



(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 I735550 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 08 月 11 日

(21)申請案號：106108655

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 03 月 16 日

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

H05K1/03 (2006.01)

(30)優先權：2016/03/17 日本

特願 2016-054094

(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：宇野真理 UNO, MARI (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 101490607A

審查人員：王嘉薇

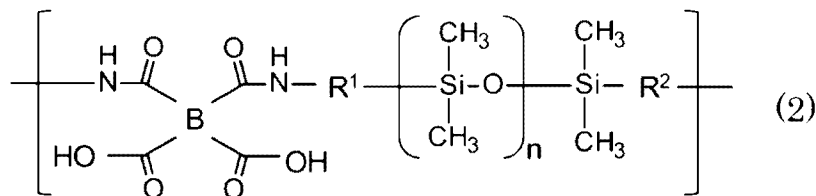
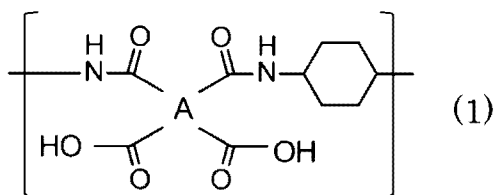
申請專利範圍項數：4 項 圖式數：0 共 30 頁

(54)名稱

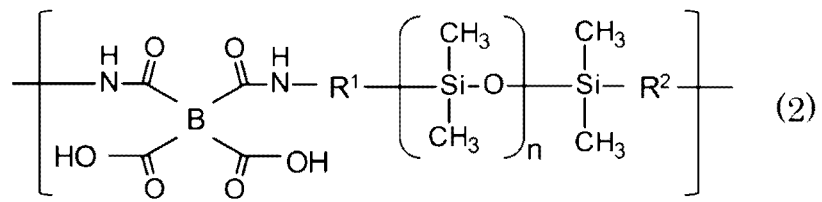
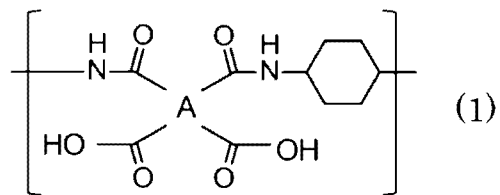
聚醯胺酸、聚醯胺酸溶液、聚醯亞胺、及聚醯亞胺基板與其等之製造方法

(57)摘要

本發明之聚醯胺酸含有通式 1 所表示之結構單元、及通式 2 所表示之結構單元。通式 1 之 A 及通式 2 之 B 分別獨立地為四價之芳香族基；通式 2 之 R¹ 及 R² 分別獨立地為二價之烴基；n 為 1 ~ 5 之整數。藉由將聚醯胺酸加以醯亞胺化可獲得聚醯亞胺。藉由將包含聚醯胺酸及有機之聚醯胺酸溶液於玻璃等支持體上進行醯亞胺化，可獲得聚醯亞胺基板。



特徵化學式：





I735550

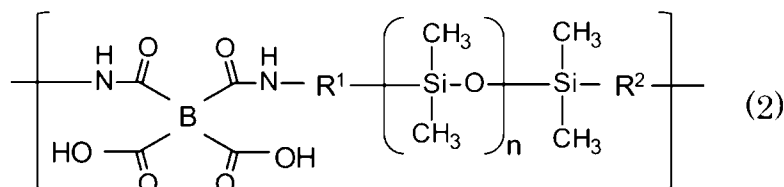
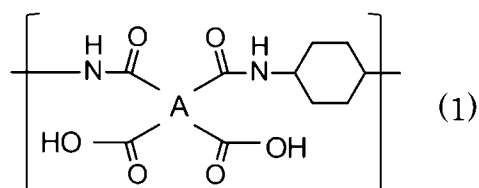
【發明摘要】

【中文發明名稱】

聚醯胺酸、聚醯胺酸溶液、聚醯亞胺、及聚醯亞胺基板與其等之製造方法

【中文】

本發明之聚醯胺酸含有通式1所表示之結構單元、及通式2所表示之結構單元。通式1之A及通式2之B分別獨立地為四價之芳香族基；通式2之R¹及R²分別獨立地為二價之烴基；n為1~5之整數。藉由將聚醯胺酸加以醯亞胺化可獲得聚醯亞胺。藉由將包含聚醯胺酸及有機之聚醯胺酸溶液於玻璃等支持體上進行醯亞胺化，可獲得聚醯亞胺基板。



【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

【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、及聚醯亞胺基板與其等之製造方法

【技術領域】

本發明係關於一種聚醯胺酸、聚醯胺酸溶液、聚醯亞胺、及聚醯亞胺基板。

【先前技術】

對於顯示器、觸控面板、太陽電池等電子器件而言，要求薄型化、輕量化、及可撓化，正在研究利用樹脂膜基板代替玻璃基板。

於該等電子器件之製造製程中，於基板上形成薄膜電晶體等半導體等或電極等電子元件。由於該等元件之形成需要高溫製程，故而對樹脂膜基板要求較高之耐熱性。設置於基板上之元件通常包含無機材料。若基板之線熱膨脹係數與構成元件之無機材料之線熱膨脹係數差異較大，則有因元件形成界面之應力等而產生基板之翹曲或元件之破壞之情況。因此，期望樹脂膜基板具有與構成元件之無機材料同等之線熱膨脹係數。於液晶顯示器或底部發光型之有機EL (Electroluminescence, 電致發光)元件中，由於來自顯示元件之光係透過基板出射，故而對樹脂膜基板要求透明性，尤其要求可見光區域之光透射率較高。基於上述原因，對電子器件用之樹脂膜基板材料要求高耐熱性、低熱膨脹及高透明性。

電子器件之製造製程分為批次型與捲對捲型。樹脂膜基板亦可應用於捲對捲製程，但利用捲對捲製程之電子器件之製造必需新設

備，而且必須克服伴隨輾搬送之新問題。另一方面，於批次製程中，只要於支持體上塗佈樹脂溶液，並進行乾燥而形成膜基板，並於其上形成元件即可，由於可利用現行之玻璃基板用製程設備，故而於成本方面有優勢。

作為可實現比得上玻璃之高耐熱性、低熱膨脹及高透明性之樹脂材料，正在研究耐熱性優異之聚醯亞胺系材料。已知使用剛直結構之單體或脂環式單體之聚醯亞胺係透明性較高，且顯示出低熱膨脹性(專利文獻1、專利文獻2)。又，已知藉由在作為聚醯亞胺前驅物之聚醯胺酸中添加聚矽氧油並進行醯亞胺化，所獲得之聚醯亞胺膜顯示出對基材之較高密接性(專利文獻3)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利特開2012-041530號公報

[專利文獻2]日本專利第5660249號

[專利文獻3]日本專利特開2015-229691號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

為了將聚醯亞胺基板應用於批次製程，除了高耐熱性、低熱膨脹、及高透明性以外，要求於元件形成製程中顯示出與用作支持體之玻璃的適度之接著性，且於元件形成後可容易地自玻璃支持體剝離。然而，上述專利文獻1~3中所揭示之聚醯亞胺材料無法同時滿足該等所有要求特性。

