



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103374130 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 20

(21) 申请号 201210337745. 8

B32B 15/08(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 09. 13

C08L 79/08(2006. 01)

C08J 5/18(2006. 01)

(30) 优先权数据

101114234 2012. 04. 20 TW

(56) 对比文件

(73) 专利权人 达迈科技股份有限公司

CN 1898308 A, 2007. 01. 17,

地址 中国台湾新竹县

CN 1502661 A, 2004. 06. 09, 全文.

CN 1654518 A, 2005. 08. 17, 全文.

(72) 发明人 陈宗仪 杨武勇 林志维

审查员 谢恺君

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 祁丽 于辉

(51) Int. Cl.

C08G 73/10(2006. 01)

B32B 27/28(2006. 01)

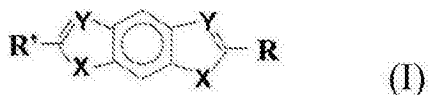
权利要求书3页 说明书18页 附图4页

(54) 发明名称

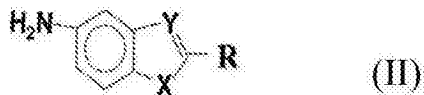
芳香族聚酰亚胺膜、其制备方法、及其应用

(57) 摘要

本发明涉及一种芳香族聚酰亚胺膜、其制法及其应用,该芳香族聚酰亚胺膜于 50℃ 至 500℃ 下的线性热膨胀系数为约 5ppm/℃ 以下,由下列单体所构成:芳香族二酐;第一芳香族二胺,其选自自由式 (I) 及式 (II) 所组成的组:



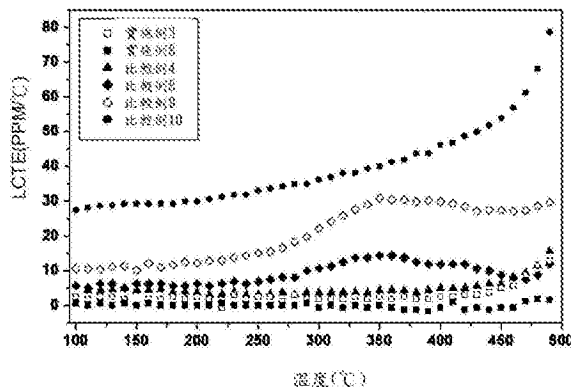
其中,式



(I) 或式 (II) 的 X 及 Y 分别选自氧原子 (O)、氮原子 (N) 或硫原子 (S), 及 R 及 R' 分别选自



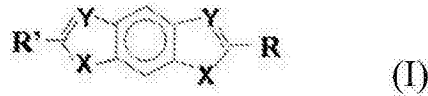
的第二芳香族二胺,选自由对苯二胺、4,4'-氧二苯胺、3,4-二胺基苯基醚、二胺基二苯砜、和 4,4'-二氨基三苯基胺所组成的组中的一种或多种。




1. 一种芳香族聚酰亚胺膜, 由下列单体反应而成:

芳香族二酐;

第一芳香族二胺, 其选自式 (I) 或式 (II):



其中, 式 (I) 或式 (II) 的 X 及 Y 分别选自氧原子 (O)、氮原子 (N) 或硫原子 (S), 及

R 及 R' 分别选自 NH<sub>2</sub>、 或  以及

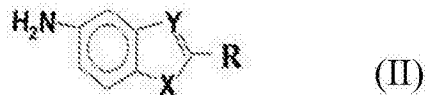
第二芳香族二胺, 选自由对苯二胺、4, 4'-氧二苯胺、3, 4-二胺基苯基醚、二胺基二苯砜、及 4, 4'-二氨基三苯基胺所组成的组中的一种或多种;

其中, 该芳香族聚酰亚胺膜于 50°C 至 500°C 下的线性热膨胀系数为 5ppm/°C 以下; 以及, 于 50°C 至 500°C 的线性热膨胀系数的变化量低于 11ppm/°C。


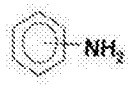
2. 如权利要求 1 所述的芳香族聚酰亚胺膜, 其于 50°C 至 500°C 的线性热膨胀系数为 0.1 至 4.5。

3. 如权利要求 1 所述的芳香族聚酰亚胺膜, 其中, 所述第一芳香族二胺占全部二胺的 15 摩尔%以上, 且所述第二芳香族二胺占全部二胺的 85 摩尔%以下。

4. 如权利要求 1 所述的芳香族聚酰亚胺膜, 其中, 该第一芳香族二胺选自



其中, X 为氧原子, Y 为氮原子, 且

R 选自 NH<sub>2</sub>、 或 。

5. 如权利要求 4 所述的芳香族聚酰亚胺膜, 其中, 该式 (II) 的 R 为 。

6. 如权利要求 1 所述的芳香族聚酰亚胺膜, 其中, 该第二芳香族二胺选自对苯二胺、4, 4'-氧二苯胺、或其组合。

7. 如权利要求 1 所述的芳香族聚酰亚胺膜, 其中, 该芳香族二酐选自由 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'-双-(3, 4-二羧酸酐基苯) 六氟丙烷、4, 4'-氧酞酸酐、3, 3', 4, 4'-双苯砜四羧酸二酐、双(3, 4-二羧酸酐基苯) 砜、5-(2, 5-二氧四羟咪喃)-3-甲基-3-环己烯基-1, 2-二羧酸酐、乙二醇双(苯偏三酸酐)、和 2, 3, 3', 4'-二苯四羧酸二酐所组成的组中的一种或多种。

8. 一种迭层体, 包括如权利要求 1 至 7 中任一项所述的芳香族聚酰亚胺膜; 以及一或二层导电层, 所述导电层设置于该芳香族聚酰亚胺膜的一或二相对侧的表面上。

9. 如权利要求 8 所述的迭层体,其中,该导电层为金属层,该金属选自铜、铝、金、锌、镓、铟、锡、银、钯、镍、铂、铬、钼、钨及其合金所组成的组中的一种或多种。

10. 如权利要求 8 所述的迭层体,其中,该芳香族聚酰亚胺膜的所述第二芳香族二胺及其与所述第一芳香族二胺的比例为:

(1) 对苯二胺,其中,所述第一芳香族二胺与对苯二胺的摩尔比例为 99-15 :1-85 ;

(2) 4,4'-氧二苯胺,其中,所述第一芳香族二胺与 4,4'-氧二苯胺的摩尔比例为 99-90 :1-10 ;或

(3) 对苯二胺及 4,4'-氧二苯胺,其中,所述第一芳香族二胺 :对苯二胺 :4,4'-氧二苯胺的摩尔比例为 98-15 :1-60 :1-25。

11. 如权利要求 10 所述的迭层体,其中,该芳香族聚酰亚胺膜于 25℃至 500℃的尺寸变化率的绝对值低于 0.45%。

12. 一种挠性太阳能电池,包括如权利要求 8 的迭层体。

13. 一种显示装置,包括:

一面板 ;以及

一挠性薄膜,与该面板电性连接,其包括:

如权利要求 1 所述的芳香族聚酰亚胺膜 ;

一金属层,配置于该芳香族聚酰亚胺膜上,且包括印刷于其上的电路图案 ;以及

一芯片,配置于该金属层上。

14. 一种制备芳香族聚酰亚胺膜的方法,包括:

于 40℃以上的温度将芳香族二胺溶解于溶剂中 ;

将该芳香族二胺与芳香族二酐进行缩合聚合反应,以获得聚酰胺酸溶液 ;

将该聚酰胺酸溶液于基板上涂布成层 ;以及

烘烤该涂布的层,以形成芳香族聚酰亚胺膜。

15. 如权利要求 14 所述的方法,其中,该芳香族二胺包含两种不同的芳香族二胺。

16. 如权利要求 14 所述的方法,其中,该芳香族聚酰亚胺膜于 25℃至 500℃的尺寸变化率的绝对值低于 0.4%。

17. 如权利要求 14 所述的方法,其中,于基板上涂布成层之前,还包括添加脱水剂及催化剂至该聚酰胺酸溶液中。

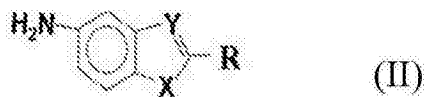
18. 如权利要求 17 所述的方法,其中,该催化剂选自杂环三级胺、脂肪族三级胺及芳香族三级胺所组成的组中的一种或多种。

19. 如权利要求 17 所述的方法,其中,该脱水剂选自脂肪族酸酐及芳香族酸酐所组成的组中的一种或多种。

20. 如权利要求 17 的方法,其中,于烘烤步骤前,还包括以 60 至 100℃的温度加热该聚酰胺酸溶液。

21. 如权利要求 14 所述的方法,其中,该烘烤温度为 150 至 450℃。

22. 如权利要求 14 所述的方法,其中,该芳香族二胺选自



其中, X 为氧原子, Y 为氮原子, 且



23. 如权利要求 14 所述的方法, 其中, 该芳香族二胺选自对苯二胺、4, 4'-氧二苯胺、或其组合。

24. 如权利要求 14 所述的方法, 其中, 该芳香族二酐选自由 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'-双-(3, 4-二羧酸酐基苯)六氟丙烷、4, 4'-氧酞酸酐、3, 3', 4, 4'-双苯砒四羧酸二酐、双(3, 4-二羧酸酐苯)砒、5-(2, 5-二氧四羟咪喃)-3-甲基-3-环己烯基-1, 2-二羧酸酐、乙二醇双(苯偏三酸酐)、和 2, 3, 3', 4'-二苯四羧酸二酐所组成的组中的一种或多种。

