



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201915005 A

(43) 公開日：中華民國 108 (2019) 年 04 月 16 日

(21) 申請案號：107125804

(22) 申請日：中華民國 107 (2018) 年 07 月 26 日

(51) Int. Cl.：

C07F7/10 (2006.01)

C08G73/10 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

C09J179/08 (2006.01)

C09J11/08 (2006.01)

(30) 優先權：2017/09/28 南韓

10-2017-0125671

2018/06/25 南韓

10-2018-0072773

(71) 申請人：南韓商 L G 化學股份有限公司 (南韓) LG CHEM, LTD. (KR)

南韓

(72) 發明人：尹哲民 YUN, CHEOLMIN (KR)；金璟駿 KIM, KYUNGJUN (KR)

(74) 代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：3 共 52 頁

(54) 名稱

化合物、聚醯亞胺共聚物及聚醯亞胺膜

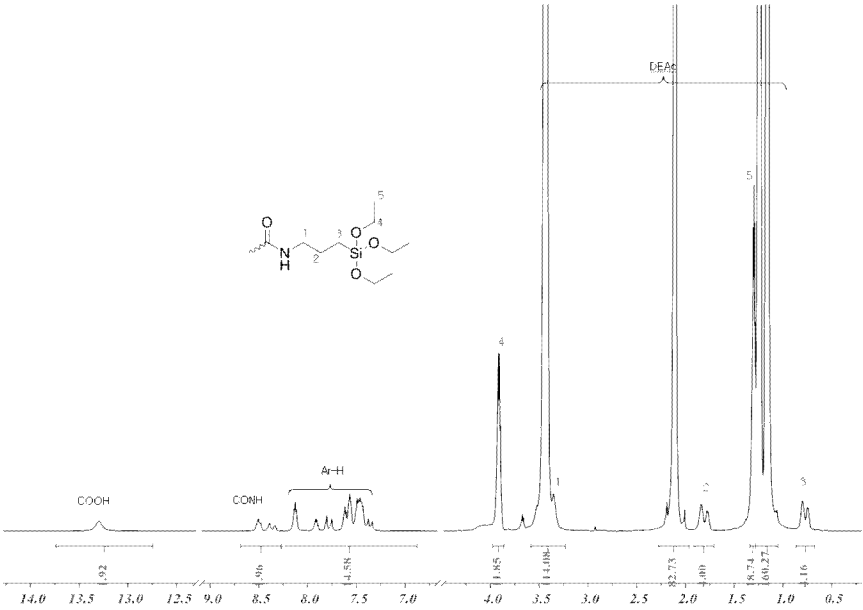
COMPOUND, POLYIMIDE COPOLYMER AND POLYIMIDE FILM

(57) 摘要

本發明是有關於一種增強聚醯亞胺樹脂的接著性的化合物及利用其製備的聚醯亞胺共聚物，使用本發明的接著增強劑製造的聚醯亞胺膜保持如耐熱性、機械物性的現有特性，且於高溫製程中保持與載體基板的接著性，並且相位差不受影響。

The present invention relates to a compound useful as an adhesion promoter for polyimide resin and polyimide copolymer prepared using same. A polyimide film prepared using the inventive adhesion promoter retains retardation property while maintaining the existing properties such as heat resistance and mechanical properties and adhesion to the carrier substrate in high temperature processes.

指定代表圖：



【圖1】

【發明說明書】

【中文發明名稱】可用作用於聚醯亞胺樹脂之黏合促進劑的化合物以及使用該化合物製備的聚醯亞胺共聚物

【英文發明名稱】A COMPOUND USEFUL AS AN ADHESION PROMOTER FOR POLYIMIDE RESIN AND POLYIMIDE COPOLYMER PREPARED USING SAME

【技術領域】

【0001】 本申請案主張以 2017 年 9 月 28 日申請的韓國專利申請案 10-2017-0125671 號及 2018 年 6 月 25 日申請的韓國專利申請案 10-2018-0072773 號為基礎的優先權的利益，本說明書將上述韓國專利申請案的文獻中所揭示的所有內容包括作一部分。

【0002】 本發明是有關於一種可增強聚醯亞胺樹脂的接著性的新穎化合物及利用其製備的聚醯亞胺共聚物。

【先前技術】

【0003】 最近，於顯示器領域中，製品的輕量化及小型化受到重視，於玻璃基板的情形時具有較厚、易碎且連續製程較困難的極限。因此，正在積極地進行代替玻璃基板而將具有較輕、柔軟且可實現連續製程的優點的塑膠基板應用至行動電話、筆記型電腦、個人數位助理（Personal Digital Assistant，PDA）等的研究。