鑒於上述情況，本發明之目的在於提供一種具有高耐熱性、低

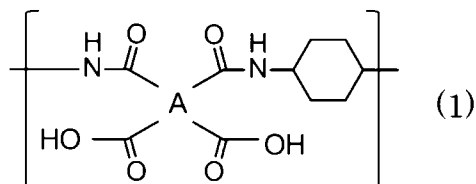
熱膨脹性及高透明性，且顯示出與作為支持體之玻璃的適度之密接性的聚醯亞胺，及作為其前驅物之聚醯胺酸。

[解決問題之技術手段]

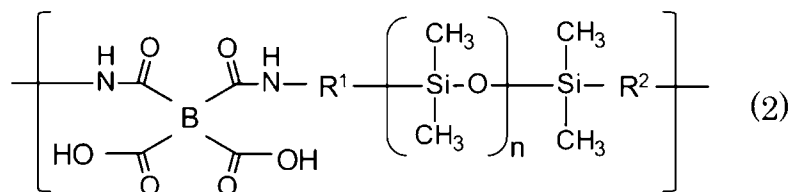
本案發明者等人發現：藉由在聚合物骨架中導入剛直結構及脂環結構，進而併用具有矽氧烷鍵之單體成分，可獲得滿足上述特性之聚醯亞胺、及作為其前驅物之聚醯胺酸。

本發明之聚醯胺酸含有通式1所表示之結構單元、及通式2所表示之結構單元。

[化1]

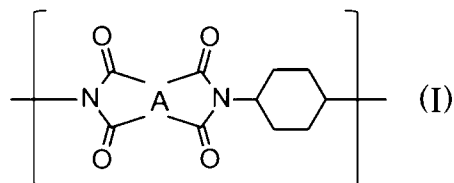


[化2]

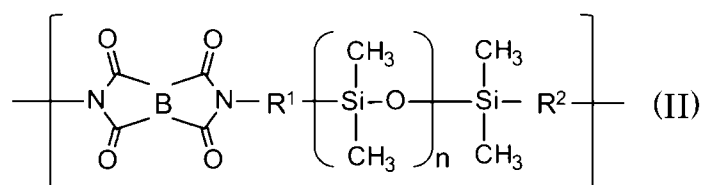


本發明之聚醯亞胺含有通式 I 所表示之結構單元、及通式 II 所表示之結構單元。

[化3]



[化4]

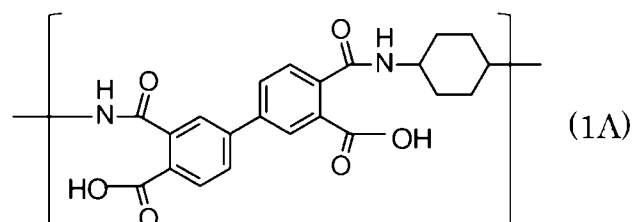


通式1及通式I中之A、以及通式2及通式II中之B均為四價之芳香族基。於通式2及通式II中， R^1 及 R^2 分別獨立地為二價之烴基， n 為1~5之整數。

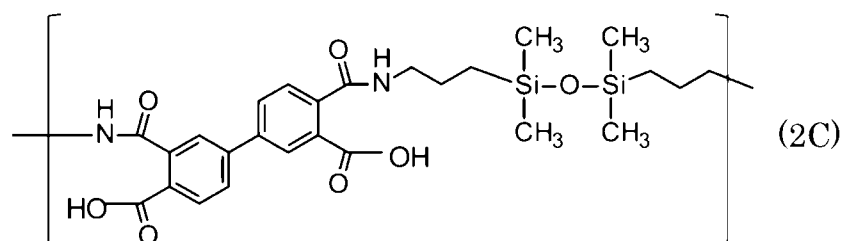
四價之芳香族基A及B均為芳香族四羧酸二酐之殘基，較佳為聯苯-3,3',4,4'-四基。 R^1 及 R^2 分別獨立地較佳為亞甲基、伸乙基或伸丙基，其中尤佳為伸丙基。 n 更佳為1~3，最佳為1。

即，本發明之聚醯胺酸較佳為含有下述式1A所表示之結構單元及下述式2C所表示之結構單元，本發明之聚醯亞胺較佳為含有下述式IA所表示之結構單元及下述式IIC所表示之結構單元。

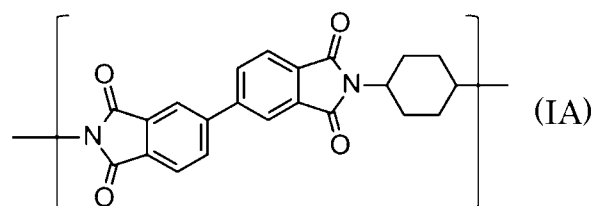
[化5]

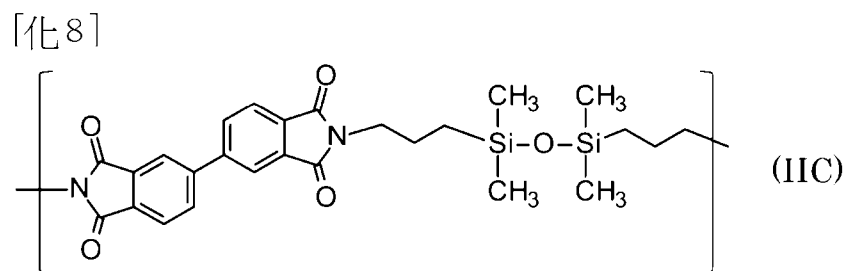


[化6]



[化7]





本發明係關於一種含有上述聚醯亞胺之聚醯亞胺基板。例如藉由將含有上述聚醯胺酸及有機溶劑之聚醯胺酸溶液塗佈於支持體上，並進行有機溶劑之去除及聚醯胺酸之醯亞胺化，可獲得聚醯亞胺基板。該聚醯亞胺基板係作為密接積層於支持體上之聚醯亞胺膜而形成。作為塗佈聚醯胺酸溶液之支持體，例如使用玻璃。

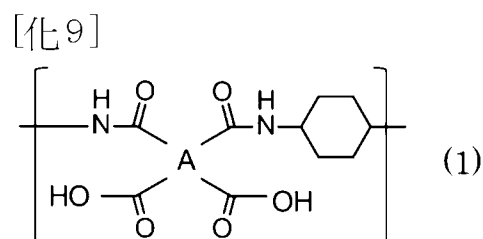
[發明之效果]

由本發明之聚醯胺酸所獲得之聚醯亞胺除了高耐熱性、低熱膨脹性及高透明性以外，具有對玻璃等支持體之適度之密接性。因此，適合作為批次製程中要求對支持體之適度之密接性的電子器件用基板材料。

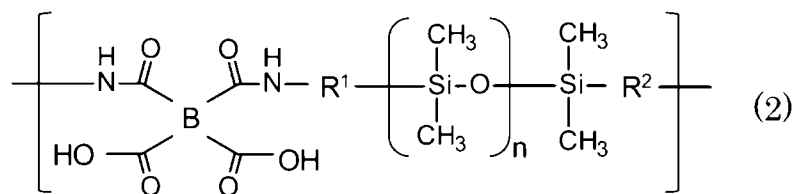
【實施方式】

[聚醯胺酸及聚醯亞胺之結構]