## 芳香族聚酰亚胺膜、其制备方法、及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及聚酰亚胺 (polyimide) 薄膜及其制造方法, 尤其涉及一种由芳香族单体所构成的聚酰亚胺薄膜。

### 背景技术

[0002] 硒化铜铟镓 (Copper Indium Gallium(di)Selenide, CIGS) 半导体由于其稳定性和转换效率均足以媲美单晶硅太阳能电池, 被认为是最有发展潜力的薄膜太阳能电池的材料。在已知的 CIGS 太阳能电池中, 多以玻璃 (尤其是钠钙玻璃) 作为基板, 并以钼金属作为电极。而且, 已知 CIGS 太阳能电池可沉积于可挠式基板 (例如聚酰亚胺) 上, 与单晶硅太阳能电池相比较, 这也是 CIGS 太阳能电池在制造成本及应用范围上的优势。

[0003] 欲达到高效率的 CIGS 太阳能电池, 必须提供低缺陷的半导体层, 而欲获得具有低缺陷密度的高质量 CIGS 半导体层, 必须以高于 450°C 的温度处理该半导体层。

[0004] 虽然 CIGS 可沉积于可挠式基板上, 且通过卷对卷技术 (roll to roll) 能快速且大量制造可挠式基板, 使得 CIGS 太阳能电池备量产潜力。然而, 在可挠式基板的材料选择上, 必须考虑热膨胀系数、耐热性、尺寸变化率、表面粗糙度等问题, 以聚酰亚胺为例, 已知的聚酰亚胺基材的耐热性虽可达约 500°C, 但其膨胀系数 (CTE) 却无法与 CIGS 半导体层或金属电极层匹配。

[0005] 已知包含聚酰亚胺成分的可挠性基板经适当的制程条件处理后, 在温度低于 200°C 时, 其膨胀系数接近 10ppm/°C, 与 CIGS 半导体层 (CTE : 9ppm/°C) 及钼金属层 (CTE : 5ppm/°C) 尚可匹配。然而, 当温度高于 450°C 时, 聚酰亚胺基材的膨胀系数通常会迅速窜升至大于 20ppm/°C, 极易造成钼金属层与半导体层之间分层、钼金属层龟裂及 / 或可挠性基板翘曲、甚至钼金属层剥落等问题。

[0006] 除了太阳能电池领域以外, 可挠性基板亦可应用于其它电子产品, 而前述可挠性材料的耐热性、热膨胀系数等问题以及可挠性基板与整体装置在制程中的匹配程度亦同样受到关注, 因此, 业界仍持续开发可挠性基板。

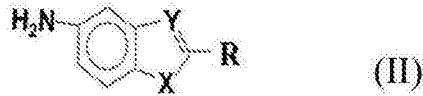
### 发明内容

[0007] 本发明提供一种芳香族聚酰亚胺膜, 于 50°C 至 500°C 下的线性热膨胀系数为约 5ppm/°C 以下, 其由下列单体所构成:

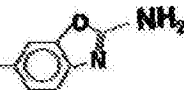

[0008] 芳香族二酐;

[0009] 第一芳香族二胺, 其选自式 (I) 或式 (II):

[0010]



[0011] 其中,式 (I) 或式 (II) 的 X 及 Y 分别选自氧原子 (O)、氮原子 (N) 或硫原子 (S), 及

[0012] R 及 R' 分别选自 、 以及

[0013] 选用的第二芳香族二胺,选自由对苯二胺 (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)、二胺基二苯砜 (diaminodiphenyl sulfone, DDS)、和 4,4'-二氨基三苯基胺 (4,4'-diamino-triphenylamine) 所组成的组中的一种或多种。

[0014] 本发明还提供前述芳香族聚酰亚胺膜所制备的迭层体、挠性太阳能电池、及显示装置。

[0015] 本发明还提供一种制备前述芳香族聚酰亚胺膜的方法,包括:于 40°C 以上的温度将第一及第二芳香族二胺溶解于一溶剂中;将该芳香族二胺与芳香族二酐进行缩合聚合反应,以获得一聚酰胺酸溶液;将该聚酰胺酸溶液于基板上涂布成层;以及烘烤该涂布的层以形成芳香族聚酰亚胺膜。

## 附图说明

[0016] 图 1 是显示本发明的芳香族聚酰亚胺膜应用于显示装置的示意图。

[0017] 图 2 是显示聚酰亚胺膜的线性热膨胀系数值与温度变化的关系图。

[0018] 图 3 是显示本发明一实施例所制成的迭层体的示意图。

[0019] 图 4A 是显示实施例 2-11 经高温处理后,金属表面特征的示意图。

[0020] 图 4B 是显示比较例 2-9 经高温处理后,金属表面特征的示意图。

[0021] 附图标记说明

[0022] 100 显示装置

[0023] 102 面板

[0024] 104 驱动单元

[0025] 106 挠性薄膜

[0026] 110 芳香族聚酰亚胺膜

[0027] 112 金属层

[0028] 200 迭层体

[0029] 202 聚酰亚胺膜

[0030] 204 金属层

[0031] 210 裂纹

## 具体实施方式

[0032] 本发明的芳香族聚酰亚胺膜,具有优异的耐热性及相对低的热膨胀系数的变化,且在 50-500℃ 的温度下,本发明的芳香族聚酰亚胺膜的热膨胀系数值几乎无温度依存性,亦即,其热膨胀系数值的稳定性极佳。

[0033] 于实施例中,本发明的芳香族聚酰亚胺膜于 50℃ 至 500℃ 下的线性热膨胀系数为约 5ppm/℃ 以下。具体而言,该线性热膨胀系数为约 0.1 至约 4.5ppm/℃,例如,0.1ppm/℃、0.5ppm/℃、1.0ppm/℃、2.0ppm/℃、2.5ppm/℃、3.0ppm/℃、3.5ppm/℃、4.0ppm/℃、4.5ppm/℃,或上述任两点所成范围内。例如,在部分实施例中,线性热膨胀系数为约 0.1-0.5ppm/℃ 或约 0.4-0.7ppm/℃。在部分实施例中为约 2.1-2.8ppm/℃ 或约 2.5-2.9ppm/℃。

[0034] 另外,本发明的芳香族聚酰亚胺膜于 50℃ 至 500℃ 下的 CTE 的变化量亦可低于 11ppm/℃,例如该变化量可低于 9、8、6、4、2ppm/℃ 等。于实施例中,该变化量较佳可低于约 8ppm/℃,更佳可低于约 4ppm/℃。于此处,该变化量是以此温度范围内所测得的 CTE 最大值与最小值之差,与前述线性热膨胀系数的数值并无相对关系。

[0035] 构成本发明的芳香族聚酰亚胺膜的单体可包括芳香族二酐、第一芳香族二胺、及第二芳香族二胺。然而,本发明不限于此,亦可省略第二芳香族二胺,亦即第二芳香族二胺可视需求而存在或不存在于该芳香族聚酰亚胺膜的单体中。该芳香族聚酰亚胺膜是通过由前述单体的缩合聚合反应所形成,该二酐单体总和对该二胺单体总和的摩尔比例为约 1 : 1,例如,约 0.90 : 1.10 或约 0.98 : 1.02。

[0036] 于实施例中,该芳香族二酐可选自自由 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'-双-(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, ODPA)、3,3',4,4'-双苯砜四羧酸二酐(3,3',4,4'-diphenylsulfone tetracarboxylic dianhydride, DSDA)、双(3,4-二羧酸酐苯)砜(bis(3,4-dicarboxyphenyl)sulfone)、5-(2,5-二氧四羟呋喃)-3-甲基-3-环己烯基-1,2-二羧酸酐(5(2,5-dioxotetrahydrofuran)-3-methyl-3-cyclohexene-1,2-dicarboxylic anhydride)(例如 B-4400)、乙二醇双(苯偏三酸酐)(ethylene glycol bis(anhydro-trimellitate))(如 TMEG-200、TMEG-100)、和 2,3,3',4'-二苯四羧酸二酐(2,3,3',4'-biphenyl tetracarboxylic anhydride)所组成的组中的一种或多种。

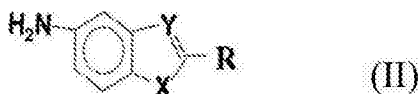
[0037] 于一实施例中,该芳香族二酐可选自 3,3',4,4'-二苯四羧酸二酐(BPDA)、苯均四酸酐(PMDA)、4,4'-氧酞酸酐(ODPA)、2,2'-双-(3,4-二羧酸酐基苯)六氟丙烷(6FDA)、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA),可为单独或组合使用。于一较佳实施例中,使用苯均四酸酐(PMDA)。

[0038] 于实施例中,该第一芳香族二胺选自式(I)或式(II):


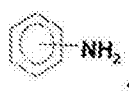
[0039]



[0040]



[0041] 其中,式 (I) 或式 (II) 的 X 及 Y 分别选自氧原子 (O)、氮原子 (N) 或硫原子 (S), X 与 Y 可为相同或不同;

[0042] 而 R 及 R' 分别选自 NH<sub>2</sub>、 或  ;

