



(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 I762635 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：107115544

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 05 月 08 日

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

C08J5/18 (2006.01)

B32B17/10 (2006.01)

(30)優先權：2017/05/11 日本

2017-094708

(71)申請人：日商鐘化股份有限公司 (日本) KANEKA CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：中山博文 NAKAYAMA, HIROFUMI (JP)；宇野真理 UNO, MARI (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201414610A

TW 201534657A

審查人員：趙偉志

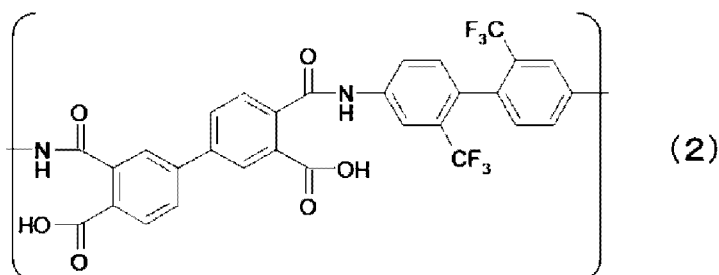
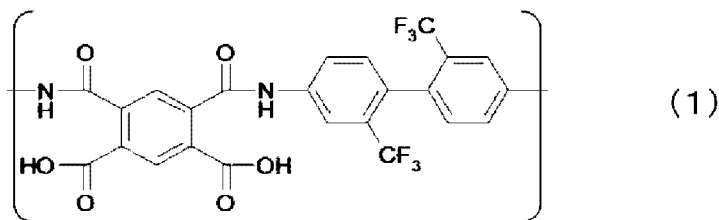
申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 30 頁

(54)名稱

聚醯胺酸、聚醯胺酸溶液、聚醯亞胺、聚醯亞胺膜、積層體及可撓性裝置，與聚醯亞胺膜之製造方法

(57)摘要

聚醯胺酸係氟原子含有率為 25 重量%以下，相對於二胺成分之合計 100 莫耳%，含氟二胺之量為 70 莫耳%以上。聚醯胺酸係四羧酸成分之總莫耳數為二胺成分之總莫耳數之 0.960 倍以上且未達 1.000 倍。聚醯胺酸較佳為具有下述式(1)所表示之結構單元及下述式(2)所表示之結構單元。聚醯胺酸亦可含有反-1,4-環己二胺作為二胺成分。





I762635

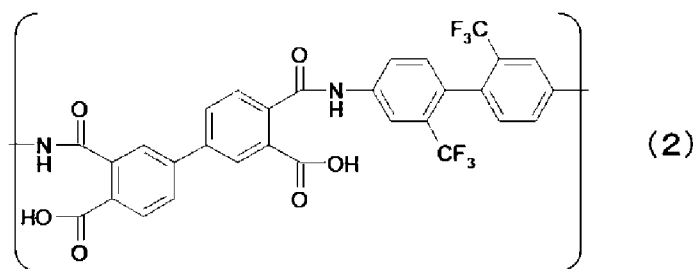
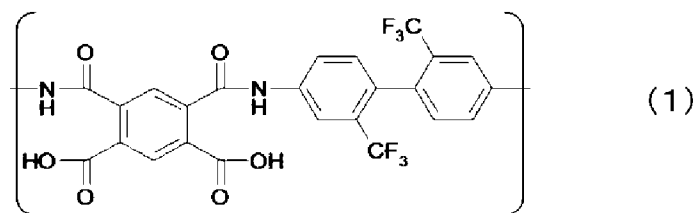
【發明摘要】

【中文發明名稱】

聚醯胺酸、聚醯胺酸溶液、聚醯亞胺、聚醯亞胺膜、積層體及可撓性裝置，與聚醯亞胺膜之製造方法

【中文】

聚醯胺酸係氟原子含有率為25重量%以下，相對於二胺成分之合計100莫耳%，含氟二胺之量為70莫耳%以上。聚醯胺酸係四羧酸成分之總莫耳數為二胺成分之總莫耳數之0.960倍以上且未達1.000倍。聚醯胺酸較佳為具有下述式(1)所表示之結構單元及下述式(2)所表示之結構單元。聚醯胺酸亦可含有反-1,4-環己二胺作為二胺成分。



【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

聚醯胺酸、聚醯胺酸溶液、聚醯亞胺、聚醯亞胺膜、積層體及可撓性裝置，與聚醯亞胺膜之製造方法

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種聚醯胺酸、聚醯胺酸溶液、聚醯亞胺、及聚醯亞胺膜。進而，本發明係關於一種具備聚醯亞胺膜之積層體及可撓性裝置。

【先前技術】

【0002】

對於顯示器、觸控面板、照明裝置、太陽電池等電子裝置，要求薄型化、輕量化、及可撓性化，而研究利用樹脂膜基板替代玻璃基板。尤其於要求較高之耐熱性、或尺寸穩定性、高機械強度之用途，研究應用聚醯亞胺膜作為玻璃替代材料。

【0003】

聚醯亞胺一般藉由聚醯胺酸之脫水閉環而獲得。聚醯胺酸係藉由於有機溶劑中使二胺與四羧酸二酐進行等莫耳反應而獲得。雖然普通之全芳香族聚醯亞胺會著色成黃色或褐色，但藉由脂環式結構之導入、彎曲結構之導入、氟取代基之導入等，可抑制著色。

【0004】

例如，於專利文獻1中記載，將藉由芳香族四羧酸二酐與脂環式二胺之反應所獲得之聚醯胺酸溶液塗佈於支持體上，並進行加熱醯亞胺化，藉此可製作透明性較高且線膨脹係數較小之聚醯亞胺膜。於專利文獻2中展

示有如下之例，即，將藉由芳香族四羧酸二酐與含氟二胺之反應所獲得之聚醯胺酸溶液塗佈於支持體上，並藉由加熱進行醯亞胺化，藉此製成LED(light-emitting diode，發光二極體)基板用之白色聚醯亞胺。

【0005】

於電子裝置之製造製程中，在基板上設置薄膜電晶體或透明電極等電子元件。由於電子元件之形成需要高溫製程，故而對塑膠膜基板要求能夠適應高溫製程之耐熱性與尺寸穩定性。又，於顯示器等光學裝置中，由於自元件發出之光通過膜基板而射出，故而對基板材料要求透明性，除要求可見光區域之透光率較高以外，亦要求霧度(濁度)較低。

【0006】

電子裝置之製造製程分為分批式與卷對卷式。於分批製程中，於支持體上塗佈樹脂溶液並乾燥而形成膜基板，且於其上形成元件即可，可使用現有之玻璃基板用製程設備。於膜基板為聚醯亞胺之情形時，於支持體上塗佈聚醯胺酸溶液，一併對支持體與聚醯胺酸進行加熱而進行醯亞胺化，藉此形成由支持體與聚醯胺酸密接積層而成之積層體，亦可將該積層體應用於分批式製程。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0007】