本發明之聚醯胺酸包含以下之通式1所表示之結構單元及通式2所表示之結構單元。

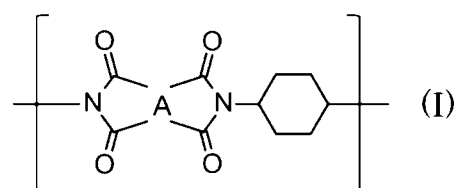


[化10]

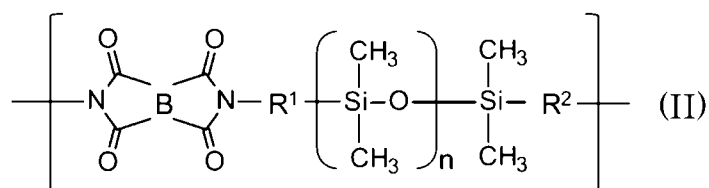


本發明之聚醯亞胺包含以下之通式I所表示之結構單元及通式II所表示之結構單元，例如可藉由將具有上述結構1及結構2之聚醯胺酸加以醯亞胺化而獲得。

[化11]



[化12]



上述通式1及上述通式I中之A、以及上述通式2及上述通式II中之B均為四價之芳香族基。芳香族基可具有單一之芳香族環，亦可為複數個芳香族環鍵結而成者，亦可為縮合多環。於上述通式2及上述通式II中， R^1 及 R^2 分別獨立地為二價之烴基， n 為1~5之整數。

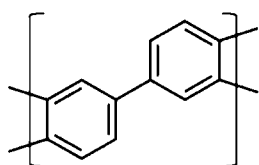
藉由將含有上述通式1之結構單元及上述通式2之結構單元之聚醯胺酸加以醯亞胺化，可獲得含有通式I之結構單元及通式II之結構單元之聚醯亞胺。具有該結構之聚醯亞胺係與玻璃之密接性優異，故而適合用於批次製程中之樹脂膜基板之形成、及向膜基板上之元件之形成製程。

上述A及B較佳為芳香族四羧酸二酐之殘基。作為芳香族四羧酸

二酐，可列舉：均苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯砒四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、4,4'-氧二鄰苯二甲酸酐、9,9-雙(3,4-二羧基苯基)萘二酐、9,9'-雙[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]萘二酐、3,3',4,4'-聯苯醚四羧酸二酐、2,3,5,6-吡啶四羧酸二酐、3,4,9,10-蒽四羧酸二酐、4,4'-磺醯基二鄰苯二甲酸二酐、對聯三苯-3,4,3',4'-四羧酸二酐、間聯三苯-3,3',4,4'-四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯醚四羧酸二酐等，但並不限定於該等。通式1及通式I中之A，與通式2及通式II中之B可相同亦可不同。

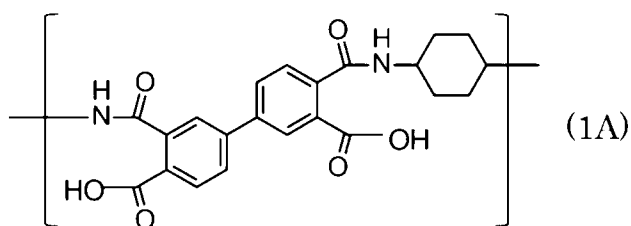
就可獲得高透明性且低線膨脹係數之聚醯亞胺而言，A 尤佳為3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐之殘基(下述化學式所表示之聯苯-3,3',4,4'-四基)。

[化13]

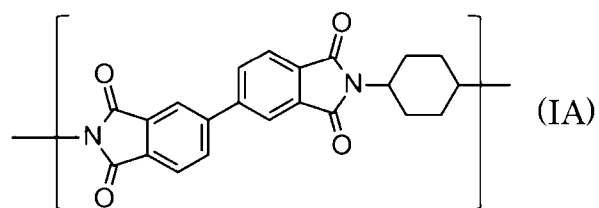


即，通式1之結構單元較佳為下述式1A所表示之醯胺酸結構單元，通式I之結構單元較佳為下述式IA所表示之醯亞胺結構單元。該等結構單元可由3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐與1,4-環己二胺而獲得。

[化14]

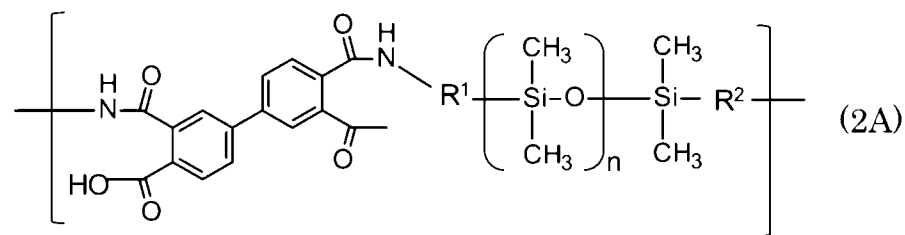


[化15]

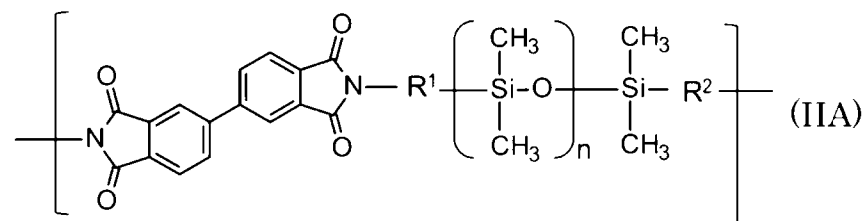


就可獲得高透明性且低線膨脹係數之聚醯亞胺而言，B 尤佳為 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐之殘基。即，通式 2 所表示之結構單元較佳為下述通式 2A 所表示之醯胺酸結構單元，通式 II 所表示之結構單元較佳為下述通式 IIA 所表示之醯亞胺結構單元。該等結構單元可由 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐與含矽氧烷結構之二胺而獲得。

[化16]



[化17]

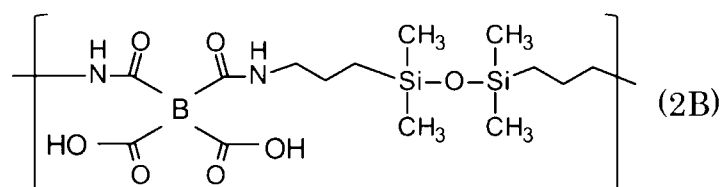


如上所述，A 與 B 亦可相同。就同時實現聚醯亞胺膜之高透明性與低線膨脹係數之觀點而言，A 及 B 較佳為均為聯苯-3,3',4,4'-四基。

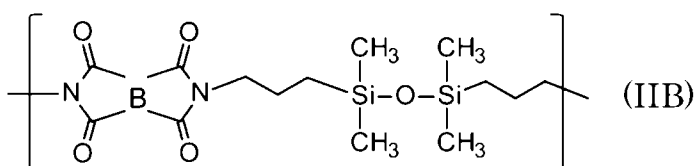
就聚醯胺酸之聚合時之反應性優異，且聚醯亞胺顯示出低熱膨脹性而言，上述通式 2 及上述通式 II 中之 R¹ 及 R² 分別獨立地較佳為亞甲基、伸乙基或伸丙基，其中尤佳為伸丙基。就聚醯胺酸顯示出較高之溶解性，且聚醯亞胺膜顯示出高透明性而言，上述通式 2 及上述通式 II 中之 n 較佳為 1~5，更佳為 1~3，最佳為 1。

