 係相互獨立表示羥基、環氧基(氧雜-環丙基)、或甲氧基、乙氧基、1-丙氧基、異丙氧基、1-丁氧基、t-丁氧基等之碳原子數 1~5 之烷氧基。

其中，若考慮交聯劑的取得容易性、價格等時，X 係式(K1)及(K5)中以環氧基為較佳，式(K2)及(K3)中以碳原子數 1~5 之烷氧基為較佳，式(K4)中以羥基為較佳。

[0050] 式(K4)中，各 n 係表示與苯環鍵結的 $-(A^1-X)$

基的數目，且相互獨立為 1~5 的整數，但較佳為 2~3，又較佳為 3。

[0051] 各化合物中，各 A^1 係以全部為相同之基為較佳，各 X 係以全部為相同之基為較佳。

[0052] 上述式(K1)~(K5)所表示的化合物可藉由下述般而得到：將具有與該等各化合物中的環構造為相同環構造之芳基化合物、雜芳基化合物、環狀胺等之骨架化合物、與環氧烷基鹵化物化合物、烷氧基鹵化物化合物等，經碳-碳偶合反應或 N-烷基化反應，或將產物之烷氧基部位水解。

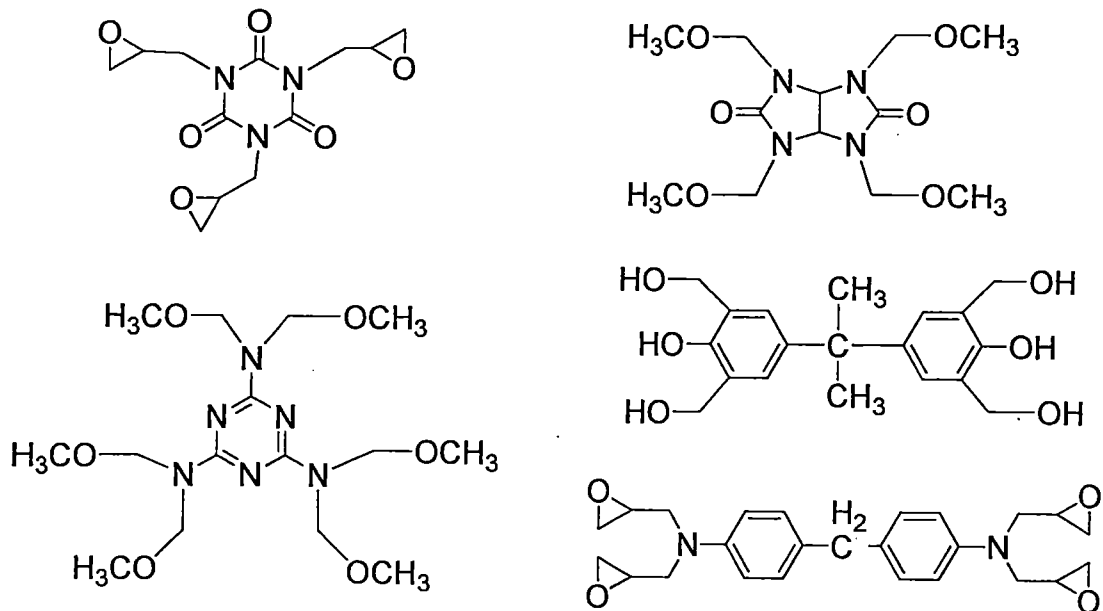
[0053] 交聯劑係可使用市售品、亦可使用以周知的合成方法所合成者。

作為市售品，可舉例 CYMEL(註冊商標)300、同 301、同 303LF，同 303ULF、同 304、同 350、同 3745、同 X W 3106、同 MM-100、同 323、同 325、同 327、同 328、同 385、同 370、同 373、同 380、同 1116、同 1130、同 1133、同 1141、同 1161、同 1168、同 3020、同 202、同 203、同 1156、同 MB-94、同 MB-96、同 MB-98、同 247-10、同 651、同 658、同 683、同 688、同 1158、同 MB-14、同 MI-12-I、同 MI-97-IX、同 U-65、同 UM-15、同 U-80、同 U-21-511、同 U-21-510、同 U-216-8、同 U-227-8、同 U-1050-10、同 U-1052-8、同 U-1054、同 U-610、同 U-640、同 UB-24-BX、同 UB-26-BX、同 UB-90-BX、同 UB-25-BE、同 UB-30-B、同 U-

662、同 U-663、同 U-1051、同 UI-19-I、同 UI-19-IE、同 UI-21-E、同 UI-27-EI、同 U-38-I、同 UI-20-E 同 659、同 1123、同 1125、同 5010、同 1170、同 1172、同 NF3041、同 NF2000 等(以上，allnex 公司製)；TEPIC(註冊商標)V、同 S、同 HP、同 L、同 PAS、同 VL、同 UC(以上，日產化學工業(股)製)、TM-BIP-A(旭有機材工業(股)製)、1,3,4,6-肆(甲氧基甲基)乙炔脲(以下，簡稱 TMG)(東京化成工業(股)製)、4,4'-亞甲基雙(N,N-二縮水甘油基苯胺)(Aldrich 公司製)等。