[專利文獻1]日本專利特開2002-161136號公報

[專利文獻2]日本專利特開2010-31258號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0008】

於分批式製程中，由於在玻璃等支持體上形成有膜基板之狀態下進行元件之形成，故而即便於膜之線膨脹係數較大之情形時，於為玻璃等剛性較高之支持體上固定有膜基板之積層體之狀態，膜基板亦不產生尺寸變化。但，若支持體與設置於支持體上之膜的線膨脹係數存在差，則於在支持體上形成膜時之加熱及冷卻時，因在支持體與膜之界面所產生之殘留應力導致產生翹曲，而難以應用於元件形成製程，或存在元件之性能降低之可能性。

【0009】

又，於分批式製程中，多數情況下樹脂溶液之製備、在支持體上之樹脂膜之形成及在其上之元件之形成係於分開之場所形成。聚醯胺酸溶液存在如下情況，即，於進行長期保存時，容易發生鹽之形成或解聚合，而藉由在支持體上塗佈聚醯胺酸溶液且進行醯亞胺化所獲得之聚醯亞胺膜之霧度變高。因此，對於聚醯胺酸溶液要求自樹脂溶液之製備起至在支持體上之塗佈為止之期間之溶液穩定性。又，如亦於專利文獻2中記載般，聚醯亞胺膜根據製膜環境或製膜條件之不同而存在產生霧度之情況。

【0010】

基於此種背景，本發明之目的在於提供一種除低熱膨脹性以外，在玻璃等支持體上形成膜時之殘留應力亦較小，即便於應用於分批式製程之情形時亦不易產生霧度而透明性優異之聚醯胺酸及聚醯亞胺。

[解決問題之技術手段]

【0011】

本發明係關於一種二胺與四羧酸二酐之加成聚合反應物之聚醯胺

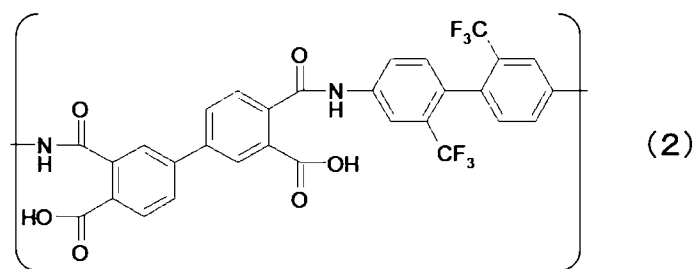
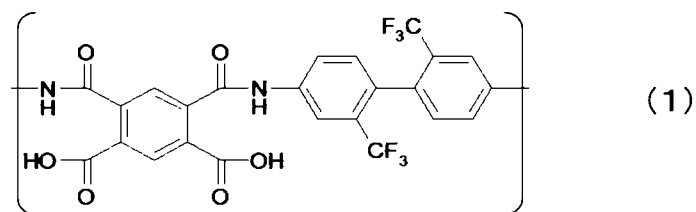
酸。本發明之聚醯胺酸係相對於二胺成分之合計100莫耳%而含氟二胺之量為70莫耳%以上。聚醯胺酸較佳為氟原子含有率為25重量%以下。

【0012】

聚醯胺酸含有2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺等含氟二胺作為二胺成分，含有均苯四甲酸酐及3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐作為四羧酸二酐。聚醯胺酸較佳為具有下述式(1)所表示之結構單元及下述式(2)所表示之結構單元。

【0013】

[化1]



【0014】

聚醯胺酸較佳為含有上述式(1)所表示之結構單元及上述式(2)所表示之結構單元合計70莫耳%以上。

【0015】

聚醯胺酸亦可含有不含氟之二胺作為二胺成分。作為不含氟之二胺，例如可列舉反-1,4-環己二胺等脂環式二胺。於一形態中，聚醯胺酸含有1~30莫耳%之反-1,4-環己二胺作為二胺成分。

【0016】

本發明之聚醯胺酸係四羧酸成分之總莫耳數小於二胺成分之總莫耳數。即，本發明之聚醯胺酸係於末端具有胺基之聚醯胺酸之比率較大。聚醯胺酸中之四羧酸成分之總莫耳數較佳為二胺成分之總莫耳數之0.960倍以上且未達1.000倍。

【0017】

聚醯胺酸溶液含有上述聚醯胺酸與有機溶劑。藉由上述聚醯胺酸之脫水環化而獲得聚醯亞胺。聚醯亞胺膜含有該聚醯亞胺。

【0018】

於一實施形態中，將聚醯胺酸溶液塗佈於支持體，而形成在支持體上設置有膜狀之聚醯胺酸之積層體，對積層體進行加熱而將聚醯胺酸進行醯亞胺化。於醯亞胺化後，自支持體將聚醯亞胺膜剝離。

【0019】

藉由在聚醯亞胺膜上形成電子元件，而獲得可撓性裝置。可於支持體上設置有聚醯亞胺膜之積層體之聚醯亞胺膜上形成電子元件，於形成電子元件後將聚醯亞胺膜自支持體剝離。

【0020】

聚醯亞胺膜之霧度較佳為1%以下。聚醯亞胺膜之線膨脹係數較佳為15 ppm/K以下。線膨脹係數係在100~300°C下之升溫時線膨脹係數及降溫時線膨脹係數，較佳為兩者均為15 ppm/K以下。聚醯亞胺膜之黃度較佳為10以下。

[發明之效果]

【0021】

根據本發明，而獲得低熱膨脹性及透明性優異、尤其是霧度較低、

進而與包含玻璃等無機材料之支持體之殘留應力較小之聚醯亞胺膜。

【實施方式】

【0022】

[聚醯胺酸]

聚醯胺酸係藉由四羧酸二酐與二胺之加成聚合反應而獲得。於本發明中，聚醯胺酸含有含氟二胺作為二胺成分，含有不含氟之芳香族四羧酸二酐作為四羧酸二酐成分。

【0023】

(二胺)

作為含氟二胺，就透明性及反應性等觀點而言，較佳為含氟芳香族二胺，其中，較佳為氟烷基取代聯苯胺。氟烷基取代聯苯胺係於4,4'-二胺基聯苯之一個或兩個苯環上具有氟烷基。關於氟烷基取代聯苯胺，作為氟烷基，較佳為三氟甲基。作為三氟甲基取代聯苯胺之具體例，可列舉：2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺、3,3'-雙(三氟甲基)聯苯胺、2,3'-雙(三氟甲基)聯苯胺、2,2',3-三(三氟甲基)聯苯胺、2,3,3'-三(三氟甲基)聯苯胺、2,2',5-三(三氟甲基)聯苯胺、2,2',6-三(三氟甲基)聯苯胺、2,3',5-三(三氟甲基)聯苯胺、2,3',6-三(三氟甲基)聯苯胺、2,2',3,3'-四(三氟甲基)聯苯胺、2,2',5,5'-四(三氟甲基)聯苯胺、2,2',6,6'-四(三氟甲基)聯苯胺等在2個苯環之每個上具有1個以上三氟甲基者。其中，較佳為2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺、或3,3'-雙(三氟甲基)聯苯胺，尤佳為2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺(以下，有時稱為TFMB)。