【0004】 特別是，聚醯亞胺（PI）樹脂具有合成容易，可製作成

薄膜且無需使用用於硬化的交聯基等優點，因此，最近因電子製品的輕量化及精密化現象而作為積體化素材廣泛地使用於液晶顯示裝置（Liquid Crystal Display，LCD）、電漿顯示面板（Plasma Display Panel，PDP）等半導體材料。特別是，較多地進行將 PI 使用於具有較輕且柔軟的性質的可撓性顯示器基板的研究。

【0005】 將上述聚醯亞胺樹脂膜化而成者為聚醯亞胺（PI）膜，通常，藉由如下方法製備聚醯亞胺樹脂：將芳香族二酐與芳香族二胺或芳香族二異氰酸酯溶液聚合而製備聚醯胺酸衍生物溶液，之後將上述聚醯胺酸衍生物溶液塗覆至矽晶圓或玻璃等而藉由熱處理使其硬化。

【0006】 上述聚醯亞胺樹脂為了使用於電路板、半導體基板、可撓性顯示器基板等，除耐熱氧化性、耐熱特性、耐放射線性、低溫特性、耐化學品性等物性以外，與矽晶圓、玻璃或金屬的接著力亦需優異。

【0007】 通常，為了改善聚醯亞胺膜與玻璃或金屬表面的接著力而使用如矽烷化合物的接著增強劑，於將上述接著增強劑塗佈至表面而改善接著力的情形時，接著增強劑作為雜質發揮作用而會不光滑地形成基板表面，於塗佈後需再一次進行塗覆製程而經濟性會下降。

【0008】 並且，於在聚醯胺酸中直接添加接著增強劑的情形時，雖可將因上述塗佈引起的問題最小化，但矽烷化合物的胺基以聚醯胺酸的羧酸與鹽的形式析出而會於基板生成雜質，故而欠佳。

【0009】 因此，需開發一種可省略用以附加最終製品的接著力的步驟而提高生產性及製程的效率，不降低聚醯亞胺樹脂的外觀特性而確保優異的機械物性，並且明顯地改善表面接著力的聚醯亞胺樹脂的接著增強劑。

【發明內容】

【0010】 [發明欲解決的課題]

【0011】 本發明欲解決的課題在於提供一種有效用作聚醯亞胺樹脂接著增強劑的新穎化合物。

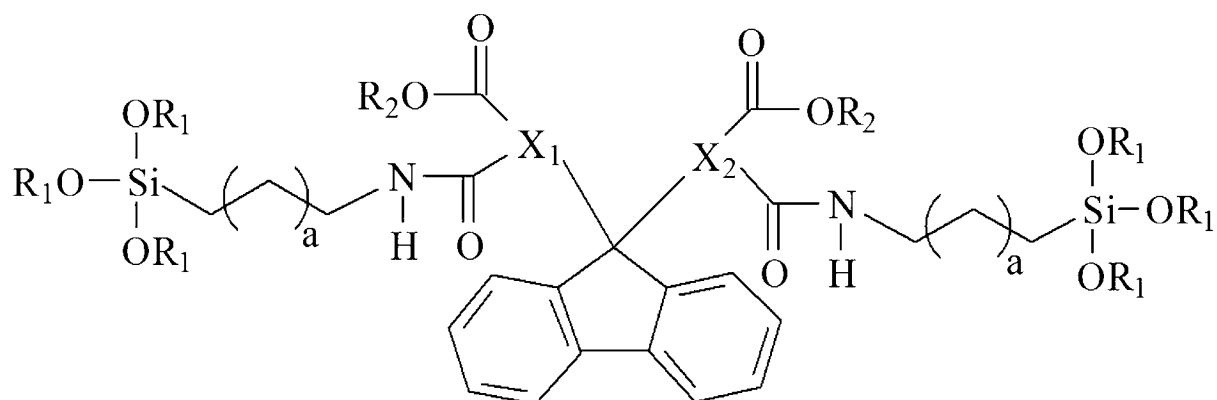
【0012】 另外，本發明提供一種將上述新穎化合物包括作聚醯亞胺樹脂接著增強劑的聚醯亞胺共聚物。