[0043] R 与 R' 可为相同或不同。

[0044] 于实施例中,该第一芳香族二胺只要符合上述化学式,可为单独使用或多种组合使用。

[0045] 于一实施例中,该第一芳香族二胺选自式 (II)。

[0046] 于一较佳实施例中,第一芳香族二胺选自式 (II),且 X 为氧原子,Y 为氮原子,且 R

为  。

[0047] 于另一较佳实施例中,该第一芳香族二胺包括苯并恶唑 (benzoxazole) 官能基,即:

[0048]



[0049] 其中 X 为氧原子,Y 为氮原子。

[0050] 于部分实施例中,仅使用该第一芳香族二胺。于其它实施例中,则以第二芳香族二胺与该第一芳香族二胺组合使用,该第一芳香族二胺占全部二胺的 15 摩尔%以上,第二芳香族二胺则占全部二胺的 85 摩尔%以下。

[0051] 于实施例中,该第二芳香族二胺可为对苯二胺 (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,可单独使用或组合使用。于较佳实施例中,该第二芳香族二胺例如为对苯二胺 (PDA)、4,4'-氧二苯胺 (4,4'-ODA)、或其组合。

[0052] 于第一与第二芳香族二胺组合使用的实施例中,该第一芳香族二胺与第二芳香族二胺的摩尔比可为约 15-99 : 85-1,例如约 15-95 : 85-5。于较佳实施例中,该第一芳香族二胺与第二芳香族二胺的摩尔比为约 15-80 : 85-20,亦即,该第一芳香族二胺占整体二胺的比例为约 15mol% 至约 80mol%,例如可为 15、20、30、40、50、65、75、80mol% 或上述任两点所成范围内的数值;而该第二芳香族二胺则占整体二胺的比例为约 20mol% 至约 85mol%,例如可为 20、25、35、50、60、70、80、85mol% 或上述任两点所成范围内的数值。

[0053] 制备前述芳香族聚酰亚胺膜的方法包括下列步骤。

[0054] 于溶剂中加入第一及第二芳香族二胺,于 40℃ 以上的温度溶解,例如可将溶剂略微加热至于 40℃、42℃、45℃、50℃ 的温度。于该溶剂中加入芳香族二酐以进行缩合聚合反



应,从而获得一聚酰胺酸溶液。

[0055] 于实施例中,该溶剂可为非质子性极性溶剂。考虑到经济效益及操作容易性,该溶剂可具有相对低的沸点(如,低于约 225°C),则可于相对低的温度下将该溶剂由聚酰亚胺膜移除。适当溶剂的实施例可包括,但非限于,二甲基乙酰胺(DMAC)、二乙基乙酰胺、N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N'-二乙基甲酰胺、N-甲基吡咯啉酮(NMP)、二甲亚砜(DMSO)、四甲基砜、N,N'-二甲基-N,N'-丙烯基脲(DMPU)、四甲基脲(TMU)、N-甲基己内酰胺、六甲基磷酰三胺、间甲酚、酚、对氯酚、2-氯-4-羟基甲苯、二乙二醇二甲醚(diglyme)、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、二恶烷(dioxane)、二氧环戊烷(dioxolane)、环己酮、环戊酮、及丁内酯,或上述的组合。于一实施例中,该溶剂为DMAC。

[0056] 于部分实施例中,于一玻璃平板或不锈钢平板上,将所得聚酰胺酸溶液涂布成层,以约 60 至 100°C 的温度烘烤约 30 分钟,以移除大部分的溶剂。接着,再以约 150 至 450°C 的温度烘烤,以形成芳香族聚酰亚胺膜。依此种实施例所形成的芳香族聚酰亚胺膜,系以「热死循环」的方式将聚酰胺酸死循环成为聚酰亚胺。

[0057] 于部分实施例中,于该聚酰胺酸溶液中添加脱水剂及催化剂,再于玻璃或不锈钢基板涂布成层,以约 60 至 100°C 的温度烘烤约 30 分钟,以移除大部分的溶剂。接着,再以约 150 至 450°C 的温度烘烤,以形成芳香族聚酰亚胺膜。依此种实施例所形成的芳香族聚酰亚胺膜,系以「化学死循环」的方式将聚酰胺酸死循环成为聚酰亚胺。

[0058] 于采用化学死循环的实施例中,该脱水剂可选自脂肪族酸酐(如醋酸酐及丙酸酐)及芳香族酸酐(如苯酸酐及邻苯二甲酸酐),可单独使用或组合使用。于一实施例中,该脱水剂为醋酸酐,而其用量为,每当量的聚酰胺酸为约 2 至 3 摩尔。

[0059] 于采用化学死循环的实施例中,该催化剂可选自杂环三级胺(例如甲吡啶(picoline)、吡啶、二甲吡啶(lutidine)、喹啉、异喹啉、喹啉(cinnoline)、喹啉、吡嗪(phthalazine)、喹唑啉、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)、脂肪族三级胺(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、及二异丙基乙基胺(DIPEA))、及芳香族三级胺(例如二甲苯胺),可单独使用或组合使用。于一实施例中,该催化剂为甲吡啶,如  $\alpha$ -甲吡啶、 $\beta$ -甲吡啶、或  $\gamma$ -甲吡啶。聚酰胺酸:脱水剂:催化剂的摩尔比可为约 1:2:1,即对每摩尔的聚酰胺酸,使用约 2 摩尔的脱水剂及约 1 摩尔的催化剂。

[0060] 于部分实施例中,亦可于该聚酰胺酸溶液中添加添加剂如加工辅助剂、抗氧化剂、光稳定剂、消光系数调节剂、阻燃剂、抗静电剂、热稳定剂、紫外线吸收剂、补强剂、色料等,以赋予该聚酰亚胺薄膜所希望的性质。

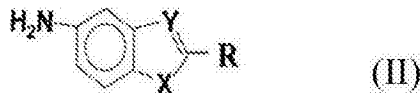
[0061] 本发明的芳香族聚酰亚胺膜为含有苯恶唑(benzoxazole)官能基(即 polybenzoxazole imide,以下亦简称为PBI)。相较于已知聚酰亚胺,本发明的PBI无须经由特别加工制程条件(例如机械延伸)即具有较低的线性热膨胀系数,尤其是在 50-500°C 的温度范围下。而且,包含 15-85mol% 的具有苯恶唑官能基的二胺与 85-20mol% 的对苯二胺的PBI具有更佳的线性热膨胀系数,此种PBI于 50-500°C 的温度范围下的热膨胀系数极为稳定,几乎无温度依存性。

[0062] 本发明的芳香族聚酰亚胺膜尤其适合应用于挠性基板、挠性太阳能电池的基板、及显示装置的基板。

[0063] 于一实施例中,于本发明的芳香族聚酰亚胺膜的一表面上设置一导电层,而获得一迭层体。于部分实施例中,该迭层体还包括第二导电层,设置于相对于该芳香族聚酰亚胺膜第一表面的第二表面上。该第一及/或第二导电层为金属层,该金属选自铜、铝、金、锡、锌、镓、铟、银、钯、镍、铂、铬、钼、钨及其合金所组成的组中的一种或多种。

[0064] 于较佳实施例中,该芳香族聚酰亚胺膜所使用的二胺单体仅包括如式(II)所示的第一芳香族二胺:

[0065]



[0066] 其中, X 为氧原子, Y 为氮原子, 且



[0068] 于一些实施例中,根据该层迭体所希望的特性,该芳香族聚酰亚胺膜所使用的二胺单体可由上述第一芳香族二胺以及选自下列任一组的第二芳香族二胺所组成:

[0069] (1) 对苯二胺,其中,该第一芳香族二胺与对苯二胺的摩尔比例为约 99-15 : 1-85 ;

[0070] (2) 4,4'-氧二苯胺,其中,该第一芳香族二胺与 4,4'-氧二苯胺的摩尔比例为约 99-90 : 1-10 ;或

[0071] (3) 对苯二胺及 4,4'-氧二苯胺,其中,该第一芳香族二胺:对苯二胺: 4,4'-氧二苯胺的摩尔比例为约 98-15 : 1-60 : 1-25。

[0072] 于本发明的层迭体中,该芳香族聚酰亚胺膜于 25℃ 至 500℃ 下的尺寸变化率的绝对值低于 0.45%, 较佳为约 0.4% 以下,例如 0.38%、0.35%、0.2%、0.1%、0%。

[0073] 于一实施例中,该层迭体所包括的第一及/或第二导电层,分别具有 1 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 以下的厚度,较佳为 0.25-1  $\mu\text{m}$ , 例如 0.75  $\mu\text{m}$ 、0.6  $\mu\text{m}$ 、0.4  $\mu\text{m}$ 、0.3  $\mu\text{m}$ 、或介于上述任两点之间。

[0074] 本发明的层迭体具有极优异的尺寸稳定性,可维持良好的表面平坦度,尤其可耐高温处理,其所包含的金属导电层即使经高温处理仍可维持优异的完整性,不易产生裂纹、破损等缺陷,而层迭体亦不易产生翘曲、变形。因此,本发明的层迭体可作为挠性基板而进行后续加工,例如,于一实施例中,该迭层体可应用于挠性太阳能电池。

[0075] 于一实施例中,本发明的芳香族聚酰亚胺膜可应用于显示装置中。图 1 为显示本发明的芳香族聚酰亚胺膜应用于显示装置 100 的示意图。显示装置 100 可包括:一面板 102、以及设有驱动单元 104 的挠性薄膜 106。挠性薄膜 106 可包括本发明的芳香族聚酰亚胺膜 110、及一或更多金属层 112,金属层 112 配置于芳香族聚酰亚胺膜 110 上,且包括印刷于其上的电路图案。驱动单元 104 例如为 IC 芯片,配置于金属层 112 上。