【0024】

相對於二胺成分之合計100莫耳%的含氟二胺之量較佳為50莫耳%以

上，更佳為70莫耳%以上，進而較佳為80%以上，尤佳為90莫耳%以上。其中，較佳為2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺之量為上述範圍。

【0025】

作為二胺成分，除含氟二胺以外亦可含有不含氟之二胺。作為不含氟之二胺，可列舉：反-1,4-環己二胺、1,4-苯二胺、1,3-苯二胺、4,4'-氧二苯胺、3,4'-氧二苯胺、4,4'-二胺基苯甲醯苯胺、4'-胺基苯基-4-胺基苯、N,N'-雙(4-胺基苯基)對苯二甲醯胺、4,4'-二胺基二苯基砒、間聯甲苯胺、鄰聯甲苯胺、4,4'-雙(胺基苯氧基)聯苯、2-(4-胺基苯基)-6-胺基苯并嘔唑、3,5-二胺基苯甲酸、4,4'-二胺基-3,3'二羥基聯苯、4,4'-亞甲基雙(環己胺)、1,3-雙(3-胺基丙基)四甲基二矽氧烷及該等之類似物。

【0026】

於使用不含氟之二胺作為二胺成分之情形時，就低熱膨脹性及透明性之觀點而言，較佳為使用脂環式二胺，其中，較佳為反-1,4-環己二胺(以下，有時稱為CHDA)。於聚醯胺酸除含有TFMB等含氟二胺以外亦含有CHDA等脂環式二胺作為二胺成分之情形時，即便於在空氣中等含氧氛圍中進行製膜之情形時，亦容易獲得霧度較低而透明性較高之聚醯亞胺膜。

【0027】

就不依賴製膜環境而獲得低霧度之聚醯亞胺膜之觀點而言，聚醯胺酸之相對於二胺成分之合計100莫耳%的脂環式二胺之量較佳為1莫耳%以上，更佳為3莫耳%以上，進而較佳為5莫耳%以上。另一方面，就維持低熱膨脹性、或抑制由聚合時之鹽形成等引起之濁度之產生之觀點而言，脂環式二胺之量相對於二胺成分之合計100莫耳%，較佳為30莫耳%以下，

更佳為25莫耳%以下，進而較佳為20莫耳%以下，尤佳為15莫耳%以下。又，於使用均苯四甲酸酐及3,3,4,4-聯苯四羧酸二酐作為四羧酸二酐之情形時，若脂環式二胺之量超過30莫耳%，則有聚醯亞胺膜之霧度上升之傾向，故而脂環式二胺之量亦較佳為上述範圍。尤佳為二胺成分中之CHDA之量為上述範圍。

【0028】

(四羧酸二酐)

聚醯胺酸含有均苯四甲酸酐(以下，有時稱為PMDA)及3,3,4,4-聯苯四羧酸二酐(以下，有時稱為BPDA)作為四羧酸二酐成分。具有PMDA作為酸二酐成分之聚醯亞胺由於PMDA殘基具有剛性之結構，故而顯示低熱膨脹性。BPDA有助於提高透明性。

【0029】

相對於四羧酸二酐之合計100莫耳%的PMDA與BPDA之合計量較佳為50莫耳%以上，更佳為70莫耳%以上，進而較佳為80%以上，尤佳為90莫耳%以上，最佳為100莫耳%。就兼顧透明性與低熱膨脹性，進而使聚醯亞胺膜之殘留應力變小之觀點而言，相對於PMDA與BPDA之合計100莫耳%的PMDA之比率較佳為10~90莫耳%，更佳為20~80莫耳%。

【0030】

除PMDA及BPDA以外亦可含有其他四羧酸二酐作為四羧酸二酐成分。作為其他四羧酸二酐，可列舉：1,4-伸苯基雙(偏苯三酸二酐酯)、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、4,4'-氧鄰苯二甲酸二酐、9,9-雙(3,4-二羧基苯基)萘酸二酐、4,4'-(六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸酐、二環己基-

3,3',4,4'-四羧酸二酐、1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐、環丁烷四羧酸二酐、2'-氧代二螺[2.2.1]庚烷-2,1''-環庚烷-3,2''-二環[2.2.1]庚烷-5,5'-6,6'-四羧酸二酐及該等之類似物。

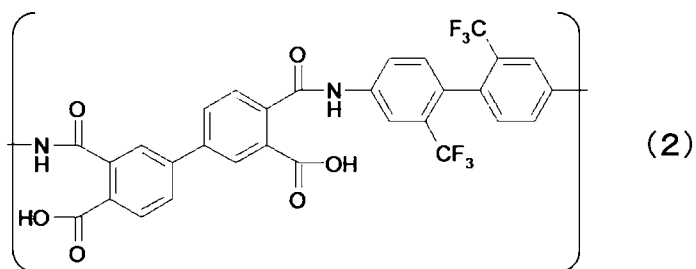
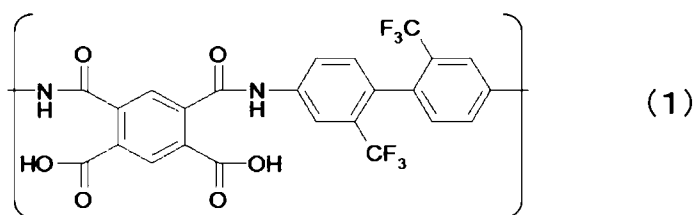
【0031】

(聚醯胺酸之組成)

如上所述，聚醯胺酸較佳為含有TFMB作為二胺成分，含有PMDA及BPDA作為四羧酸二酐成分。即，聚醯胺酸較佳為含有下述式(1)所表示之結構單元及下述式(2)所表示之結構單元。

【0032】

[化2]



【0033】

就表現聚醯亞胺之低熱膨脹特性，及減少聚醯亞胺與支持體之殘留應力之觀點而言，於將聚醯胺酸全體設為100莫耳%時，聚醯胺酸中所含之式(1)與式(2)所表示之結構單元之合計之比率較佳為50莫耳%以上，更佳為70莫耳%以上，進而較佳為80莫耳%以上，尤佳為90莫耳%以上。相對於式(1)與式(2)之結構單元之合計100莫耳%的式(1)之結構單元之比率

較佳為10~90莫耳%，更佳為20~80莫耳%。藉由將式(1)與式(2)之結構之含量設為上述範圍，可一面保持較高之透明性，一面實現低熱膨脹特性與低殘留應力。

【0034】

如上所述般，就表現透明性之觀點而言，使用含氟二胺作為二胺成分。就獲得透明性較高之聚醯亞胺之觀點而言，聚醯胺酸之含氟率較佳為5重量%以上，更佳為10重量%以上，進而較佳為15重量%以上，尤佳為17重量%以上。另一方面，就獲得低線膨脹係數及低殘留應力之聚醯亞胺膜之觀點而言，聚醯胺酸之含氟率較佳為25重量%以下，更佳為22重量%以下，進而較佳為21重量%以下。含氟率(%)係氟原子之質量在聚醯胺酸之總質量中所占之比率。聚醯胺酸係二胺與四羧酸二酐之加成聚合物，聚合前之二胺及四羧酸二酐之合計質量等於聚合後之聚醯胺酸之質量。因而，聚醯胺酸之含氟率可基於以下式算出。

