

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97128198

C08J 5/3 (2006.01)

※申請日期：97.7.24

※IPC 分類：

C07G 17/00 (2006.01)

B21B 27/06 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

具改良之熱穩定性的聚亞醯胺膜 / POLYIMIDE FILM WITH
IMPROVED THERMAL STABILITY

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

可隆工業股份有限公司 / KOLON INDUSTRIES, INC.

代表人：(中文/英文)(簽章) 韓竣秀 / HAN, JOON SOO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

大韓民國 427-800 京畿道 果川市 別陽洞 1-23 /

1-23, Byeoryang-dong, Gwacheon-si, Gyeonggi-do 427-800, Republic of
Korea

國 籍：(中文/英文) 韓國 / Korea

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 朴曉準 / PARK, HYU JUN

2. 鄭鶴基 / JUNG, HAK GEE

3. 宋相旻 / SONG, SANG MIN

4. 姜忠錫 / KANG, CHUNG SEOCK

國 籍：(中文/英文)

1. 韓國 / Korea

2. 韓國 / Korea

3. 韓國 / Korea

4. 韓國 / Korea

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 韓國、2007.07.31、10-2007-0077144

2. 韓國、2008.07.15、10-2008-0068416

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係揭露一種具有優良熱穩定性之聚亞醯胺膜，其隨溫度變化而改變之程度較低。

5

六、英文發明摘要：

10 Disclosed is a polyimide film having superior thermal stability, in which the degree of change depending on variation in temperature is minimized.

七、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種具改良之熱穩定性的聚亞醯胺膜。

5 【先前技術】

一般而言，聚亞醯胺(PI)樹脂係指將芳香二酐與芳香二胺或芳香二異氰酸酯藉由溶液聚合法製備成一聚醯胺酸衍生物，隨後在高溫下進行閉環與脫水作用以對其亞醯胺化而獲得之高耐熱樹脂。就製備該聚亞醯胺樹脂而言，可用
10 之該芳香二酐例子包括苯均四酸二酐(PMDA)以及聯苯四羧酸二酐(BPDA)；而可用之該芳香二胺例子包括二胺聯苯醚(ODA)、對-苯二胺(p-PDA)、間-苯二胺(m-PDA)、二胺基二苯甲烷(MDA)以及二胺苯基六氟丙烷(HFDA)。

不易溶解且可耐受相當高溫之聚亞醯胺樹脂具有許多
15 優異之特性，例如抗熱氧化性、耐熱性、抗輻射性、耐低溫性以及耐化學性，以致於聚亞醯胺樹脂被應用於各種領域，例如作為汽車用材料、航空機具材料以及太空載具材料等先進耐熱材料，或者作為絕緣披覆劑、絕緣膜、半導體工業以及薄膜電晶體液晶顯示器之電極保護膜等電子材
20 料。近來，聚亞醯胺樹脂已經被運用作為顯示器用材料，例如作為光纖或液晶配向層材料，以及其中含有或其表面設有導電濾光片之透明電極膜用料。

然而，當使用聚亞醯胺樹脂所製備之聚亞醯胺膜面對高溫時之溫度變化時，聚亞醯胺膜將因其特性而膨脹或收

縮，導致遲滯現象(hysteresis)。因變化之程度不會總是均一，為了評估變化程度，必須在各種溫度變化下進行，惟此程序相當繁瑣。此外，此等聚亞醯胺膜很難在必須要求熱尺寸穩定性之領域中使用。

5

【發明內容】

『所欲解決的問題』

因此，本發明之目的在於提供一種具有優良熱穩定性之聚亞醯胺膜。

10 此外，本發明提供一種用於顯示器之基板，其具有優良之熱穩定性。

『技術手段』

依據本發明一較佳實施例所提供之一種聚亞醯胺膜，在 50 至 200°C 使用熱機械分析法(Thermal Mechanical Analysis Method，以下簡稱「TMA 方法」)對該聚亞醯胺膜之線性熱膨脹係數(Coefficient of Thermal Expansion，以下簡稱「CTE」)進行 2n+1 次量測時，其中 n 為 1 至 3 之整數，由以下數學式 1 計算而得之數值 D(%), 係滿足 $-20 \leq D \leq 0$ ，而由以下數學式 2 計算而得之數值 I(%), 係滿足 $0 \leq I \leq 20$ 。

20 數學式 1

$$D = (\text{最小線性熱膨脹係數} - \text{平均線性熱膨脹係數}) / \text{平均線性熱膨脹係數} \times 100。$$

數學式 2

$$I = (\text{最大線性熱膨脹係數} - \text{平均線性熱膨脹係數}) /$$

平均線性熱膨脹係數 $\times 100$ 。

在依據本發明實施例所為之聚亞醯胺膜中，由數學式 1 計算而得之數值 $D(\%)$ ，係可以為滿足 $-15 \leq D \leq 0$ ，而由數學式 2 計算而得之數值 $I(\%)$ ，係可以為滿足 $0 \leq I \leq 15$ 。

5 依據本發明實施例所為之聚亞醯胺膜，可利用以下之步驟製得：藉由聚合二胺與二酐而製備聚醯胺酸溶液、對該聚醯胺酸溶液進行成膜製程藉以獲得一聚亞醯胺膜，以及以 100 至 500°C 之溫度對該聚亞醯胺膜進行熱處理 1 分鐘至 3 小時。

10 在依據本發明實施例所為之聚亞醯胺膜中，在 50 至 200°C 時之線性熱膨脹係數可以為 $50 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 或更低。

該聚亞醯胺膜在其一面或二面上，可以形成有使用自無機材料或有機材料中選出之一種材料或者二種以上材料之混合物所製成之阻障膜。

15 此外，依據本發明之另一較佳實施例，提供有一種包含有上述聚亞醯胺膜之顯示器用基板。

『功效』

依據本發明所揭露之內容，可以提供一種具有優良熱穩定性之聚亞醯胺膜。

20 更且，本發明可提供一種可展現優良熱穩定性之顯示器用基板。

【實施方式】

以下將對本發明進行詳細說明。

根據本發明，係藉由將二胺類化合物與二酐類化合物

亞醯胺化而獲得一聚亞醯胺膜。為了能使該亞醯胺膜能夠應用在要求熱尺寸穩定性之領域中，當在 50 至 200°C 之溫度條件下以 TMA 方法對該聚亞醯胺膜之線性熱膨脹係數 (CTE) 進行 $2n+1$ 次 (其中 n 為 1 至 3 之整數) 量測並計算其平均
5 均值時，由以下數學式 1 計算而得之數值 $D(\%)$ ，應介於 $-20 \leq D \leq 0$ 之範圍中，而由以下數學式 2 計算而得之數值 $I(\%)$ ，應在 $0 \leq I \leq 20$ 之範圍中。更且，該數值 $D(\%)$ 以位於 $-15 \leq D \leq 0$ 之範圍中為較佳，而該數值 $I(\%)$ 以位於 $0 \leq I \leq 15$ 之範圍中為較佳。