[0054] 以下，作為交聯劑可舉例較佳的具體例，但並非限定於該等。

【化24】



[0055] 交聯劑之調配比例，相對於前述聚醯亞胺及前述二氧化矽之合計質量為 0.1~200 質量%，較佳為 0.2~100 質量%。

[0056]

[有機溶劑]

本發明的樹脂薄膜形成用組成物除了前述聚醯亞胺及二氧化矽以外可包含有機溶劑。該有機溶劑未特別限定，可舉例如與用於上述聚醯胺酸及聚醯亞胺之調製時的反應溶劑之具體例為相同者。更具體而言，可舉例 N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、N-乙基-2-吡咯啉酮、 γ -丁內酯等。尚，有機溶劑係可單獨 1 種使用、亦可組合 2 種以上來使用。

該等之中，若考慮可再現性良好地得到平坦性為高的樹脂薄膜時，以 N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、 γ -丁內酯為較佳。

[0057]

[樹脂薄膜形成用組成物]

本發明係含有前述聚醯亞胺、二氧化矽與有機溶劑的樹脂薄膜形成用組成物。於此，本發明的樹脂薄膜形成用組成物為均勻且未確認到相分離者。

本發明的樹脂薄膜形成用組成物中，前述聚醯亞胺與前述二氧化矽之調配比，以質量比，聚醯亞胺：二氧化矽 = 10 : 1 ~ 1 : 10 為較佳，又較佳為 8 : 2 ~ 2 : 8、例如 7 : 3 ~ 3 : 7。

本發明的樹脂薄膜形成用組成物中，交聯劑之調配比例，相對於前述聚醯亞胺及前述二氧化矽之合計質量為

0.1~200 質量%，較佳為 0.2~100 質量%。

又，本發明的樹脂薄膜形成用組成物中之固形物含量之調配量，通常為 0.5~30 質量%左右，較佳為 5~25 質量%左右。若固形物含量濃度未滿 0.5 質量%時，在製作樹脂薄膜方面的製膜效率會變低，又，由於樹脂薄膜形成用組成物之黏度變低，故難以得到表面為均勻的塗膜。又，若固形物含量濃度超過 30 質量%時，樹脂薄膜形成用組成物之黏度會變得過高，依然有成膜效率之惡化或缺塗膜之表面均勻性之虞。尚，於此所謂的固形物含量，係意味著有機溶劑以外之成分之總質量，即使是液狀的單體等亦設定作為固形物而包含於重量中。

尚，樹脂薄膜形成用組成物之黏度，係考量所製作的樹脂薄膜之厚度等而予以適當設定，若特別以可再現性良好地得到厚度 5~50 μm 左右的樹脂薄膜為目的時，通常在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下為 500~50,000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 左右，較佳為 1,000~20,000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 左右。

[0058] 為了賦予加工特性或各種機能性，本發明的樹脂薄膜形成用組成物中亦可調配其他各式各樣的有機或無機的低分子或高分子化合物。可使用例如、觸媒、消泡劑、調平劑、界面活性劑、染料、可塑劑、微粒子、偶合劑、增感劑等。例如，就降低樹脂薄膜之延遲或線膨脹係數之目的下，可添加觸媒。尚，除了前述聚醯亞胺、二氧化矽及有機溶劑以外，進而包含觸媒的樹脂薄膜形成用組成物亦可設定為本發明的對象。

本發明的樹脂薄膜形成用組成物，可藉由將以上述之方法所得到的聚醯亞胺以及二氧化矽溶解於上述之有機溶劑中而得到，亦可將二氧化矽添加至聚醯亞胺之調製後的反應溶液中，並依所希望進而在添加前述有機溶劑而得到。

[0059]

[樹脂薄膜]

藉由將以上所說明的本發明的樹脂薄膜形成用組成物塗佈至基材並進行乾燥・加熱，使有機溶劑除去，而可得到具有高耐熱性、高透明性、適度的柔軟性、與適度的線膨脹係數，且延遲為小的樹脂薄膜。

然後，上述樹脂薄膜，即含有上述聚醯亞胺、與上述無機矽石化合物的樹脂薄膜，亦為本發明的對象。進而，除了前述聚醯亞胺及二氧化矽以外，進而包含觸媒的樹脂薄膜亦為本發明的對象。

[0060] 作為樹脂薄膜之製造中所使用的基材，可舉例如塑膠(聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚酯、聚烯烴、環氧、三聚氰胺、三乙醯纖維素、ABS、AS、降莖烯系樹脂等)、金屬、不鏽鋼(SUS)、木材、紙、玻璃、矽晶圓、石板(slate)等。