[0076] 本发明的芳香族聚酰亚胺膜亦可应用于软性电路板 (FPC)、刚性电路板 (rigid printed board)、软刚性电路板 (flexible-rigid printed board)、发光二极管 (LED)、液晶显示器 (TFT-LCD)、有机发光二极管 (OLED)、主动式有机发光二极管 (AMOLED)、太阳能电池 (solar cell)、可携式通讯装置 (portable communication device)、数码相机、笔记型计算机 (laptop)、电子书 (e-book)、平板计算机 (tablet PC)、塑料芯片 (plastic chip) 等

电子产品。

[0077] 芳香族聚酰亚胺膜的制备及其特性

[0078] 实施例 1-1

[0079] 将 32.19 克的 6-氨基-2-(对-氨基苯基)苯并恶唑(6-amino-2-(p-aminophenyl)benzoxazole, PBOA) 及 3.86 克对苯二胺(PDA) 与 300 克的二甲基乙酰胺(DMAC) 置入三颈烧瓶内, 于 40℃ 下搅拌至完全溶解。再加入 38.95 克的均苯四甲酸二酐(PMDA)。于此实施例中, PBOA、PDA 与 PMDA 单体占反应溶液总重量的 20wt%, PBOA 与 PDA 的摩尔比约为 80 : 20。持续搅拌上述混合物, 并于 25℃ 反应 20 小时, 可获得聚酰胺酸溶液。该聚酰胺酸溶液于 25℃ 的黏度为 140000cps。

[0080] 将该聚酰胺酸溶液涂布于玻璃板上, 并于烘箱内以 80℃ 加热约 30 分钟, 以移除大多数的溶剂。接着, 以 170℃ 至 420℃ 加热约 4 小时将该聚酰胺酸溶液烤干成膜, 即为本发明含 PBI 的聚酰亚胺膜, 其厚度为约 38 微米(μm)。

[0081] 实施例 1-2

[0082] 重复实施例 1-1 的步骤, 但各成份重量改为约 27.30 克的 PBOA、约 7.05 克的 PDA 及约 40.65 克的 PMDA。于此实施例中, 单体占反应溶液总重量的 20wt%, PBOA 与 PDA 的摩尔比约为 65 : 35。

[0083] 实施例 1-3

[0084] 重复实施例 1-1 的步骤, 但各成份重量改为约 21.96 克的 PBOA、约 10.53 克的 PDA 及约 42.51 克的 PMDA。于此实施例中, 单体占反应溶液总重量的 20wt%, PBOA 与 PDA 的摩尔比约为 50 : 50。

[0085] 实施例 1-4

[0086] 重复实施例 1-1 的步骤, 但各成份重量改为约 16.11 克的 PBOA、约 14.35 克的 PDA 及约 44.55 克的 PMDA。于此实施例中, 单体占反应溶液总重量的 20wt%, PBOA 与 PDA 的摩尔比约为 35 : 65。

[0087] 实施例 1-5

[0088] 重复实施例 1-1 的步骤, 但各成份重量改为约 9.67 克的 PBOA、约 18.54 克的 PDA 及约 46.79 克的 PMDA。于此实施例中, 单体占反应溶液总重量的 20wt%, PBOA 与 PDA 的摩尔比约为 20 : 80。

[0089] 实施例 1-6

[0090] 重复实施例 1-1 的步骤, 但各成份重量改为约 7.37 克的 PBOA、约 20.4 克的 PDA 及约 47.59 克的 PMDA。于此实施例中, 单体占反应溶液总重量的 20wt%, PBOA 与 PDA 的摩尔比约为 15 : 85。

[0091] 实施例 1-7

[0092] 将 32.19 克 PBOA 及 3.86 克 PDA 与 300 克 DMAC 置入三颈烧瓶内, 于约 40℃ 下搅拌至完全溶解。再加入约 38.95 克 PMDA。于此实施例中, PBOA、PDA 与 PMDA 单体约占反应溶液总重量的 20wt%, PBOA 与 PDA 的摩尔比约为 80 : 20。持续搅拌上述混合物, 并于约 25℃ 反应约 20 小时, 可获得聚酰胺酸溶液。该聚酰胺酸溶液于 25℃ 的黏度为 140,000cps。

[0093] 添加醋酸酐及甲基吡啶作为反应时的催化剂, 其添加比例为聚酰胺酸溶液 : 醋酸酐 : 甲基吡啶的摩尔比为约 1 : 2 : 1。于搅拌均匀后, 将该聚酰胺酸溶液涂布于玻璃板

上,并于烘箱内以约 80℃加热约 30 分钟,以移除大多数的溶剂。接着,以约 170℃至 420℃加热约 4 小时将该聚酰胺酸溶液烤干成膜,即为以化学死循环方式所形成含有 PBI 的聚酰亚胺膜,其厚度为约 38 μm。

[0094] 实施例 1-8

[0095] 重复实施例 1-7 的步骤,但各成份重量改为约 21.96 克的 PBOA、约 10.53 克的 PDA 及约 42.51 克的 PMDA。于此实施例中,单体约占反应溶液总重量的 20wt%,PBOA 与 PDA 的摩尔比约为 50 : 50。

[0096] 实施例 1-9

[0097] 重复实施例 1-7 的步骤,但各成份重量改为约 9.67 克的 PBOA、约 18.54 克的 PDA 及约 46.79 克的 PMDA。于此实施例中,单体约占反应溶液总重量的 20wt%,PBOA 与 PDA 的摩尔比约为 20 : 80。

[0098] 比较例 1-1

[0099] 重复实施例 1-1 的步骤,但各成份重量改为约 4.52 克的 PBOA、约 21.9 克的 PDA 及约 48.58 克的 PMDA。于此实施例中,单体约占反应溶液总重量的 20wt%,PBOA 与 PDA 的摩尔比约为 9 : 91。

[0100] 比较例 1-2

[0101] 重复实施例 1-1 的步骤,但各成份重量改为约 2.55 克的 PBOA、约 23.19 克的 PDA 及约 49.27 克的 PMDA。于此实施例中,单体约占反应溶液总重量的 20wt%,PBOA 与 PDA 的摩尔比约为 5 : 95。

[0102] 比较例 1-3

[0103] 重复实施例 1-1 的步骤,但各成份重量改为约 34.64 克的 PBOA、约 2.27 克的 PDA 及约 38.1 克的 PMDA。于此实施例中,单体约占反应溶液总重量的 20wt%,PBOA 与 PDA 的摩尔比约为 88 : 12。

[0104] 比较例 1-4

[0105] 重复实施例 1-1 的步骤,但各成份重量改为约 38.109 克的 PBOA 及约 36.89 克的 PMDA。于此实施例中,单体约占反应溶液总重量的 20wt%。

[0106] 比较例 1-5

[0107] 重复实施例 1-1 的步骤,但各成份重量改为约 24.85 克的 PDA 及约 50.15 克的 PMDA。于此实施例中,单体约占反应溶液总重量的 20wt%。

[0108] 比较例 1-6

[0109] 重复实施例 1-3 的步骤,但将 PDA 及 PBOA 的溶解步骤改为于 30℃下搅拌溶解 20 分钟,再加入 PMDA。

[0110] 比较例 1-7

[0111] 重复实施例 1-3 的步骤,但将 PDA 及 PBOA 的溶解步骤改为于 20℃下搅拌溶解 20 分钟,再加入 PMDA。

[0112] 比较例 1-8

[0113] 重复实施例 1-7 的步骤,但各成份重量改为约 20.15 克的 PDA 及 54.85 克的 BPDA。于此实施例中,单体占反应溶液总重量的 20wt%。

[0114] 比较例 1-9

[0115] 重复实施例 1-1 的步骤,但各成份重量改为约 20.15 克的 PDA 及 54.85 克的 BPDA。于此实施例中,单体占反应溶液总重量的 20wt%。

[0116] 比较例 1-10

[0117] 重复实施例 1-7 的步骤,但各成份重量改为约 18.82 克的 PDA、8.711 克的 ODA 及 47.47 克的 PMDA。于此实施例中,单体占反应溶液总重量的 20wt%。

[0118] 线性热膨胀系数的测试

[0119] 以热机械分析仪(机型 TMAQ400,购自 TA Instruments)进行测试。取长 15 毫米(mm)且宽 4 毫米的聚酰亚胺膜作为待测样品。于氮气环境下,以约 20°C / 分钟速率将待测样品由约 50°C 加热至 500°C,再以 20°C / 分钟的速率降温至 50°C。接着,以相同条件进行第二次升温,由 50°C 加热至 500°C,并分别测量 200°C、350°C 及 500°C 时的待测样品的尺寸变化。采用第二次升温的测量数据是避免残留应力的影响。

[0120] 以下列公式求得平均线性热膨胀系数(LCTE):

$$[0121] \quad \text{LCTE}(\text{ppm}/^\circ\text{C}) = (L-L_0) / \{L_0 \times (T-T_0)\} \times 10^6 = \alpha$$

[0122] 式中, $L_0$ 为约 50°C 时待测样品的长度; $L$ 为在温度  $T$  下所测量的待测样品的长度; $T_0$ 为 50°C; $T$ 为测量温度(200、350 及 500°C)。

