



(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 I460211 B

(45) 公告日：中華民國 103 (2014) 年 11 月 11 日

(21) 申請案號：101133551

(22) 申請日：中華民國 101 (2012) 年 09 月 13 日

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

B32B15/088 (2006.01)

B32B27/34 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

H01L31/02 (2006.01)

G02F1/133 (2006.01)

(30) 優先權：2012/04/20 中華民國

101114234

(71) 申請人：達邁科技股份有限公司 (中華民國) TAIMIDE TECHNOLOGY INCORPORATION (TW)

新竹縣新埔鎮文德路 3 段 127 號

(72) 發明人：陳宗儀 CHEN, CHUNG YI (TW)；楊武勇 YANG, WU YUNG (TW)；林志維 LIN, CHIH WEI (TW)

(74) 代理人：邵瓊慧

(56) 參考文獻：

CN 1898308A

WO 2012/050072A1

審查人員：李宜儒

申請專利範圍項數：24 項 圖式數：5 共 0 頁

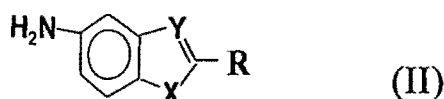
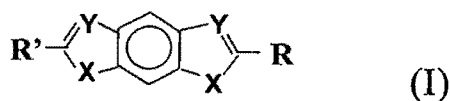
(54) 名稱

芳香族聚醯亞胺膜、其製備方法、及其應用

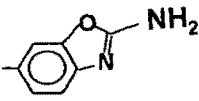

AROMATIC POLYIMIDE FILM, MANUFACTURING METHOD AND USE THEREOF

(57) 摘要

本發明係關於一種芳香族聚醯亞胺膜、其製法及其應用，該芳香族聚醯亞胺膜於 50°C 至 500°C 下之線性熱膨脹係數為約 5ppm/°C 以下，係由下列單體所構成：芳香族二酐；第一芳香族二胺，其選自式(I)及式(II)所成群組：

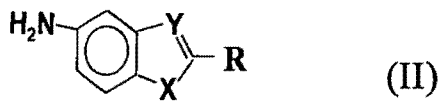
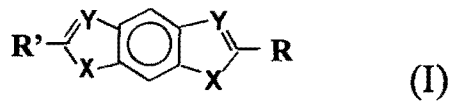


其中，式(I)或式(II)之 X 及 Y 係分別選自氧原子(O)、氮原子(N)或硫原子(S)，及 R 及 R' 係分別選

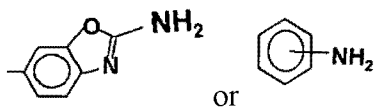
自 NH₂、 或 ；以及選用的第二芳香族二胺，係選自對苯二胺、4,4'-氧二苯胺、3,4-二胺基苯基醚、二胺基二苯砜、4,4'-二氨基三苯基胺所成群組之一種或多種。

This invention provides an aromatic polyimide film, a manufacturing method and use thereof. The aromatic polyimide film has a linear coefficient of thermal expansion below about 5 ppm/°C in a temperature

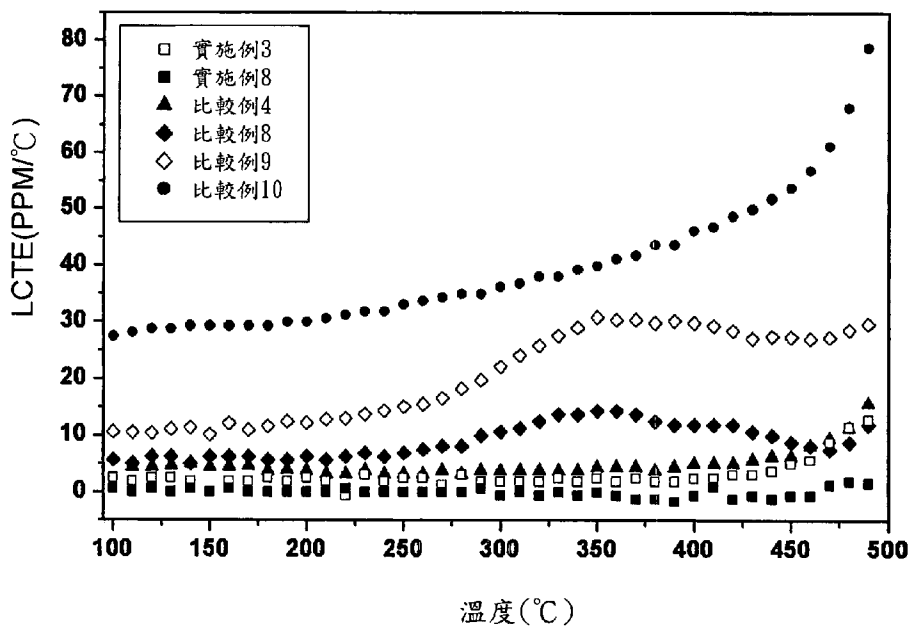
range between 50-500 °C, and is comprised of an aromatic dianhydride, a first aromatic diamine selected from the group consisting of formulae (I) and (II):



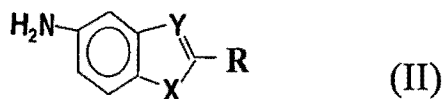
wherein X and Y respectively represent O, N or S, and R and R' respectively represent NH₂、



and an optional second aromatic diamine selected from the group consisting of p-phenylenediamine, 4,4'-oxydianiline, diaminodiphenyl ether, diaminodiphenyl sulfone and 4,4'-diamino-triphenylamine.



第2圖



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101133551

C08G 73/10 (2006.01)

※申請日：101. 9. 13

※IPC 分類：

B32B 15/088 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

H01L 31/02 (2006.01)

G02F 1/133 (2006.01)

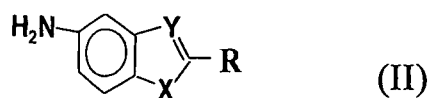
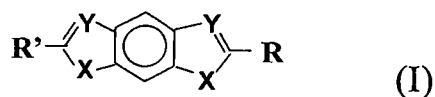
一、發明名稱：(中文/英文)

芳香族聚醯亞胺膜、其製備方法、及其應用/

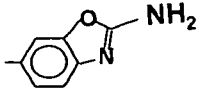

AROMATIC POLYIMIDE FILM, MANUFACTURING
METHOD AND USE THEREOF

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種芳香族聚醯亞胺膜、其製法及其應用，該芳香族聚醯亞胺膜於 50°C 至 500°C 下之線性熱膨脹係數為約 5 ppm/°C 以下，係由下列單體所構成：芳香族二酐；第一芳香族二胺，其選自式(I)及式(II)所成群組：



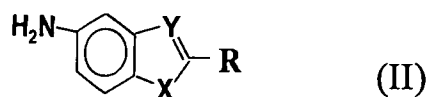
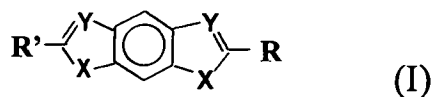
其中，式(I)或式(II)之 X 及 Y 係分別選自氧原子(O)、氮原子(N)或硫原子(S)，及

R 及 R' 係分別選自 NH₂、 或 ；以及選用的第二芳香族二胺，係選自對苯二胺、4,4'-氧二苯胺、3,4-二胺基苯基醚、二胺基二苯砜、4,4'-二氨基三苯基胺所成群組之一種或多種。

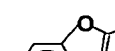
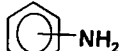
三、英文發明摘要：

This invention provides an aromatic polyimide film, a manufacturing method and use thereof. The aromatic polyimide film has a linear coefficient of thermal expansion below about 5 ppm/°C in

a temperature range between 50-500 °C, and is comprised of an aromatic dianhydride, a first aromatic diamine selected from the group consisting of formulae (I) and (II):



wherein X and Y respectively represent O, N or S, and

R and R' respectively represent NH₂,  or , and

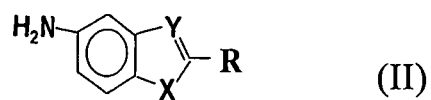
an optional second aromatic diamine selected from the group consisting of p-phenylenediamine, 4,4'-oxydianiline, diaminodiphenyl ether, diaminodiphenyl sulfone and 4,4'-diamino-triphenylamine.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(2)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於聚醯亞胺(polyimide)薄膜及其製造方法，尤其係關於一種由芳香族單體所構成之聚醯亞胺薄膜。

【先前技術】

硒化銅銦鎵(Copper Indium Gallium (di)Selenide, CIGS)半導體由於其穩定性和轉換效率均足以媲美單晶矽太陽能電池，被認為是最有發展潛力之薄膜太陽能電池之材料。在習知 CIGS 太陽能電池中，多以玻璃(尤其是鈉鈣玻璃)作為基板，並以鉬金屬作為電極。又，已知 CIGS 太陽能電池可沉積於可撓式基板(例如聚醯亞胺)上，與單晶矽太陽能電池相較，這也是 CIGS 太陽能電池在製造成本及應用範圍上之優勢。

欲達到高效率之 CIGS 太陽能電池，必須提供低缺陷之半導體層，而欲獲得具有低缺陷密度之高品質 CIGS 半導體層，必須以高於 450°C 之溫度處理該半導體層。

雖然 CIGS 可沉積於可撓式基板上，且藉由卷對卷技術(roll to roll)能快速且大量製造可撓式基板，使得 CIGS 太陽能電池備量產潛力。然而，在可撓式基板的材料選擇上，必須考慮熱膨脹係數、耐熱性、尺寸變化率、表面粗糙度等問題，以聚醯亞胺為例，習知聚醯亞胺基材之耐熱性雖可達約 500°C，但其膨脹係數(CTE)卻無法與 CIGS 半導體層或金屬電極層匹配。

習知包含聚醯亞胺成分的可撓性基板經適當的製程條件處理後，在溫度低於 200°C 時，其膨脹係數接近 10 ppm/°C，與 CIGS 半導體層(CTE: 9 ppm/°C)及鉬金屬層(CTE: 5 ppm/°C)尚可匹配。然而，當溫度高於 450°C 時，聚醯亞胺基材之膨脹係數通常會迅速竄升至大於 20 ppm/°C，極容易造成鉬金屬層與半導體層之間分層、鉬金屬層龜裂及/或可撓性基板翹曲、甚至