【0013】 另外，本發明提供一種使用上述聚醯亞胺共聚物製造的聚醯亞胺膜。

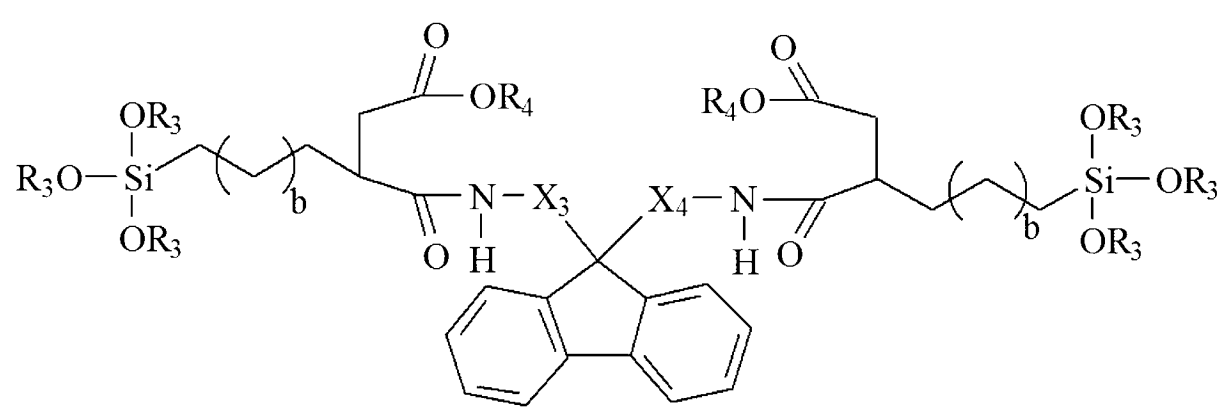
【0014】 [解決課題的手段]

【0015】 為了解決本發明的課題，提供一種具有以化學式 1a 或化學式 1b 表示的結構的化合物。

[化學式 1a]



[化學式 1b]



【0016】 於化學式 1a 及化學式 1b 中，

X₁ 及 X₂ 分別獨立地為經取代或未經取代的碳數為 1 至 30 的 3 價有機基團、或彼此鍵結而成為經取代或未經取代的碳數為 3 至 30 的 4 價有機基團，

X₃ 及 X₄ 分別獨立地為經取代或未經取代的碳數為 1 至 30 的 2 價有機基團、或彼此鍵結而成為經取代或未經取代的碳數為 3 至 30 的 3 價有機基團，

R₁ 及 R₃ 分別獨立地為碳數為 1 至 5 的烷基，

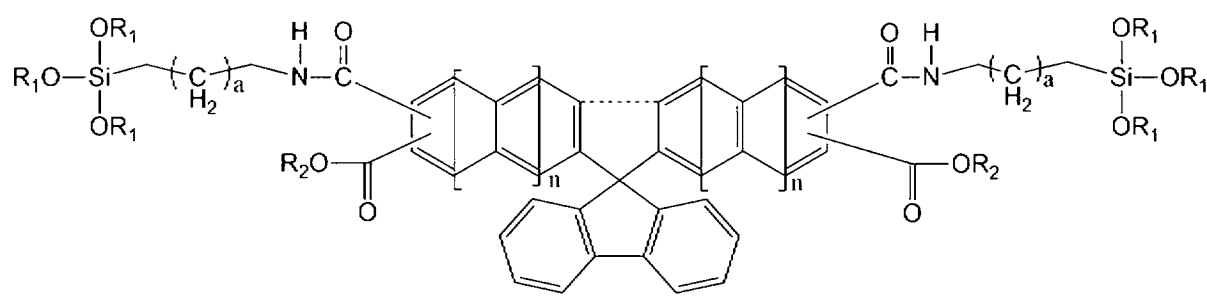
R₂ 及 R₄ 分別獨立地為氫原子或碳數為 1 至 5 的烷基，

a 及 b 分別獨立地為 1 至 3 的整數，

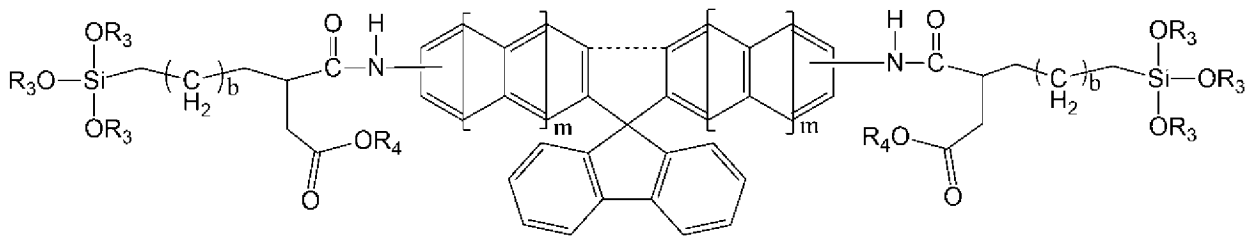
n 及 m 分別獨立地為 0 至 3 的整數。

【0017】 根據一實施例，化學式 1a 或化學式 1b 的化合物可為化學式 2a 或化學式 2b 的化合物。

[化學式 2a]