[0123] 接着依 LCTE 测量结果,分别计算聚酰亚胺膜在不同温度区段的 LCTE 差异及其 LCTE 变异值(variation)。各参数定义如下:

[0124] (1)  $\alpha_1 = 200^\circ\text{C}$  的 LCTE;

[0125] (2)  $\alpha_2 = 350^\circ\text{C}$  的 LCTE;

[0126] (3)  $\alpha_3 = 500^\circ\text{C}$  的 LCTE ( $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ 、 $\alpha_3$  的  $T_0$  均为 50°C);

[0127] (4)  $R_1 = \alpha_3 - \alpha_1$ ;

[0128] (5)  $R_2 = \alpha_3 - \alpha_2$ ;

[0129] (6)  $|\Delta R| = |R_2| - |R_1|$ ;

[0130] (7) LCTE 变异值 ( $\alpha_{\max} - \alpha_{\min}$ ): 将待测样品于约 100°C 至 500°C 的温度范围下,每间隔 10°C 进行测量并利用前述 LCTE 计算公式计算其  $\alpha$  值;最大的  $\alpha$  值与最小的  $\alpha$  值之差即为该待测样品的 LCTE 变异值。

[0131] 测试结果如下表 1 所示。

[0132]

表 1、

	二胺 (mol %)			二酐 (mol %)			溶解温度(°C)	死循环方式	LCTE (ppm/°C)			$\Delta R$	LCTE 变异值 ( $\alpha_{max} - \alpha_{min}$ )	
	PBOA	PDA	ODA	PMDA	BPDA	$\alpha_1$			$\alpha_2$	$\alpha_3$	R <sub>1</sub>			R <sub>2</sub>
实施例 1-1	80	20	0	100	0	3.5	3.6	5.0	0.8	0.7	0.1	10.7		
实施例 1-2	65	35	0	100	0	2.6	2.8	3.2	0.6	0.4	0.2	6.3		
实施例 1-3	50	50	0	100	0	2.1	2.2	2.8	0.7	0.6	0.7	10.6		
实施例 1-4	35	65	0	100	0	2.5	2.9	3.1	0.6	0.2	0.4	7.4		
实施例 1-5	20	80	0	100	0	2.2	2.5	2.8	0.6	0.3	0.3	8.2		
实施例 1-6	15	85	0	100	0	2.3	2.1	2.4	0.1	0.3	0.2	6.8		
实施例 1-7	80	20	0	100	0	0.51	0.44	0.68	0.17	0.24	0.07	4.5		
实施例 1-8	50	50	0	100	0	0.3	0.13	0.18	0.12	0.05	0.07	3.3		
实施例 1-9	20	80	0	100	0	0.32	0.23	0.22	0.09	0.01	0.08	2.1		
比较例 1-1	9	91	0	100	0	膜过脆无法测量								
比较例 1-2	5	95	0	100	0	膜过脆无法测量								
比较例 1-3	88	12	0	100	0	4.2	3.8	5.0	0.8	1.2	0.4	11.2		
比较例 1-4	100	0	0	100	0	4.3	3.8	5.1	0.8	1.3	0.5	12.7		
比较例 1-5	0	100	0	100	0	无法成膜								
比较例 1-6	50	50	0	100	0	4.4	4.8	5.4	1.0	0.6	0.4	8.5		
比较例 1-7	50	50	0	100	0	4.2	5.2	5.6	1.4	0.4	1.0	9.0		
比较例 1-8	0	100	0	100	0	7.7	8.9	6.9	0.8	2.0	1.2	9.4		
比较例 1-9	0	100	0	100	0	12.8	16.4	20.2	7.4	3.8	3.6	19.3		
比较例 1-10	0	20	80	100	0	28.8	31.3	36.3	7.5	5.0	2.5	50.5		

[0133] 为方便比较,另取实施例 1-3、1-8 与比较例 1-4、1-8、1-9、1-10(由于比较例 1-5 无法成膜故省略)的数据绘制其于 100°C 至 500°C 的温度范围下的 LCTE 值的曲线图,如第

2 图所示。

#### [0134] 热裂解温度的测试

[0135] 以热重分析仪（机型 TGA(Q50)，购自 TA Instruments）进行分析。将待测样品以 10°C / 分钟的升温速率由约 50°C 升温至约 800°C，由热重量损失曲线中，以 50°C 为基准，测量样本经加热裂解达 5% 的重量减少时的温度 ( $T_d5\%$ )。

[0136] 本发明实施例 1-1 至 1-9 的芳香族聚酰亚胺膜的  $T_d5\%$  均高于约 600°C。比较例 1-1 及 1-2 因膜过脆、比较例 1-5 因无法成膜而未测得  $T_d5\%$ ；比较例 1-10 的  $T_d5\%$  为高于约 580°C；其余比较例的  $T_d5\%$  高于约 600°C。

[0137] 综观前述实施例 1 的测试结果，本发明的含有苯恶唑官能基的芳香族聚酰亚胺膜确实具有较低的线性热膨胀系数，且其线性热膨胀系数具有低变异性，由实施例 1-1 至 1-9 显示，该数值的变化量于 50°C 至 500°C 的温度范围下可低于 11ppm/°C，例如低于 8ppm/°C，或更佳低于 4ppm/°C。另外，本发明芳香族聚酰亚胺膜同时具备优异的耐热性质，即使于高温下 (> 350°C) 仍可维持低线性热膨胀系数值。

[0138] 另外，在制程上，芳香族二胺的溶解温度会显著影响整体聚酰亚胺膜的性质。当溶解温度达 40°C 以上时，可使终产物聚酰亚胺膜的线性热膨胀系数值大幅降低，例如参照实施例 1-3、比较例 1-6 及 1-7 的结果所示。

[0139] 本发明的含有苯恶唑官能基的芳香族聚酰亚胺膜可适用于热死循环或化学死循环的制程，均可获得优异的物理性质。如图 2 所示，与比较例相较，实施例 1-3 及实施例 1-8 的线性热膨胀系数值相对较低，且随温度提升所产生的变动较小，尤其当温度提升至 300°C - 350°C 以上。进一步而言，采用化学死循环（如实施例 1-8）可获得更为优异的芳香族聚酰亚胺膜，其线性热膨胀系数值几乎不随温度而变化（其线性热膨胀系数变化量相较于比较例降低约 3-15 倍以上），无温度依存性，显得更为稳定，对于后续应用于太阳能电池、有机发光二极管、塑料芯片等产品的高温制程相当有利。

#### [0140] 迭层体的制备及其特性

[0141] 图 3 为显示本发明一实施例所制成的迭层体 200 的示意图。迭层体 200 可包含一聚酰亚胺膜 202、及形成于聚酰亚胺膜 202 两相对表面的金属层 204。迭层体 200 可具有各种应用，例如挠性太阳能电池、挠性电路板等等。有关聚酰亚胺膜 202 及金属层 204 的制程，以下各实施例及比较例将提供详细说明。

#### [0142] 实施例 2-1

[0143] 将约 50.812 克 PBOA 与 400 克 DMAC 置于三颈烧瓶内，于 40°C 下搅拌至完全溶解后，加入约 49.188 克 PMDA。于此实施例中，PBOA 与 PMDA 单体占反应溶液总重量的 20wt%。持续搅拌上述混合物，并于 25°C 反应 20 小时，可获得聚酰胺酸溶液。该聚酰胺酸溶液于 25°C 的黏度为 140,000cps。

[0144] 将该聚酰胺酸溶液涂布于玻璃板上，并于烘箱内以 80°C 加热约 30 分钟，以移除大多数的溶剂。接着，以 170°C 至 420°C 加热约 4 小时将该聚酰胺酸溶液烤干成膜，将该膜自玻璃板剥离，即获得本发明含 PBI 的聚酰亚胺膜，其厚度为约 50  $\mu\text{m}$ 。

[0145] 接着，取上述聚酰亚胺膜，将金属钼 (Mo) 以溅镀方式镀于该聚酰亚胺薄膜的两表面。溅镀条件为：溅镀功率为 10W、温度为 150°C、压力为  $5 \times 10^{-6}$  托耳 (torr)。各钼金属层的厚度可通过溅镀时间及溅镀次数控制。于本实施例中，钼金属层的厚度为 0.4  $\mu\text{m}$ 。

[0146] 实施例 2-2

[0147] 重复实施例 2-1 的步骤,但使用两种二胺单体,各成份重量为约 48.918 克的 PBOA、约 1.235 克的 PDA、约 49.847 克的 PMDA。于此实施例中,单体占反应溶液总重量的百分比约 20wt%,PBOA 与 PDA 的摩尔比约为 95 : 5,钼金属层的厚度为 0.4 μm。

[0148] 实施例 2-3

[0149] 重复实施例 2-1 的步骤,但使用两种二胺单体,各成份重量改为约 42.92 克的 PBOA、约 5.146 克的 PDA、约 51.934 克的 PMDA。于此实施例中,单体占反应溶液总重量的百分比约 20wt%,PBOA 与 PDA 的摩尔比约为 80 : 20,钼金属层的厚度为 0.4 μm。

[0150] 实施例 2-4

[0151] 重复实施例 2-1 的步骤,但使用两种二胺单体,各成份重量改为约 36.397 克的 PBOA、约 9.399 克的 PDA、约 54.205 克的 PMDA。于此实施例中,单体占反应溶液总重量的百分比约 20wt%,PBOA 与 PDA 的摩尔比约为 65 : 35,钼金属层的厚度为 0.4 μm。