【0035】

[數1]

$$100 \times \frac{19.00(\sum_i n_i F_i + \sum_j n_j F_j)}{\sum_i n_i M_i + \sum_j n_j M_j}$$

【0036】

於上述式中， n_i 為二胺成分 i 之量(莫耳)， n_j 為四羧酸二酐 j 之量(莫耳)。 M_i 為二胺成分 i 之分子量， M_j 為四羧酸二酐 j 之分子量。 F_i 為二胺成分 i 之1個分子中所含之氟原子之數量， F_j 為四羧酸二酐 j 之1個分子中所含之氟原子之數量。再者，19.00為氟之原子量。

【0037】

例如，使用1莫耳之TFMB(分子量：320.23，氟原子數：6)作為二

胺，使用0.8莫耳之PMDA(分子量：218.12，氟原子數：0)及0.2莫耳之BPDA(分子量：294.22，氟原子數：0)作為四羧酸二酐進行聚合，該聚合而成之聚醯胺酸(以8：2之比率含有式(1)之結構單元與式(2)之結構單元之聚醯胺酸)之含氟率為 $100 \times 19.00(1 \times 6) / (1 \times 320.23 + 0.8 \times 218.12 + 0.2 \times 294.22) = 20.6\%$ 。

【0038】

於本發明中，聚醯胺酸係二胺成分之總莫耳數多於四羧酸二酐成分之總莫耳數。藉由二胺之量相對較多，而於末端具有胺基之聚醯胺酸之比率變大。四羧酸二酐成分之總莫耳數相對於二胺成分之總莫耳數之比率(四羧酸二酐/二胺)未達1.000，較佳為0.999以下，進而較佳為0.998以下。四羧酸二酐/二胺之比率越小，聚醯胺酸之穩定性越較高，而加熱醯亞胺化時之低分子量化受到抑制，因此有可降低使用聚醯胺酸溶液而製作之聚醯亞胺膜之霧度之(例如成為1%以下)傾向。

【0039】

另一方面，若二胺與四羧酸二酐之比率較大程度地偏離等莫耳，則存在聚醯胺酸之分子量較小，難以形成聚醯亞胺膜，或膜之機械強度變得不充分之情況。因此，四羧酸二酐成分之總莫耳數相對於二胺成分之總莫耳數之比率為0.960以上，較佳為0.970以上，更佳為0.980以上。

【0040】

作為能夠藉由將聚醯胺酸設為富集二胺之組成而降低聚醯亞胺膜之霧度的推定因素，可列舉：藉由聚醯胺酸之末端為胺基，而由加熱醯亞胺化時之解聚合引起之低分子量成分之生成受到抑制。若於加熱醯亞胺化時聚醯胺酸進行解聚合，則存在如下情況，即，由於在聚醯亞胺之基質中混

合存在有因解聚合而產生之單體或低分子量成分，故而霧度上升。針對於此，可認為上述具有結構(1)及結構(2)之聚醯胺酸於末端為胺基之情形時，由醯亞胺化時之加熱等引起之解聚合受到抑制，而聚醯亞胺膜之霧度變小。

【0041】

聚醯胺酸之重量平均分子量雖然亦根據其用途而定，但較佳為10,000～200,000，更佳為30,000～180,000，進而較佳為40,000～150,000。若重量平均分子量為10,000以上，則可將聚醯胺酸及聚醯亞胺製成塗膜或膜。若重量平均分子量為200,000以下，則對溶劑顯示充分之溶解性，而獲得表面平滑且膜厚均勻之塗膜或膜。分子量係藉由凝膠滲透層析法(GPC)所獲得之聚環氧乙烷換算之值。

【0042】

(聚醯胺酸之合成)

藉由在有機溶劑中使二胺與四羧酸二酐進行反應，而獲得聚醯胺酸。例如，使二胺於有機溶劑中溶解或分散成漿料狀而製成二胺溶液，將四羧酸二酐以於有機溶劑中溶解或分散成漿料狀而得之溶液或固體之狀態添加至上述二胺溶液中即可。亦可於四羧酸二酐溶液中添加二胺。二胺及四羧酸二酐之溶解及反應較佳為於氫氣、氮氣等惰性氣體氛圍中實施。

【0043】

聚醯胺酸之合成反應所使用之有機溶劑並無特別限定。有機溶劑較佳為能夠溶解所使用之四羧酸二酐及二胺，且能夠溶解藉由聚合而生成之聚醯胺酸者。作為聚醯胺酸之合成反應所使用之有機溶劑之具體例，可列舉：四甲基脲、N,N-二甲基乙基脲等脲系溶劑；二甲基亞砷、二苯基

碱、四甲基碱等亚碱或碱系溶剂；N,N-二甲基乙酰胺(DMAC)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N'-二乙基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、 γ -丁内酯等酯系溶剂；六甲基磷酸三酰胺等酰胺系溶剂；氯仿、二氯甲烷等卤代烷基系溶剂；苯、甲苯等芳香族烃系溶剂；苯酚、甲酚等酚系溶剂；环戊酮等酮系溶剂；四氢呋喃、1,3-二氧戊环、1,4-二噁烷、二甲醚、二乙醚、对甲酚甲醚等醚系溶剂。通常单独使用该等溶剂，但视需要亦可适宜组合两种以上。为了提高聚酰胺酸之溶解性及反应性，而聚酰胺酸之合成反应所使用之有机溶剂较佳为选自酰胺系溶剂、酮系溶剂、酯系溶剂及醚系溶剂，尤佳为DMF、DMAC、NMP等酰胺系溶剂。

【0044】

藉由於二胺及四羧酸二酐之任一者或两者使用複數種，並調整其添加量，而獲得具有複數種結構單元之聚酰胺酸共聚物。例如，藉由使用CHDA作為二胺，使用PMDA及BPDA作為四羧酸二酐，而獲得具有式(1)所表示之結構單元與式(2)所表示之結構單元之聚酰胺酸，藉由變更PMDA與BPDA之比率，可調整聚酰胺酸中之式(1)所表示之結構單元與式(2)所表示之結構單元之比率。

【0045】

如上所述，本發明之聚酰胺酸係二胺成分之總莫耳數多於四羧酸二酐成分之總莫耳數。為了獲得富集二胺之組成之聚酰胺酸，使四羧酸二酐之添加量(莫耳數)變得少於二胺之添加量即可。四羧酸二酐成分之添加量相對於二胺之添加量之莫耳比(四羧酸二酐/二胺)為0.960以上，較佳為未達1.000，更佳為0.970~0.999，進而較佳為0.980~0.998。