特以，在作為電子裝置之基板材料來予以適用時，就可利用既有設備之觀點而言，適用之基材以玻璃、矽晶圓為較佳，又，由於所得到的樹脂薄膜為展現良好的剝離性，故以玻璃為更佳。尚，作為適用之基材之線膨脹係

數，就塗佈後的基材之翹曲之觀點而言，以 30ppm/°C 以下為較佳，20ppm/°C 以下為更佳。

[0061] 樹脂薄膜形成用組成物之對於基材之塗佈法，未特別限定，但可舉例如澆鑄塗佈法、旋轉塗佈法、刮刀塗佈法、浸漬塗佈法、輥塗佈法、棒塗佈法、模具塗佈法、噴墨法、印刷法(凸版、凹版、平版、網版印刷等)等，可因應目的而適當使用。

[0062] 加熱溫度以 300°C 以下為較佳。若超過 300°C 時，所得到的樹脂薄膜會變脆，特別是有無法得到適合於顯示器基板用途之樹脂薄膜之情形。

又，若考量所得到的樹脂薄膜之耐熱性與線膨脹係數特性時，以將塗佈後的樹脂薄膜形成用組成物以 40°C ~ 100°C 加熱 5 分鐘 ~ 2 小時後，直接階段性的使加熱溫度上昇，以最終成為超過 175°C ~ 280°C 並加熱 30 分 ~ 2 小時為宜。如此般地，以藉由使溶劑乾燥之階段與促進分子配向之階段之 2 階段以上之溫度來進行加熱，可使展現出低熱膨脹特性。

特別是將塗佈後的樹脂薄膜形成用組成物以 40°C ~ 100°C 加熱 5 分鐘 ~ 2 小時後，以超過 100°C ~ 175°C 加熱 5 分鐘 ~ 2 小時，接著，以超過 175°C 超 ~ 280°C 加熱 5 分 ~ 2 小時為較佳。

加熱中所使用的器具，可舉例如加熱板、烘箱等。加熱環境可為空氣下，亦可為氮等之惰性氣體下；又，可為常壓下，亦可為減壓下；又，在加熱之各階段中，亦可適

用不同之壓力。

[0063] 樹脂薄膜之厚度，特別是作為可撓性顯示器用基板使用時，通常為 $1\sim 60\mu\text{m}$ 左右，較佳為 $5\sim 50\mu\text{m}$ 左右，以調整加熱前的塗膜之厚度，使形成所希望厚度的樹脂薄膜。

尚，作為將如此般所形成的樹脂薄膜從基材予以剝離之方法，未特別限定，可舉例使該樹脂薄膜連同基材一起冷卻，對薄膜置入裂縫並使其剝離之方法或透過輾施予張力並使其剝離之方法等。

[0064] 以如此般所得到的本發明較佳一樣態相關的樹脂薄膜，其係可實現在波長 400nm 之光透射率為 75% 以上的所謂的高透明性。

更，該樹脂薄膜，例如在 50°C 至 200°C 之線膨脹係數為 $60\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 以下，特以具有 $10\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 至 $35\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 的所謂的低值，加熱時之尺寸安定性為優異者。

特別是，該樹脂薄膜係以 590nm 作為入射光之波長之情形時，面內延遲 R_0 以及厚度方向延遲 R_{th} 皆為非常小之值為優點，前述面內延遲 R_0 係以雙折射(面內正交的 2 個折射率之差)與膜厚之積所表示者；前述厚度方向延遲 R_{th} 係以從厚度方向之斷面觀察時，對於 2 個雙折射(面內的 2 個折射率與厚度方向之折射率之分別的差)乘以分別的膜厚，並將所得到的 2 個相位差以作為平均值表示者。本發明的樹脂薄膜，若平均膜厚若大約 $15\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ 時，厚度方向之延遲 R_{th} 為未滿 700nm ，例如 300nm 以下，例

如 $1\text{nm} \sim 300\text{nm}$ ，面內延遲 R_0 為未滿 4，例如 $0.1 \sim 3.9$ ，雙折射 Δn 為未滿 0.01，例如 $0.0003 \sim 0.009$ 之具有所謂非常低之值。

[0065] 以上所說明的本發明的樹脂薄膜，由於具有上述之特性，故可滿足作為可撓性顯示器基板的基底薄膜所必需的各種條件，特以可適合使用作為可撓性顯示器基板的基底薄膜。

[實施例]

[0066] 以下列舉實施例來更詳細地說明本發明，但本發明並不受限於該等中。尚，使用的試劑的簡稱以及使用的裝置及其條件係如同以下般。

[0067]

< 數平均分子量(Mn)及重量平均分子量(Mw)之測定 >

裝置：昭和電工(股)製、Showdex GPC-101

管柱：KD803 及 KD805

管柱溫度：50℃

溶出溶劑：DMF、流量：1.5ml/分

檢量線：標準聚苯乙烯

[0068]