[0152] 实施例 2-5

[0153] 重复实施例 2-2 的步骤,但使用两种二胺单体,各成份重量改为约 29.277 克的 PBOA、约 14.041 克的 PDA、约 56.682 克的 PMDA。于此实施例中,单体占反应溶液总重量的百分比约 20wt%,PBOA 与 PDA 的摩尔比约为 50 : 50,钼金属层的厚度为 0.4 μm。

[0154] 实施例 2-6

[0155] 重复实施例 2-2 的步骤,但使用两种二胺单体,各成份重量改为约 21.476 克的 PBOA、约 19.127 克的 PDA、约 59.397 克的 PMDA。于此实施例中,单体占反应溶液总重量的百分比约 20wt%,PBOA 与 PDA 的摩尔比约为 35 : 65,钼金属层的厚度为 0.4 μm。

[0156] 实施例 2-7

[0157] 重复实施例 2-2 的步骤,但使用两种二胺单体,各成份重量改为约 9.832 克的 PBOA、约 26.719 克的 PDA、约 63.45 克的 PMDA。于此实施例中,单体占反应溶液总重量的百分比约 20wt%,PBOA 与 PDA 的摩尔比约为 15 : 85,钼金属层的厚度为 0.4 μm。

[0158] 实施例 2-8

[0159] 重复实施例 2-2 的步骤,但使用两种二胺单体,各成份重量改为约 48.409 克的 PBOA、约 2.263 克的 ODA、约 49.328 克的 PMDA。于此实施例中,单体占反应溶液总重量的百分比约 20wt%,PBOA 与 ODA 的摩尔比约为 95 : 5,钼金属层的厚度为 0.4 μm。

[0160] 实施例 2-9

[0161] 重复实施例 2-2 的步骤,但使用两种二胺单体,各成份重量改为约 45.993 克的 PBOA、约 4.538 克的 ODA、约 49.469 克的 PMDA。于此实施例中,单体占反应溶液总重量的百分比约 20wt%,PBOA 与 ODA 的摩尔比约为 90 : 10,钼金属层的厚度为 0.4 μm。

[0162] 实施例 2-10

[0163] 重复实施例 2-2 的步骤,但使用三种二胺单体,各成份重量改为约 27.625 克的 PBOA、约 6.624 克的 PDA、约 12.267 克的 ODA、约 53.484 克的 PMDA。于此实施例中,单体占反应溶液总重量的百分比约 20wt%,PBOA、PDA 与 ODA 的摩尔比约为 50 : 25 : 25,钼金属层的厚度为 0.4 μm。

[0164] 实施例 2-11

[0165] 将约 50.812 克 PBOA 与 400 克 DMAC 置于三颈烧瓶内,于 40℃ 下搅拌至完全溶解后,



加入约 49.188 克 PMDA。于此实施例中, PBOA 与 PMDA 单体占反应溶液总重量的 20wt%。持续搅拌上述混合物, 并于 25°C 反应 20 小时, 可获得聚酰胺酸溶液。该聚酰胺酸溶液于 25°C 的黏度为 140,000cps。

[0166] 添加醋酸酐及甲基吡啶作为反应时的催化剂, 其添加比例为聚酰胺酸溶液: 醋酸酐: 甲基吡啶的摩尔比为约 1 : 2 : 1。于搅拌均匀后, 将该聚酰胺酸溶液涂布于玻璃板上, 并于烘箱内以约 80°C 加热约 30 分钟, 以移除大多数的溶剂。接着, 以约 170°C 至 420°C 加热约 4 小时将该聚酰胺酸溶液烤干成膜, 即为以化学死循环方式所形成含有 PBI 的聚酰亚胺膜, 其厚度为约 50  $\mu\text{m}$ 。

[0167] 接着, 如实施例 2-1 所示的步骤进行钼金属层制备。

[0168] 实施例 2-12

[0169] 重复实施例 2-11 的步骤, 但使用两种二胺单体, 各成份重量改为约 29.277 克的 PBOA、约 14.041 克的 PDA、约 56.682 克的 PMDA。于此实施例中, 单体占反应溶液总重量的百分比约 20wt%, PBOA 与 PDA 的摩尔比约为 50 : 50, 钼金属层的厚度为 0.4  $\mu\text{m}$ 。

[0170] 实施例 2-13

[0171] 重复实施例 2-1 的步骤, 但钼金属层的厚度为 1  $\mu\text{m}$ 。

[0172] 实施例 2-14

[0173] 重复实施例 2-11 的步骤, 但钼金属层的厚度为 1  $\mu\text{m}$ 。

[0174] 比较例 2-1

[0175] 重复实施例 2-1 的步骤, 但各成份重量改为约 41.117 克的 PBOA、约 9.129 克的 ODA、约 49.754 克的 PMDA。于此实施例中, 单体占反应溶液总重量的百分比约 20wt%, PBOA 与 ODA 的摩尔比约为 80 : 20, 钼金属层的厚度为 0.4  $\mu\text{m}$ 。

[0176] 比较例 2-2

[0177] 重复实施例 2-1 的步骤, 但各成份重量改为约 33.699 克的 PBOA、约 16.115 克的 ODA、约 50.186 克的 PMDA。于此实施例中, 单体占反应溶液总重量的百分比约 20wt%, PBOA 与 ODA 的摩尔比约为 65 : 35, 钼金属层的厚度为 0.4  $\mu\text{m}$ 。

[0178] 比较例 2-3

[0179] 重复实施例 2-1 的步骤, 但各成份重量改为约 26.15 克的 PBOA、约 23.222 克的 ODA、约 50.627 克的 PMDA。于此实施例中, 单体占反应溶液总重量的百分比约 20wt%, PBOA 与 ODA 的摩尔比约为 50 : 50, 钼金属层的厚度为 0.4  $\mu\text{m}$ 。

[0180] 比较例 2-4

[0181] 重复实施例 2-1 的步骤, 但各成份重量改为约 10.647 克的 PBOA、约 37.821 克的 ODA、约 51.532 克的 PMDA。于此实施例中, 单体占反应溶液总重量的百分比约 20wt%, PBOA 与 ODA 的摩尔比约为 20 : 80, 钼金属层的厚度为 0.4  $\mu\text{m}$ 。

[0182] 比较例 2-5

[0183] 重复实施例 2-1 的步骤, 但各成份重量改为约 2.686 克的 PBOA、约 45.318 克的 ODA、约 51.996 克的 PMDA。于此实施例中, 单体占反应溶液总重量的百分比约 20wt%, PBOA 与 ODA 的摩尔比约为 5 : 95, 钼金属层的厚度为 0.4  $\mu\text{m}$ 。

[0184] 比较例 2-6

[0185] 重复实施例 2-1 的步骤, 但各成份重量改为约 33.129 克的 PDA、约 66.871 克的

PMDA。于此实施例中,单体占反应溶液总重量的百分比约 20wt%。聚酰亚胺膜易脆无法成型。

[0186] 比较例 2-7

[0187] 重复实施例 2-1 的步骤,但各成份重量改为约 47.847 克的 ODA、约 52.153 克的 PMDA。于此实施例中,单体占反应溶液总重量的百分比约 20wt%,钼金属层的厚度为 0.4 μm。

[0188] 比较例 2-8

[0189] 重复实施例 2-1 的步骤,但各成份重量改为约 14.516 克的 PDA、约 26.882 克的 ODA、约 58.602 克的 PMDA。于此实施例中,单体占反应溶液总重量的百分比约 20wt%,PBOA 与 ODA 的摩尔比约为 50 : 50,钼金属层的厚度为 0.4 μm。

[0190] 比较例 2-9

[0191] 重复实施例 2-1 的步骤,但钼金属层的厚度为 1.5 μm。

[0192] 比较例 2-10

[0193] 重复实施例 2-11 的步骤,但钼金属层的厚度为 1.5 μm。

[0194] 聚酰亚胺膜的尺寸变化率的测试

[0195] 本测试例以尚未溅镀钼金属的聚酰亚胺膜进行测量。

[0196] 以热机械分析仪(机型 TMAQ400,购自 TA Instruments)进行,待测样品为长 15mm 且宽 4mm 的聚酰亚胺膜,于氮气环境下,以约 20°C / 分钟速率将待测样品由约 25°C 加热至 500°C,再以 20°C / 分钟的速率降温至 25°C。接着,以相同条件进行第二次升温,由 25°C 加热至 500°C,并测量 25°C 及 500°C 时的待测样品的尺寸。采用第二次升温的测量数据是避免残留应力的影响。

[0197] 以下列公式求得尺寸变化率(x)的绝对值:

[0198] 尺寸变化率的绝对值  $|x| = |(L-L_0)/L_0| \times 100\%$

[0199] 式中, $L_0$ 为约 25°C 时待测样品的长度; $L$ 为约 500°C 时待测样品的长度。

[0200] 迭层体的平坦性的测试

[0201] (1) 表面特征:

[0202] 取尺寸为 10cm×10cm 的镀有钼金属层的聚酰亚胺膜作为待测样品。将样品置入 10<sup>2</sup>托耳低压的快速升温炉(rapid thermal processing oven)中,以 150°C / 分钟的加热速率由室温升温至 550°C,维持此温度 5 分钟,再将高温炉冷却至室温后取出样品。以光学显微镜检查该样品,观察钼金属层是否产生裂纹。以实施例 2-11 及比较例 2-9 为例,其经高温处理后的表面特征分别如图 4A 及图 4B 所示。