【0046】

二胺與四羧酸二酐之反應例如於室溫 $\sim 150^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍內進行。反應時間為10分鐘 ~ 30 小時左右。伴隨於反應之進行，而聚醯胺酸之分子量變大，或反應後之黏度上升。

【0047】

與不含氟之芳香族二胺相比，TFMB等含氟二胺與BPDA或PMDA等四羧酸二酐之反應速度較小。因此，較佳為提高反應溶液中之四羧酸二酐及二胺之濃度，而使反應速度上升。反應溶液中之原料(二胺及四羧酸二酐)之添加濃度較佳為20重量%以上。另一方面，若原料之添加濃度過大，則存在因與聚合之進行相伴隨之溶液黏度之增大導致產生凝膠化等之情況，因此添加濃度較佳為30重量%以下。添加濃度更佳為22.5 ~ 25 重量%。進而，藉由對聚合溫度進行控制，亦可使反應速度變得更大。另一方面，若反應溫度過高，則解聚合速度亦變大，因此存在聚醯胺酸之分子量不充分地增大之情況。因此，反應溫度較佳為30 $\sim 70^{\circ}\text{C}$ ，更佳為40 $\sim 60^{\circ}\text{C}$ 。

【0048】

[聚醯胺酸溶液]

聚醯胺酸溶液含有聚醯胺酸與溶劑。使二胺與四羧酸二酐反應而成之溶液可直接用作聚醯胺酸溶液。又，亦可藉由自聚合溶液去除溶劑之一部分，或向其中添加溶劑，而調整聚醯胺酸之濃度及溶液之黏度。所添加之溶劑可與聚醯胺酸之聚合所使用之溶劑不同。又，亦可將自聚合溶液去除溶劑而獲得之固體之聚醯胺酸樹脂溶解於溶劑中而製備聚醯胺酸溶液。作為聚醯胺酸溶液之有機溶劑，較佳為醯胺系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑及醚系溶劑，其中，較佳為DMF、DMAC、NMP等醯胺系溶劑。

【0049】

為了賦予加工特性或各種功能等，亦可於聚醯胺酸溶液中調配有機或無機之低分子或高分子化合物。作為添加劑，可列舉：染料、顏料、界面活性劑、整平劑、塑化劑、聚矽氧、增感劑、填充劑、微粒子等。聚醯胺酸溶液除含有聚醯胺酸以外，亦可含有光硬化性成分、熱硬化性成分、非聚合性樹脂等樹脂成分。

【0050】

為了促進醯亞胺化反應等，亦可於聚醯胺酸中添加醯亞胺化劑及/或脫水劑。醯亞胺化劑並無特別限定，較佳為使用三級胺，其中，較佳為雜環式三級胺。作為雜環式三級胺，可列舉：吡啶、甲基吡啶、喹啉、異喹啉、咪唑類等。作為脫水觸媒，可列舉：乙酸酐、丙酸酐、正丁酸酐、苯甲酸酐、三氟乙酸酐、 γ -戊內酯等。

【0051】

亦可於聚醯胺酸溶液中添加咪唑類。藉由在聚醯胺酸溶液中添加咪唑類，而有如下傾向，即，溶液之穩定性提高，並且因加熱導致之醯亞胺化時之解聚合受到抑制，而聚醯亞胺膜之霧度上升或膜強度降低受到抑制。尤其於在空氣中等含氧氛圍下藉由加熱進行醯亞胺化之情形時，藉由預先於聚醯胺酸溶液中添加咪唑類，而有霧度之上升受到抑制之傾向。

【0052】

所謂咪唑類，係指1H-咪唑、2-甲基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、1,2-二甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑等具有1,3-二唑環結構之化合物。其中，較佳為1,2-二甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-苄基-2-

苯基咪唑，尤佳為1,2-二甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑。

【0053】

咪唑類之添加量係相對於聚醯胺酸之醯胺基1莫耳較佳為0.005~0.1莫耳左右，更佳為0.01~0.08莫耳，進而較佳為0.015~0.050莫耳。所謂「聚醯胺酸之醯胺基」，意指藉由二胺與四羧酸二酐之加成聚合反應所生成之醯胺基。若咪唑類之添加量為上述範圍，則可一面謀求聚醯亞胺膜之膜強度提高及透明性提高，一面維持聚醯胺酸溶液之保存穩定性。

【0054】

於添加咪唑類之情形時，較佳為於使聚醯胺酸聚合後進行添加。咪唑類可直接添加至聚醯胺酸溶液中，亦可以咪唑溶液之形式添加至聚醯胺酸溶液中。

【0055】

為了表現與支持體之適宜之密接性等，亦可於聚醯胺酸溶液中添加矽烷偶合劑。矽烷偶合劑之種類並無特別限定，就與聚醯胺酸之反應性之觀點而言，較佳為含有胺基之矽烷偶合劑。

【0056】

就抑制聚醯胺酸之分子量降低之觀點而言，矽烷偶合劑之添加量相對於聚醯胺酸100重量份較佳為0.5重量份以下，更佳為0.1重量份以下，進而較佳為0.05重量份以下。於為了提高聚醯亞胺膜與支持體之密接性而使用矽烷偶合劑之情形時，矽烷偶合劑之添加量較佳為相對於聚醯胺酸100重量份為0.01重量份以上。

【0057】

聚醯胺酸溶液較佳為於塗佈於支持體上並進行加熱而形成膜厚為 $10\pm$

2 μm 之聚醯亞胺膜時，支持體與聚醯亞胺之間之殘留應力為20 MPa以下。又，該聚醯亞胺膜之霧度較佳為1%以下，100~300°C下之升溫時線膨脹係數及降溫時線膨脹係數較佳為均為15 ppm/K以下。

【0058】

[聚醯亞胺]

藉由聚醯胺酸之脫水閉環，而獲得聚醯亞胺。脫水閉環可藉由使用共沸溶劑之共沸法、熱方法或化學方法而進行。自聚醯胺酸向聚醯亞胺之醯亞胺化可採用1~100%之任意比率，可合成一部分經醯亞胺化之聚醯胺酸。

【0059】

為了獲得聚醯亞胺膜，較佳為於支持體上將聚醯胺酸溶液膜狀塗佈，藉由加熱對聚醯胺酸進行脫水閉環之方法。亦可為了縮短加熱時間或表現特性，而如上所述般將醯亞胺化劑及/或脫水觸媒添加至聚醯胺酸溶液中。

【0060】

作為供塗佈聚醯胺酸溶液之支持體，可列舉：玻璃基板；SUS(Steel Use Stainless，日本不鏽鋼標準)等金屬基板或金屬帶；聚對苯二甲酸乙二酯、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚萘二甲酸乙二酯、三乙醯纖維素等樹脂膜等。為了適應分批式之裝置製造製程，較佳為使用玻璃基板作為支持體。