鈦金屬層剝落等問題。

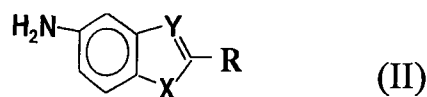
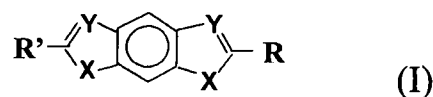
除了太陽能電池領域以外，可撓性基板亦可應用於其他電子產品，而前述可撓性材料的耐熱性、熱膨脹係數等問題以及可撓性基板與整體裝置在製程中的匹配程度亦同樣受到關注，因此，業界仍持續開發可撓性基板。

【發明內容】

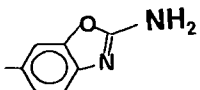

本發明係提供一種芳香族聚醯亞胺膜，於 50°C 至 500°C 下之線性熱膨脹係數為約 5 ppm/°C 以下，其係由下列單體所構成：

芳香族二酐；

第一芳香族二胺，其選自式(I)或式(II)：



其中，式(I)或式(II)之 X 及 Y 係分別選自氧原子(O)、氮原子(N)或硫原子(S)，及

R 及 R' 係分別選自 NH₂、 或  ；
以及

選用的第二芳香族二胺，係選自對苯二胺(p-phenylenediamine, PDA)、4,4'-氧二苯胺(4,4'-oxydianiline, 4,4'-ODA)、3,4-二胺基苯基醚(diaminodiphenyl ether, 3,4-DAPE)、二胺基二苯磺(diaminodiphenyl sulfone, DDS)、4,4'-二氨基三苯基胺(4,4'-diamino-triphenylamine)所成群組之一種或多種。

本發明並提供前述芳香族聚醯亞胺膜所製備之疊層體、撓性太陽能電池、及顯示裝置。

本發明亦提供一種製備前述芳香族聚醯亞胺膜之方法，包括：於 40°C 以上之溫度將第一及第二芳香族二胺溶解於一溶劑中；將該芳香族二胺與芳香族二酐進行縮合聚合反應，以獲得一聚醯胺酸溶液；將該聚醯胺酸溶液於基板上塗佈成層；以及烘烤該塗佈之層以形成芳香族聚醯亞胺膜。

【實施方式】

本發明之芳香族聚醯亞胺膜，具有優異的耐熱性及相對低的熱膨脹係數之變化，且在 50-500°C 之溫度下，本發明之芳香族聚醯亞胺膜之熱膨脹係數值幾乎無溫度依存性，亦即，其熱膨脹係數值的安定性極佳。

於實施例中，本發明之芳香族聚醯亞胺膜於 50°C 至 500°C 下之線性熱膨脹係數為約 5 ppm/°C 以下。具體而言，該線性熱膨脹係數為約 0.1 至約 4.5 ppm/°C，例如，0.1 ppm/°C、0.5 ppm/°C、1.0 ppm/°C、2.0 ppm/°C、2.5 ppm/°C、3.0 ppm/°C、3.5 ppm/°C、4.0 ppm/°C、4.5 ppm/°C，或上述任兩點所成範圍內。例如，在部分實施例中，線性熱膨脹係數為約 0.1-0.5 ppm/°C 或約 0.4-0.7 ppm/°C。在部分實施例中為約 2.1-2.8 ppm/°C 或約 2.5-2.9 ppm/°C。

另外，本發明之芳香族聚醯亞胺膜於 50°C 至 500°C 下之 CTE 之變化量亦可低於 11 ppm/°C，例如該變化量可低於 9、8、6、4、2 ppm/°C 等。於實施例中，該變化量較佳可低於約 8 ppm/°C，更佳可低於約 4 ppm/°C。於此處，該變化量係以此溫度範圍內所測得之 CTE 最大值與最小值之差，與前述線性熱膨脹係數之數值並無相對關係。

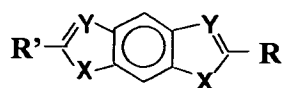
構成本發明之芳香族聚醯亞胺膜之單體可包括芳香族二酐、第一芳香族二胺、及第二芳香族二胺。然而，本發明不限於此，亦可省略第二芳香族二胺，亦即第二芳香族二胺可視需

求而存在或不存在於該芳香族聚醯亞胺膜之單體中。該芳香族聚醯亞胺膜係藉由前述單體之縮合聚合反應所形成，該二酐單體總和對該二胺單體總和之莫耳比例為約 1:1，例如，約 0.90:1.10 或約 0.98:1.02。

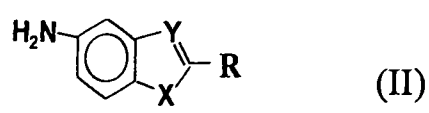
於實施例中，該芳香族二酐可選自 3,3',4,4'-二苯四羧酸二酐(3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride, BPDA)、苯均四酸酐(pyromellitic dianhydride, PMDA)、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride, BTDA)、2,2'-雙-(3,4-二羧酸酐基苯)六氟丙烷(2,2'-bis-(3,4-dicarboxyphenyl)hexafluoropropane, 6FDA)、4,4'-氧酞酸酐(4,4'-oxydiphthalic anhydride, ODPDA)、3,3',4,4'-雙苯磺四羧酸二酐(3,3',4,4'-diphenylsulfone tetracarboxylic dianhydride, DSDA)、雙(3,4-二羧酸酐基苯)磺(bis(3,4-dicarboxyphenyl)sulfone)、5-(2,5-二氧四羧呋喃)-3-甲基-3-環己烯基-1,2-二羧酸酐(5(2,5-dioxotetrahydrofuran)-3-methyl-3-cyclohexene-1,2-dicarboxylic anhydride)(例如 B-4400)、乙二醇雙(苯偏三酸酐)(ethylene glycol bis(anhydro-trimellitate))(如 TMEG-200、TMEG-100)、2,3,3',4'-二苯四羧酸二酐(2,3,3',4'-biphenyl tetracarboxylic anhydride)所成群組之一種或多種。

於一實施例中，該芳香族二酐可選自 3,3',4,4'-二苯四羧酸二酐(BPDA)、苯均四酸酐(PMDA)、4,4'-氧酞酸酐(ODPA)、2,2'-雙-(3,4-二羧酸酐基苯)六氟丙烷(6FDA)、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)，可為單獨或組合使用。於一較佳實施例中，係使用苯均四酸酐(PMDA)。

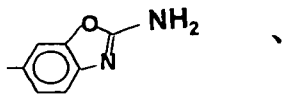
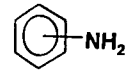
於實施例中，該第一芳香族二胺選自式(I)或式(II)：



(I)



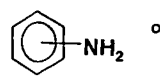
其中，式(I)或式(II)之 X 及 Y 係分別選自氧原子(O)、氮原子(N)或硫原子(S)，X 與 Y 可為相同或不同；

而 R 及 R' 係分別選自 NH₂、、
或 ，

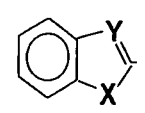
R 與 R' 可為相同或不同。

於實施例中，該第一芳香族二胺只要符合上述化學式，可為單獨使用或多種組合使用。

於一實施例中，該第一芳香族二胺係選自式(II)。

於一較佳實施例中，第一芳香族二胺係選自式(II)，且 X 為氧原子，Y 為氮原子，且 R 為 。

於另一較佳實施例中，該第一芳香族二胺係包括苯并噁唑(benzoxazole)官能基，即：



其中 X 為氧原子，Y 為氮原子。

於部分實施例中，僅使用該第一芳香族二胺。於其他實施例中，則以第二芳香族二胺與該第一芳香族二胺組合使用，該第一芳香族二胺係佔全部二胺之 15 莫耳%以上，第二芳香族二胺則佔全部二胺之 85 莫耳%以下。

於實施例中，該第二芳香族二胺可為對苯二胺(PDA)、4,4'-氧二苯胺(4,4'-ODA)、3,4-二胺基苯基醚(3,4-DAPE)、二胺基二苯砜(DDS)、4,4'-二氨基三苯基胺等，可單獨使用或組合

使用。於較佳實施例中，該第二芳香族二胺例如為對苯二胺(PDA)、4,4'-氧二苯胺(4,4'-ODA)、或其組合。

於第一與第二芳香族二胺組合使用之實施例中，該第一芳香族二胺與第二芳香族二胺之莫耳比可為約 15-99:85-1，例如約 15-95:85-5。於較佳實施例中，該第一芳香族二胺與第二芳香族二胺之莫耳比為約 15-80:85-20，亦即，該第一芳香族二胺佔整體二胺之比例為約 15 mol%至約 80 mol%，例如可為 15、20、30、40、50、65、75、80 mol%或上述任兩點所成範圍內之數值；而該第二芳香族二胺則佔整體二胺之比例為約 20 mol%至約 85 mol%，例如可為 20、25、35、50、60、70、80、85 mol%或上述任兩點所成範圍內之數值。

製備前述芳香族聚醯亞胺膜之方法包括下列步驟。

於溶劑中加入第一及第二芳香族二胺，於 40°C 以上之溫度溶解，例如可將溶劑略微加熱至於 40°C、42°C、45°C、50°C 的溫度。於該溶劑中加入芳香族二酐以進行縮合聚合反應，從而獲得一聚醯胺酸溶液。

於實施例中，該溶劑可為非質子性極性溶劑。考量到經濟效益及操作容易性，該溶劑可具有相對低之沸點(如，低於約 225°C)，則可於相對低的溫度下將該溶劑由聚醯亞胺膜移除。適當溶劑之實施例可包括，但非限於，二甲基乙醯胺(DMAC)、二乙基乙醯胺、*N,N'*-二甲基甲醯胺(DMF)、*N,N'*-二乙基甲醯胺、*N*-甲基吡咯啉酮(NMP)、二甲亞砜(DMSO)、四甲基砜、*N,N'*-二甲基-*N,N'*-丙烯基脲(DMPU)、四甲基脲(TMU)、*N*-甲基己內醯胺、六甲基磷醯三胺、間甲酚、酚、對氯酚、2-氯-4-羥基甲苯、二乙二醇二甲醚(diglyme)、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、二噁烷(dioxane)、二氧環戊烷(dioxolane)、環己酮、環戊酮、及丁內酯，或上述之組合。於一實施例中，該溶劑為 DMAC。