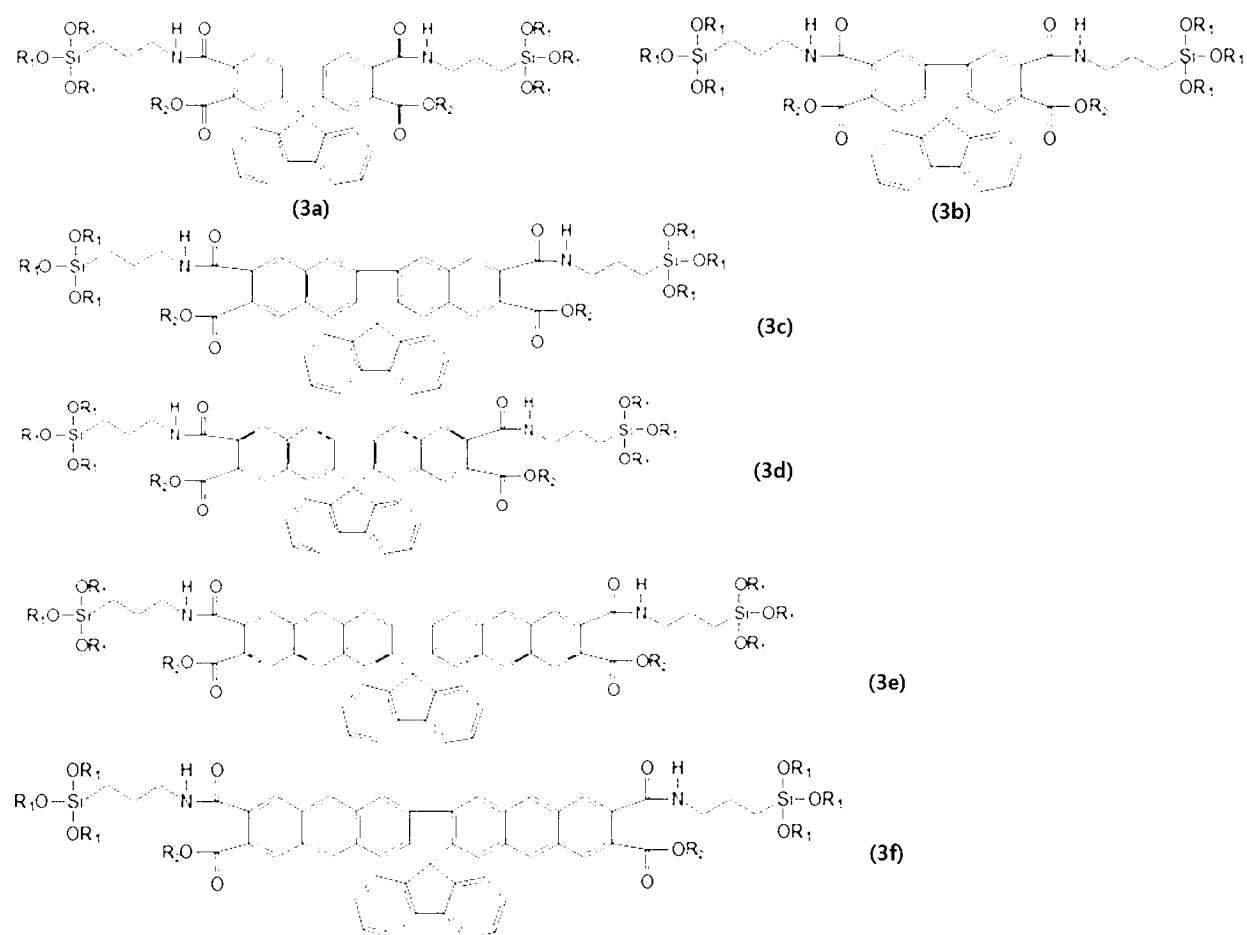
[化學式 2b]