[0203] (2) 翘曲度:

[0204] 将经过上述高温处理的样品(请确认)置于一平坦的平台上,以平台表面为基准点,测量样品四个角离该基准点的高度(即,样品向上翘曲的高度),并取平均值做为该样品的翘曲度。

[0205] 综合(1)及(2)结果,评估该迭层体的平坦性并分类如下:

[0206] 极佳:翘曲度小于或等于 0.1cm,且钼金属层无裂纹。

[0207] 佳:翘曲度大于 0.1cm,但小于或等于 0.5cm,且钼金属层无裂纹。

[0208] 差:翘曲度大于 0.5cm,但小于或等于 1.0cm,且钼金属层有裂纹。

- [0209] 极差 :翘曲度大于 1.0cm,且钼金属层有裂纹。
- [0210] 迭层体的片电阻的测试 :
- [0211] 以低阻抗分析仪 (购自日本三菱化学,型号 MCP-T600) 进行测定。
- [0212] 前述测试结果如下表 2 所示。

[0213]

表 2、

	二胺 (mol %)			二酐 (mol %)	死循环方式	尺寸变化率的绝对值  x		金属层		选层体的平均性评估
	PBOA	PDA	ODA			PMDA	厚度 (μm)	片电阻 (Ω/square)	μm	
实施例 2-1	100	0	0	100	热	32.6	0.20	0.4	1.4	佳
实施例 2-2	95	5	0	100	热	29.2	0.18	0.4	1.42	佳
实施例 2-3	80	20	0	100	热	18.5	0.12	0.4	1.37	极佳
实施例 2-4	65	35	0	100	热	9.4	0.06	0.4	1.38	极佳
实施例 2-5	50	50	0	100	热	18.7	0.12	0.4	1.42	极佳
实施例 2-6	35	65	0	100	热	8.6	0.05	0.4	1.43	极佳
实施例 2-7	15	85	0	100	热	1.1	0.01	0.4	1.45	极佳
实施例 2-8	95	0	5	100	热	35.8	0.23	0.4	1.48	佳
实施例 2-9	90	0	10	100	热	61.6	0.38	0.4	1.42	佳
实施例 2-10	50	25	25	100	热	38.7	0.24	0.4	1.39	佳
实施例 2-11	100	0	0	100	化学	17.8	0.11	0.4	1.38	极佳
实施例 2-12	50	50	0	100	化学	0.12	0	0.4	1.44	极佳
实施例 2-13	100	0	0	100	热	32.6	0.20	1	0.18	佳

[0214]

实施例 2-14	100	0	0	0	100	化学	17.8	0.11	1	0.17	极佳
比较例 2-1	80	0	20	0	100	热	72.5	0.45	0.4	无法测得	差
比较例 2-2	65	0	35	0	100	热	90.3	0.57	0.4	无法测得	差
比较例 2-3	50	0	50	0	100	热	133.7	0.84	0.4	无法测得	差
比较例 2-4	20	0	80	0	100	热	171.1	1.07	0.4	无法测得	极差
比较例 2-5	5	0	95	0	100	热	244	1.53	0.4	无法测得	极差
比较例 2-6	0	100	0	0	100	热	无法成膜				
比较例 2-7	0	0	100	0	100	热	247.2	1.54	0.4	无法测得	极差
比较例 2-8	0	50	50	0	100	热	154.9	0.97	0.4	无法测得	极差
比较例 2-9	100	0	0	0	100	热	32.6	0.20	1.5	无法测得	极差
比较例 2-10	100	0	0	0	100	化学	17.8	0.11	1.5	无法测得	差

\*无法测得：因片电阻过大以致于无法测得。

[0215] 综观前述测试结果,使用本发明所制备的层迭体确实具备优异的尺寸稳定性,尤其是使用以 PBOA(实施例 1) 或 PBOA/PDA 及 / 或 ODA(实施例 2-14) 以特定比例组合的二

胺单体, 据此形成的芳香族聚酰亚胺膜即使经高温处理, 其尺寸变化率非常低, 因此, 可提供相对稳定的环境给镀于其上的金属导电层, 降低或防止该金属层因聚酰亚胺膜变形而随之产生裂纹、破损等缺陷, 进一步可避免该层迭体翘曲。

[0216] 其中, 使用热死循环处理的芳香族聚酰亚胺膜可提供该层迭体极佳的尺寸稳定性, 而使用化学死循环处理的膜 (实施例 2-1、2-5、2-11 及 2-12) 则可更进一步提高尺寸稳定性。

[0217] 由前述实施例与比较例可知, 如果希望获得所希望的尺寸稳定性的层迭体, 较佳的芳香族聚酰亚胺膜的尺寸变化率绝对值  $|X|$  应低于 0.45%。如比较例 2-1 至 2-8 所示, 当尺寸变化率增加 (约 0.45 ~ 1.52%), 则该层迭体的平坦性较差。而厚度低于  $1\ \mu\text{m}$  的金属层可进一步避免金属层表面产生裂纹、及层迭体翘曲、片电阻过高 (实施列 2-1、2-13 及比较例 2-9、2-10), 可参照图 4A 和图 4B, 图 4A 为本发明实施例 2-11, 经高温处理后, 金属层表面 204A 仍维持完整且平坦; 图 4B 为比较例 2-9, 经高温处理后, 金属层表面 204B 出现明显裂纹 210。

[0218] 由于本发明层迭体可耐高温, 并具有优异的尺寸稳定性、平坦性及导电性, 因此, 对于后续应用于太阳能电池、有机发光二极管、塑料芯片等产品的高温制程相当有利。据此制备的太阳能电池 (如硒化铜镉镓 (Copper Indium Gallium Diselenide, CIGS) 太阳能电池) 亦具有较佳光电转换效率。

[0219] 上述特定实施例的内容是为了详细说明本发明, 然而, 这些实施例仅用于说明, 并非意欲限制本发明。本领域技术人员可理解, 在不悖离后附权利要求所界定的范畴下针对本发明所进行的各种变化或修改是落入本发明的一部分。