即，通式2之結構單元較佳為下述通式2B所表示之醯胺酸結構單元，通式II之結構單元較佳為下述通式IIB所表示之醯亞胺結構單元。該等結構單元可由芳香族四羧酸二酐與作為二胺成分之1,3-雙(3-胺基丙基)四甲基二矽氧烷而獲得。

[化18]

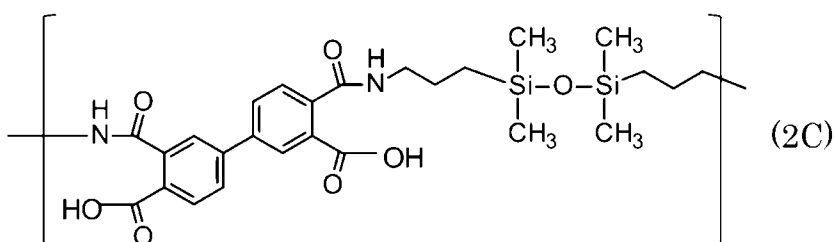


[化19]

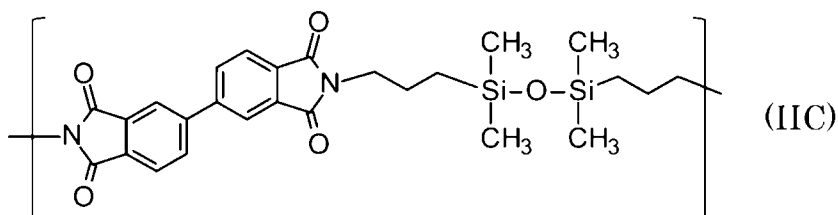


如上所述，通式2及通式II中之四價之芳香族基B較佳為聯苯-3,3',4,4'-四基。因此，通式2之結構單元尤佳為下述式2C所表示之醯胺酸結構單元，通式II之結構單元尤佳為下述式IIC所表示之醯亞胺結構單元。該等結構單元可由3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐與1,3-雙(3-胺基丙基)四甲基二矽氧烷而獲得。

[化20]



[化21]



就使聚醯亞胺膜具有高耐熱性、低熱膨脹性、高透明性及與玻璃之適度之密接性之觀點而言，聚醯亞胺中之通式 I 所表示之結構單元與通式 II 所表示之結構單元之合計係相對於聚醯亞胺總量而較佳為 80 莫耳% 以上，更佳為 90 莫耳% 以上，尤佳為 95 莫耳% 以上。為了將通式 I 所表示之結構單元與通式 II 所表示之結構單元之合計設為上述範圍，作為前驅物之聚醯胺酸中之通式 1 所表示之結構單元與通式 2 所表示之結構單元之合計係相對於聚醯胺酸總量而較佳為 80 莫耳% 以上，更佳為 90 莫耳% 以上，尤佳為 95 莫耳% 以上。

所謂聚醯亞胺之莫耳數，係源自構成聚醯亞胺之所有二胺之結構單元之莫耳數。所謂聚醯胺酸之莫耳數，係源自構成聚醯胺酸之所有二胺之結構單元之莫耳數。由於聚醯亞胺及聚醯胺酸含有等莫耳之源自二胺之結構單元與源自酸二酐之結構單元，故而於聚醯亞胺及聚醯胺酸中，源自所有二胺之結構單元之莫耳數與源自所有酸二酐之結構單元之莫耳數相等。

就獲得除了高透明性及低熱膨脹性以外具有與支持體之適度之密接性的聚醯亞胺之觀點而言，聚醯亞胺中之通式 I 所表示之結構單元之莫耳數 M_A 與通式 II 所表示之結構單元之莫耳數 M_B 之比 M_A/M_B 較佳為 95.0/5.0 ~ 99.9/0.1 之範圍。即，本發明之聚醯亞胺較佳為二胺成分之大部分為 1,4-環己二胺，且包含少量之 1,3-雙(3-胺基丙基)四甲基二矽氧烷等含矽氧烷結構之二胺。藉由在二胺成分中導入少量之矽氧烷結構，有聚醯亞胺對玻璃等支持體之密接性提高之傾向。因此，於在支持體上塗佈聚醯胺酸溶液並進行醯亞胺化時，可抑制聚醯亞胺與支持體之間之剝離或隆起。

伴隨著矽氧烷結構之含量之增大，有與玻璃等之密接性提高之傾向。另一方面，若密接性過高，則有自支持體剝離聚醯亞胺膜變得困難，於剝離時產生尺寸變化或不透明化之情況。若 M_A/M_B 為 95.0/5.0 以上，則可無問題地實施於聚醯亞胺膜上形成電子元件等之後的自支持體之聚醯亞胺膜之剝離。又，若 M_A/M_B 為 95.0/5.0 以上，則可維持聚醯亞胺膜之低熱膨脹特性及高透明性。

M_A/M_B 更佳為 96.0/4.0 ~ 99.8/0.2，進而較佳為 97.0/3.0 ~ 99.7/0.3，尤佳為 98.0/2.0 ~ 99.6/0.4，最佳為 99.0/1.0 ~ 99.5/0.5。

為了將聚醯亞胺中之通式 I 所表示之結構單元與通式 II 所表示之結構單元之比率設為上述範圍，作為前驅物之聚醯胺酸中的通式 1 所表示之結構單元之莫耳數 m_A 與通式 2 所表示之結構單元之莫耳數 m_B 之比 m_A/m_B 較佳為 95.0/5.0 ~ 99.9/0.1 之範圍，更佳為 96.0/4.0 ~ 99.8/0.2，進而較佳為 97.0/3.0 ~ 99.7/0.3，尤佳為 98.0/2.0 ~ 99.6/0.4，最佳為 99.0/1.0 ~ 99.6/0.4。

本發明之聚醯胺酸及聚醯亞胺較佳為由凝膠滲透層析法 (GPC, Gel Permeation Chromatography) 所得之聚環氧乙烷換算之重量平均分子量為 10,000 ~ 500,000，更佳為 20,000 ~ 300,000，進而較佳為 30,000 ~ 200,000。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。另一方面，若重量平均分子量為 500,000 以下，則對溶劑顯示出充分之溶解性，因此容易獲得表面平滑且膜厚均勻之塗膜或膜。

[聚醯胺酸及聚醯亞胺之合成]

包含上述結構 I 及結構 II 之聚醯亞胺可藉由公知之方法獲得。聚

醯亞胺可藉由經由聚醯胺酸或聚醯亞胺酯等前驅物之合成法、及不經由前驅物之合成法而合成。就單體之獲取性及聚合之簡便性而言，較佳為藉由作為前驅物之聚醯胺酸之醯亞胺化而合成聚醯亞胺。

包含上述結構1及結構2之聚醯胺酸可藉由使二胺與四羧酸二酐於有機溶劑中反應而獲得。例如只要使二胺溶解或漿料狀地分散於有機溶劑中，製成二胺溶液，並將四羧酸二酐以溶解或者漿料狀地分散於有機溶劑中而成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、氮氣等惰性氣體環境中實施。