於部分實施例中，於一玻璃平板或不銹鋼平板上，將所得聚醯胺酸溶液塗佈成層，以約 60 至 100°C 之溫度烘烤約 30 分鐘，以移除大部分之溶劑。接著，再以約 150 至 450°C 之溫度烘烤，以形成芳香族聚醯亞胺膜。依此種實施例所形成之芳香族聚醯亞胺膜，係以「熱閉環」之方式將聚醯胺酸閉環成為聚醯亞胺。

於部分實施例中，係於該聚醯胺酸溶液中添加脫水劑及催化劑，再於玻璃或不銹鋼基板塗佈成層，以約 60 至 100°C 之溫度烘烤約 30 分鐘，以移除大部分之溶劑。接著，再以約 150 至 450°C 之溫度烘烤，以形成芳香族聚醯亞胺膜。依此種實施例所形成之芳香族聚醯亞胺膜，係以「化學閉環」之方式將聚醯胺酸閉環成為聚醯亞胺。

於採用化學閉環之實施例中，該脫水劑可選自脂肪族酸酐(如醋酸酐及丙酸酐)及芳香族酸酐(如苯酸酐及鄰苯二甲酸酐)，可單獨使用或組合使用。於一實施例中，該脫水劑為醋酸酐，而其用量為，每當量之聚醯胺酸為約 2 至 3 莫耳。

於採用化學閉環之實施例中，該催化劑可選自雜環三級胺(例如甲吡啶(picoline)、吡啶、二甲吡啶(lutidine)、喹啉、異喹啉、啉(cinnoline)、喹啉、吡嗪(phthalazine)、喹啉、咪唑、*N*-甲基吡咯烷酮、*N*-乙基吡咯烷酮、*N*-甲基哌啶、*N*-乙基哌啶等)、脂肪族三級胺(例如三乙基胺(TEA)、三丙基胺、三丁基胺、三乙醇胺、*N,N*-二甲基乙醇胺、三仲乙二胺、及二異丙基乙基胺(DIPEA))、及芳香族三級胺(例如二甲苯胺)，可單獨使用或組合使用。於一實施例中，該催化劑為甲吡啶，如 α -甲吡啶、 β -甲吡啶、或 γ -甲吡啶。聚醯胺酸：脫水劑：催化劑之莫耳比可為約 1:2:1，即對每莫耳之聚醯胺酸，使用約 2 莫耳之脫水劑及約 1 莫耳之催化劑。

於部分實施例中，亦可於該聚醯胺酸溶液中添加添加劑

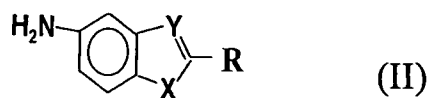
如加工輔助劑、抗氧化劑、光安定劑、消光係數調節劑、阻燃劑、抗靜電劑、熱安定劑、紫外線吸收劑、補強劑、色料等，以賦予該聚醯亞胺薄膜所欲性質。

本發明之芳香族聚醯亞胺膜為含有苯噁唑(benzoxazole)官能基(即 polybenzoxazole imide，以下亦簡稱為 PBI)。相較於習知聚醯亞胺，本發明之 PBI 無須經由特別加工製程條件(例如機械延伸)即具有較低之線性熱膨脹係數，尤其是在 50-500°C 之溫度範圍下。又，包含 15-85 mol% 之具有苯噁唑官能基之二胺與 85-20 mol% 之對苯二胺之 PBI 具有更佳之線性熱膨脹係數，此種 PBI 於 50-500°C 之溫度範圍下之熱膨脹係數極為安定，幾乎無溫度依存性。

本發明之芳香族聚醯亞胺膜尤其適合應用於撓性基板、撓性太陽能電池之基板、及顯示裝置之基板。

於一實施例中，係於本發明之芳香族聚醯亞胺膜之一表面上設置一導電層，而獲得一疊層體。於部分實施例中，該疊層體還包括第二導電層，設置於相對於該芳香族聚醯亞胺膜第一表面之第二表面上。該第一及/或第二導電層為金屬層，該金屬係選自由銅、鋁、金、錫、鋅、鎳、銻、銀、鈮、鎳、鉑、鉻、鈾、鎢及其合金所成群組之一種或多種。

於較佳實施例中，該芳香族聚醯亞胺膜所使用之二胺單體僅包括如式(II)所示之第一芳香族二胺：



其中，X 為氧原子，Y 為氮原子，且

R 為 。

於一些實施例中，視該層疊體所欲特性，該芳香族聚醯亞胺膜所使用之二胺單體可由上述第一芳香族二胺以及選自下

列任一組之第二芳香族二胺所組成：

(1) 對苯二胺，其中，該第一芳香族二胺與對苯二胺之莫耳比例為約 99-15：1-85；

(2) 4,4'-氧二苯胺，其中，該第一芳香族二胺與 4,4'-氧二苯胺之莫耳比例為約 99-90：1-10；或

(3) 對苯二胺及 4,4'-氧二苯胺，其中，該第一芳香族二胺：對苯二胺：4,4'-氧二苯胺之莫耳比例為約 98-15：1-60：1-25。

於本發明之層疊體中，該芳香族聚醯亞胺膜於 25°C 至 500°C 下之尺寸變化率之絕對值係低於 0.45%，較佳為約 0.4% 以下，例如 0.38%、0.35%、0.2%、0.1%、0%。

於一實施例中，該層疊體所包括之第一及/或第二導電層，分別具有 1 微米(μm)以下之厚度，較佳為 0.25-1 μm ，例如 0.75 μm 、0.6 μm 、0.4 μm 、0.3 μm 、或介於上述任兩點之間。

本發明之層疊體具有極優異之尺寸安定性，可維持良好的表面平坦度，尤其可耐高溫處理，其所包含之金屬導電層即使經高溫處理仍可維持優異的完整性，不易產生裂紋、破損等缺陷，而層疊體亦不易產生翹曲、變形。因此，本發明之層疊體可作為撓性基板而進行後續加工，例如，於一實施例中，該層疊體可應用於撓性太陽能電池。

於一實施例中，本發明之芳香族聚醯亞胺膜可應用於顯示裝置中。第 1 圖為繪示本發明之芳香族聚醯亞胺膜應用於顯示裝置 100 之示意圖。顯示裝置 100 可包括：一面板 102、以及設有驅動單元 104 之撓性薄膜 106。撓性薄膜 106 可包括本發明之芳香族聚醯亞胺膜 110、及一或更多金屬層 112，金屬層 112 係配置於芳香族聚醯亞胺膜 110 上，且包括印刷於其上之電路圖案。驅動單元 104 例如為 IC 晶片，係配置於金屬層 112 上。

本發明之芳香族聚醯亞胺膜亦可應用於軟性電路板(FPC)、剛性電路板(rigid printed board)、軟剛性電路板(flexible-rigid printed board)、發光二極體(LED)、液晶顯示器(TFT-LCD)、有機發光二極體(OLED)、主動式有機發光二極體(AMOLED)、太陽能電池(solar cell)、可攜式通訊裝置(portable communication device)、數位相機、筆記型電腦(laptop)、電子書(e-book)、平板電腦(tablet PC)、塑膠晶片(plastic chip)等電子產品。

芳香族聚醯亞胺膜之製備及其特性

實施例 1-1

將 32.19 克之 6-氨基-2-(對-氨基苯基)苯并噁唑(6-amino-2-(p-aminophenyl)benzoxazole, PBOA)及 3.86 克對苯二胺(PDA)與 300 克之二甲基乙醯胺(DMAC)置入三頸燒瓶內，於 40°C 下攪拌至完全溶解。再加入 38.95 克之均苯四甲酸二酐(PMDA)。於此實施例中，PBOA、PDA 與 PMDA 單體佔反應溶液總重量之 20wt%，PBOA 與 PDA 之莫耳比約為 80:20。持續攪拌上述混合物，並於 25°C 反應 20 小時，可獲得聚醯胺酸溶液。該聚醯胺酸溶液於 25°C 之黏度為 140000cps。

將該聚醯胺酸溶液塗佈於玻璃板上，並於烘箱內以 80°C 加熱約 30 分鐘，以移除大多數的溶劑。接著，以 170°C 至 420°C 加熱約 4 小時將該聚醯胺酸溶液烤乾成膜，即為本發明含 PBI 之聚醯亞胺膜，其厚度為約 38 微米(μm)。

實施例 1-2

重複實施例 1-1 之步驟，但各成份重量改為約 27.30 克的 PBOA、約 7.05 克的 PDA 及約 40.65 克的 PMDA。於此實施例中，單體佔反應溶液總重量之 20wt%，PBOA 與 PDA 之莫耳比約為 65:35。

實施例 1-3

重複實施例 1-1 之步驟，但各成份重量改為約 21.96 克的 PBOA、約 10.53 克的 PDA 及約 42.51 克的 PMDA。於此實施

例中，單體佔反應溶液總重量之 20wt%，PBOA 與 PDA 之莫耳比約為 50:50。

實施例 1-4

重複實施例 1-1 之步驟，但各成份重量改為約 16.11 克的 PBOA、約 14.35 克的 PDA 及約 44.55 克的 PMDA。於此實施例中，單體佔反應溶液總重量之 20wt%，PBOA 與 PDA 之莫耳比約為 35:65。

實施例 1-5

重複實施例 1-1 之步驟，但各成份重量改為約 9.67 克的 PBOA、約 18.54 克的 PDA 及約 46.79 克的 PMDA。於此實施例中，單體佔反應溶液總重量之 20wt%，PBOA 與 PDA 之莫耳比約為 20:80。

實施例 1-6

重複實施例 1-1 之步驟，但各成份重量改為約 7.37 克的 PBOA、約 20.4 克的 PDA 及約 47.59 克的 PMDA。於此實施例中，單體佔反應溶液總重量之 20wt%，PBOA 與 PDA 之莫耳比約為 15:85。