< 酸二酐 >

CBDA：1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐

BODAxX：雙環[2,2,2]辛烷-2,3,5,6-四羧酸二酐

< 二胺 >

TFMB：2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺

<有機溶劑>

NMP：N-甲基-2-吡咯啉酮

GBL： γ -丁內酯

[0069]

[聚醯亞胺(I)之合成例]

於具有氮注入/排出口、且裝配有 Dean-Stark 裝置與機械攪拌器的 250mL 的三頸反應燒瓶內，加入 TFMB 12.8092g(0.04mol)、 γ -丁內酯(GBL)60.85g 並開始攪拌。二胺(TFMB)完全地溶解於溶劑中後，加入 BODAx 5.001g (0.02 莫耳)及 GBL 13.04g，藉由在氮環境下以 90°C 加熱 20 分鐘。之後，加入 CBDA 3.922g(0.02mol)與 GBL(γ -丁內酯)13.04g，藉由在氮環境下使其反應 20 分鐘。將 1-乙基哌啶 0.87g(0.0076mol)加入於反應物中，使其昇溫至溫度 180°C 並保持 7 小時。以固形物含量濃度(去除有機溶劑的成分之濃度)成為 10 質量%之方式，於反應混合物中加入 GBL 來稀釋。之後，將稀釋的反應混合物加入於甲醇 760g 中並攪拌 30 分鐘，然後藉由過濾來回收過濾物。將該程序重複 3 次。

最後，將所得到的過濾物在真空烘箱下以 150°C 乾燥 8 小時，可得到作為目的之聚醯亞胺(I)18.77g(收率 86.4%、Mw：205,321、Mn：77,087)。

[0070]

[矽石溶膠之調製例(GBL-M)]

於 1000mL 的圓底燒瓶中，加入日產化學工業(股)製甲醇分散矽石溶膠：MA-ST-M 350g(矽石固形物含量濃度：40.4 質量%)與 γ -丁內酯 419g。然後，將該燒瓶與真空蒸發器連接並使燒瓶內減壓，藉由浸漬於約 35°C 的溫水浴中 20~50 分鐘，可得到溶劑從甲醇被取代成為 γ -丁內酯的矽石溶膠 (GBL-M) 約 560.3g(矽石固形物含量濃度：25.25 質量%)。

尚，上述矽石溶膠中，從藉由氮氣吸附法所測定的比表面積值所算出的平均粒徑係 22nm。尚，具體而言，使用 YUASA-IONICS 公司製、比表面積測定裝置 MONOSORB MS-16 測定矽石溶膠之乾燥粉末之比表面積，並將所測定的比表面積 $S(\text{m}^2/\text{g})$ 以 $D(\text{nm})=2720/S$ 之式算出平均一次粒徑。

[0071]

[樹脂薄膜形成用組成物之調製]

[實施例 1-1]

在室溫下，將合成例所調製的粉末聚醯亞胺(I)1g 溶解於 GBL 中，並使用 5 μm 的過濾器緩慢地將所得到的溶液進行加壓過濾，來調製固形物含量濃度為 8 質量%的溶液(聚醯亞胺溶液(I))。於該聚醯亞胺(I)溶液中，加入調製例所調製的 GBL-M 矽石溶膠(矽石固形物含量濃度：25.25 質量%)9.24g 與 Cymel 303(純度 100%)1.428g，並攪拌一晚可得到樹脂薄膜形成用組成物。

[實施例 1-2]

除了使用 1,3,4,6-肆(甲氧基甲基)乙炔脲(TMKG)(純度 99%)1.442g 來替代 Cymel 303 1.428g 以外，與實施例 1-1 以相同方法而得到樹脂薄膜形成用組成物。

[實施例 1-3]

除了使用 GBL-M 矽石溶膠 3.96g 與 TEPIC-L(純度 99%)0.866g 來替代 GBL-M 矽石溶膠 9.24g 與 Cymel 303 1.428g 以外，與實施例 1-1 以相同方法而得到樹脂薄膜形成用組成物。

[實施例 1-4]

除了使用 Cymel 303(純度 100%)0.594g 與 TM-BIP-A(純度 98%)0.0396g 來替代 Cymel 303 1.428g 以外，與實施例 1-1 以相同方法而得到樹脂薄膜形成用組成物。

[比較例 1-A]

除了不使用 Cymel 303 1.428g 以外，與實施例 1-1 以相同方法而得到樹脂薄膜形成用組成物。

[0072]

[樹脂薄膜之製作]

[實施例 2-1]

將實施例 1-1 所得到的樹脂薄膜形成用組成物塗佈於玻璃基板上，在大氣下將塗膜依序以 50°C 下 30 分鐘、

140°C 下 30 分鐘、200°C 下 60 分鐘，接著在氮環境下以 280°C 下 60 分鐘來依序加熱可得到樹脂薄膜。

將所得到的薄膜以機械性切斷並剝離，提供於之後之評估。

[實施例 2-2~ 實施例 2-4、比較例 2-A]