於聚醯胺酸之合成中，較佳為將二胺成分總量之莫耳數、與四羧酸二酐成分總量之莫耳數調整為實質上等莫耳。藉由使用複數種二胺及/或複數種四羧酸二酐，可獲得具有複數種結構之聚醯胺酸。又，亦可藉由摻合結構不同之聚醯胺酸，而獲得具有結構不同之複數種結構單元之聚醯胺酸。

藉由使用芳香族四羧酸二酐作為四羧酸二酐，且使用1,4-環己二胺及含矽氧烷結構之二胺作為二胺，可獲得含有通式1所表示之結構單元及通式2所表示之結構單元之聚醯胺酸。藉由使用3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐作為芳香族二胺，且使用1,3-雙(3-胺基丙基)四甲基二矽氧烷作為含矽氧烷結構之二胺，可獲得含有式1A所表示之醯胺酸結構單元及式1C所表示之醯胺酸結構單元之聚醯胺酸。藉由將1,4-環己二胺之莫耳數與含矽氧烷結構之二胺之莫耳數之比設為95.0/5.0~99.9/0.1之範圍，可獲得 m_A/m_B 為95.0/5.0~99.9/0.1之範圍之聚醯胺酸。

用於聚醯胺酸之合成反應之有機溶劑並無特別限定。有機溶劑較佳為可溶解所使用之四羧酸二酐及二胺類，且可溶解藉由聚合而生成之聚醯胺酸。作為有機溶劑之具體例，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、二苯砷、四甲基砷等亞砷或砷系溶劑；*N,N*-二甲基乙醯胺(DMAC)、*N,N*-二甲基甲醯胺(DMF)、*N,N'*-二乙基乙醯胺、*N*-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)、 γ -丁內酯等酯系溶劑；六甲基磷醯三胺等醯胺系溶劑；氯仿、二氯甲烷等鹵化烷基系溶劑；苯、甲苯等芳香族烴系溶劑；苯酚、甲酚等酚系溶劑；環戊酮等酮系溶劑；四氫呋喃、1,3-二氧戊環、1,4-二噁烷、二甲醚、二乙醚、對甲酚甲醚等醚系溶劑。亦可視需要將2種以上之有機溶劑組合而使用。為了提高聚醯胺酸之溶解性及反應性，用於聚醯胺酸之合成之有機溶劑較佳為自醯胺系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑及醚系溶劑中選擇，尤其較佳為DMF、DMAC、NMP等醯胺系溶劑。

聚醯胺酸之合成反應之溫度條件並無特別限定。隨著二胺與四羧酸二酐之反應進行而生成聚醯胺酸，反應液之黏度上升。若使用1,4-環己二胺等脂環式二胺，則有形成鹽之情況，因此亦可將合成反應之溫度視需要設為50°C~150°C之範圍。鹽溶解，聚合反應開始進行之後，為了抑制因聚醯胺酸之解聚所致之分子量降低，較佳為將溫度設為80°C以下，更佳為設為0°C~50°C。反應時間只要於10分鐘~30小時之範圍內任意地設定即可。

藉由在有機溶劑中將二胺與四羧酸二酐聚合，可獲得包含聚醯胺酸及有機溶劑之聚醯胺酸溶液。該聚合溶液可直接用作聚醯胺酸溶液。又，亦可藉由自聚合溶液中去除溶劑之一部分，或添加溶劑，而

調整聚醯胺酸之濃度及溶液之黏度。所添加之溶劑亦可與用於聚醯胺酸之聚合之溶劑不同。又，亦可將自聚合溶液中去除溶劑而獲得之固體之聚醯胺酸樹脂溶解於溶劑中，製備聚醯胺酸溶液。作為聚醯胺酸溶液之有機溶劑，較佳為聚醯胺酸之溶解性較高者，作為用於聚醯胺酸之合成之有機溶劑，可使用上文例示之有機溶劑。其中，較佳為DMF、DMAC、NMP等醯胺系溶劑。

藉由使聚醯胺酸脫水閉環而進行醯亞胺化。脫水閉環係藉由使用共沸溶劑之共沸法、熱方法或化學方法而進行。於以溶液之狀態進行醯亞胺化之情形時，較佳為將醯亞胺化劑及/或脫水觸媒添加至聚醯胺酸溶液中，進行化學醯亞胺化。醯亞胺化劑並無特別限定，較佳為使用三級胺，其中較佳為雜環式之三級胺。作為雜環式之三級胺，可列舉：吡啶、甲吡啶、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。

於自聚醯胺酸溶液中去除溶劑而進行醯亞胺化之情形時，較佳為藉由加熱進行脫水閉環之熱醯亞胺化。將聚醯胺酸加熱之方法並無特別限制，例如只要於玻璃板、金屬板、PET(聚對苯二甲酸乙二酯)等支持體上塗佈聚醯胺酸溶液之後，於80°C~500°C之範圍內進行熱處理即可。加熱時間係根據進行脫水閉環之聚醯胺酸溶液之處理量或加熱溫度而不同，一般而言較佳為處理溫度達到最高溫度之後進行1分鐘~5小時加熱。亦可於聚醯胺酸溶液中加入醯亞胺化劑及/或脫水觸媒，利用如上所述之方法進行加熱而進行醯亞胺化。

由聚醯胺酸向聚醯亞胺之醯亞胺化能以1~100%之任意比率進

行，亦可合成一部分經醯亞胺化之聚醯胺酸。若進行由聚醯胺酸向聚醯亞胺之醯亞胺化，則有對有機溶劑之溶解性或溶液之黏度變化之傾向。又，以特定之醯亞胺化率停止醯亞胺化通常並不容易。於藉由溶液之塗佈及乾燥形成膜之情形時，溶液之黏度或搖變性對膜厚之均勻性產生影響。因此，若考慮到製程之穩定性，則較佳為不在聚醯胺酸中添加醯亞胺化劑及脫水觸媒，以醯亞胺化率大致為零之狀態進行向支持體上之塗佈，並藉由支持體上之加熱而進行溶劑之去除及醯亞胺化。

[聚醯胺酸及聚醯亞胺之用途]

聚醯胺酸及聚醯亞胺亦可直接用於製品或構件之製作。亦可於聚醯胺酸及聚醯亞胺中，添加熱硬化性成分、光硬化性成分、非聚合性黏合劑樹脂、染料、界面活性劑、調平劑、塑化劑、矽烷偶合劑、微粒子、增感劑等而製成組合物。該等任意成分之調配比率較佳為相對於聚醯亞胺之固形物成分總體而為0.1重量% ~ 95重量%之範圍。再者，所謂組合物之固形物成分，係有機溶劑以外之所有成分，液狀之單體成分亦包含於固形物成分中。

本發明之聚醯亞胺由於透明性及耐熱性優異，故而可用作玻璃代替用途等之透明基板，例如可期待應用於TFT (thin film transistor, 薄膜電晶體) 基板、電極基板等電子器件用基板。於電子器件中，較佳為用作為液晶顯示裝置、有機EL元件、電子紙、觸控面板等必需透光性之器件用之基板。本發明之聚醯亞胺亦可用作彩色濾光片、抗反射膜、全像圖等光學構件或建築材料或構造物之材料。亦可於本發明之聚醯亞胺之表面形成金屬氧化物或透明電極等各種無機薄膜。無

機薄膜例如係藉由濺鍍法、真空蒸鍍法及離子電鍍法等PVD (Physical Vapor Deposition, 物理氣相沈積)法、以及CVD (Chemical Vapor Deposition, 化學氣相沈積)法等乾式製程而形成。