實施例 1-7

將 32.19 克 PBOA 及 3.86 克 PDA 與 300 克 DMAC 置入三頸燒瓶內，於約 40°C 下攪拌至完全溶解。再加入約 38.95 克 PMDA。於此實施例中，PBOA、PDA 與 PMDA 單體約佔反應溶液總重量之 20wt%，PBOA 與 PDA 之莫耳比約為 80:20。持續攪拌上述混合物，並於約 25°C 反應約 20 小時，可獲得聚醯胺酸溶液。該聚醯胺酸溶液於 25°C 之黏度為 140,000cps。

添加醋酸酐及甲基吡啶作為反應時之觸媒，其添加比例為聚醯胺酸溶液：醋酸酐：甲基吡啶之莫耳比為約 1:2:1。於攪拌均勻後，將該聚醯胺酸溶液塗佈於玻璃板上，並於烘箱內以約 80°C 加熱約 30 分鐘，以移除大多數的溶劑。接著，以約 170°C 至 420°C 加熱約 4 小時將該聚醯胺酸溶液烤乾成膜，即為以化學閉環方式所形成含有 PBI 之聚醯亞胺膜，其厚度為約

38 μm 。

實施例 1-8

重複實施例 1-7 之步驟，但各成份重量改為約 21.96 克的 PBOA、約 10.53 克的 PDA 及約 42.51 克的 PMDA。於此實施例中，單體約佔反應溶液總重量之 20wt%，PBOA 與 PDA 之莫耳比約為 50:50。

實施例 1-9

重複實施例 1-7 之步驟，但各成份重量改為約 9.67 克的 PBOA、約 18.54 克的 PDA 及約 46.79 克的 PMDA。於此實施例中，單體約佔反應溶液總重量之 20wt%，PBOA 與 PDA 之莫耳比約為 20:80。

比較例 1-1

重複實施例 1-1 之步驟，但各成份重量改為約 4.52 克的 PBOA、約 21.9 克的 PDA 及約 48.58 克的 PMDA。於此實施例中，單體約佔反應溶液總重量之 20wt%，PBOA 與 PDA 之莫耳比約為 9:91。

比較例 1-2

重複實施例 1-1 之步驟，但各成份重量改為約 2.55 克的 PBOA、約 23.19 克的 PDA 及約 49.27 克的 PMDA。於此實施例中，單體約佔反應溶液總重量之 20wt%，PBOA 與 PDA 之莫耳比約為 5:95。

比較例 1-3

重複實施例 1-1 之步驟，但各成份重量改為約 34.64 克的 PBOA、約 2.27 克的 PDA 及約 38.1 克的 PMDA。於此實施例中，單體約佔反應溶液總重量之 20wt%，PBOA 與 PDA 之莫耳比約為 88:12。

比較例 1-4

重複實施例 1-1 之步驟，但各成份重量改為約 38.109 克的 PBOA 及約 36.89 克的 PMDA。於此實施例中，單體約佔反應溶液總重量之 20wt%。

比較例 1-5

重複實施例 1-1 之步驟，但各成份重量改為約 24.85 克的 PDA 及約 50.15 克的 PMDA。於此實施例中，單體約佔反應溶液總重量之 20wt%。

比較例 1-6

重複實施例 1-3 之步驟，但將 PDA 及 PBOA 之溶解步驟改為於 30°C 下攪拌溶解 20 分鐘，再加入 PMDA。

比較例 1-7

重複實施例 1-3 之步驟，但將 PDA 及 PBOA 之溶解步驟改為於 20°C 下攪拌溶解 20 分鐘，再加入 PMDA。

比較例 1-8

重複實施例 1-7 之步驟，但各成份重量改為約 20.15 克的 PDA 及 54.85 克的 BPDA。於此實施例中，單體佔反應溶液總重量之 20wt%。

比較例 1-9

重複實施例 1-1 之步驟，但各成份重量改為約 20.15 克的 PDA 及 54.85 克的 BPDA。於此實施例中，單體佔反應溶液總重量之 20wt%。

比較例 1-10

重複實施例 1-7 之步驟，但各成份重量改為約 18.82 克的 PDA、8.711 克的 ODA 及 47.47 克的 PMDA。於此實施例中，單體佔反應溶液總重量之 20wt%。

線性熱膨脹係數之測試

以熱機械分析儀(機型 TMAQ400，購自 TA Instruments)進行測試。取長 15 毫米(mm)且寬 4 毫米之聚醯亞胺膜作為待測樣品。於氮氣環境下，以約 20°C/分鐘速率將待測樣品由約 50°C 加熱至 500°C，再以 20°C/分鐘的速率降溫至 50°C。接著，以相同條件進行第二次升溫，由 50°C 加熱至 500°C，並分別測量 200°C、350°C 及 500°C 時之待測樣品之尺寸變化。採用第二次升溫之測量數據係避免殘留應力之影響。

以下列公式求得平均線性熱膨脹係數(LCTE)：

$$\text{LCTE (ppm/}^{\circ}\text{C)} = (L - L_0) / \{L_0 \times (T - T_0)\} \times 10^6 = \alpha$$

式中， L_0 為約 50°C 時待測樣品之長度； L 為在溫度 T 下所測量之待測樣品的長度； T_0 為 50°C ； T 為測量溫度 (200 、 350 及 500°C)。

接著依 LCTE 測量結果，分別計算聚醯亞胺膜在不同溫度區段之 LCTE 差異及其 LCTE 變異值 (variation)。各參數定義如下：

- (1) $\alpha_1 = 200^{\circ}\text{C}$ 之 LCTE；
- (2) $\alpha_2 = 350^{\circ}\text{C}$ 之 LCTE；
- (3) $\alpha_3 = 500^{\circ}\text{C}$ 之 LCTE (α_1 、 α_2 、 α_3 之 T_0 均為 50°C)；
- (4) $R_1 = \alpha_3 - \alpha_1$ ；
- (5) $R_2 = \alpha_3 - \alpha_2$ ；
- (6) $|\Delta R| = |R_2| - |R_1|$ ；

(7) LCTE 變異值 ($\alpha_{\max.} - \alpha_{\min.}$)：將待測樣品於約 100°C 至 500°C 之溫度範圍下，每間隔 10°C 進行測量並利用前述 LCTE 計算公式計算其 α 值；最大之 α 值與最小之 α 值之差即為該待測樣品之 LCTE 變異值。

測試結果如下表 1 所示。

表 1、

	二胺 (mol %)			二酐 (mol %)		溶解溫度 (°C)	閉環方式	LCTE (ppm/°C)			R ₁	R ₂	ΔR	LCTE 變異值 (α _{max} - α _{min})
	PBOA	PDA	ODA	PMDA	BPDA			α ₁	α ₂	α ₃				
實施例 1-1	80	20	0	100	0	40	熱	3.5	3.6	5.0	0.8	0.7	0.1	10.7
實施例 1-2	65	35	0	100	0	40	熱	2.6	2.8	3.2	0.6	0.4	0.2	6.3
實施例 1-3	50	50	0	100	0	40	熱	2.1	2.2	2.8	0.7	0.6	0.7	10.6
實施例 1-4	35	65	0	100	0	40	熱	2.5	2.9	3.1	0.6	0.2	0.4	7.4
實施例 1-5	20	80	0	100	0	40	熱	2.2	2.5	2.8	0.6	0.3	0.3	8.2
實施例 1-6	15	85	0	100	0	40	熱	2.3	2.1	2.4	0.1	0.3	0.2	6.8
實施例 1-7	80	20	0	100	0	40	化學	0.51	0.44	0.68	0.17	0.24	0.07	4.5
實施例 1-8	50	50	0	100	0	40	化學	0.3	0.13	0.18	0.12	0.05	0.07	3.3
實施例	20	80	0	100	0	40	化學	0.32	0.23	0.22	0.09	0.01	0.08	2.1

為方便比較，另取實施例 1-3、1-8 與比較例 1-4、1-8、1-9、1-10(由於比較例 1-5 無法成膜故省略)之數據繪製其於 100°C 至 500°C 之溫度範圍下之 LCTE 值之曲線圖，如第 2 圖所示。

熱裂解溫度之測試

以熱重分析儀(機型 TGA (Q50)，購自 TA Instruments)進行分析。將待測樣品以 10°C/分鐘之升溫速率由約 50°C 升溫至約 800°C，由熱重量損失曲線中，以 50°C 為基準，測量樣本經加熱裂解達 5%之重量減少時之溫度($T_d5\%$)。

本發明實施例 1-1 至 1-9 之芳香族聚醯亞胺膜之 $T_d5\%$ 均高於約 600°C。比較例 1-1 及 1-2 因膜過脆、比較例 1-5 因無法成膜而未測得 $T_d5\%$ ；比較例 1-10 之 $T_d5\%$ 為高於約 580°C；其餘比較例之 $T_d5\%$ 高於約 600°C。

綜觀前述實施例 1 之測試結果，本發明之含有苯噁唑官能基之芳香族聚醯亞胺膜確實具有較低的線性熱膨脹係數，且其線性熱膨脹係數具有低變異性，由實施例 1-1 至 1-9 顯示，該數值之變化量於 50°C 至 500°C 之溫度範圍下可低於 11 ppm/°C，例如低於 8 ppm/°C，或更佳低於 4 ppm/°C。另外，本發明芳香族聚醯亞胺膜同時具備優異的耐熱性質，即使於高溫下 (>350°C) 仍可維持低線性熱膨脹係數值。

另外，在製程上，芳香族二胺之溶解溫度會顯著影響整體聚醯亞胺膜之性質。當溶解溫度達 40°C 以上時，可使終產物聚醯亞胺膜的線性熱膨脹係數值大幅降低，例如參照實施例 1-3、比較例 1-6 及 1-7 之結果所示。

本發明之含有苯噁唑官能基之芳香族聚醯亞胺膜可適用於熱閉環或化學閉環之製程，均可獲得優異的物理性質。如第 2 圖所示，與比較例相較，實施例 1-3 及實施例 1-8 之線性熱膨脹係數值相對較低，且隨溫度提升所產生的變動較小，尤其當溫度提升至 300°C-350°C 以上。進一步而言，採用化學閉環(如實施例 1-8)可獲得更為優異之芳香族聚醯亞胺膜，其線性熱膨脹係數值幾乎不隨溫度而變化(其線性熱膨脹係數變化量