【0061】

關於在支持體上形成聚醯亞胺膜，首先，於支持體上流延聚醯胺酸溶液而形成塗膜，將支持體與聚醯胺酸之塗膜的積層體以40~200°C之溫

度加熱3~120分鐘而去除溶劑。例如，亦可如以50℃加熱30分鐘，繼而以100℃加熱30分鐘般，以2個階段以上之溫度進行乾燥。

【0062】

藉由將支持體與聚醯胺酸之積層體以溫度200~400℃加熱3分鐘~300分鐘，而使聚醯胺酸脫水閉環，從而獲得於支持體上設置有聚醯亞胺膜之積層體。此時，較佳為自低溫緩慢設至高溫並升溫至最高溫度。升溫速度較佳為2~10℃/分鐘，更佳為4~10℃/分鐘。最高溫度較佳為250~400℃。若最高溫度為250℃以上，則醯亞胺化充分地進行，若最高溫度為400℃以下，則可抑制聚醯亞胺之熱劣化或著色。關於用以醯亞胺化之加熱，可在達到最高溫度之前以任意溫度保持任意時間。

【0063】

加熱氛圍可為空氣下、減壓下、或氮氣等惰性氣體中之任一者。為了表現較高之透明性，一般較佳為於減壓下、或惰性氣體中等無氧或低氧濃度氛圍下進行加熱，而抑制低分子量化。如上所述，於本發明中，由於聚醯胺酸具有富集二胺之組成，故而即便於在空氣下等含氧氛圍下進行加熱之情形時，亦獲得霧度較低而透明性較高之聚醯亞胺膜。作為加熱裝置，可列舉：熱風烘箱、紅外線烘箱、真空烘箱、無氧化烘箱、加熱板等。

【0064】

[聚醯亞胺之用途]

本發明之聚醯亞胺可直接供於用以製作製品或構件之塗佈或成形製程。如上所述，本發明之聚醯亞胺亦可製成膜狀成形之聚醯亞胺膜。於聚醯亞胺膜之表面，可形成金屬氧化物或透明電極等各種無機薄膜。該等無

機薄膜之製膜方法並無特別限定，例如可列舉：CVD(chemical vapor deposition，化學氣相沈積)法、濺鍍法、真空蒸鍍法、離子鍍覆法等PVD(physical vapor deposition，物理氣相沈積)法。

【0065】

本發明之聚醯亞胺由於具有耐熱性、透明性及低熱膨脹性，故而可用作玻璃之替代材料，可應用於印刷物、彩色濾光片、可撓性顯示器、光學膜、液晶顯示裝置、有機EL(Electroluminescence，電致發光)及電子紙等圖像顯示裝置、3D顯示器、觸控面板、透明導電膜基板、太陽電池等。於該等用途，聚醯亞胺膜之厚度例如為1~200 μm 左右，較佳為5~100 μm 左右。

【0066】

尤其，本發明之聚醯亞胺膜由於霧度較低而透明性優異，故而適宜地用作TFT(thin-film transistor，薄膜電晶體)基板或觸控面板基板等顯示器基板材料。於該用途，例如可應用如下分批式之裝置製作製程，即於支持體上塗佈聚醯胺酸溶液，並進行加熱而醯亞胺化，於聚醯亞胺膜上形成電子元件等而形成基板後進行剝離。

【0067】

於分批式之裝置製作製程中，藉由上述方法進行聚醯胺酸溶液在支持體上之塗佈、及藉由加熱進行之醯亞胺化，而形成在支持體上密接積層有聚醯亞胺膜之支持體。若於支持體與支持體上所形成之聚醯亞胺膜之界面產生殘留應力，則有如下可能性，即，支持體與聚醯亞胺之積層體產生翹曲，於製造製程中產生缺陷，或所獲得之元件之性能降低。使用本發明之聚醯胺酸溶液所製作之聚醯亞胺膜除耐熱性、透明性及低熱膨脹性以

外，亦可使與玻璃基板之殘留應力變小，故而適合分批式之裝置製作製程。支持體與聚醯亞胺之殘留應力較佳為 $-30\sim 30$ MPa，更佳為 $-20\sim 20$ MPa以下，進而較佳為 $-10\sim 10$ MPa。

【0068】

於分批式之裝置製作製程中，為了於聚醯亞胺膜上正確地形成或安裝電子元件等，較佳為支持體與聚醯亞胺之間之密接性較高。密接積層於支持體上之聚醯亞胺膜之自支持體之 90°C 剝離強度較佳為 0.05 N/cm以上，更佳為 0.1 N/cm以上。另一方面，就於安裝後自支持體剝離聚醯亞胺膜時之作業性等觀點而言，剝離強度較佳為 0.25 N/cm以下。

【0069】

自支持體剝離聚醯亞胺膜之方法並無特別限定。例如可用手進行剝離，亦可使用驅動輥、機械手等剝離裝置。亦可藉由降低支持體與聚醯亞胺膜之密接性而進行剝離。例如，可於設置有剝離層之支持體上形成聚醯亞胺膜。亦可藉由在具有大量溝之基板上形成氧化矽膜，並浸潤蝕刻液而促進剝離。亦可藉由雷射光之照射而進行剝離。

【0070】

於利用雷射照射自支持體剝離聚醯亞胺膜之情形時，由於需要使聚醯亞胺膜吸收雷射光，故而聚醯亞胺膜之截止波長(透過率成為 0.1% 以下之波長)要求為較用於剝離之雷射光之波長而言為長波長。雷射剝離於大多數情況下使用波長 308 nm之XeCl準分子雷射，因此聚醯亞胺膜之截止波長較佳為 320 nm以上，更佳為 330 nm以上。另一方面，若截止波長為長波長，則有聚醯亞胺膜著色為黃色之傾向，因此截止波長較佳為 390 nm以下。就兼顧透明性(低黃色程度)與雷射剝離之加工性之觀點而言，聚

醯亞胺膜之截止波長較佳為320~390 nm，更佳為330~380 nm。

【0071】

[聚醯亞胺膜之特性]

聚醯亞胺膜之透明性可於依據JIS K7105-1981之全光線透過率及霧度方面進行評價。聚醯亞胺膜之全光線透過率較佳為80%以上，更佳為85%以上。聚醯亞胺膜之霧度較佳為1.5%以下，更佳為1.2%以下，進而較佳為1.0%以下。於顯示器等用途方面，要求在可見光之全波長區域透過率較高。聚醯亞胺膜之黃度(YI)較佳為15以下，更佳為10以下。YI可依據JIS K7373-2006進行測定。如此，透明性較高之聚醯亞胺膜可用作玻璃替代用途等之透明基板。