[聚醯亞胺基板及電子器件之製作]

本發明之聚醯亞胺除了耐熱性、低熱膨脹性及透明性以外，與支持體之密接性亦良好，因此可較佳地用作利用批次製程製造之電子器件之基板。於批次製程中，於支持體上形成聚醯亞胺膜(基板)，並於其上形成元件之後，將形成有元件之聚醯亞胺基板自支持體剝離，藉此可獲得電子器件。

藉由在支持體上塗佈聚醯胺酸溶液，並進行由加熱所致之乾燥及醯亞胺化，可獲得密接積層於支持體上之聚醯亞胺膜(聚醯亞胺基板)。聚醯亞胺基板之厚度為1~200 μm 左右，較佳為5~100 μm 左右。

作為塗佈聚醯胺酸溶液之支持體，可列舉：玻璃基板；SU S (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。為適應現行之批次型之器件製造製程，較佳為使用玻璃基板作為支持體。

若於玻璃等支持體上塗佈聚醯胺酸溶液並進行加熱，則隨著溶劑之蒸發而開始聚醯胺酸之醯亞胺化，有機溶劑及因醯亞胺化(聚醯胺酸之脫水)而生成之水自聚醯胺酸溶液中揮發。此時，一部分水及/或有機溶劑並未揮發，滯留於支持體與醯亞胺化中之樹脂膜之間，成為支持體與樹脂膜之界面上之剝離之原因。滯留於支持體與樹脂膜之

界面之水及/或有機溶劑係其後於以高溫進行加熱之步驟中，透射聚醯亞胺膜而排出，於產生了剝離或隆起之部分殘留氣泡。若產生此種氣泡，則於在聚醯亞胺基板上形成元件時產生異常。尤其對於薄型化或小型化之器件而言，即使微細之剝離或隆起亦對元件等之形成或安裝造成較大之影響。

具有矽氧烷結構之本發明之聚醯胺酸及聚醯亞胺由於與玻璃之密接性較高，故而於支持體上之溶劑之乾燥及醯亞胺化時，不易產生由有機溶劑或水滯留於玻璃支持體與樹脂膜之界面所致的隆起或剝離。因此，可準確地實施向密接積層於支持體上之聚醯亞胺基板上之元件之形成或安裝。又，藉由調整聚醯亞胺中之脂環式結構(通式I)與矽氧烷結構(通式II)之比率，可容易地實施形成元件後之聚醯亞胺基板的自支持體之剝離。

密接積層於支持體上之聚醯亞胺膜(聚醯亞胺基板)較佳為自支持體之 90° 剝離強度為 $0.08 \sim 5.00$ N/cm，更佳為 $0.09 \sim 4.00$ N/cm，進而較佳為 $0.10 \sim 3.5$ N/cm。於具有上述密接性之情形時，於元件之形成及安裝製程中不易產生剝離，且元件之形成及安裝後的自支持體之剝離較容易。 90° 剝離強度可藉由下述實施例中記載之方法進行測定。

聚醯亞胺膜之透明性例如可根據全光線透射率及霧度進行評價。聚醯亞胺膜之全光線透射率較佳為80%以上，更佳為85%以上。霧度較佳為2.0%以下，更佳為1.0%以下。聚醯亞胺有容易吸收短波長側之光之傾向，膜本身著色為黃色之情況較多。為了製成著色較少之膜，聚醯亞胺膜之波長450 nm之光透射率較佳為70%以上，更佳為75%以上。本發明之聚醯亞胺較佳為形成膜厚 $10 \mu\text{m}$ 之膜時之全光線

透射率、霧度及波長450 nm之光透射率為上述範圍。

包含本發明之聚醯亞胺之聚醯亞胺基板係線熱膨脹較小，加熱前後之尺寸穩定性優異。聚醯亞胺膜之線熱膨脹係數較佳為30 ppm/K以下，更佳為20 ppm/K以下。線熱膨脹係數可藉由下述實施例中記載之方法進行測定。本發明之聚醯亞胺較佳為形成膜厚10 μm 之膜時之線熱膨脹係數為上述範圍。

[實施例]

[聚醯胺酸溶液之製備]

< 實施例1 >

於安裝有具備不鏽鋼製攪拌翼之攪拌機及氮氣導入管之500 mL之玻璃製可分離式燒瓶中，添加反式-1,4-環己二胺(CHDA)8.38 g、及N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)170.0 g，並於室溫(23°C)下進行攪拌而使之溶解。以目視確認CHDA之溶解後，添加1,3-雙(3-胺基丙基)四甲基二矽氧烷(PAM-E)0.02 g，進而進行攪拌。於該溶液中，加入3,3',4,4'-聯苯四羧酸酐(BPDA)21.61 g，並於80°C下加熱1小時之後，於室溫下攪拌5小時，獲得聚醯胺酸溶液。該反應溶液中之二胺及四羧酸二酐之添加濃度係相對於反應溶液總量而為15重量%。

< 實施例2 >

將CHDA之添加量變更為8.37 g，將PAM-E之添加量變更為0.04 g，且將BPDA之添加量變更為21.60 g，除此以外，藉由與實施例1相同之方式獲得聚醯胺酸溶液。

< 實施例3 >

將CHDA之添加量變更為8.36 g，將PAM-E之添加量變更為0.06

g，且將BPDA之添加量變更為21.59 g，除此以外，藉由與實施例1相同之方式獲得聚醯胺酸溶液。

< 實施例4 >

將CHDA之添加量變更為8.33 g，將PAM-E之添加量變更為0.09 g，且將BPDA之添加量變更為21.58 g，除此以外，藉由與實施例1相同之方式獲得聚醯胺酸溶液。

< 實施例5 >

將CHDA之添加量變更為8.30 g，將PAM-E之添加量變更為0.13 g，且將BPDA之添加量變更為21.56 g，除此以外，藉由與實施例1相同之方式獲得聚醯胺酸溶液。

< 實施例6 >

將CHDA之添加量變更為8.28 g，將PAM-E之添加量變更為0.18 g，且將BPDA之添加量變更為21.54 g，除此以外，藉由與實施例1相同之方式獲得聚醯胺酸溶液。

< 實施例7 >

將CHDA之添加量變更為8.06 g，將PAM-E之添加量變更為0.54 g，且將BPDA之添加量變更為21.40 g，除此以外，藉由與實施例1相同之方式獲得聚醯胺酸溶液。

< 實施例8 >

將CHDA之添加量變更為7.84 g，將PAM-E之添加量變更為0.90 g，且將BPDA之添加量變更為21.26 g，除此以外，藉由與實施例1相同之方式獲得聚醯胺酸溶液。

< 比較例1 >

將CHDA之添加量變更為8.39 g，不添加PAM-E而添加BPDA 21.61 g，除此以外，藉由與實施例1相同之方式獲得聚醯胺酸溶液。

<比較例2>

於比較例1中合成之聚醯胺酸溶液中，添加相對於聚醯胺酸而為0.1重量%之矽烷偶合劑： γ -胺基丙基三乙氧基矽烷，並攪拌24小時，製備烷氧基矽烷改性聚醯胺酸溶液。

<比較例3>

將CHDA之添加量變更為8.36 g，不添加PAM-E，同時加入BPDA 21.31 g與9,9-雙(3,4-二羧基苯基)蒽酸二酐(以下稱為BPFA)0.335 g，除此以外，藉由與實施例1相同之方式獲得聚醯胺酸溶液。