相較於比較例降低約 3-15 倍以上)，無溫度依存性，顯得更為安定，對於後續應用於太陽能電池、有機發光二極體、塑膠晶片等產品之高溫製程相當有利。

疊層體之製備及其特性

第 3 圖為繪示本發明一實施例所製成的疊層體 200 之示意圖。疊層體 200 可包含一聚醯亞胺膜 202、及形成於聚醯亞胺膜 202 兩相對表面的金屬層 204。疊層體 200 可具有各種應用，例如撓性太陽能電池、撓性電路板等等。有關聚醯亞胺膜 202 及金屬層 204 的製程，以下各實施例及比較例將提供詳細說明。

實施例 2-1

將約 50.812 克 PBOA 與 400 克 DMAC 置於三頸燒瓶內，於 40°C 下攪拌至完全溶解後，加入約 49.188 克 PMDA。於此實施例中，PBOA 與 PMDA 單體佔反應溶液總重量之 20wt%。持續攪拌上述混合物，並於 25°C 反應 20 小時，可獲得聚醯胺酸溶液。該聚醯胺酸溶液於 25°C 之黏度為 140,000cps。

將該聚醯胺酸溶液塗佈於玻璃板上，並於烘箱內以 80°C 加熱約 30 分鐘，以移除大多數的溶劑。接著，以 170°C 至 420°C 加熱約 4 小時將該聚醯胺酸溶液烤乾成膜，將該膜自玻璃板剝離，即獲得本發明含 PBI 之聚醯亞胺膜，其厚度為約 50 μm 。

接著，取上述聚醯亞胺膜，將金屬鉬(Mo)以濺鍍方式鍍於該聚醯亞胺薄膜之兩表面。濺鍍條件為：濺鍍功率為 10W、溫度為 150°C、壓力為 5×10^{-6} 托耳(torr)。各鉬金屬層之厚度可藉由濺鍍時間及濺鍍次數控制。於本實施例中，鉬金屬層的厚度為 0.4 μm 。

實施例 2-2

重複實施例 2-1 之步驟，但使用兩種二胺單體，各成份重量為約 48.918 克的 PBOA、約 1.235 克的 PDA、約 49.847 克的 PMDA。於此實施例中，單體佔反應溶液總重量之百分比約 20wt%，PBOA 與 PDA 之莫耳比約為 95:5，鉬金屬層的厚

度為 0.4 μm 。

實施例 2-3

重複實施例 2-1 之步驟，但使用兩種二胺單體，各成份重量改為約 42.92 克的 PBOA、約 5.146 克的 PDA、約 51.934 克的 PMDA。於此實施例中，單體佔反應溶液總重量之百分比約 20wt%，PBOA 與 PDA 之莫耳比約為 80:20，鉬金屬層的厚度為 0.4 μm 。

實施例 2-4

重複實施例 2-1 之步驟，但使用兩種二胺單體，各成份重量改為約 36.397 克的 PBOA、約 9.399 克的 PDA、約 54.205 克的 PMDA。於此實施例中，單體佔反應溶液總重量之百分比約 20wt%，PBOA 與 PDA 之莫耳比約為 65:35，鉬金屬層的厚度為 0.4 μm 。

實施例 2-5

重複實施例 2-2 之步驟，但使用兩種二胺單體，各成份重量改為約 29.277 克的 PBOA、約 14.041 克的 PDA、約 56.682 克的 PMDA。於此實施例中，單體佔反應溶液總重量之百分比約 20wt%，PBOA 與 PDA 之莫耳比約為 50:50，鉬金屬層的厚度為 0.4 μm 。

實施例 2-6

重複實施例 2-2 之步驟，但使用兩種二胺單體，各成份重量改為約 21.476 克的 PBOA、約 19.127 克的 PDA、約 59.397 克的 PMDA。於此實施例中，單體佔反應溶液總重量之百分比約 20wt%，PBOA 與 PDA 之莫耳比約為 35:65，鉬金屬層的厚度為 0.4 μm 。

實施例 2-7

重複實施例 2-2 之步驟，但使用兩種二胺單體，各成份重量改為約 9.832 克的 PBOA、約 26.719 克的 PDA、約 63.45 克的 PMDA。於此實施例中，單體佔反應溶液總重量之百分比約 20wt%，PBOA 與 PDA 之莫耳比約為 15:85，鉬金屬層的厚

度為 0.4 μm 。

實施例 2-8

重複實施例 2-2 之步驟，但使用兩種二胺單體，各成份重量改為約 48.409 克的 PBOA、約 2.263 克的 ODA、約 49.328 克的 PMDA。於此實施例中，單體佔反應溶液總重量之百分比約 20wt%，PBOA 與 ODA 之莫耳比約為 95:5，鉬金屬層的厚度為 0.4 μm 。

實施例 2-9

重複實施例 2-2 之步驟，但使用兩種二胺單體，各成份重量改為約 45.993 克的 PBOA、約 4.538 克的 ODA、約 49.469 克的 PMDA。於此實施例中，單體佔反應溶液總重量之百分比約 20wt%，PBOA 與 ODA 之莫耳比約為 90:10，鉬金屬層的厚度為 0.4 μm 。

實施例 2-10

重複實施例 2-2 之步驟，但使用三種二胺單體，各成份重量改為約 27.625 克的 PBOA、約 6.624 克的 PDA、約 12.267 克的 ODA、約 53.484 克的 PMDA。於此實施例中，單體佔反應溶液總重量之百分比約 20wt%，PBOA、PDA 與 ODA 之莫耳比約為 50:25:25，鉬金屬層的厚度為 0.4 μm 。

實施例 2-11

將約 50.812 克 PBOA 與 400 克 DMAC 置於三頸燒瓶內，於 40°C 下攪拌至完全溶解後，加入約 49.188 克 PMDA。於此實施例中，PBOA 與 PMDA 單體佔反應溶液總重量之 20wt%。持續攪拌上述混合物，並於 25°C 反應 20 小時，可獲得聚醯胺酸溶液。該聚醯胺酸溶液於 25°C 之黏度為 140,000cps。

添加醋酸酐及甲基吡啶作為反應時之觸媒，其添加比例為聚醯胺酸溶液：醋酸酐：甲基吡啶之莫耳比為約 1：2：1。於攪拌均勻後，將該聚醯胺酸溶液塗佈於玻璃板上，並於烘箱內以約 80°C 加熱約 30 分鐘，以移除大多數的溶劑。接著，以約 170°C 至 420°C 加熱約 4 小時將該聚醯胺酸溶液烤乾成膜，即

為以化學閉環方式所形成含有 PBI 之聚醯亞胺膜，其厚度為約 50 μm 。

接著，如實施例 2-1 所示之步驟進行鉬金屬層製備。

實施例 2-12

重複實施例 2-11 之步驟，但使用兩種二胺單體，各成份重量改為約 29.277 克的 PBOA、約 14.041 克的 PDA、約 56.682 克的 PMDA。於此實施例中，單體佔反應溶液總重量之百分比約 20wt%，PBOA 與 PDA 之莫耳比約為 50:50，鉬金屬層的厚度為 0.4 μm 。

實施例 2-13

重複實施例 2-1 之步驟，但鉬金屬層的厚度為 1 μm 。

實施例 2-14

重複實施例 2-11 之步驟，但鉬金屬層的厚度為 1 μm 。

比較例 2-1

重複實施例 2-1 之步驟，但各成份重量改為約 41.117 克的 PBOA、約 9.129 克的 ODA、約 49.754 克的 PMDA。於此實施例中，單體佔反應溶液總重量之百分比約 20wt%，PBOA 與 ODA 之莫耳比約為 80:20，鉬金屬層的厚度為 0.4 μm 。

比較例 2-2

重複實施例 2-1 之步驟，但各成份重量改為約 33.699 克的 PBOA、約 16.115 克的 ODA、約 50.186 克的 PMDA。於此實施例中，單體佔反應溶液總重量之百分比約 20wt%，PBOA 與 ODA 之莫耳比約為 65:35，鉬金屬層的厚度為 0.4 μm 。

比較例 2-3

重複實施例 2-1 之步驟，但各成份重量改為約 26.15 克的 PBOA、約 23.222 克的 ODA、約 50.627 克的 PMDA。於此實施例中，單體佔反應溶液總重量之百分比約 20wt%，PBOA 與 ODA 之莫耳比約為 50:50，鉬金屬層的厚度為 0.4 μm 。

比較例 2-4

重複實施例 2-1 之步驟，但各成份重量改為約 10.647 克的

PBOA、約 37.821 克的 ODA、約 51.532 克的 PMDA。於此實施例中，單體佔反應溶液總重量之百分比約 20wt%，PBOA 與 ODA 之莫耳比約為 20:80，鉬金屬層的厚度為 0.4 μm 。

比較例 2-5

重複實施例 2-1 之步驟，但各成份重量改為約 2.686 克的 PBOA、約 45.318 克的 ODA、約 51.996 克的 PMDA。於此實施例中，單體佔反應溶液總重量之百分比約 20wt%，PBOA 與 ODA 之莫耳比約為 5:95，鉬金屬層的厚度為 0.4 μm 。

比較例 2-6

重複實施例 2-1 之步驟，但各成份重量改為約 33.129 克的 PDA、約 66.871 克的 PMDA。於此實施例中，單體佔反應溶液總重量之百分比約 20wt%。聚醯亞胺膜易脆無法成型。

比較例 2-7

重複實施例 2-1 之步驟，但各成份重量改為約 47.847 克的 ODA、約 52.153 克的 PMDA。於此實施例中，單體佔反應溶液總重量之百分比約 20wt%，鉬金屬層的厚度為 0.4 μm 。

比較例 2-8

重複實施例 2-1 之步驟，但各成份重量改為約 14.516 克的 PDA、約 26.882 克的 ODA、約 58.602 克的 PMDA。於此實施例中，單體佔反應溶液總重量之百分比約 20wt%，PBOA 與 ODA 之莫耳比約為 50:50，鉬金屬層的厚度為 0.4 μm 。