除了使用實施例 1-2~1-4 及比較例 1-A 所得到的樹脂薄膜形成用組成物，來替代實施例 1-1 所得到的樹脂薄膜形成用組成物以外，藉由與上述以相同方法而得到各樹脂薄膜。

[0073]

[薄膜之評估]

有關上述之程序所製作的各樹脂薄膜(評估試料)的耐熱性及光學特性，即於 50°C 至 200°C 之線膨脹係數 (CTE)、5% 重量減少溫度 ($T_{d5\%}$)、光線透射率 (T_{308nm} 、 T_{400nm} 、 T_{550nm}) 及 CIE b^* 值(黃色評估)、延遲 (R_{th} 、 R_0) 以及雙折射 (Δn)，依據下述程序分別來進行評估。將結果表示於表 1。

1) 線膨脹係數 (CTE)

使用 TA Instruments 公司製 TMA Q400，將薄膜裁切成寬 5mm、長度 16mm 之尺寸，首先，以 10°C/min 昇溫並加熱至 50 至 300°C 為止(第一加熱)，接著，以 10°C/min 降溫並冷卻至 50°C 後，以 10°C/min 昇溫並加熱至 50 至 420°C 為止(第二加熱)之際，藉由測定第二加熱之 50°C 至

200°C 之線膨脹係數 (CTE[ppm/°C]) 之值而可求得。尚，第一加熱、冷卻及第二加熱之全程為施加荷重 0.05N。

2) 5% 重量減少溫度 ($T_{d5\%}$)

5% 重量減少溫度 ($T_{d5\%}$ [°C]) 係使用 TA Instruments 公司製 TGA Q500，藉由測定於氮中將薄膜約 5 至 10mg 以 10°C/min 昇溫到 50 至 800°C 為止而可求得。

3) 光線透射率 (透明性) (T_{308nm} 、 T_{400nm} 、 T_{550nm}) 及 CIE b 值 (CIE b^*)

波長 308nm、400nm 及 550nm 之光線透射率 (T_{308nm} 、 T_{400nm} 、 T_{550nm} [%]) 及 CIE b 值 (CIE b^*) 係使用日本電色工業 (股) 製 SA4000 分光計藉由室溫下將空氣作為參考來進行測定。

4) 延遲 (R_{th} 、 R_0)

使用王子計測機器 (股) 製、KOBURA 2100ADH，藉由室溫下來測定厚度方向延遲 (R_{th}) 及面內延遲 (R_0)。

尚，厚度方向延遲 (R_{th}) 及面內延遲 (R_0) 係依據以下之式所算出。

$$R_0 = (N_x - N_y) \times d = \Delta N_{xy} \times d$$

$$R_{th} = [(N_x + N_y) / 2 - N_z] \times d = [(\Delta N_{xz} \times d) + (\Delta N_{yz} \times d)] / 2$$

N_x 、 N_y ：面內正交的 2 個折射率 ($N_x > N_y$ 亦將 N_x 稱為慢軸 (slow axis)、將 N_y 稱為快軸 (fast axis))

N_z ：相對於面而言為厚度 (垂直) 方向 (垂直) 之折射率

d ：膜厚

ΔN_{xy} ：面內的 2 個折射率之差 ($N_x - N_y$) (雙折射)

ΔN_{xz} ：面內的折射率 N_x 與厚度方向的折射率 N_z 之差(雙折射)

ΔN_{yz} ：面內的折射率 N_y 與厚度方向的折射率 N_z 之差(雙折射)

5)膜厚(d)

所得到的薄膜的膜厚係藉由(股)Teclock 製厚度計來進行測定。

6)雙折射(Δn)

使用藉由前述之〈4)延遲〉所得到的厚度方向延遲(R_{th})之值，並依據以下之式來算出。

$$\Delta N = [R_{th}/d(\text{薄膜膜厚})]/1000$$

[0074]

[實施例 3-1]

藉由在室溫下，將實施例 2-1 所得到的薄膜(3cm×3cm 的長方形薄膜)浸漬於 60 至 70°C 的試驗溶劑中 3 至 5 分鐘。作為試驗溶劑，使用 TOK106(東京應化工業(股)製)、NMP、溶劑 A(NMP：PGME：去離子水：四氫糠醇=30 質量%：30 質量%：20 質量%：20 質量%)、或溶劑 B(NMP：PGME：去離子水：四氫糠醇=50 質量%：10 質量%：20 質量%：20 質量%)。

溶劑試驗後，用去離子水洗淨薄膜，並將水滴藉由 200°C 的大氣烘箱使其乾燥 10 分鐘。

於本試驗前後測定薄膜質量，並算出其變化率並作為質量減少[%]來進行評估(負值係反映質量減少)。又，藉

由目視來觀察本試驗前後之薄膜外觀。

[實施例 3-2~3-4、比較例 3-A]