10 數學式 1

$$D = (\text{最小線性熱膨脹係數} - \text{平均線性熱膨脹係數}) / \text{平均線性熱膨脹係數} \times 100。$$

數學式 2

$$I = (\text{最大線性熱膨脹係數} - \text{平均線性熱膨脹係數}) / \text{平均線性熱膨脹係數} \times 100。$$

15

在本發明中，從自數學式 1 計算所得之數值 $D(\%)$ 至自數學式 2 計算所得之數值 $I(\%)$ 之範圍，亦即，範圍 $D \sim I$ ，被定義為一線性熱膨脹係數遲滯 (CTE hysteresis) 範圍。

在該 CTE 遲滯範圍超過 $\pm 20\%$ 之情況時，亦即在數值 D
20 小於 -20% 或數值 I 大於 20% 之情形時，聚亞醯胺基板之尺寸變化將隨著隨後之薄膜電晶體陣列 (TFT Array) 製程的溫度而大幅增加，且改變之程度持續變化，因此在相關的製程中，很難預估該聚亞醯胺基板之尺寸變化以便配向 (alignment)。

本發明中所使用之二酐類化合物例子可為（但不限於）
2,2- 雙 (3,4- 二 羧 苯 基) 六 氟 丙 烷 二 酐
(2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane
dianhydride, 6FDA)、4-(2,5-二氧代四氫呋喃-3-基)-1,2,3,4-
5 四 氫 萘 -1,2- 二 羧 酸 二 酐
(4-(2,5-dioxotetrahydrofuran-3-yl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthal
ene-1,2-dicarboxylic dianhydride, TDA)、苯均四酸二酐
(1,2,4,5- 苯 四 羧 酸 二 酐 (1,2,4,5-benzene tetracarboxylic
dianhydride, PMDA))、二苯基酮四羧酸二酐(benzophenone
10 tetracarboxylic dianhydride, BTDA)、聯苯四羧酸二酐
(biphenyl tetracarboxylic dianhydride, BPDA)、氧二鄰苯二
甲酸二酐(oxydiphthalic dianhydride, ODPDA)、聯羧苯基二
甲 基 矽 烷 二 酐 (bis-carboxyphenyl dimethylsilane
dianhydride, SiDA)、聯羧苯氧基二苯硫二酐
15 (bis-dicarboxyphenoxy diphenylsulfide dianhydride ,
BDSDA)、磺醯二鄰苯二甲酸酐(sulfonyl diphtalic
anhydride , SO₂DPA)、環丁酮四羧酸二酐(cyclobutane
tetracarboxylic dianhydride, CBDA)以及異丙烯基二苯氧基
雙鄰苯二甲酸酐(isopropylidene diphenoxy bis-phthalic
20 anhydride, 6HBDA), 其中各組成可以單獨或者混和二種或
二種以上使用。

同樣地，本發明中所使用之二胺類化合物例子可為(但
不限於)二胺聯苯醚(ODA)、對-苯二胺(pPDA)、間-苯二胺
(mPDA)、對-二胺基二苯甲烷(pMDA)、間-二胺基二苯甲烷

(mMDA)、雙-胺基苯氧基苯(bis-aminophenoxy benzene (133APB, 134APB))、雙-胺基苯氧基苯基六氟丙烷(bis-aminophenoxy phenyl hexafluoropropane (4BDAF))、雙-胺基苯基六氟丙烷(bis-aminophenyl hexafluoropropane (33-6F, 44-6F))、雙-胺基苯基磺(bis-aminophenyl sulfone (4DDS, 3DDS))、雙-三氟甲基聯苯胺(bis-trifluoromethyl benzidine (TFDB))、環己烷二胺(cyclohexane diamine (13CHD, 14CHD))、雙-胺基苯氧基苯基丙烷(bis-aminophenoxy phenyl propane (6HMDA))、雙-胺基羥基苯基六氟丙烷(bis-aminohydroxy phenyl hexafluoropropane (DBOH))以及雙-胺基苯氧基二苯磺(bis-aminophenoxy diphenyl sulfone (DBSDA))，其中各組成可以單獨或者混和二種或二種以上使用。

前述二酐類化合物以及二胺類化合物係以等莫耳比例溶解於第一溶劑中，隨後進行反應而製備一聚醯胺酸溶液。

雖然反應條件並未特別限定，但反應溫度最好設定在-20 至 80℃，且反應時間最好設定在 2 至 48 小時。更且，該化學反應最好在含氫氣之惰性氣體環境或氮氣環境中進行。

用以供溶液聚合該等單體之第一溶劑並未特別限定，只要聚醯胺酸能夠溶解於其中即可。就現有反應溶劑而言，可使用自下列所構成之群組中所選出之一種或多種極性溶劑：間甲酚、N 甲基吡咯酮(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP)、二甲基甲醯胺(DMF)、二甲基乙醯胺(DMAc)、二甲

基亞砜(dimethylsulfoxide, DMSO)、丙酮以及二乙基醋酸酯。此外，亦可使用諸如四氫呋喃或氯仿之類的低沸點溶劑，或者諸如 γ -丁內酯之類的低吸收性溶劑。

該第一溶劑之用量並未特別限定，但為了製備具有適當分子量及黏度之聚醯胺酸溶液，以基於該聚醯胺酸溶液之總量而言，該第一溶劑之用量可為 50 至 95 重量百分比，並以 70 至 90 重量百分比為較佳。

如此獲得之聚醯胺酸溶液被亞醯胺化，藉此製備一聚亞醯胺樹脂，且為考量熱定性，其最好具有 200 至 400°C 之玻璃轉化溫度。

此外，當從該聚醯胺酸溶液製備該聚亞醯胺膜時，在該聚醯胺酸溶液中可以加入填充物以改進該聚亞醯胺膜之各種特性，包括滑動性、導熱性、導電性以及耐電暈性。該填充物之種類並未特別限定，但其特定例子包含氧化矽、鈦氧化物、層狀氧化矽、奈米碳管、礬土、氮化矽、氮化硼、磷酸氫鈣、磷酸鈣以及雲母。

該填充物之粒徑可以隨著所欲改良之薄膜特性以及所欲加入之填充物種類而變化，但並未特別限定。其平均粒徑宜設定在 0.001 至 50 μm 之範圍內，且最好在 0.005 至 25 μm 之範圍內，並以 0.01 至 10 μm 之範圍內為最佳。在此等情況下，該聚亞醯胺膜之改良特性可以輕易地實現，而且該聚亞醯胺膜可以展現出良好的表面特性、導電性以及機械特性。