<比較例4>

於安裝有具備不鏽鋼製攪拌翼之攪拌機及氮氣導入管之500 mL之玻璃製可分離式燒瓶中，添加對苯二胺(PDA)7.98 g及NMP 170.0 g，並於室溫下進行攪拌而使之溶解。以目視確認PDA之溶解之後，添加PAM-E 0.19 g，進而進行攪拌。其後，加入BPDA 21.83 g，於50°C下進行攪拌直至溶解之後，將溶液之溫度調整為約90°C，並繼續攪拌，降低溶液之黏度，獲得23°C下之黏度為28,800 mPa·s之聚醯胺酸溶液。

<比較例5>

於安裝有具備不鏽鋼製攪拌翼之攪拌機及氮氣導入管之500 mL之玻璃製可分離式燒瓶中，添加CHDA 8.34 g及NMP 170.0 g，於室溫下進行攪拌而使之溶解。以目視確認CHDA之溶解之後，添加Shin-Etsu Silicones製造之反應性聚矽氧油：KF-8010(胺當量：430

g/mol)0.13 g，進而進行攪拌。於該溶液中，加入BPDA 21.53 g，於80°C下加熱1小時，其後進行冷卻，於室溫(23°C)下攪拌5小時，獲得聚醯胺酸溶液。

<比較例6>

將CHDA之添加量變更為8.36 g，將BPDA之添加量變更為21.50 g，作為反應性聚矽氧油，代替KF-8010而添加Shin-Etsu Silicones製造之反應性聚矽氧油：X-22-168AS(酸酐當量：500 g/mol)0.15 g。除該等變更點以外，藉由與比較例5相同之方式獲得聚醯胺酸溶液。

[聚醯胺酸之評價]

<分子量>

以表1之條件求出重量平均分子量(M_w)。

[表1]

| 項目 | 條件 |
|--------|--|
| 裝置 | CO-8020、SD-8022、DP-8020、AS-8020、RI-8020 (均為Tosoh公司製造) |
| 管柱 | Shodex GPC KD-806M x2根 各8 mm φ x30 cm，計60 cm |
| 保護管柱 | Shodex GPC KD-G 4.6 mm φ x1 cm |
| 管柱溫度 | 40°C |
| 溶離液 | 30 mM LiBr+30 mM 磷酸/DMF 流速：0.6 mL/min |
| 注入壓力 | 約1.3~1.7 MPa |
| 注入量 | 30 μL (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 | 一維 |

[聚醯亞胺膜之製作]

利用NMP將上述實施例及比較例中獲得之聚醯胺酸溶液以固形物成分濃度成為10%之方式稀釋。使用棒式塗佈機，將經稀釋之溶液以乾燥後之厚度成為10 μm之方式流延至150 mm x150 mm之無鹼玻璃

板(Corning公司製造之 Eagle XG, 厚度0.7 mm)上, 並於熱風烘箱內於80°C下乾燥30分鐘, 於玻璃板上形成聚醯胺酸之塗膜。將玻璃板與聚醯胺酸塗膜之積層體於氮氣環境下以5°C/分鐘自20°C升溫至350°C之後, 於350°C下加熱1小時, 進行塗膜之醯亞胺化, 獲得聚醯亞胺膜與玻璃之積層體。僅比較例4中, 以乾燥後之厚度成為20 μm之方式進行聚醯胺酸溶液之流延, 並將熱風烘箱內之乾燥溫度設為120°C, 於氮氣環境下以升溫速度7°C/分鐘進行升溫直至450°C之後, 於450°C下加熱10分鐘, 實施醯亞胺化。

於比較例1中, 確認到於玻璃與聚醯亞胺膜之間有較多氣泡。除了比較例1以外, 未確認到由聚醯亞胺膜之剝離所引起之氣泡。另一方面, 於實施例8中, 玻璃與聚醯亞胺膜之密接性較高, 無法自玻璃剝離, 因此不實施下述物性評價。

[聚醯亞胺膜之評價]

<剝離強度>

將玻璃板與聚醯亞胺膜之積層體於23°C 55% RH之環境下靜置24小時而進行調濕後, 依據ASTM D1876-01標準測定90°剝離強度。利用截切刀於聚醯亞胺膜中切入10 mm寬之切口, 使用東洋精機製造之拉伸試驗機(Strograph VES1D), 於23°C 55% RH條件下以拉伸速度50 mm/分鐘、剝離長度50 mm實施90°剝離試驗, 將剝離強度之平均值作為剝離強度。於實施例6及實施例7中, 剝離強度超過荷重元之最大荷重(5.0 N)。

<線熱膨脹係數(CTE)>

線熱膨脹係數之測定係使用Hitachi High-Tech Science公司製造

之TM A/SS7100(試樣尺寸：寬度3 mm×長度10 mm；測定膜厚，算出膜之剖面積)，設為荷重29.4 mN，以10°C/分鐘自10°C暫時升溫至350°C之後，以40°C/分鐘降溫，根據降溫時之100~300°C下之每單位溫度之試樣之應變之變化量求出線膨脹係數。

<光透射率>

使用日本分光公司製造之紫外可見近紅外分光光度計(V-650)，測定200~800 nm之光透射率，將450 nm之波長之光透射率作為聚醯亞胺膜之透射率。

<聚醯亞胺膜之全光線透射率(TT)及霧度>

藉由日本電色工業製造之積分球式霧度計300A，利用JIS K 7105-1981記載之方法進行測定。

將實施例及比較例之聚醯胺酸聚合時之單體添加量(酸二酐及二胺各自之莫耳比)、聚醯胺酸之重量平均分子量及改性之有無、聚醯亞胺膜之膜厚、醯亞胺化時之自玻璃板之剝離之有無、聚醯亞胺膜之自玻璃板之剝離強度、以及聚醯亞胺膜之特性之評價結果示於表2。

[表 2]