【0072】

聚醯亞胺膜在自100℃至300℃之範圍下之線膨脹係數較佳為15 ppm/K以下，更佳為10 ppm/K以下，進而較佳為6 ppm/K以下。

【0073】

本發明之聚醯亞胺較佳為形成膜厚為 10 ± 2 μm之聚醯亞胺膜時之全光線透過率、霧度、黃度、及線膨脹係數為上述範圍。又，本發明之聚醯胺酸溶液較佳為塗佈於支持體上並藉由加熱而製成膜厚 10 ± 2 μm之聚醯亞胺膜之情形時的全光線透過率、霧度、黃度、及線膨脹係數為上述範圍，進而較佳為支持體與聚醯亞胺膜之間之殘留應力為 ± 20 MPa之範圍內。

[實施例]

【0074】

[評價方法]

<聚醯胺酸之分子量>

根據表1所示之條件求出重量平均分子量(Mw)。

[表1]

項目	條件
裝置	HLC-8320GPC(東曹公司製造)
管柱	Shodex GPC KD-806M×2根 各8 mm ϕ ×30 cm，共計60 cm
保護管柱	Shodex GPC KD-G 4.6 mm ϕ ×1 cm
管柱溫度	40°C
溶離液	30 mM-LiBr + 30 mM-磷酸/DMF 流速：0.6 mL/min
注入壓	約1.3~1.7 MPa
注入量	30 μ L(固形物成分濃度0.4重量%)
標準試樣	聚環氧乙烷(用於校準曲線製作用)
檢測器	RI
校準曲線次數	1維

【0075】

<截止波長及黃度>

使用日本分光製造之紫外可見近紅外分光光度計(V-650)對聚醯亞胺膜在200~800 nm下之透光率進行測定，求出透過率成為0.1%以下之波長(截止波長)。又，基於JIS K7373-2006算出黃度(YI)。

【0076】

<全光線透過率及霧度>

使用日本電色工業製造之積分球式霧度計300A根據JIS K7105-1981所記載之方法而測定。

【0077】

<線膨脹係數(CTE)>

使用Hitachi High-Tech Science製造之TMA/SS7100對寬度3 mm、長度10 mm之試樣施加29.4 mN之負載，以10°C/min自20°C升溫至350°C後，以40°C/min降溫至-10°C，根據升溫時及降溫時各自在100~300°C

下之應變量求出線膨脹係數。

【0078】

<殘留應力>

使用旋轉塗佈機於預先測得翹曲量之Corning製造之無鹼玻璃(厚度0.7 mm, 100 mm×100 mm)上塗佈聚醯胺酸溶液, 於空氣中以80°C加熱30分鐘, 於氮氣氛圍下以350°C加熱1小時, 從而獲得玻璃基板上具備膜厚10 μm之聚醯亞胺層之積層體。使用Tencor製造之薄膜應力測定裝置(FLX-2320-S)測定該積層體之翹曲量, 而評價25°C下之玻璃基板與聚醯亞胺膜之間所產生之殘留應力。

【0079】

[聚醯胺酸之聚合]

藉由下述製造例1~15, 而獲得聚醯胺酸溶液1~15。各製造例中所使用之試劑之簡稱如下所述。

NMP: 1-甲基-2-吡咯烷酮

BPDA: 3,3'-4,4'-聯苯四羧酸二酐

PMDA: 均苯四甲酸二酐

6FDA: 4,4'-(六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸酐

TFMB: 2,2-雙(三氟甲基)聯苯胺

CHDA: 反-1,4-環己二胺

APS: γ-胺基丙基三乙氧基矽烷

DMI: 1,2-二甲基咪唑

【0080】

(製造例1)

於安裝有具備不鏽鋼製攪拌棒之攪拌機及氮氣導入管之500 mL玻璃製可分離式燒瓶中添加NMP51.67 g，添加TFMB8.685 g(27.12 mmol)進行攪拌。於該溶液中加入BPDA1.588 g(5.40 mmol)攪拌10分鐘以上後，加入PMDA4.727 g(21.67 mmol)，以50°C加熱3小時。加入NMP33.33 g將固形物成分濃度稀釋至15重量%後進行冷卻，於室溫(23°C)下攪拌1小時而獲得聚醯胺酸溶液。

【0081】

(製造例2~8、12~15)

將二胺成分及四羧酸二酐成分之使用量以表2所示進行變更，除此以外，藉由與製造例1相同之方式獲得聚醯胺酸溶液。再者，於製造例6~8、12、13中，一併添加TFMB及CHDA，於加入BPDA攪拌10分鐘以上後添加PMDA。於製造例14、15中，於添加TFMB後加入PMDA及6FDA。

【0082】

(製造例9)

於安裝有具備不鏽鋼製攪拌棒之攪拌機及氮氣導入管之2000 mL玻璃製可分離式燒瓶中添加NMP792.22 g，添加TFMB119.49 g(373.1 mmol)及CHDA4.73 g(41.5 mmol)進行攪拌。於該溶液中添加BPDA60.13 g(204.3 mmol)攪拌10分鐘以上後，加入PMDA44.58 g(204.4 mmol)，以45°C加熱3小時。其後，加入BPDA0.61 g(2.8 mmol)及PMDA0.45 g(2.1 mmol)，以45°C加熱6小時。加入NMP127.79 g將固形物成分濃度稀釋至20重量%後進行冷卻，於室溫(23°C)下攪拌1小時而獲得聚醯胺酸溶液。

【0083】

(製造例10)

將製造例9中所獲得之聚醯胺酸溶液以60°C加熱5小時，繼而以70°C加熱1.5小時，從而藉由聚醯胺酸之解聚合使分子量降低。

【0084】**(製造例11)**

將製造例9中所獲得之聚醯胺酸溶液以80°C加熱6小時，從而藉由聚醯胺酸之解聚合使分子量降低。

【0085】**[實施例1～14及比較例1～4：聚醯亞胺膜之製作]**

使用旋轉塗佈機將製造例中所獲得之聚醯胺酸溶液塗佈於玻璃板上，於空氣中以80°C加熱30分鐘，於氮氣氛圍下以350°C加熱1小時，而獲得膜厚10～15 μm之聚醯亞胺膜。關於實施例3～7、實施例9～11及實施例13，聚醯胺酸係使用相對於聚醯胺酸之固形物成分100重量份(100 hr)以表2所示之比率添加DMI及APS作為添加劑而得者。

【0086】

將各製造例之聚醯胺酸之組成及分子量、製作聚醯亞胺膜時所使用之添加劑、以及聚醯亞胺膜之評價結果示於表2。

【0087】

[表2]