該填充物之用量可以隨著所欲改良之薄膜特性以及該

填充物之粒徑而變化，但並未特別限定。為了能實現所欲改良之特性且不影響該高分子樹脂之鍵結結構，基於 100 重量份之該聚醯胺酸溶液，該填充物之用量可為 0.001 至 20 重量份，並以 0.01 至 10 重量份為較佳。

5 加入該填充物之方法並未特別限定，但包括，例如在聚合反應之前或之後將該填充物加入該聚醯胺酸溶液，在該聚醯胺酸聚合完成後以 3 輥軸研磨機研磨該填充物，或者將該聚醯胺酸溶液與一具有該填充物之分散溶液混合。

10 利用該聚醯胺酸溶液製備該聚亞醯胺膜之方法，係可為任何一種習知之方法，亦即，該聚亞醯胺膜可以藉由將該聚醯胺酸溶液澆鑄在一支撐體上，隨後進行亞醯胺化而製備。

該亞醯胺化之方法包括，例如熱亞醯胺化方法、化學亞醯胺化方法，或者結合熱亞醯胺化以及化學亞醯胺化之方法。化學亞醯胺化方法包括在該聚醯胺酸溶液中加入脫水劑以及亞醯胺化催化劑，該脫水劑包括酸酐，例如醋酸酐，該催化劑包括三級胺，例如異喹啉、 β -甲基吡啶或吡啶。在使用熱亞醯胺化方法或者結合熱亞醯胺化以及化學亞醯胺化之方法的情形中，該聚醯胺酸溶液之加熱條件可以按照該聚亞醯胺酸溶液之種類以及產製之聚亞醯胺膜厚度而改變。

15
20

進一步詳細言之，當使用一種結合熱亞醯胺化以及化學亞醯胺化之方法製備該聚亞醯胺膜時，該亞醯胺酸溶液被加入一脫水劑以及一催化劑，而後澆鑄在一支撐體上，

加熱至 80 至 200°C，最好是 100 至 180°C，使該脫水劑以及該亞醯胺化催化劑活化，藉此獲得部分固化或乾燥且呈膠態之聚醯胺酸薄膜，之後，將其自該支撐體上剝離。而後，此膠態薄膜被固定在一框架上並被加熱至 200 至 400°C，時間 5 至 400 秒，而獲得一聚亞醯胺薄膜；其中該膠態薄膜可利用固定銷或固定夾而固定在該框架上。可用的該支撐體例子包括玻璃板、鋁箔不鏽鋼帶或不鏽鋼輪轂等等。

此外，在本發明中，該聚亞醯胺薄膜可以按以下之描述而從聚醯胺酸溶液製備。詳而言之，在所獲得之聚醯胺酸溶液被亞醯胺化後，將該亞醯胺化溶液加入一第二溶劑中，而後過濾並乾燥，藉此獲得一固態聚亞醯胺樹脂。之後，將該固態聚亞醯胺樹脂溶解於該第一溶劑中，以獲得一聚亞醯胺溶液，並使用該聚亞醯胺溶液進行成膜製程，以獲得一聚亞醯胺膜。

當該聚醯胺酸溶液被亞醯胺化時，可使用如上所述之熱亞醯胺化方法、化學亞醯胺化方法，或者一種結合熱亞醯胺化與化學亞醯胺化之方法。如果使用前述結合熱亞醯胺化與化學亞醯胺化之方法，可將一脫水劑以及一催化劑加入該聚醯胺酸溶液中，而後在 20 至 180°C 之溫度條件下，加熱 1 至 12 小時，以執行該亞醯胺化。

該第一溶劑可與前述用以將該聚醯胺酸溶液聚合所使用之溶劑相同，為了獲得固態之聚亞醯胺樹脂，該第二溶劑之極性應比第一溶劑之極性為低，具體言之，可自水、

醇類、醚類與酮類所構成之群組中選用一種或多種。

該第二溶劑之用量並未特別限定，惟最好為該聚醯胺酸溶液之 5 至 20 倍。

考量該第二溶劑之沸點，該過濾後之固態聚亞醯胺樹脂之乾燥條件，可為在 50 至 120°C 之溫度下，進行 3 至 24 小時。

在該成膜製程中，其中溶解有固態聚亞醯胺樹脂之該聚亞醯胺溶液，係被澆鑄在一支撐體上，而在範圍 40 至 400°C 溫度逐漸增加之條件下，加熱 1 分鐘至 8 小時，而獲得該聚亞醯胺膜。

在本發明中，可以對所製得之該聚亞醯胺薄膜進一步進行熱處理，額外的熱處理可以在 100 至 500°C 之溫度條件下進行 1 至 30 分鐘。

在經熱處理之薄膜中，存留之揮發性成分為 5% 或更低，並以 3% 或更低為較佳。

在本發明之一實施例中，為了要縮小該聚亞醯胺薄膜之 CTE 遲滯範圍，所製得之聚亞醯胺膜可以在一特定張力條件下再一次進行熱處理。在成膜製程中所產生之可使該薄膜收縮的殘留應力，若存在該薄膜中時，該薄膜的熱膨脹將減少，導致低 CTE。基此，對所製備之薄膜再一次進行熱處理，藉此縮小因殘留應力所造成之 CTE 遲滯範圍。因為張力與溫度條件具有關連性，前述之張力條件可因應溫度而變化。例如，當該製備該薄膜時，溫度係維持在 100 至 500°C 之範圍中，而張力則在該薄膜可以承受之狀況下可

以在一特定範圍中改變。熱處理之進行時間最好為 1 分鐘至 3 小時，更且，就前述之熱處理而言，典型用以對該聚亞醯胺膜之熱處理方式，皆可使用。

最終獲得之聚亞醯胺薄膜的厚度，並未特別限定，惟
5 最好設定在 10 至 250 μm 之範圍內，並以 25 至 150 μm 為較佳。

另外，在本發明之另一實施例中，為了要縮小該聚亞醯胺薄膜之 CTE 遲滯範圍，在該聚亞醯胺膜製得之後，可於其上形成一阻障膜，以代替上述熱處理之程序。可用於
10 該阻障膜之材料包括，諸如 SiN_x 及 SiO_x 等無機材料，以及諸如聚合物或單體之有機材料，例如環氧樹脂及丙烯酸樹脂等，而且該等材料可以單獨或者以二種以上之混合物使用。前述材料可以沈積或施用於該薄膜之一面或者二面上，而形成該阻障膜。如此一來，當該阻障膜形成之後，
15 線性熱膨脹係數可以降低，而可以縮減 CTE 遲滯範圍，在此同時，可以改善包括透氧率以及透水率在內之各種特性。