比較例 2-9

重複實施例 2-1 之步驟，但鉬金屬層的厚度為 1.5 μm 。

比較例 2-10

重複實施例 2-11 之步驟，但鉬金屬層的厚度為 1.5 μm 。

聚醯亞胺膜之尺寸變化率的測試

本測試例以尚未濺鍍鉬金屬之聚醯亞胺膜進行測量。

以熱機械分析儀(機型 TMAQ400，購自 TA Instruments)進行，待測樣品為長 15 mm 且寬 4 mm 之聚醯亞胺膜，於氮氣環境下，以約 20°C/分鐘速率將待測樣品由約 25°C 加熱至

500°C，再以 20°C/分鐘的速率降溫至 25°C。接著，以相同條件進行第二次升溫，由 25°C 加熱至 500°C，並測量 25°C 及 500°C 時之待測樣品之尺寸。採用第二次升溫之測量數據係避免殘留應力之影響。

以下列公式求得尺寸變化率(x)之絕對值：

$$\text{尺寸變化率之絕對值 } |x| = |(L-L_0)/L_0| \times 100\%$$

式中， L_0 為約 25°C 時待測樣品之長度； L 為約 500°C 時待測樣品之長度。

疊層體之平坦性的測試

(1) 表面特徵：

取尺寸為 10 cm×10 cm 之鍍有鉬金屬層之聚醯亞胺膜作為帶測樣品。將樣品置入 10^{-2} 托耳低壓之快速昇溫爐(rapid thermal processing oven)中，以 150°C/分鐘之加熱速率由室溫升溫至 550°C，維持此溫度 5 分鐘，再將高溫爐冷卻至室溫後取出樣品。以光學顯微鏡檢查該樣品，觀察鉬金屬層是否產生裂紋。以實施例 2-11 及比較例 2-9 為例，其經高溫處理後之表面特徵分別如第 4A 圖及第 4B 圖所示。

(2) 翹曲度：

將經過上述高溫處理之樣品（請確認）置於一平坦的平台上，以平台表面為基準點，測量樣品四個角離該基準點之高度（即，樣品向上翹曲的高度），並取平均值做為該樣品之翹曲度。

綜合 (1) 及 (2) 結果，評估該疊層體之平坦性並分類如下：

極佳：翹曲度小於或等於 0.1 cm，且鉬金屬層無裂紋。

佳：翹曲度大於 0.1 cm，但小於或等於 0.5 cm，且鉬金屬層無裂紋。

差：翹曲度大於 0.5 cm，但小於或等於 1.0 cm，且鉬金屬層有裂紋。

極差：翹曲度大於 1.0 cm，且鉬金屬層有裂紋。

疊層體之片電阻的測試：

以低阻抗分析儀(購自日本三菱化學，型號 MCP-T600)進行測定。

前述測試結果如下表 2 所示。

表 2、

實施例	二胺 (mol %)			二酐 (mol %)	閉環方式	尺寸變化率之絕 對值 x		金屬層		疊層體之平坦 性評估
	PBOA	PDA	ODA			μm	%	厚度 (μm)	片電阻 (Ω/square)	
實施例 2-1	100	0	0	100	熱	32.6	0.20	0.4	1.4	佳
實施例 2-2	95	5	0	100	熱	29.2	0.18	0.4	1.42	佳
實施例 2-3	80	20	0	100	熱	18.5	0.12	0.4	1.37	極佳
實施例 2-4	65	35	0	100	熱	9.4	0.06	0.4	1.38	極佳
實施例 2-5	50	50	0	100	熱	18.7	0.12	0.4	1.42	極佳
實施例 2-6	35	65	0	100	熱	8.6	0.05	0.4	1.43	極佳
實施例 2-7	15	85	0	100	熱	1.1	0.01	0.4	1.45	極佳
實施例 2-8	95	0	5	100	熱	35.8	0.23	0.4	1.48	佳
實施例 2-9	90	0	10	100	熱	61.6	0.38	0.4	1.42	佳

實施例 2-10	50	25	25	100	熱	38.7	0.24	0.4	1.39	佳
實施例 2-11	100	0	0	100	化學	17.8	0.11	0.4	1.38	極佳
實施例 2-12	50	50	0	100	化學	0.12	0	0.4	1.44	極佳
實施例 2-13	100	0	0	100	熱	32.6	0.20	1	0.18	佳
實施例 2-14	100	0	0	100	化學	17.8	0.11	1	0.17	極佳
比較例 2-1	80	0	20	100	熱	72.5	0.45	0.4	無法測得	差
比較例 2-2	65	0	35	100	熱	90.3	0.57	0.4	無法測得	差
比較例 2-3	50	0	50	100	熱	133.7	0.84	0.4	無法測得	差
比較例 2-4	20	0	80	100	熱	171.1	1.07	0.4	無法測得	極差
比較例 2-5	5	0	95	100	熱	244	1.53	0.4	無法測得	極差
比較例 2-6	0	100	0	100	熱	無法成膜				
比較例 2-7	0	0	100	100	熱	247.2	1.54	0.4	無法測得	極差
比較例 2-8	0	50	50	100	熱	154.9	0.97	0.4	無法測得	極差

比較例 2-9	100	0	0	100	熱	32.6	0.20	1.5	無法測得	極差
比較例 2-10	100	0	0	100	化學	17.8	0.11	1.5	無法測得	差

*無法測得：因片電阻過大以致於無法測得。

綜觀前述測試結果，使用本發明所製備之層疊體確實具備優異的尺寸安定性，尤其是使用以 PBOA(實施例 1)或 PBOA/PDA 及/或 ODA(實施例 2-14)以特定比例組合之二胺單體，據此形成之芳香族聚醯亞胺膜即使經高溫處理，其尺寸變化率非常低，因此，可提供相對安定的環境給鍍於其上之金屬導電層，降低或防止該金屬層因聚醯亞胺膜變形而隨之產生裂紋、破損等缺陷，進一步可避免該層疊體翹曲。

其中，使用熱閉環處理之芳香族聚醯亞胺膜可提供該層疊體極佳的尺寸安定性，而使用化學閉環處理之膜(實施例 2-1、2-5、2-11 及 2-12)則可更進一步提高尺寸安定性。

由前述實施例與比較例可知，欲獲得所欲尺寸安定性之層疊體，較佳之芳香族聚醯亞胺膜之尺寸變化率絕對值 $|X|$ 應低於 0.45%。如比較例 2-1 至 2-8 所示，當尺寸變化率增加(約 0.45~1.52%)，則該層疊體之平坦性較差。而厚度低於 1 μm 之金屬層可進一步避免金屬層表面產生裂紋、及層疊體翹曲、片電阻過高(實施例 2-1、2-13 及比較例 2-9、2-10)，可參照第 4A 及 4B 圖，第 4A 圖為本發明實施例 2-11，經高溫處理後，金屬層表面 204A 仍維持完整且平坦；第 4B 圖為比較例 2-9，經高溫處理後，金屬層表面 204B 出現明顯裂紋 210。

由於本發明層疊體可耐高溫，並具有優異的尺寸安定性、平坦性及導電性，因此，對於後續應用於太陽能電池、有機發光二極體、塑膠晶片等產品之高溫製程相當有利。據此製備之太陽能電池(如碲化銅銦鎵(Copper Indium Gallium Diselenide, CIGS)太陽能電池)亦具有較佳光電轉換效率。

上述特定實施例之內容係為了詳細說明本發明，然而，該等實施例係僅用於說明，並非意欲限制本發明。熟習本領域之技藝者可理解，在不悖離後附申請專利範圍所界定之範

疇下針對本發明所進行之各種變化或修改係落入本發明之一部分。

【圖式簡單說明】

第 1 圖為繪示本發明之芳香族聚醯亞胺膜應用於顯示裝置之示意圖。

第 2 圖係顯示聚醯亞胺膜之線性熱膨脹係數值與溫度變化之關係圖。

第 3 圖為繪示本發明一實施例所製成的疊層體之示意圖。

第 4A 圖為繪示實施例 2-11 經高溫處理後，金屬表面特徵之示意圖。

第 4B 圖為繪示比較例 2-9 經高溫處理後，金屬表面特徵之示意圖。

【主要元件符號說明】

- 100 顯示裝置
- 102 面板
- 104 驅動單元
- 106 撓性薄膜
- 110 芳香族聚醯亞胺膜
- 112 金屬層

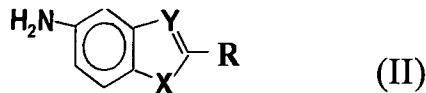
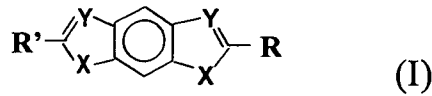
- 200 疊層體
- 202 聚醯亞胺膜
- 204 金屬層
- 210 裂紋

七、申請專利範圍：

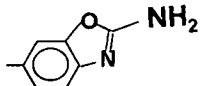
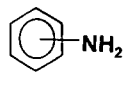
1. 一種芳香族聚醯亞胺膜，係由下列單體反應而成：

芳香族二酐；

第一芳香族二胺，其選自式(I)或式(II)：



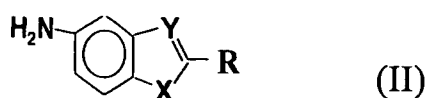
其中，式(I)或式(II)之 X 及 Y 係分別選自氧原子(O)、氮原子(N)或硫原子(S)，及

R 及 R' 係分別選自 NH₂、 或 ；以及

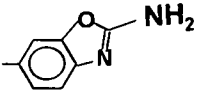

第二芳香族二胺，係選自對苯二胺、4,4'-氧二苯胺、3,4-二胺基苯基醚、二胺基二苯砜、及 4,4'-二氨基三苯基胺所成群組之一種或多種；

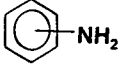
其中，該芳香族聚醯亞胺膜於 50°C 至 500°C 下之線性熱膨脹係數為 5 ppm/°C 以下；以及，於 50°C 至 500°C 下之線性熱膨脹係數之變化量係低於 11 ppm/°C。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之芳香族聚醯亞胺膜，其於 50°C 至 500°C 下之線性熱膨脹係數為 0.1 至 4.5。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之芳香族聚醯亞胺膜，其中，該第一芳香族二胺係佔全部二胺之 15 莫耳%以上，且該選用的第二芳香族二胺係佔全部二胺之 85 莫耳%下。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之芳香族聚醯亞胺膜，其中，該第一芳香族二胺係選自