使用實施例 2-2~2-4 及比較例 2-A 所得到的薄膜，並實施與實施例 3-1 相同的溶劑浸漬試驗。尚實施例 3-3 及實施例 3-4 作為試驗溶劑僅使用 TOK106 來實施試驗。

[0075] 分別將藉由各樹脂薄膜形成用組成物所得到的樹脂薄膜的耐熱性及光學特性之評估表示於表 1、溶劑浸漬試驗之結果表示於表 2。

[0076] [表 1]

表 1

	CTE (50-200°C) [ppm/°C]	T _{308nm} [%]	T _{400nm} [%]	T _{550nm} [%]	Td _{5%} [°C]	CIE b*	R _{th} [nm]	R ₀ [nm]	Δn	膜厚 [μm]
實施例 2-1	34.5	38.8	89.2	91.3	405.6	0.75	224.7	3.9	0.006	37
實施例 2-2	21.9	67.3	86.8	91.4	400.4	1.44	132.8	3.4	0.009	15
實施例 2-3	29.4	9.8	82.3	91.2	410.1	0.77	40.1	4.1	0.004	10
實施例 2-4	21.6	17.5	-	90.1	436.6	2.06	3.9	2.3	0.0003	13
比較例 2-A	13.6	66.5	87.5	91.9	437.9	1.44	34.4	3.3	0.001	34

[0077] [表 2]

表 2

		TOK106	NMP	溶劑 A	溶劑 B
實施例 3-1	外觀	○	○	○	○
	質量減少[%]	-2.80		-1.14	-2.80
實施例 3-2	外觀	×	△	△	△
	質量減少[%]	溶解	—	-3.00	-2.70
實施例 3-3	外觀	○			
	質量減少[%]	-1.20			
實施例 3-4	外觀	○			
	質量減少[%]	0.45			
比較例 3-A	外觀	×	×	×	×
	質量減少[%]	溶解	溶解	-2.89	-2.22

○: 溶劑試驗後，薄膜無收縮

△: 溶劑試驗後，薄膜有些許收縮

×: 溶劑試驗後，薄膜為溶解或收縮

[0078] 如表 1 及表 2 所表示般，本發明的樹脂薄膜係具有線膨脹係數 [ppm/°C] (50 ~ 200°C) 為低 (未滿 35 ppm/°C)、光線透射率 [%] 為高，進而耐熱性也為改善、且黃色度 (CIE b*) 亦為低之結果。進而厚度方向延遲 R_{th} 將為未滿 300nm 的極低值、且雙折射 Δn 也為未滿 0.01 的極低值，又對於各種溶劑具有溶劑耐性。

另一方面，比較例之樹脂薄膜，雖具有與實施例相同的耐熱性及光學特性，但耐溶劑性卻為差之結果。

如此般地使用二胺來製造本發明的樹脂薄膜形成用組成物的樹脂薄膜，係具有低線膨脹係數、高透明性 (高光線透射率、低黃色度)、低延遲、優異的溶劑耐性之特性，即可滿足作為可撓性顯示器基板的基底薄膜所必需的

條件，故可期待特別適合使用作為可撓性顯示器基板的基底薄膜。

申請專利範圍

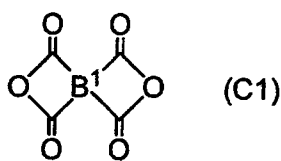
1. 一種樹脂薄膜形成用組成物，其係包含聚醯亞胺、二氧化矽粒子、交聯劑、及有機溶劑，

該聚醯亞胺係使包含下述式 (C1) 所表示的脂環式四羧酸二酐的四羧酸二酐成分、與包含下述式 (A1) 所表示的含氟芳香族二胺的二胺成分反應，並將所得到的聚醯胺酸醯亞胺化而得到的聚醯亞胺，且包含下述式 (2) 所表示的單體單位，

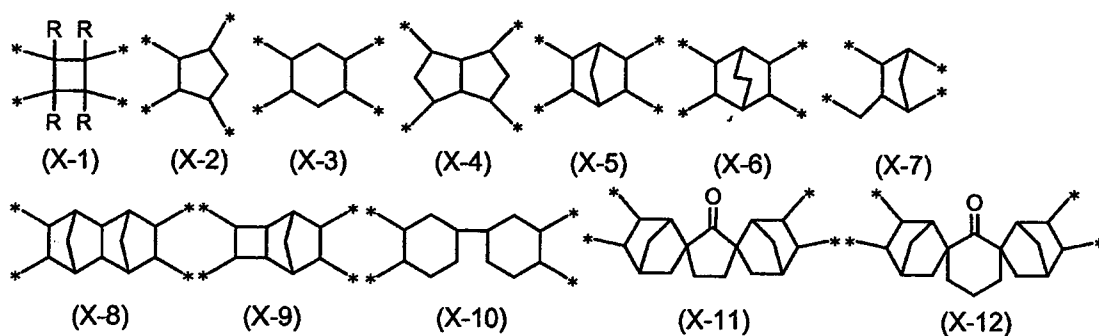
該二氧化矽粒子係從藉由氬氣吸附法所測定的比表面積值算出的平均粒徑為 5nm ~ 100nm，