依據本發明所為之聚亞醯胺膜，在 50 至 200 $^{\circ}\text{C}$ 之溫度下，最好具有 50 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 或者更低之 CTE。如果該聚亞醯胺薄膜使用在一 TFT 陣列(TFT Array)製程中時，該 TFT 係置
20 於該薄膜上，當 CTE 超過 50 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 時，該薄膜之膨脹/縮收程度將隨著製程溫度變化而增加，如此，在電極摻雜製程中，無法達成配向(alignment)或者該薄膜無法維持平整，而造成該薄膜不要的翹曲。因此，只要降低 CTE，該 TFT 製程可以更為精確地進行。

此外，本發明之聚亞醯胺膜可以被應用在顯示器用之基板領域，例如可撓性顯示器，以致可以實現一具有優良熱穩定性之顯示器基板。

藉由以下所提供之範例可以更加瞭解本發明，惟該等
5 範例僅係用於說明本發明之技術內容，不得解釋為係用以限制本發明之範圍。

<範例 1>

在氮氣通過一配備有攪拌器、氮氣入口、滴液漏斗、溫度控制器以及凝結器之一公升裝反應器時，599 克之二甲
10 基乙醯胺(DMAc)置於該反應器中，反應器之溫度被調整至 25°C，將 64.046 克(0.2 mol)之雙-三氟甲基聯苯胺(TFDB)溶解於其中，之後此溶液被維持在溫度 25°C。另，加入 5.8544 克(0.02 mol)之聯苯四羧酸二酐(BPDA)且攪拌該反應溶液 1 小時，用以使該聯苯四羧酸二酐(BPDA)完全溶
15 解。此時該溶液之溫度係維持在 25°C。此外，加入 79.96 克(0.18 mol)之 2,2-雙(3,4-二羧苯基)六氟丙烷二酐(6FDA)，藉此獲得具有 20wt%(重量百分比)固體含量之聚醯胺酸溶液。

之後，在室溫下攪拌該聚醯胺酸溶液 8 小時，加入 31.64
20 克之吡啶與 40.91 克之醋酸酐，攪拌 30 分鐘，更進一步在 80°C 下額外攪拌 2 小時，而後冷卻至室溫。如此製備之溶液被緩慢地加入包含有 20 公升甲醇之容器中，之後，沈澱的固體被過濾及研磨，並在 80°C 真空狀態下乾燥 6 小時，而獲得 126 克固體粉末。隨後，將該粉末溶解於 504 克之

二甲基乙醯胺(DMAc)，獲致 20wt%之溶液(黏度為 70 poise)。

完成反應後所獲得之溶液，被澆鑄在一不鏽鋼板上，厚度為 700 μ m，在 150 $^{\circ}$ C 溫度以熱風乾燥 1 小時，之後，所製得之薄膜從該不鏽鋼板上撕下，並以固定銷固定於一框架上。

其上固定有該薄膜之框架被置於一真空烤箱中，從 100 $^{\circ}$ C 緩慢加熱至 300 $^{\circ}$ C，時間 2 小時，而後緩慢冷卻，之後，將最終獲得之聚亞醯胺膜自該框架移除。如此獲得之聚亞醯胺膜在 300 $^{\circ}$ C 溫度下進行 30 分鐘之最後熱處理(厚度為 100 μ m)。

<範例 2>

類同範例 1 所示，將 587.5 克之二甲基乙醯胺(DMAc)置於該反應器中，反應器之溫度被調整至 25 $^{\circ}$ C，將 64.046 克(0.2 mol)之雙-三氟甲基聯苯胺(TFDB)溶解於其中，之後，此溶液被維持在溫度 25 $^{\circ}$ C。另，加入 11.768 克(0.04 mol)之聯苯四羧酸二酐(BPDA)且攪拌該反應溶液 1 小時，用以使該聯苯四羧酸二酐(BPDA)完全溶解。此時該溶液之溫度係維持在 25 $^{\circ}$ C。此外，加入 71.08 克(0.16 mol)之 2,2-雙(3,4-二羧苯基)六氟丙烷二酐(6FDA)，藉此獲得具有 20wt%固體含量之聚醯胺酸溶液。

之後，在室溫下攪拌該聚醯胺酸溶液 8 小時，加入 31.64 克之吡啶與 40.91 克之醋酸酐，攪拌 30 分鐘，更進一步在 80 $^{\circ}$ C 下額外攪拌 2 小時，而後冷卻至室溫。如此製備之溶

液被緩慢地加入包含有 20 公升甲醇之容器中，之後，沈澱的固體被過濾及研磨，並在 80°C 真空狀態下乾燥 6 小時，而獲得 124.1 克的粉末。隨後，將該粉末溶解於 496 克之二甲基乙醯胺(DMAc)，獲致 20wt%之溶液(黏度為 82 poise)。

5 之後，進行如同範例 1 所述之隨後步驟，藉此獲得一聚亞醯胺膜。

<範例 3>

類同範例 1 所示，將 575 克之二甲基乙醯胺(DMAc)置於該反應器中，反應器之溫度被調整至 25°C，將 64.046 克
10 (0.2 mol)之雙-三氟甲基聯苯胺(TFDB)溶解於其中，之後，此溶液被維持在溫度 25°C。另，加入 17.65 克(0.06 mol)之聯苯四羧酸二酐(BPDA)且攪拌該反應溶液 1 小時，用以使該聯苯四羧酸二酐(BPDA)完全溶解。此時該溶液之溫度係維持在 25°C。此外，加入 62.19 克(0.14 mol)之 2,2-雙(3,4-
15 二羧苯基)六氟丙烷二酐(6FDA)，藉此獲得具有 20wt%固體含量之聚醯胺酸溶液。

之後，在室溫下攪拌該聚醯胺酸溶液 8 小時，加入 31.64 克之吡啶與 40.91 克之醋酸酐，攪拌 30 分鐘，更進一步在 80°C 下額外攪拌 2 小時，而後冷卻至室溫。如此製備之溶
20 液被緩慢地加入包含有 20 公升甲醇之容器中，之後，沈澱的固體被過濾及研磨，並在 80°C 真空狀態下乾燥 6 小時，而獲得 119 克的粉末。隨後，將該粉末溶解於 476 克之二甲基乙醯胺(DMAc)，獲致 20wt%之溶液(黏度為 95 poise)。

之後，進行如同範例 1 所述之隨後步驟，藉此獲得一

聚亞醯胺膜。

<範例 4>

類同範例 1 所示，將 563 克之二甲基乙醯胺(DMAc)置於該反應器中，反應器之溫度被調整至 25°C，將 64.046 克 (0.2 mol) 之雙-三氟甲基聯苯胺(TFDB)溶解於其中，之後，
5 此溶液被維持在溫度 25°C。另，加入 23.53 克(0.08 mol)之聯苯四羧酸二酐(BPDA)且攪拌該反應溶液 1 小時，用以使該聯苯四羧酸二酐(BPDA)完全溶解。此時該溶液之溫度係維持在 25°C。此外，加入 53.31 克(0.12 mol)之 2,2-雙(3,4-
10 二羧苯基)六氟丙烷二酐(6FDA)，藉此獲得具有 20wt%固體含量之聚醯胺酸溶液。