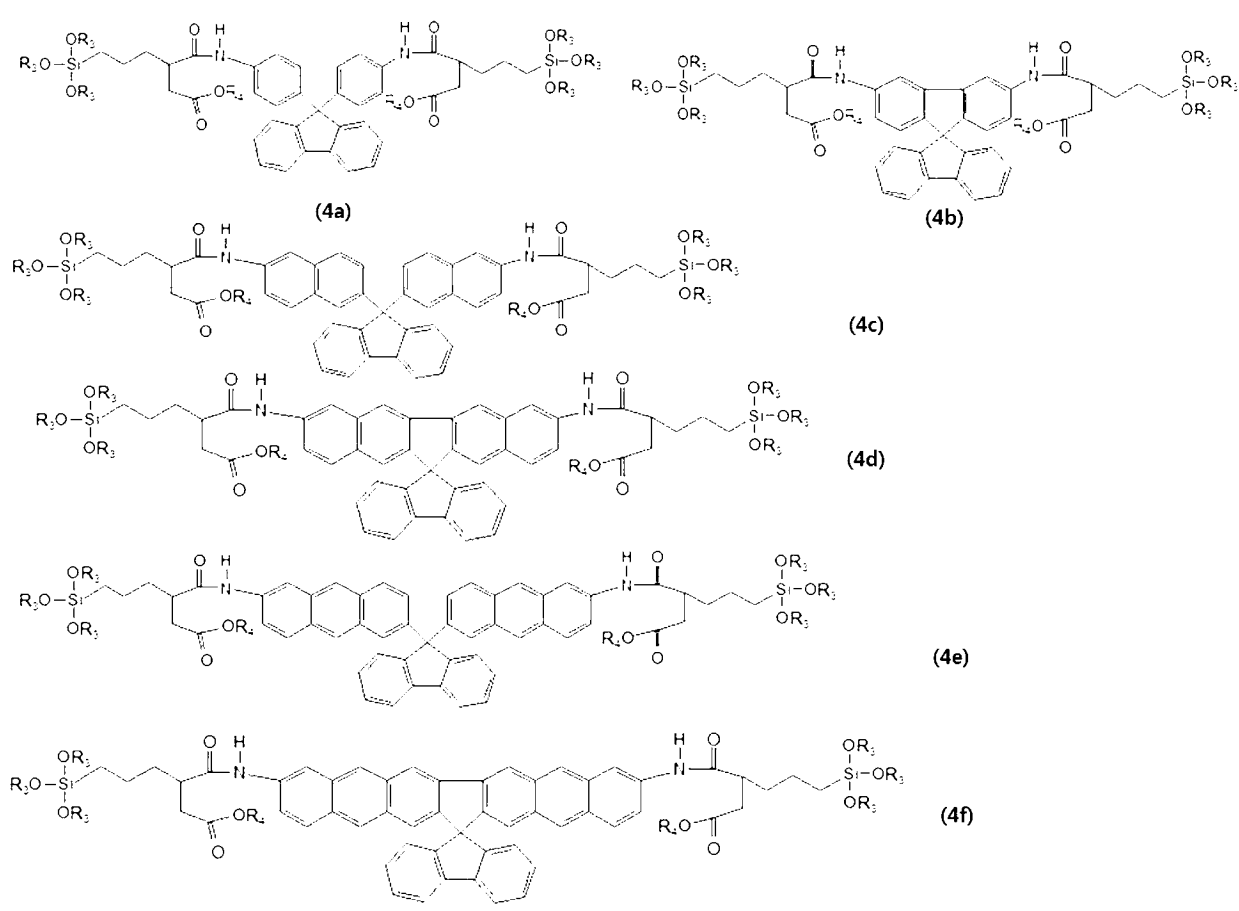
【0018】 於上述化學式 2a 及化學式 2b 中，

- R₁ 及 R₃ 分別獨立地為碳數為 1 至 5 的烷基，
- R₂ 及 R₄ 分別獨立地為氫原子或碳數為 1 至 5 的烷基，
- a 及 b 分別獨立地為 1 至 3 的整數，
- n 及 m 分別獨立地為 0 至 3 的整數，
- 虛線 (-----) 表示鍵結或非鍵結。