該交聯劑係僅由氫原子、碳原子、氮原子及氧原子所構成之化合物並具有 2 以上選自由羥基、環氧基及碳原子數 1 ~ 5 之烷氧基所成之群之基，且由具有環狀構造之化合物所成，

該聚醯亞胺與該二氧化矽粒子之質量比為 7 : 3 ~ 3 : 7，



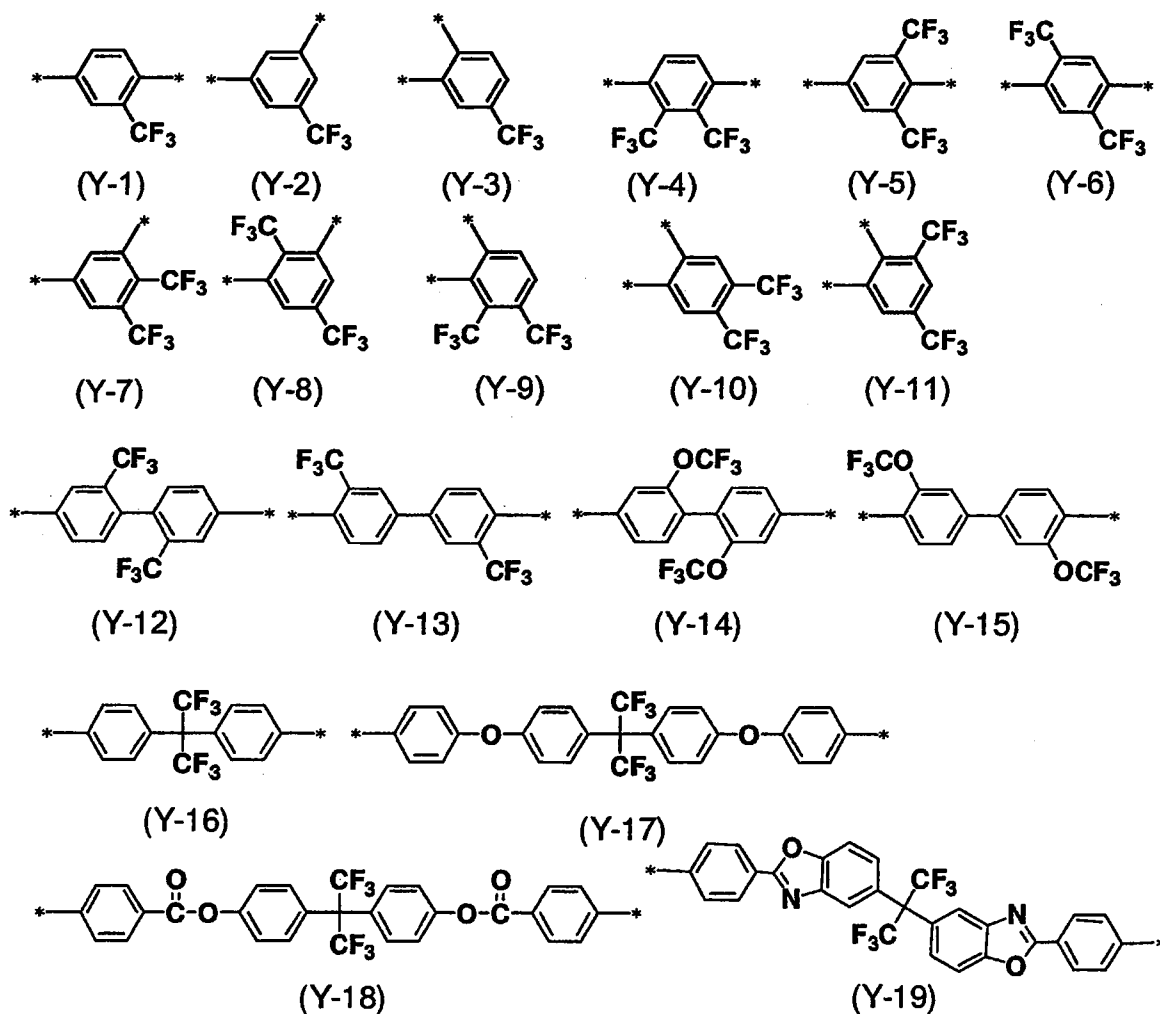
〔式中，B¹ 表示由式 (X-1) ~ (X-12) 所成之群所選出的四價基，

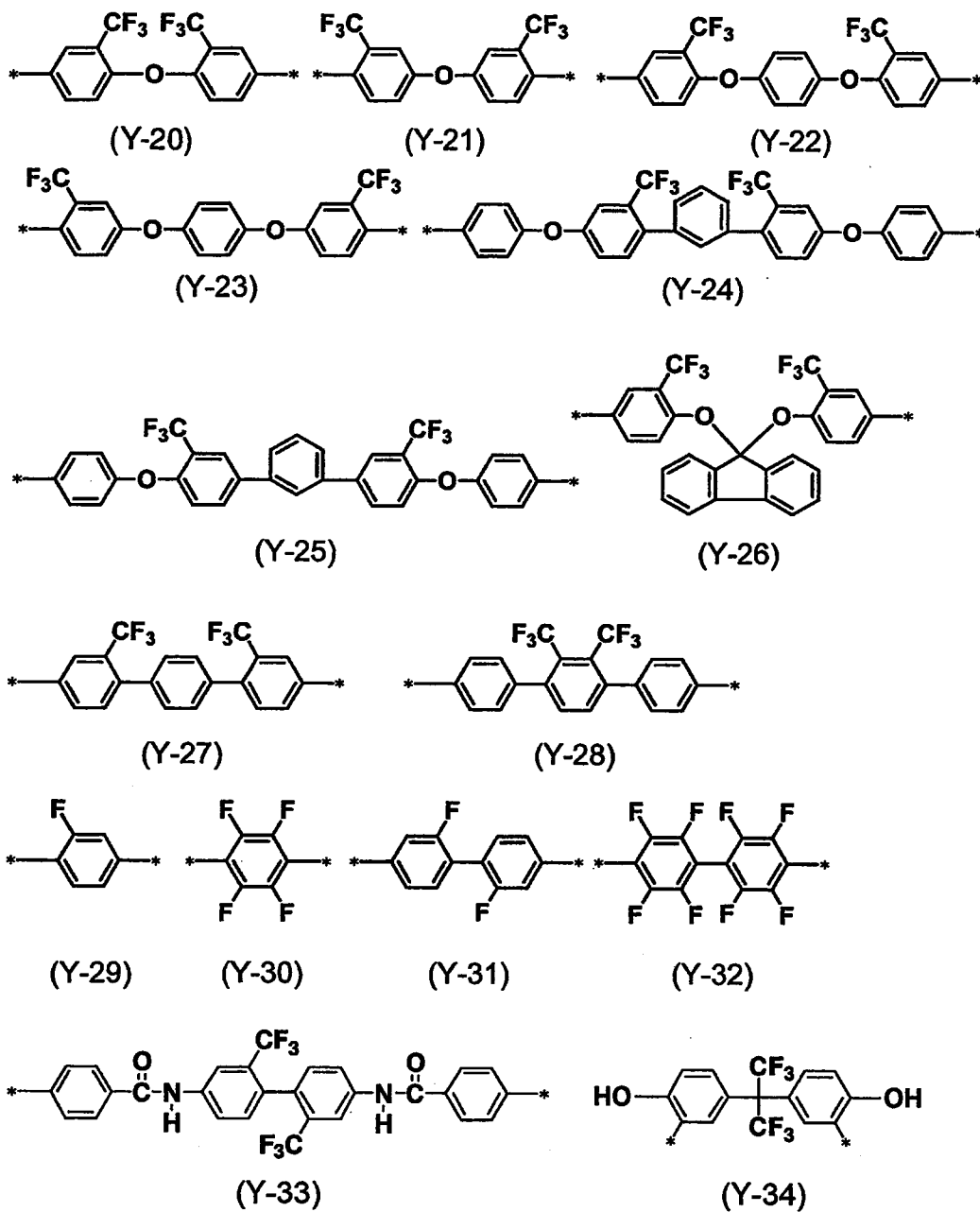


(式中，複數個 R 相互獨立表示氫原子或甲基，* 表示鍵結鍵)

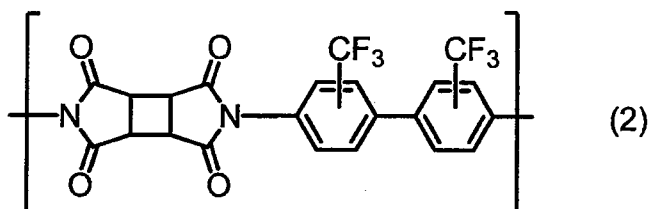


(式中， B^2 表示由式 (Y-1) ~ (Y-34) 所成之群所選出的二價基)





(式中，*表示鍵結鍵)



2.如請求項 1 之樹脂薄膜形成用組成物，其中，前述二氧化矽粒子之平均粒徑為 60nm 以下。

3.一種樹脂薄膜，其係由請求項 1 或請求項 2 之樹脂

薄膜形成用組成物所形成。