之後，在室溫下攪拌該聚醯胺酸溶液 8 小時，加入 31.64 克之吡啶與 40.91 克之醋酸酐，攪拌 30 分鐘，更進一步在 80°C 下額外攪拌 2 小時，而後冷卻至室溫。如此製備之溶
15 液被緩慢地加入包含有 20 公升甲醇之容器中，之後，沈澱的固體被過濾及研磨，並在 80°C 真空狀態下乾燥 6 小時，而獲得 116.2 克的粉末。隨後，將該粉末溶解於 464.8 克之二甲基乙醯胺(DMAc)，獲致 20wt%之溶液(黏度為 104 poise)。

20 之後，進行如同範例 1 所述之隨後步驟，藉此獲得一聚亞醯胺膜。

<範例 5>

類同範例 1 所示，將 551.55 克之二甲基乙醯胺(DMAc)置於該反應器中，反應器之溫度被調整至 25°C，將 64.046

克(0.2 mol)之雙-三氟甲基聯苯胺(TFDB)溶解於其中，之後，此溶液被維持在溫度 25°C。另，加入 29.422 克(0.1 mol)之聯苯四羧酸二酐(BPDA)且攪拌該反應溶液 1 小時，用以使該聯苯四羧酸二酐(BPDA)完全溶解。此時該溶液之溫度係維持在 25°C。此外，加入 44.425 克(0.1 mol)之 2,2-雙(3,4-二羧苯基)六氟丙烷二酐(6FDA)，藉此獲得具有 20wt%固體含量之聚醯胺酸溶液。

之後，在室溫下攪拌該聚醯胺酸溶液 8 小時，加入 31.64 克之吡啶與 40.91 克之醋酸酐，攪拌 30 分鐘，更進一步在 80°C 下額外攪拌 2 小時，而後冷卻至室溫。如此製備之溶液被緩慢地加入包含有 20 公升甲醇之容器中，之後，沈澱的固體被過濾及研磨，並在 80°C 真空狀態下乾燥 6 小時，而獲得 110 克的粉末。隨後，將該粉末溶解於 440 克之二甲基乙醯胺(DMAc)，獲致 20wt%之溶液(黏度為 132 poise)。

之後，進行如同範例 1 所述之隨後步驟，藉此獲得一聚亞醯胺膜。

<範例 6>

類同範例 1 所示，將 593.4 克之二甲基乙醯胺(DMAc)置於該反應器中，反應器之溫度被調整至 25°C，將 64.046 克(0.2 mol)之雙-三氟甲基聯苯胺(TFDB)溶解於其中，之後，此溶液被維持在溫度 25°C。另，加入 4.36 克(0.02 mol)之苯均四酸二酐(PMDA)且攪拌該反應溶液 1 小時，用以使該苯均四酸二酐(PMDA)完全溶解。此時該溶液之溫度係維持在 25°C。此外，加入 79.96 克(0.18 mol)之 2,2-雙(3,4-二

羧苯基)六氟丙烷二酐(6FDA)，藉此獲得具有 20wt%固體含量之聚醯胺酸溶液。

之後，在室溫下攪拌該聚醯胺酸溶液 8 小時，加入 31.64 克之吡啶與 40.91 克之醋酸酐，攪拌 30 分鐘，更進一步在 80°C 下額外攪拌 2 小時，而後冷卻至室溫。如此製備之溶液被緩慢地加入包含有 20 公升甲醇之容器中，之後，沈澱的固體被過濾及研磨，並在 80°C 真空狀態下乾燥 6 小時，而獲得 131 克的粉末。隨後，將該粉末溶解於 524 克之二甲基乙醯胺(DMAc)，獲致 20wt%之溶液(黏度為 73 poise)。

之後，進行如同範例 1 所述之隨後步驟，藉此獲得一聚亞醯胺膜。

<範例 7>

類同範例 1 所示，將 575 克之二甲基乙醯胺(DMAc)置於該反應器中，反應器之溫度被調整至 25°C，將 64.046 克(0.2 mol)之雙-三氟甲基聯苯胺(TFDB)溶解於其中，之後，此溶液被維持在溫度 25°C。另，加入 8.72 克(0.04 mol)之苯均四酸二酐(PMDA)且攪拌該反應溶液 1 小時，用以使該苯均四酸二酐(PMDA)完全溶解。此時該溶液之溫度係維持在 25°C。此外，加入 71.08 克(0.16 mol)之 2,2-雙(3,4-二羧苯基)六氟丙烷二酐(6FDA)，藉此獲得具有 20wt%固體含量之聚醯胺酸溶液。

之後，在室溫下攪拌該聚醯胺酸溶液 8 小時，加入 31.64 克之吡啶與 40.91 克之醋酸酐，攪拌 30 分鐘，更進一步在 80°C 下額外攪拌 2 小時，而後冷卻至室溫。如此製備之溶

液被緩慢地加入包含有 20 公升甲醇之容器中，之後，沈澱的固體被過濾及研磨，並在 80°C 真空狀態下乾燥 6 小時，而獲得 124 克的粉末。隨後，將該粉末溶解於 496 克之二甲基乙醯胺(DMAc)，獲致 20wt%之溶液(黏度為 86 poise)。

5 之後，進行如同範例 1 所述之隨後步驟，藉此獲得一聚亞醯胺膜。

<範例 8>

類同範例 1 所示，將 556.9 克之二甲基乙醯胺(DMAc)置於該反應器中，反應器之溫度被調整至 25°C，將 64.046 克(0.2 mol)之雙-三氟甲基聯苯胺(TFDB)溶解於其中，之後，此溶液被維持在溫度 25°C。另，加入 13.08 克(0.06 mol)之苯均四酸二酐(PMDA)且攪拌該反應溶液 1 小時，用以使該苯均四酸二酐(PMDA)完全溶解。此時該溶液之溫度係維持在 25°C。此外，加入 62.19 克(0.14 mol)之 2,2-雙(3,4-二羧苯基)六氟丙烷二酐(6FDA)，藉此獲得具有 20wt%固體含量之聚醯胺酸溶液。

之後，在室溫下攪拌該聚醯胺酸溶液 8 小時，加入 31.64 克之吡啶與 40.91 克之醋酸酐，攪拌 30 分鐘，更進一步在 80°C 下額外攪拌 2 小時，而後冷卻至室溫。如此製備之溶液被緩慢地加入包含有 20 公升甲醇之容器中，之後，沈澱的固體被過濾及研磨，並在 80°C 真空狀態下乾燥 6 小時，而獲得 117 克的粉末。隨後，將該粉末溶解於 468 克之二甲基乙醯胺(DMAc)，獲致 20wt%之溶液(黏度為 90 poise)。