【0019】 根據一實施例，上述化學式 1a 的化合物可為選自下述化學式 3a 至化學式 3f 的化合物中的一者。



【0020】 根據一實施例，上述化學式 2b 的化合物可為選自下述化學式 4a 至化學式 4f 的化合物中的一者。



【0021】 為了解決本發明的另一課題，

提供一種聚醯亞胺共聚物，其是藉由將以下物質聚合及硬化而製備：

作為聚合成分的酸二酐、二胺及二甲基矽氧烷（DMS）-二苯基矽氧烷（DPS）低聚物；

25℃下的分配係數（LogP）為正數的溶劑；以及

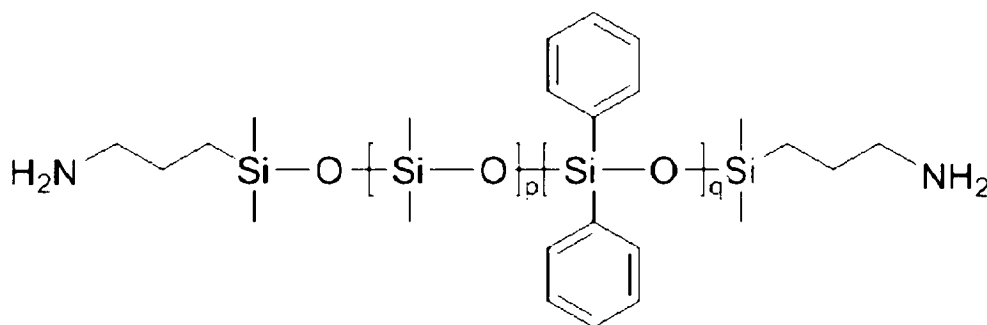
包括上述化學式 1a 或化學式 1b 的化合物的聚醯亞胺前驅物組成物。

【0022】 根據一實施例，上述 DMS-DPS 低聚物的區域以 50 nm 以下的尺寸均勻地分佈於聚醯亞胺基質，DMS-DPS 區域所佔據的體積可為整體體積的 15 體積%至 30 體積%。

【0023】 根據一實施例，DMS-DPS 區域的尺寸可為 1 nm 至 50 nm。

【0024】 根據一實施例，上述 DMS-DPS 低聚物可為具有下述結構者。

[化學式 6]



【0025】 於上述化學式 6 中，p 及 q 為莫耳分率，當 $p + q = 100$ 時，p 為 70 至 90，q 為 10 至 30。

【0026】 根據一實施例，相對於 100 重量份的上述聚醯亞胺前驅物，可包括 0.1 重量份至 10 重量份的上述聚醯亞胺樹脂接著增強劑。

【0027】 根據一實施例，相對於 1 莫耳的上述酸二酐，能夠以 0.001 莫耳比至 0.5 莫耳比包括上述聚醯亞胺樹脂接著增強劑。

【0028】 根據一實施例，具有上述化學式 6 的結構的二胺化合物的分子量可為 4000 g/mol 以上。

【0029】 根據一實施例，分配係數 (LogP) 為正數的溶劑可為醯胺類溶劑。

【0030】 根據一實施例，上述醯胺類溶劑可為選自二甲基丙醯胺 (dimethylpropionamide, DMPA)、二乙基丙醯胺

(diethylpropionamide , DEPA) 、 N,N- 二 乙 基 乙 醯 胺
(N,N-diethylacetamide , DEAc) 、 N,N- 二 乙 基 甲 醯 胺
(N,N-diethylformamide , DEF) 、 N- 乙 基 吡 咯 啉 酮
(N-ethylpyrrolidone, NEP) 中 的 一 種 以 上 。

【0031】 另外，本發明提供一種利用上述聚醯亞胺共聚物製造的聚醯亞胺膜。

【0032】 根據一實施例，上述聚醯亞胺膜的相位差可為-500 nm 至 500 nm 。

【0033】 根據一實施例，上述聚醯亞胺膜與載體基板的接著力可為 5 gf/in 以上。

【0034】 [發明之效果]

【0035】 本發明提供一種具有芴骨架的新穎的聚醯亞胺樹脂接著增強劑，藉此提供一種包括上述聚醯亞胺樹脂接著增強劑而保持如耐熱性、機械物性的現有特性，且於高溫製程中亦保持與載體基板的接著性，並且相位差不上升的聚醯亞胺共聚物。