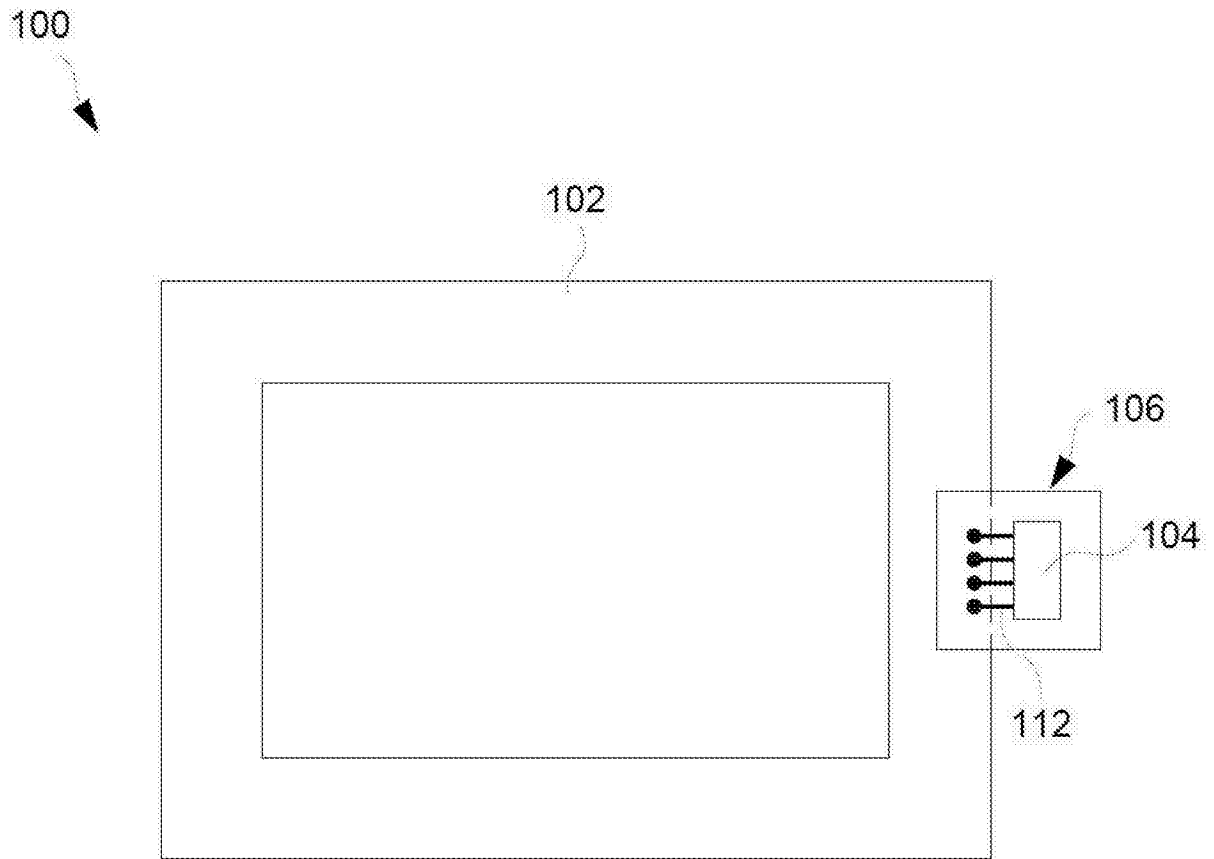


图 1

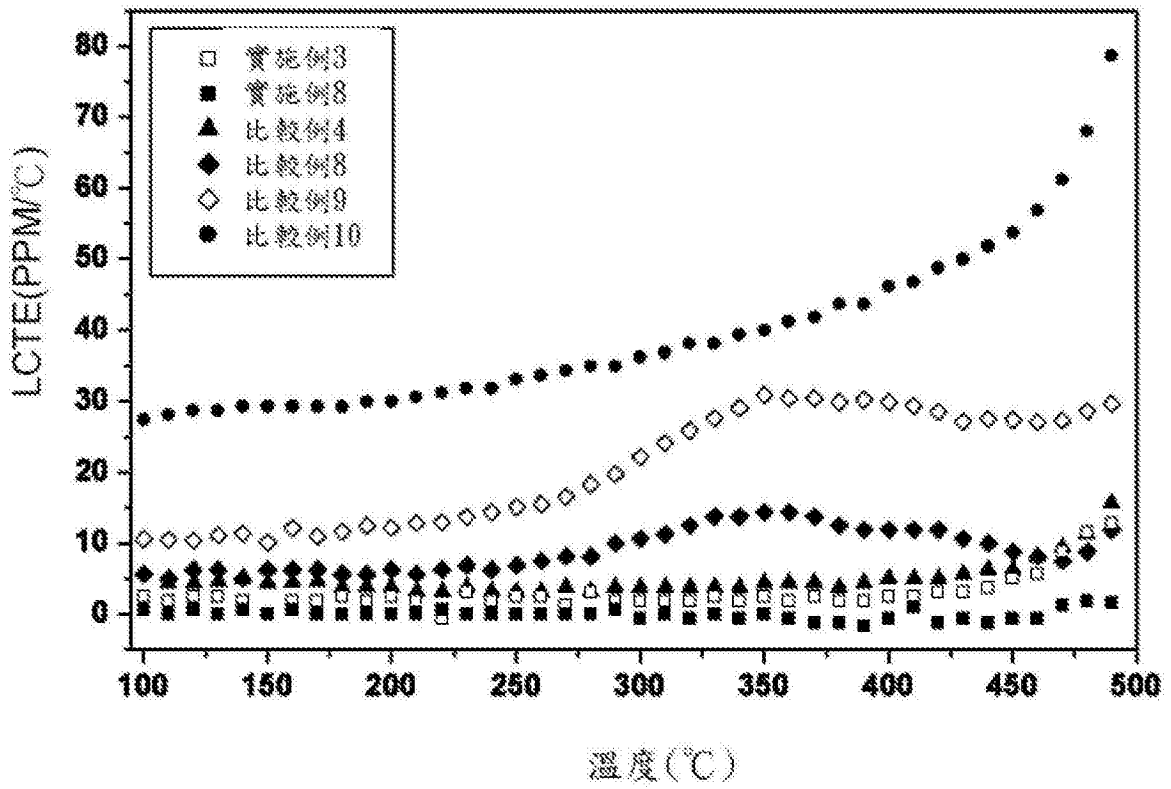


图 2



图 3



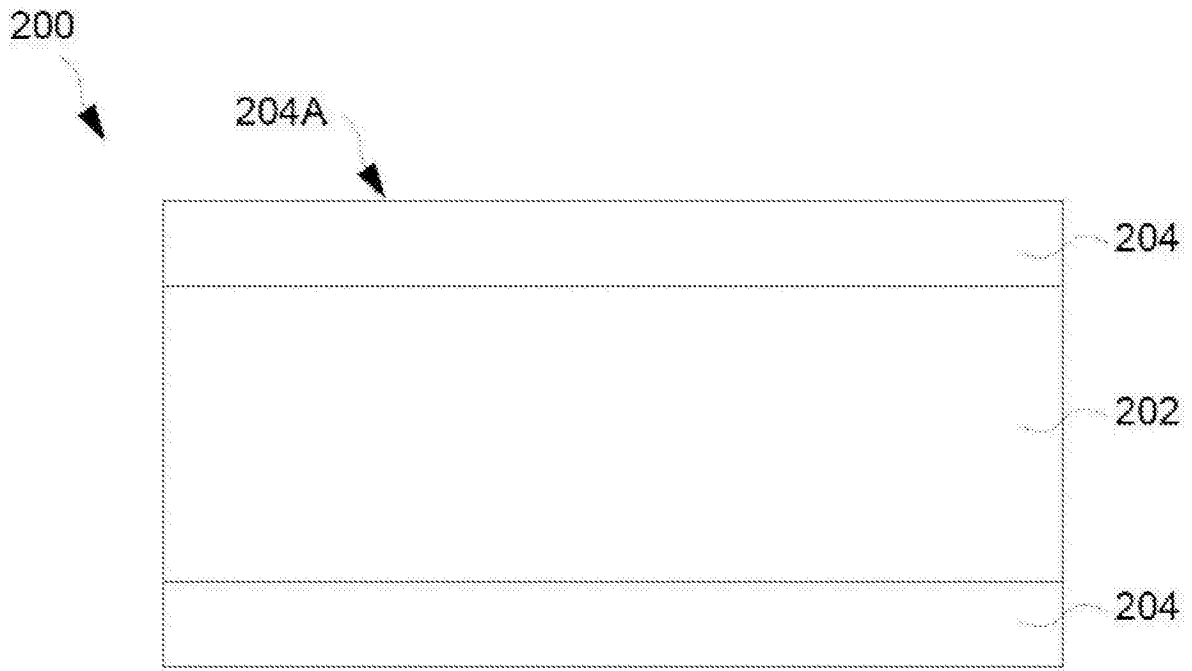


图 4A

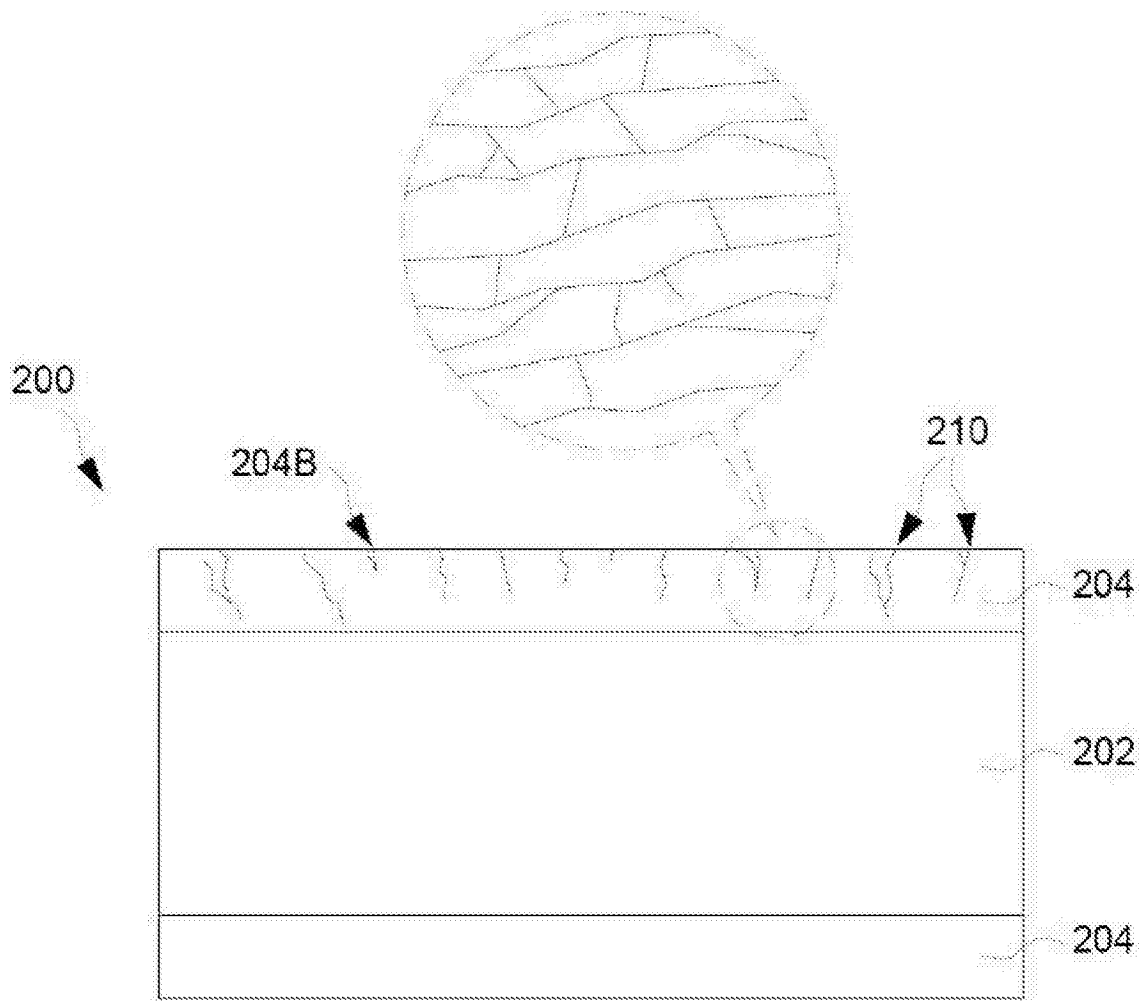


图 4B