| | 聚醯胺酸 | | | | | | | | | | 聚醯亞胺膜 | | | | | | | |
|------|-------------|------|------------|------|------------|-------|-----|---------|------------|--------|-----------|---------|---------|---------|-------------|-------------|--------|--|
| | 酸二酐 (m o1%) | | | | 二胺 (m o1%) | | | | | | 分子量 (M w) | 矽烷偶合劑改性 | 膜厚 (μm) | 自玻璃板之剝離 | 剝離強度 (N/cm) | CTE (ppm/K) | 透光性 | |
| | BPDA | BPAF | X-22-168AS | | CHDA | PAM-E | PDA | KF-8010 | 450 nm (%) | TT (%) | | | | | | | 霧度 (%) | |
| 實施例1 | 100 | - | - | 99.9 | 0.1 | - | - | - | 43,000 | - | 無 | 0.08 | 11 | 80 | 88 | 0.5 | | |
| 實施例2 | 100 | - | - | 99.8 | 0.2 | - | - | - | 45,000 | - | 無 | 0.16 | 11 | 80 | 88 | 0.5 | | |
| 實施例3 | 100 | - | - | 99.8 | 0.3 | - | - | - | 44,000 | - | 無 | 0.30 | 10 | 80 | 88 | 0.5 | | |
| 實施例4 | 100 | - | - | 99.5 | 0.5 | - | - | - | 40,000 | - | 無 | 3.20 | 10 | 80 | 88 | 0.6 | | |
| 實施例5 | 100 | - | - | 99.3 | 0.7 | - | - | - | 45,000 | - | 無 | 4.50 | 11 | 80 | 88 | 0.5 | | |
| 實施例6 | 100 | - | - | 99 | 1 | - | - | - | 41,000 | - | 無 | >5.0 | 11 | 80 | 88 | 0.5 | | |
| 實施例7 | 100 | - | - | 97 | 3 | - | - | - | 40,000 | - | 無 | >5.0 | 11 | 80 | 88 | 0.5 | | |
| 實施例8 | 100 | - | - | 95 | 5 | - | - | - | 38,000 | - | 無 | >5.0 | 11 | 80 | 88 | 0.5 | | |
| 比較例1 | 100 | - | - | 100 | - | - | - | - | 56,000 | - | 有 | 0.02 | 9 | 78 | 88 | 0.3 | | |
| 比較例2 | 100 | - | - | 100 | - | - | - | - | 56,000 | 有 | 無 | 0.04 | 9 | 81 | 88 | 0.3 | | |
| 比較例3 | 99 | 1 | - | 100 | - | - | - | - | 50,000 | - | 無 | 0.04 | 11 | 81 | 89 | 0.3 | | |
| 比較例4 | 100 | - | - | - | 1 | 99 | - | - | 70,000 | - | 無 | 0.12 | 5 | 43 | 77 | 0.5 | | |
| 比較例5 | 100 | - | - | 99.8 | - | - | 0.2 | - | 32,000 | - | 無 | 0.05 | 40 | 70 | 85 | 3 | | |
| 比較例6 | 99.8 | - | 0.2 | 100 | - | - | - | - | 35,000 | - | 無 | 0.05 | 42 | 70 | 85 | 3 | | |

由作為酸二酐之BPDA與作為二胺之CHDA獲得的比較例1之聚醯胺酸溶液係於塗佈於玻璃板上之後之熱醯亞胺化時，於玻璃板與聚醯亞胺膜之間產生較多氣泡，塗佈面積之25%以上自玻璃板剝離。於藉由矽烷偶合劑將比較例1之聚醯胺酸改性之比較例2中，若與比較例1相比，則與玻璃板之密接性提高，但剝離強度較小，密接性不可謂充分。於作為酸二酐而於BPDA中添加1莫耳%之BPAP的比較例3中亦相同。

於在單體成分中添加反應性聚矽氧油之比較例5及比較例6中，若與比較例1相比，則與玻璃板之密接性提高，但剝離強度較小，密接性不充分。又，於比較例5及比較例6中，所獲得之聚醯亞胺膜之線熱膨脹係數(CTE)較高，尺寸穩定性較差，透明性降低。

除了CHDA以外使用具有矽氧烷結構之PAM-E作為二胺成分之實施例1~8均對玻璃顯示出良好之密接性。CHDA/PAM-E之莫耳數之比 m_A/m_B 為97/3~99.0/0.1之實施例1~7均維持了與比較例1同等之低CTE及高透明性。於CHDA/PAM-E之莫耳數之比 m_A/m_B 為95/5之實施例8，未進行聚醯亞胺膜之特性評價，但於形成於玻璃板上之聚醯亞胺膜之目視時，具有與實施例1~7相同之透明性。又，實施例8係聚醯胺酸及聚醯亞胺之組成與實施例7類似，因此推測維持與實施例7相同之低CTE及高透明性。於使用PDA代替CHDA之比較例4中，顯示出與實施例1、2等同等之剝離強度，但透明性(尤其是可見光短波長側)大幅度地降低，可見著色。

於實施例1~8中，可見伴隨PAM-E之添加量之增加而剝離強度增加，與玻璃之密接性提高之傾向。若考慮到於玻璃板上形成聚醯亞胺

膜，視需要進行向聚醯亞胺膜上之元件之形成或安裝之後，自玻璃板剝離聚醯亞胺膜時之剝離之容易性，則可認為含矽氧烷結構之二胺之使用量係相對於二胺總量而較佳為5莫耳%以下，尤佳為1莫耳%以下。

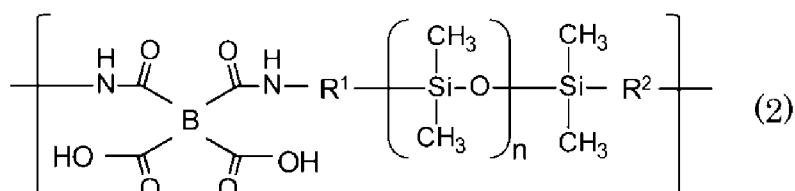
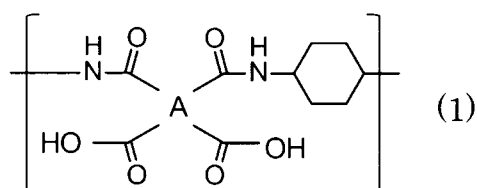
如根據上述實施例與比較例之對比可理解般，本發明之聚醯胺酸係向玻璃支持體上之膜形成及加熱醯亞胺化時之加工性良好，與玻璃支持體之密接性優異。藉由本發明之聚醯胺酸之醯亞胺化所獲得之聚醯亞胺膜於100~300°C之高溫區域中亦具有低熱膨脹性，且具有高透明性，因此可期待作為代替玻璃之透明基板材料之應用。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種電子器件之製造方法，其係將含有聚醯胺酸及有機溶劑之聚醯胺酸溶液塗佈於支持體上，並進行上述有機溶劑之去除及上述聚醯胺酸之醯亞胺化，形成密接積層於上述支持體上之聚醯亞胺膜，於上述聚醯亞胺膜上形成元件後，將形成有上述元件之聚醯亞胺膜自上述支持體剝離，

上述聚醯胺酸含有通式1所表示之結構單元、及通式2所表示之結構單元，並且通式1所表示之結構單元之莫耳數 m_A 與通式2所表示之結構單元之莫耳數 m_B 之比 m_A/m_B 係97.0/3.0~99.9/0.1之範圍，



通式1之A及通式2之B分別獨立地為四價之芳香族基；通式2之 R^1 及 R^2 分別獨立地為二價之烴基； n 為1~5之整數。

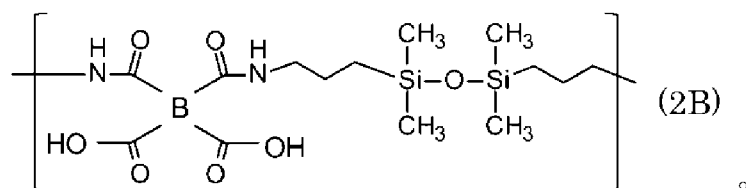
【第2項】

如請求項1之電子器件之製造方法，其中上述支持體為玻璃。

【第3項】

如請求項1或2之電子器件之製造方法，其中上述通式2所表示之

結構單元係式2B所表示之結構單元，



【第4項】

如請求項1或2之電子器件之製造方法，其中上述通式1所表示之結構單元係式1A所表示之結構單元，上述通式2所表示之結構單元係式2C所表示之結構單元，