【圖式簡單說明】

【0036】

圖 1 是於合成例 1 中製備的化合物的 ^1H 核磁共振 (Nuclear Magnetic Resonance , NMR) 光譜 (spectrum) 。

圖 2 是合成例 1 的化合物的 ^1H - ^1H 總相關譜 (Total Correlation Spectroscopy , TOCSY) 光譜 。

圖 3 是對 3- 胺 基 丙 基 三 乙 氧 基 矽 烷 (3-aminopropyltriethoxysilane, APTES) 與合成例 1 的化合物的 ^1H NMR 光譜進行比較的圖。

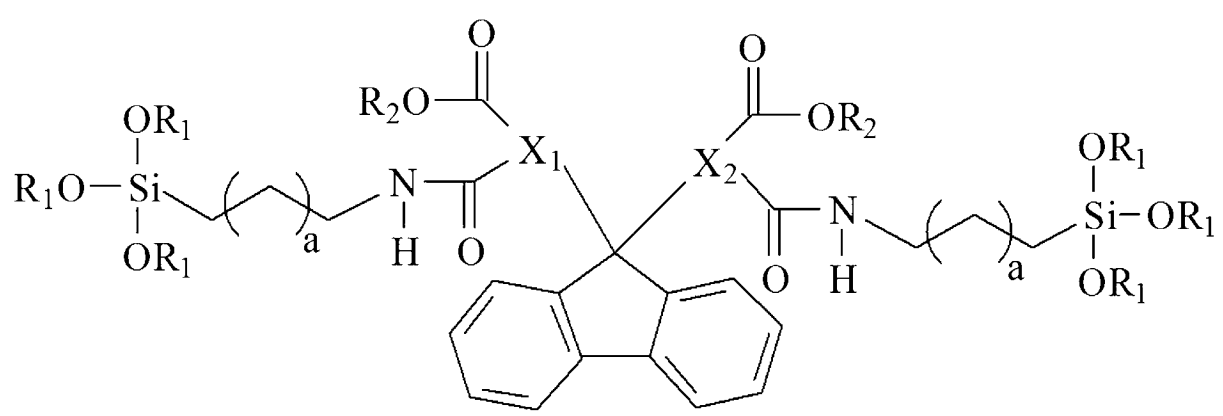
【實施方式】

【0037】 本發明可實現多種變換，可具有多種實施例，將特定實施例例示於圖中，並於詳細說明中詳細地進行說明。然而，上述實施例並非意欲將本發明限定於特定的實施方式，應理解為包括包含於本發明的思想及技術範圍內的所有變換、等同物或替代物。於對本發明進行說明時，在判斷為對相關公知技術的具體說明會混淆本發明的主旨的情形時，省略其詳細說明。

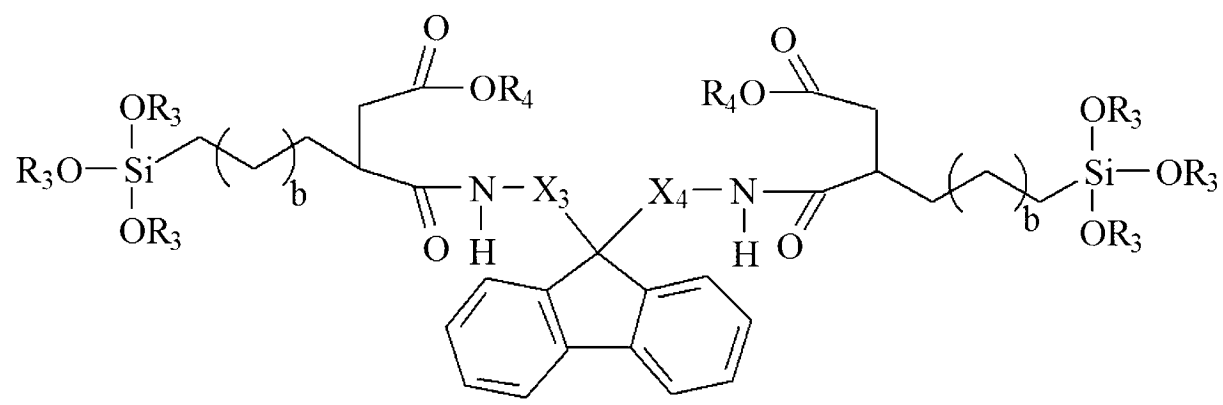
【0038】 於本說明書中，只要未特別提及，則所有化合物或有機基團可為經取代或未經取代者。此處，「經取代」是指化合物或有機基團中所包括的至少一個氫由選自由鹵素原子、碳數為 1 至 10 的烷基、鹵化烷基、碳數為 3 至 30 的環烷基、碳數為 6 至 30 的芳基、羥基、碳數為 1 至 10 的烷氧基、羧酸基、醛基、環氧基、氰基、硝基、胺基、磺酸基及其衍生物所組成的族群中的取代基代替。