之後，進行如同範例 1 所述之隨後步驟，藉此獲得一

聚亞醯胺膜。

<範例 9>

類同範例 1 所示，將 609.54 克之二甲基乙醯胺(DMAc)置於該反應器中，反應器之溫度被調整至 25°C，將 9.46 克屬於二胺類之對-苯二胺(p-PDA)加入並溶解於其中，而後加入 76.34 克之苯均四酸二酐(PMDA)，如此獲得之溶液被維持在溫度 25°C，攪拌約 30 分鐘，隨後加入 52.56 克之 4,4'-二胺聯苯醚(4,4'-diaminodiphenyl ether, ODA)。之後，在維持前述溫度條件下，攪拌該反應溶液 2 小時。

在前述攪拌程序之後，該反應器之溫度增加至 40°C，並維持在此溫度下攪拌 1 小時。完成反應後所獲得之聚醯胺酸溶液具有 18.5%之固體含量，以及 2300 poise 之黏度。所加入單體之莫耳比率為 100%之 PMDA，75%之 ODA 以及 25%之 p-PDA。

將 100 克的該聚醯胺酸溶液與 50 克的催化劑溶液(7.2 克之異喹啉與 22.4 克之醋酸酐)混合、均勻地攪拌、澆鑄於一不銹鋼板上至厚度為 100μm，而後，以 150°C之溫度藉由熱風乾燥 5 分鐘，之後，將所製得之薄膜從該不銹鋼板上撕下，並以固定銷固定於一框架上。

其上固定有該薄膜之框架被置於一對流烤箱中，從 100°C緩慢加熱至 350°C，時間 30 分鐘，而後緩慢冷卻，之後，將最終獲得之聚亞醯胺膜自該框架移除。如此獲得之聚亞醯胺膜在 350°C溫度下進行 30 分鐘之最後熱處理(厚度為 25μm)。

<範例 10>

類同範例 1 所示，將 609.54 克之二甲基乙醯胺(DMAc)置於該反應器中，反應器之溫度被調整至 25°C，將 70.084 克屬於二胺類之 4,4'-二胺聯苯醚(4,4'-diaminodiphenyl ether, ODA)加入並溶解於其中，而後加入 76.34 克之苯均四酸二酐(PMDA)。在溫度維持在 25°C 之條件下，攪拌如此獲得之溶液 2 小時。

在前述攪拌程序之後，該反應器之溫度增加至 40°C，並維持在此溫度下攪拌 1 小時。完成反應後所獲得之聚醯胺酸溶液具有 18.5%之固體含量，以及 2570 poise 之黏度。所加入單體之莫耳比率為 100%之 PMDA 以及 100%之 ODA。

將 100 克的該聚醯胺酸溶液與 50 克的催化劑溶液(7.2 克之異喹啉與 22.4 克之醋酸酐)混合、均勻地攪拌、澆鑄於一不銹鋼板上至厚度為 100μm，而後，以 150°C 之溫度藉由熱風乾燥 5 分鐘，之後，將所製得之薄膜從該不銹鋼板上撕下，並以固定銷固定於一框架上。

其上固定有該薄膜之框架被置於一對流烤箱中，從 100°C 緩慢加熱至 350°C，時間 30 分鐘，而後緩慢冷卻，之後，將最終獲得之聚亞醯胺膜自該框架移除。如此獲得之聚亞醯胺膜在 350°C 溫度下進行 30 分鐘之最後熱處理(厚度為 25μm)。

<範例 11>

類同範例 1 所示，將 611 克之二甲基乙醯胺(DMAc)置

於該反應器中，反應器之溫度被調整至 25°C，將 64.046 克 (0.2 mol) 之雙-三氟甲基聯苯胺(TFDB)溶解於其中，之後，此溶液被維持在溫度 25°C。另，加入 88.85 克(0.2 mol)之 2,2-雙(3,4-二羧苯基)六氟丙烷二酐(6FDA)，藉此獲得具有
5 20wt%固體含量之聚醯胺酸溶液。

之後，在室溫下攪拌該聚醯胺酸溶液 8 小時，加入 31.64 克之吡啶與 40.91 克之醋酸酐，攪拌 30 分鐘，更進一步在 80°C 下額外攪拌 2 小時，而後冷卻至室溫。如此製備之溶液被緩慢地加入包含有 20 公升甲醇之容器中，之後，沈澱
10 的固體被過濾及研磨，並在 80°C 真空狀態下乾燥 6 小時，而獲得 136 克的粉末。隨後，將該粉末溶解於 496 克之二甲基乙醯胺(DMAc)，獲致 20wt%之溶液(黏度為 71 poise)。

之後，進行如同範例 1 所述之隨後步驟，藉此獲得一聚亞醯胺膜。

15 <範例 12>

類同範例 1 所示，將 604.88 克之二甲基乙醯胺(DMAc)置於該反應器中，反應器之溫度被調整至 25°C，將 44.83 克(0.14 mol)之雙-三氟甲基聯苯胺(TFDB)溶解於其中，之後，此溶液被維持在溫度 25°C。另，加入 88.85 克(0.2 mol)之 2,2-雙(3,4-二羧苯基)六氟丙烷二酐(6FDA)，且攪拌該反應
20 溶液 1 小時，用以使該 2,2-雙(3,4-二羧苯基)六氟丙烷二酐(6FDA)。完全溶解。此時該溶液之溫度係維持在 25°C。此外，加入 17.54 克(0.06 mol)之雙-胺基苯氧基苯(133APB)，藉此獲得具有 20wt%固體含量之聚醯胺酸溶液。

之後，在室溫下攪拌該聚醯胺酸溶液 8 小時，加入 31.64 克之吡啶與 40.91 克之醋酸酐，攪拌 30 分鐘，更進一步在 80°C 下額外攪拌 2 小時，而後冷卻至室溫。如此製備之溶液被緩慢地加入包含有 20 公升甲醇之容器中，之後，沈澱的固體被過濾及研磨，並在 80°C 真空狀態下乾燥 6 小時，而獲得 134.6 克的粉末。隨後，將該粉末溶解於 536 克之二甲基乙醯胺(DMAc)，獲致 20wt%之溶液(黏度為 62 poise)。

之後，進行如同範例 1 所述之隨後步驟，藉此獲得一聚亞醯胺膜。

<範例 13>

類同範例 1 所示，將 665.4 克之二甲基乙醯胺(DMAc)置於該反應器中，反應器之溫度被調整至 25°C，將 64.046 克(0.2 mol)之雙-三氟甲基聯苯胺(TFDB)溶解於其中，之後，此溶液被維持在溫度 25°C。另，加入 71.08 克(0.14 mol)之 2,2-雙(3,4-二羧苯基)六氟丙烷二酐(6FDA)，且攪拌該反應溶液 1 小時，用以使該 2,2-雙(3,4-二羧苯基)六氟丙烷二酐(6FDA)。完全溶解。此時該溶液之溫度係維持在 25°C。此外，加入 31.23 克(0.06 mol)之異丙烯基二苯氧基雙鄰苯二甲酸酐(6HBDA)，藉此獲得具有 20wt%固體含量之聚醯胺酸溶液。