其中，X 為氧原子，Y 為氮原子，且

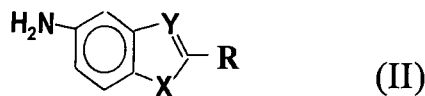
R 係選自 NH₂、 或 。

5. 如申請專利範圍第 4 項所述之芳香族聚醯亞胺膜，其中，該式(II)之 R 為 。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述之芳香族聚醯亞胺膜，其中，該第二芳香族二胺係選自對苯二胺、4,4'-氧二苯胺、或其組合。
7. 如申請專利範圍第 1 項所述之芳香族聚醯亞胺膜，其中，該芳香族二酐係選自 3,3',4,4'-二苯四羧酸二酐、苯均四酸酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,2'-雙-(3,4-二羧酸酐基苯)六氟丙烷、4,4'-氧酞酸酐、3,3',4,4'-雙苯砜四羧酸二酐、雙(3,4-二羧酸酐苯)砜、5-(2,5-二氧四羧呋喃)-3-甲基-3-環己烯基-1,2-二羧酸酐、乙二醇雙(苯偏三酸酐)、2,3,3',4'-二苯四羧酸二酐所成群組之一種或多種。
8. 一種疊層體，係包括如申請專利範圍第 1 項至第 7 項中任一項所述之芳香族聚醯亞胺膜；以及一或二導電層，為設置於該芳香族聚醯亞胺膜之一或二相對側的表面上。
9. 如申請專利範圍第 8 項所述之疊層體，其中，該導電層為金屬層，該金屬係選自由銅、鋁、金、鋅、鎳、鈦、錫、銀、鈮、鎳、鉑、鉻、鈷、鎢及其合金所成群組之一種或多種。
10. 如申請專利範圍第 8 項所述之疊層體，其中，該芳香族聚醯亞胺膜之第二芳香族二胺及其與第一芳香族二胺之比例為：
 - (1) 對苯二胺，其中，該第一芳香族二胺與對苯二胺之莫耳比例為 99-15：1-85；

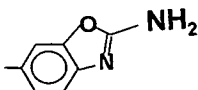
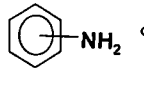
- (2) 4,4'-氧二苯胺，其中，該第一芳香族二胺與 4,4'-氧二苯胺之莫耳比例為 99-90：1-10；或
- (3) 對苯二胺及 4,4'-氧二苯胺，其中，該第一芳香族二胺：對苯二胺：4,4'-氧二苯胺之莫耳比例為 98-15：1-60：1-25。
11. 如申請專利範圍第 10 項所述之疊層體，其中，該芳香族聚醯亞胺膜於 25°C 至 500°C 下之尺寸變化率之絕對值係低於 0.45%。
12. 一種撓性太陽能電池，係包括如申請專利範圍第 8 項之疊層體。
13. 一種顯示裝置，包括：
一面板；以及
一撓性薄膜，係與該面板電性連接，其包括：
如申請專利範圍第 1 項所述之芳香族聚醯亞胺膜；
一金屬層，係配置於該芳香族聚醯亞胺膜上，且包括印刷於其上之電路圖案；以及
一晶片，係配置於該金屬層上。
14. 一種製備芳香族聚醯亞胺膜之方法，包括：
於 40°C 以上之溫度將芳香族二胺溶解於一溶劑中；
將該芳香族二胺與一芳香族二酐進行縮合聚合反應，以獲得一聚醯胺酸溶液；
將該聚醯胺酸溶液於基板上塗佈成層；以及
烘烤該塗佈之層，以形成芳香族聚醯亞胺膜。
15. 如申請專利範圍第 14 項所述之方法，其中，該芳香族二胺包含兩個不同芳香族二胺。
16. 如申請專利範圍第 14 項所述之方法，其中，該芳香族聚醯亞胺膜於 25°C 至 500°C 下之尺寸變化率之絕對值係低於 0.4%。
17. 如申請專利範圍第 14 項所述之方法，其中，於基板上塗佈

成層之前，還包括添加脫水劑及催化劑至該聚醯胺酸溶液中。

18. 如申請專利範圍第 17 項所述之方法，其中，該催化劑可選自雜環三級胺、脂肪族三級胺及芳香族三級胺所成群組之一種或多種。
19. 如申請專利範圍第 17 項所述之方法，其中，該脫水劑可選自脂肪族酸酐及芳香族酸酐所成群組之一種或多種。
20. 如申請專利範圍第 17 項之方法，其中，於烘烤步驟前，還包括以 60 至 100°C 之溫度加熱該聚醯胺酸溶液。
21. 如申請專利範圍第 14 項所述之方法，其中，該烘烤溫度為 150 至 450°C。
22. 如申請專利範圍第 14 項所述之方法，其中，該芳香族二胺係選自