製 造 例	聚醯胺酸							添加劑		聚醯亞胺膜特性						
	酸二酐[mol%]			二胺[mol%]		F含 有率	Mw	DMI	APS	膜 厚	霧度	CTE	殘留應 力	YI	截止 波長	
	BPDA	PMDA	6FDA	TFMB	CHDA	[%]	[-]	[phr]	[phr]	[μ m]	[%]	[ppm/K]	[Mpa]	[-]	[nm]	
實施 例1	1	19.9	79.9	-	100	-	20.6	148,500	-	-	10	0.4	-5	1	9	373
實施 例2	2	49.8	49.8	-	100	-	19.8	93,000	-	-	10	0.4	2	2	7	373
實施 例3	2	49.8	49.8	-	100	-	19.8	93,000	1	0.3	10	0.5	2	4	8	373
比較 例1	3	51.5	51.5	-	100	-	19.5	83,000	-	-	10	89.4	7	5	65	373
比較 例2	4	52.1	52.1	-	100	-	19.4	55,000	-	-	11	33.7	3	3	94	390
實施 例4	5	89.9	9.9	-	100	-	18.8	152,000	3	-	10	0.5	10	13	5	375
實施 例5	6	48.8	48.8	-	90	10	18.7	102,000	1	0.3	10	0.4	3	7	7	372
實施 例6	7	49.3	49.3	-	90	10	18.6	80,200	1	0.3	11	0.3	3	2	7	373
實施 例7	8	49.8	49.8	-	90	10	18.5	135,000	1	0.3	9	0.2	3	2	8	371
實施 例8	9	49.8	49.8	-	90	10	18.5	108,000	-	-	11	0.3	3	6	7	372
實施 例9	9	49.8	49.8	-	90	10	18.5	108,000	1	0.3	12	0.3	3	2	7	373
實施 例10	10	49.8	49.8	-	90	10	18.5	69,900	1	0.3	11	0.2	4	5	7	372
實施 例11	11	49.8	49.8	-	90	10	18.5	48,500	1	0.3	11	0.2	6	6	8	374
實施 例12	12	49.8	49.8	-	80	20	17.1	N.D.	-	-	10	0.8	10	N.D.	8	373
實施 例13	12	49.8	49.8	-	80	20	17.1	N.D.	1	-	11	0.4	10	N.D.	7	373
實施 例14	13	49.8	49.8	-	70	30	15.5	N.D.	-	-	10	4.2	16	N.D.	10	372
比較 例3	14	-	50.0	50.0	100	-	26.3	76,000	-	-	10	0.5	61	45	6	337
比較 例4	15	-	30.0	70.0	100	-	27.8	92,000	-	-	10	0.4	77	45	3	323

【0088】

實施例1~14中所獲得之聚醯亞胺膜均霧度較小而透明性優異，且熱膨脹係數及殘留應力較小，尺寸穩定性優異。於相對於二胺使用過量之四

羧酸二酐之比較例1及2中，聚醯亞胺膜之霧度明顯上升。

【0089】

於使用PMDA與6FDA作為四羧酸二酐之比較例3及比較例4中，即便四羧酸二酐與二胺為等量聚醯亞胺膜亦顯示較低之霧度。但，比較例3及比較例4之聚醯亞胺膜之線膨脹係數(CTE)較大，伴隨於此，殘留應力變大。

【0090】

於使用TFMB以及CHDA作為二胺之實施例5～14中，與僅使用TFMB作為二胺之實施例1～3同樣地，聚醯亞胺膜之霧度較低，而表現出優異之透明性。又，雖未顯示資料，但確認到，於在空氣氛圍下以350°C加熱1小時而進行醯亞胺化之情形時，含有CHDA作為二胺成分之情形獲得更低霧度之聚醯亞胺膜。

【0091】

另一方面，若增加二胺中之CHDA之使用量，則可見線膨脹係數(CTE)增加之傾向。又，於CHDA之使用量為30莫耳%之實施例14中，與其他實施例相比聚醯亞胺膜之霧度變高。基於該等結果可知，藉由含有TFMB等含氟二胺且以30莫耳%以下之範圍含有CHDA等脂環式二胺作為二胺成分，而獲得不依賴製膜環境而透明性優異且低線膨脹係數較小之聚醯亞胺膜。

【0092】

基於以上結果可知，藉由使用本發明之聚醯胺酸溶液，而獲得低霧度而透明性優異且在與玻璃等支持體之界面處之殘留應力較小之聚醯亞胺膜。此種聚醯亞胺膜與支持體之積層體適合分批製程中之電子元件之製作等製程。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

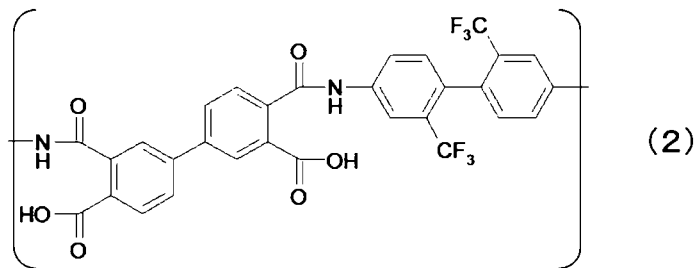
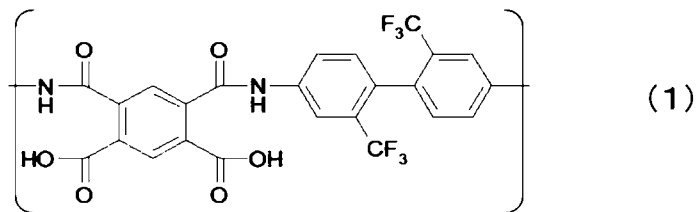
一種聚醯胺酸，其係二胺與四羧酸二酐之加成聚合反應物者，且氟原子含有率為25重量%以下，

相對於二胺成分之合計100莫耳%的含氟二胺之量為70莫耳%以上，具有下述式(1)所表示之結構單元及下述式(2)所表示之結構單元，

四羧酸成分之總莫耳數為二胺成分之總莫耳數之0.960倍以上且未達1.000倍，

上述二胺成分含有1~30莫耳%之反-1,4-環己二胺，

[化1]



【第2項】

如請求項1之聚醯胺酸，其含有上述式(1)所表示之結構單元及上述式(2)所表示之結構單元合計70莫耳%以上。

【第3項】

一種聚醯胺酸溶液，其含有如請求項1或2之聚醯胺酸與有機溶劑。

【第4項】

一種聚醯亞胺，其係如請求項1或2之聚醯胺酸之脫水閉環物。

【第5項】

一種聚醯亞胺膜，其含有如請求項4之聚醯亞胺。

【第6項】

如請求項5之聚醯亞胺膜，其霧度為1%以下，且在100~300°C下之升溫時線膨脹係數及降溫時線膨脹係數為15 ppm/K以下。

【第7項】

如請求項5或6之聚醯亞胺膜，其黃度為10以下。

【第8項】

一種積層體，其係於支持體上設置有如請求項5至7中任一項之聚醯亞胺膜。

【第9項】

一種可撓性裝置，其係於如請求項5至7中任一項之聚醯亞胺膜上具備電子元件。

【第10項】

一種聚醯亞胺膜之製造方法，其係將如請求項3之聚醯胺酸溶液塗佈於支持體，而形成在支持體上設置有膜狀之聚醯胺酸之積層體，

對上述積層體進行加熱而將聚醯胺酸進行醯亞胺化。

【第11項】

一種聚醯亞胺膜之製造方法，其特徵在於：藉由如請求項10之方法形成聚醯亞胺膜，並將上述支持體與上述聚醯亞胺膜剝離。