之後，在室溫下攪拌該聚醯胺酸溶液 8 小時，加入 31.64 克之吡啶與 40.91 克之醋酸酐，攪拌 30 分鐘，更進一步在 80°C 下額外攪拌 2 小時，而後冷卻至室溫。如此製備之溶液被緩慢地加入包含有 20 公升甲醇之容器中，之後，沈澱

的固體被過濾及研磨，並在 80°C 真空狀態下乾燥 6 小時，而獲得 151.2 克的粉末。隨後，將該粉末溶解於 604 克之二甲基乙醯胺(DMAc)，獲致 20wt%之溶液(黏度為 55 poise)。

之後，進行如同範例 1 所述之隨後步驟，藉此獲得一
5 聚亞醯胺膜。

<比較範例 1>

除了自該框架移除該聚亞醯胺薄膜之後並未進行最後的熱處理之外，其餘皆以如同範例 3 之方式製備一聚亞醯胺薄膜。

10 <比較範例 2>

除了自該框架移除該聚亞醯胺薄膜之後並未進行最後的熱處理之外，其餘皆以如同範例 8 之方式製備一聚亞醯胺薄膜。

(1) 透光率以及 50% 截止波長

15 使用一紫外線分光光度計(Varian 公司銷售之 Cary100)量測所有範例所製得之聚亞醯胺薄膜，在波長 380 至 780nm 以及波長 550nm 之透光率，以及 50%截止波長。

(2) 黃度指數

根據 ASTM E313 標準量測黃度指數。

20 (3) 線性熱膨脹係數(CTE)，數值 D 以及數值 I

根據熱機械分析法(TMA method)，使用熱機械分析儀(Perkin Elmer 公司銷售之鑽石熱機械分析儀(Diamond TMA))，透過包含有第 1 回合、第二回合及第 3 回合之三
種溫度變化，在 50 至 200°C 下量測線性熱膨脹係數。具體

而言，該三種溫度變化之每一種，包含溫度從 30°C 增加至 230°C，以及溫度從 230°C 降低至 30°C。

將所測得之線性熱膨脹係數數值平均，藉以測定平均線性熱膨脹係數。此外，如以下數學式 2 所示，代表增加量之數值 I，係藉由將所測得之線性熱膨脹係數中之最大值與該平均值之間的差值除以該平均值，而後將所得之數值轉換成百分比而獲得者。而如以下數學式 1 所示，代表減少量之數值 D，係藉由將所測得之線性熱膨脹係數中之最小值與該平均值之間的差值除以該平均值，而後將所得之數值轉換成百分比而獲得者。

數學式 1

$$D = (\text{最小線性熱膨脹係數} - \text{平均線性熱膨脹係數}) / \text{平均線性熱膨脹係數} \times 100。$$

數學式 2

$$I = (\text{最大線性熱膨脹係數} - \text{平均線性熱膨脹係數}) / \text{平均線性熱膨脹係數} \times 100。$$

表 1

		成分組成	莫耳比	厚度 (μm)	透光率		50% 截止波 長(nm)	黃度 指數
					380 nm ~780 nm	550 nm		
範 例	1	6FDA/BPDA/TFDB	9:1:10	100	87.07	90.4	393	1.65
	2	6FDA/BPDA/TFDB	8:2:10	100	85.79	89.8	398	1.91
	3	6FDA/BPDA/TFDB	7:3:10	100	85.2	89.6	400	2.2
	4	6FDA/BPDA/TFDB	6:4:10	100	84.6	88.9	408	3.02
	5	6FDA/BPDA/TFDB	5:5:10	100	83.15	88.2	412	5.24
	6	6FDA/PMDA/TFDB	9:1:10	100	85.7	90.08	400	2.87
	7	6FDA/PMDA/TFDB	8:2:10	100	83.62	89.75	409	3.11
	8	6FDA/PMDA/TFDB	7:3:10	100	82.5	89.4	411	6.52
	9	PMDA/ODA/p-PDA	10:7.5:2.5	25	53.4	65.28	519	90.4
	10	PMDA/ODA	10:10	25	56.6	73.7	514	91.7
	11	6FDA/TFDB	10:10	100	84.4	90.4	385	1.17
	12	6FDA/TFDB/133APB	10:7:3	100	85.1	89.7	403	3.51
	13	6FDA/6HBDA/TFDB	7:3:10	100	84.4	88.1	398	4.04
比較 範例	1	6FDA/BPDA/TFDB	7:3:10	100	85.4	90.03	400	2.13
	2	6FDA/PMDA/TFDB	7:3:10	100	82.7	89.55	410	5.63

表 2

		成分組成	莫耳比	厚度 (μm)	線性熱膨脹係數 (ppm/ $^{\circ}\text{C}$)			D(%)	I(%)
					第一回	第二回	第三回		
範 例	1	6FDA/BPDA/TFDB	9:1:10	100	42.3	46.53	49.3	-8.13	7.07
	2	6FDA/BPDA/TFDB	8:2:10	100	37.06	40.4	42.5	-7.3	6.3
	3	6FDA/BPDA/TFDB	7:3:10	100	32.1	34.6	36.1	-6.3	5.4
	4	6FDA/BPDA/TFDB	6:4:10	100	28.35	30.3	31.8	-6	5.5
	5	6FDA/BPDA/TFDB	5:5:10	100	25.3	26.9	28.3	-5.7	5.5
	6	6FDA/PMDA/TFDB	9:1:10	100	41.7	45.87	48.2	-7.9	6.5
	7	6FDA/PMDA/TFDB	8:2:10	100	33.4	36.07	38.5	-7.2	6.9
	8	6FDA/PMDA/TFDB	7:3:10	100	30.2	32.01	33.8	-5.6	5.6
	9	PMDA/ODA/p-PDA	10:7.5: 2.5	25	14.57	14.9	15.2	-2.1	2
	10	PMDA/ODA	10:10	25	26.2	27.1	28.1	-3.5	3.3
	11	6FDA/TFDB	10:10	100	47.1	54.05	58.2	-11.3	9.6
	12	6FDA/TFDB/133APB	10:7:3	100	55.69	69.38	75.63	-16.7	13
	13	6FDA/6HBDA/TFDB	7:3:10	100	57.3	70.8	78.32	-16.7	13.8
比較 範例	1	6FDA/BPDA/TFDB	7:3:10	100	19.22	38.3	42.62	-42.4	27.7
	2	6FDA/PMDA/TFDB	7:3:10	100	20.34	34.6	40.4	-36	27.1