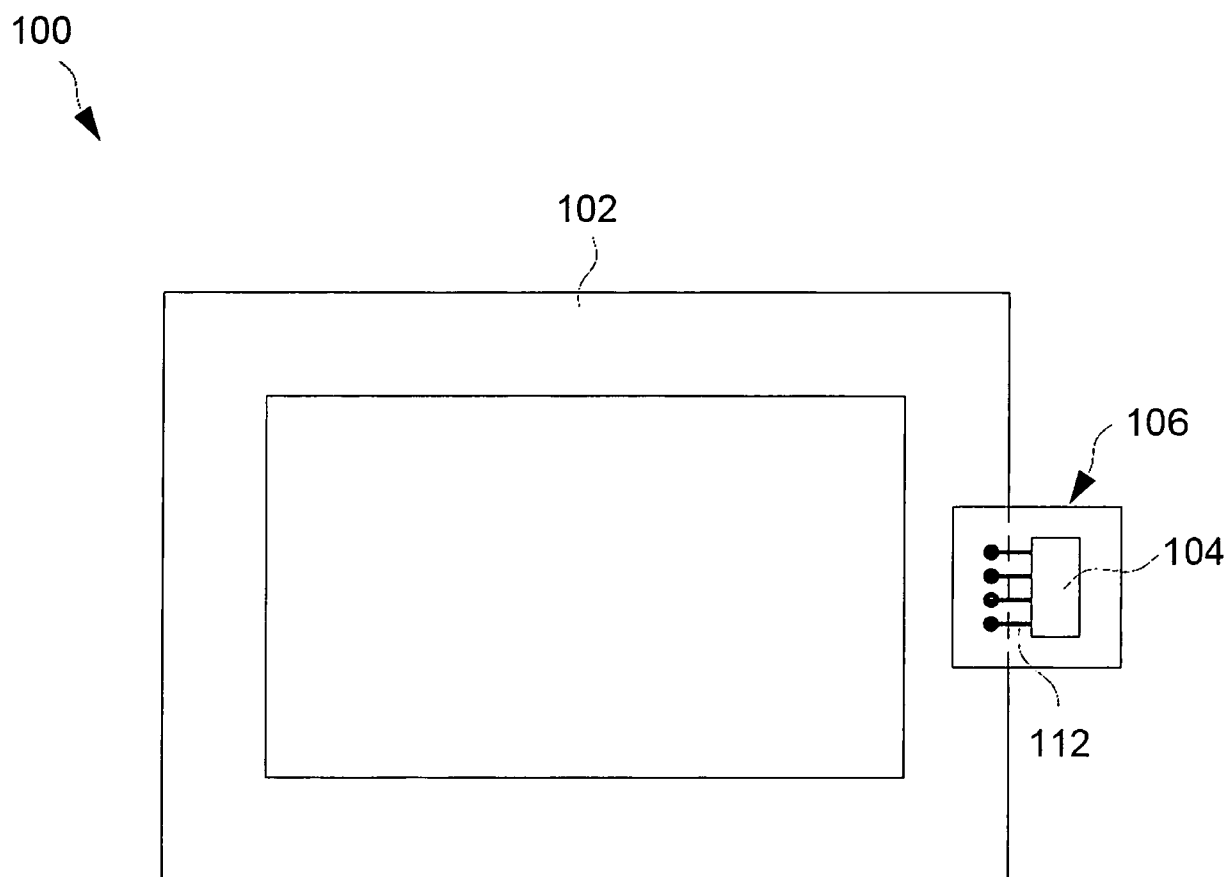


其中，X 為氧原子，Y 為氮原子，且

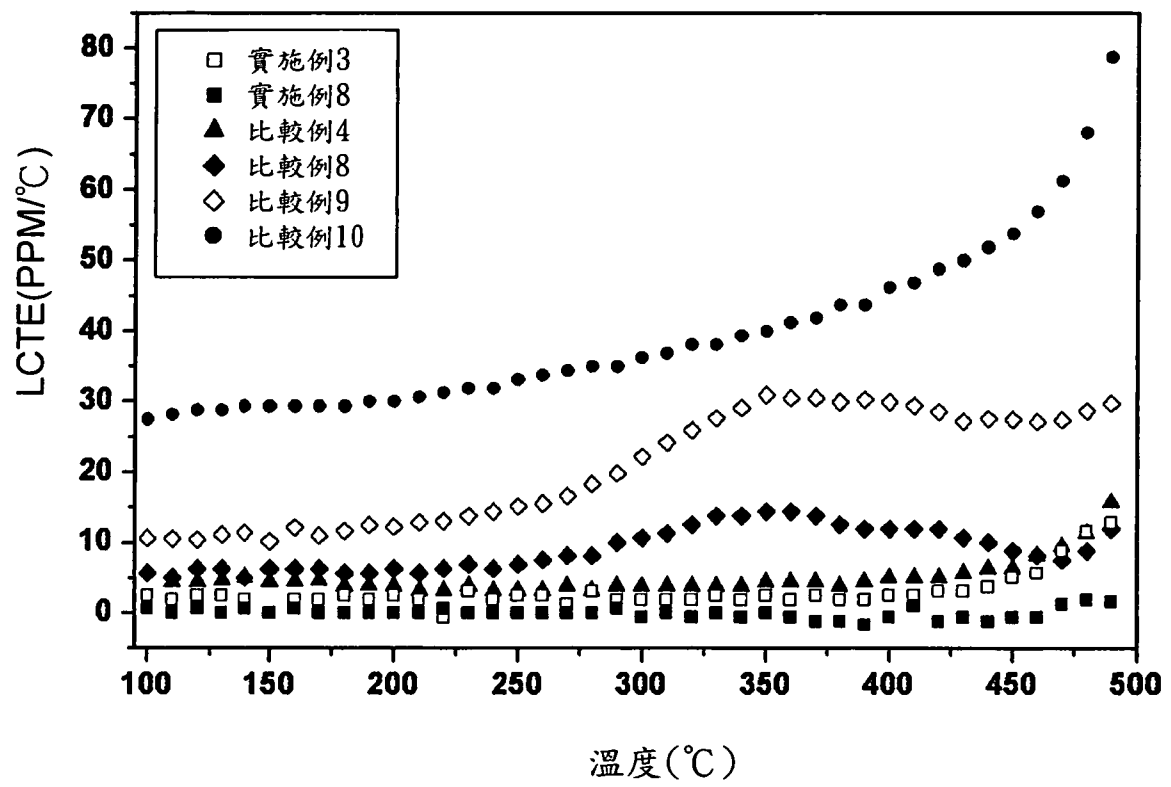
R 係選自 NH₂、 或 .

23. 如申請專利範圍第 14 項所述之方法，其中，該芳香族二胺係選自對苯二胺、4,4'-氧二苯胺、或其組合。
24. 如申請專利範圍第 14 項所述之方法，其中，該芳香族二酐係選自 3,3',4,4'-二苯四羧酸二酐、苯均四酸酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,2'-雙-(3,4-二羧酸酐基苯)六氟丙烷、4,4'-氧酞酸酐、3,3',4,4'-雙苯砜四羧酸二酐、雙(3,4-二羧酸酐基)砜、5-(2,5-二氧四羧咪喃)-3-甲基-3-環己烯基-1,2-二羧酸酐、乙二醇雙(苯偏三酸酐)、2,3,3',4'-二苯四羧酸二酐所成群組之一種或多種。

八、圖式：

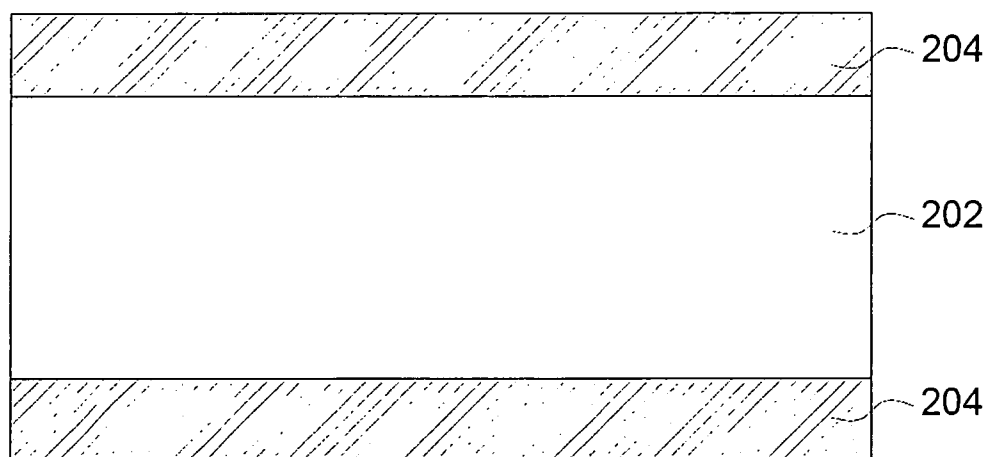


第1圖

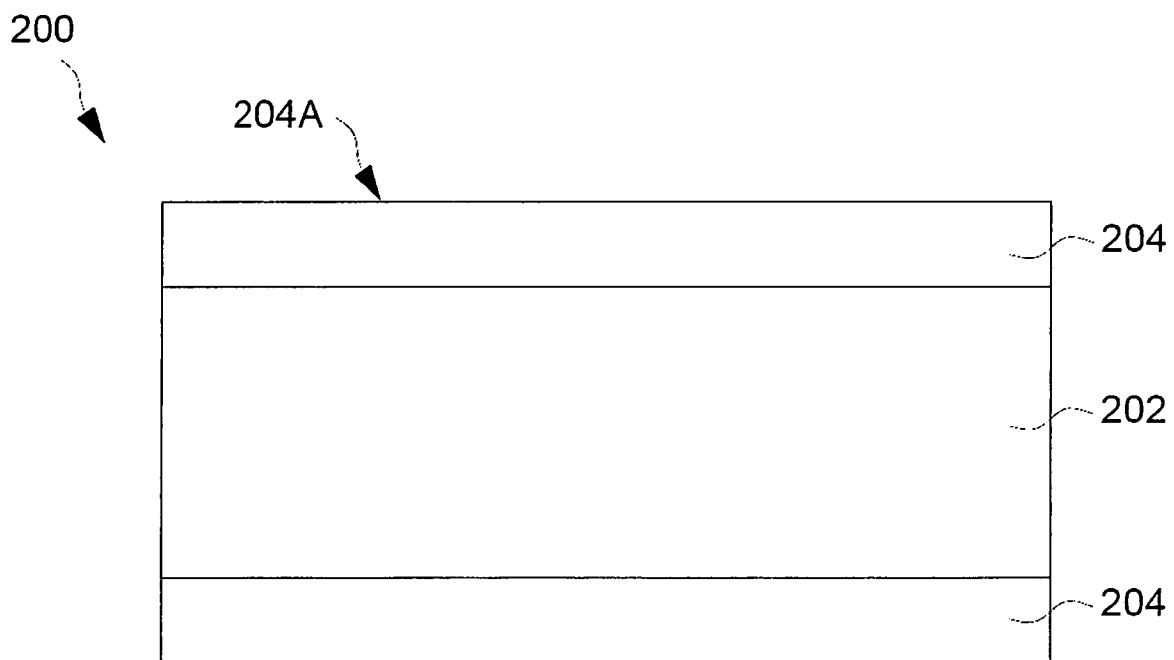


第2圖

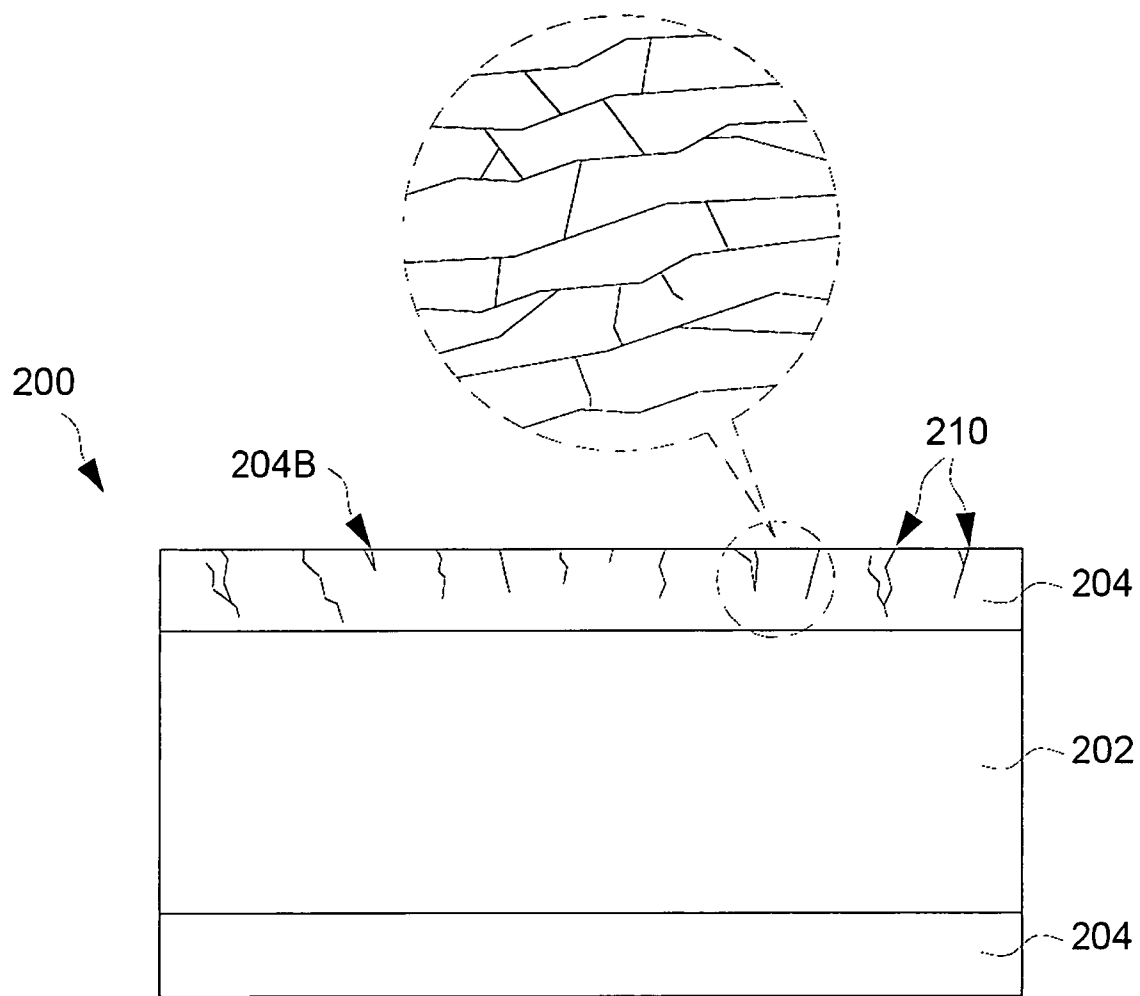
200



第3圖



第4A圖



第4B圖