從性質評價結果可以明顯得知，在本發明之各個範例中，使用數學式 1 與 2 計算所得之數值 D 與 I，分別落在 $-20 \leq D \leq 0$ 之範圍，以及 $0 \leq I \leq 20$ 之範圍中。

在範例 12 與 13 中，使用具有彈性基之單體，相較於其他範例，有較高的線性熱膨脹係數與遲滯範圍。此點係因為與其他範例相較，該彈性基造成自由體積增加且排列之規則性降低，因此在熱及預定張力下，變化程度變大。

另一方面，當不具有彈性基之剛性單體之用量增加時，可以看見線性熱膨脹係數降低且遲滯範圍縮小。然而，在此狀況下，透光率下降且黃度指數輕微地增加。此舉係因為，該剛性單體產生大量的分子內與分子間電荷轉移複合物(Charge Transfer Complex)。

與範例 3 及 8 相較，在比較範例 1 與 2 中，係採用相同之成分組成物但並未進行最後的熱處理，因此，光學特性以及黃度指數差異不大，惟線性熱膨脹係數遲滯範圍卻明顯變寬。此點被認為係肇因於未進行最後的熱處理，因薄膜中有殘留應力而倒導致熱膨脹變形所致。

因此，該等比較範例所製備之聚亞醯胺膜，展現出相當大的熱膨脹係改變，以致很難將其應用在要求高度熱尺寸穩定性之領域中。

<範例 14>

以範例 1 所示之方式製備一聚醯胺酸溶液，之後，以同樣的步驟獲得固體粉末，再將該粉末溶解於二甲基乙醯胺(DMAc)，以製備 20wt%之溶液(黏度為 70 poise)。

完成反應後所獲得之溶液，被澆鑄在一不鏽鋼板上，厚度為 $700\mu\text{m}$ ，在 150°C 溫度以熱風乾燥 1 小時，之後，所製得之薄膜從該不鏽鋼板上撕下，並以固定銷固定於一框架上。

- 5 其上固定有該薄膜之框架被置於一真空烤箱中，從 100°C 緩慢加熱至 300°C ，時間 2 小時，而後緩慢冷卻，之後，將最終獲得之聚亞醯胺膜自該框架移除，藉此獲得一聚亞醯胺薄膜。

- 10 在該聚亞醯胺膜(厚度 $100\mu\text{m}$)之二表面上分別施用一丙烯酸樹脂，各具有 100nm 之厚度，藉此形成一阻障膜。

如此製備之聚亞醯胺膜，在波長 380 至 780nm 以及波長 550nm 之透光率、50%截止波長、黃度指數、線性熱膨脹係數、數值 D 以及數值 I，皆按上述各範例所述之方法量測。這些結果，經評估與範例 1 相同。

- 15 此外，與不具阻障膜之聚亞醯胺膜相較，透氧率以及透水率分別增進了 10%與 12%。

<範例 15>

- 20 以範例 14 所示之同樣方法製備一聚亞醯胺膜，惟差異在於該範例 14 所製備之具有阻障膜之薄膜更進一步沈積有 SiO_x 。

如此製備之聚亞醯胺膜，其在波長 380 至 780nm 以及波長 550nm 之透光率、50%截止波長、黃度指數、線性熱膨脹係數、數值 D 以及數值 I，皆按上述各範例所述之方法量測。這些結果，經評估與範例 2 相同。

此外，與不具阻障膜之聚亞醯胺膜相較，透氧率以及
透水率分別增進了 21%與 25%。

公告本

十、申請專利範圍：

1. 一種聚亞醯胺膜，在 50 至 200°C 使用熱機械分析法對該聚亞醯胺膜之線性熱膨脹係數進行 $2n+1$ 次量測時，其中 n 為 1 至 3 之整數，由以下數學式 1 計算而得之數值 $D(\%)$ ，係滿足 $-20 \leq D \leq 0$ ，而由以下數學式 2 計算而得之數值 $I(\%)$ ，係滿足 $0 \leq I \leq 20$ ；該聚亞醯胺膜在波長 380 至 780nm 之透光率為 82.5~87.07%、在波長 550nm 之透光率為 88.2~90.4%，且黃度指數為 1.17~6.52；

數學式 1

$$D = (\text{最小線性熱膨脹係數} - \text{平均線性熱膨脹係數}) / \text{平均線性熱膨脹係數} \times 100$$

數學式 2

$$I = (\text{最大線性熱膨脹係數} - \text{平均線性熱膨脹係數}) / \text{平均線性熱膨脹係數} \times 100；$$

該聚亞醯胺膜係利用以下之步驟製得者：藉由聚合二胺與二酐而製備一聚醯胺酸溶液、對該聚醯胺酸溶液進行成膜製程藉以獲得一聚亞醯胺膜，以及以 100 至 500°C 之溫度對該聚亞醯胺膜進行熱處理 1 分鐘至 3 小時；

其中，該二酐包括選自 2,2-雙(3,4-二羧苯基)六氟丙烷二酐、4-(2,5-二氧代四氫呋喃-3-基)-1,2,3,4-四氫萘-1,2-二羧酸二酐、苯均四酸二酐(1,2,4,5-苯四羧酸二酐、二苯基酮四羧酸二酐、聯苯四羧酸二酐、氧二鄰苯二甲酸二酐、聯羧苯基二甲基矽烷二酐、聯羧苯氧基二苯硫二酐、磺醯二鄰苯二甲酸酐、環丁酮四羧酸二酐以及異丙烯基二苯氧基雙鄰苯二甲酸酐所構成之族群中的一種化合物或是二種或二

種以上化合物的混合物；

該二胺包括選自二胺聯苯醚、對-苯二胺、間-苯二胺、對-二胺基二苯甲烷、間-二胺基二苯甲烷、雙-胺基苯氧基苯、雙-胺基苯氧基苯基六氟丙烷、雙-胺基苯基六氟丙烷、
5 雙-胺基苯基砒、雙-三氟甲基聯苯胺、環己烷二胺、雙-胺基苯氧基苯基丙烷、雙-胺基羥基苯基六氟丙烷以及雙-胺基苯氧基二苯砒所構成之族群中的一種化合物或是二種或二種以上化合物的混合物。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之聚亞醯胺膜，其中由
10 數學式 1 計算而得之該數值 $D(\%)$ ，係滿足 $-15 \leq D \leq 0$ ，而由數學式 2 計算而得之該數值 $I(\%)$ ，係滿足 $0 \leq I \leq 15$ 。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之聚亞醯胺膜，其在 50 至 200°C 時之線性熱膨脹係數為 50 ppm/°C 或更低。

4. 一種用於顯示器之基板，包含有如申請專利範圍第
15 1 至 3 項其中任何一項所述之聚亞醯胺膜。