【0039】 本發明提供一種具有以下述化學式 1a 或化學式 1b 表示的結構的化合物。

[化學式 1a]



[化學式 1b]



【0040】 於化學式 1a 及化學式 1b 中，

X₁ 及 X₂ 分別獨立地為經取代或未經取代的碳數為 1 至 30 的 3 價有機基團、或彼此鍵結而成為經取代或未經取代的碳數為 3 至 30 的 4 價有機基團，

X₃ 及 X₄ 分別獨立地為經取代或未經取代的碳數為 1 至 30 的 2 價有機基團、或彼此鍵結而成為經取代或未經取代的碳數為 3 至 30 的 3 價有機基團，

R₁ 及 R₃ 分別獨立地為碳數為 1 至 5 的烷基，

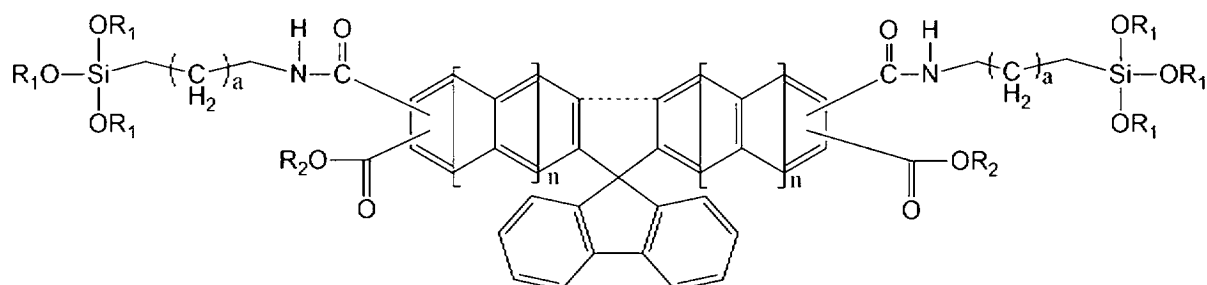
R₂ 及 R₄ 分別獨立地為氫原子或碳數為 1 至 5 的烷基，

a 及 b 分別獨立地為 1 至 3 的整數，

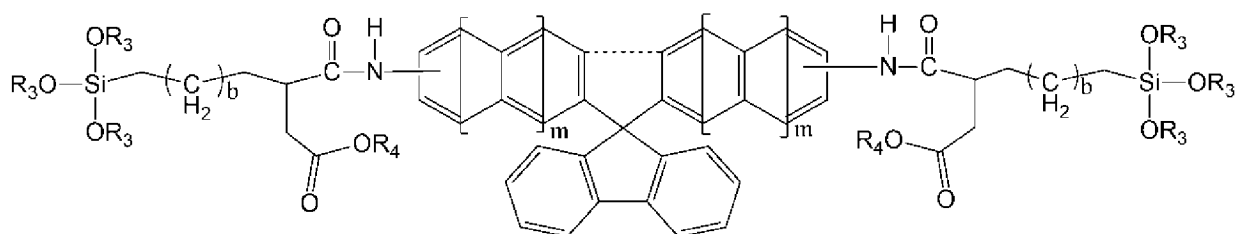
n 及 m 分別獨立地為 0 至 3 的整數。

【0041】 根據較佳的實施例，可為具有以下述化學式 2a 或化學式 2b 表示的結構的化合物。

[化學式 2a]



[化學式 2b]



【0042】 於化學式 2a 及化學式 2b 中，

R_1 、 R_3 、 R_2 、 R_4 、 a 、 b 、 n 、 m 與上述定義相同，虛線 (-----) 表示鍵結或非鍵結。

【0043】 先前用作可撓性顯示器基板的高耐熱聚醯亞胺，為了提高與用作載體基板的玻璃或沈積有無機層的玻璃基板的接著性，而使用於玻璃上塗佈接著增強劑進行製膜的方法，但現有的此種接著增強劑因塗佈接著增強劑而產生異物、或要求追加塗覆製程而於製程上存在經濟性較低的極限。另外，於在聚醯亞胺前驅物中直接添加接著增強劑的情形時，亦存在如下問題：胺基構成聚醯胺酸的羧酸與鹽而析出，從而接著性下降。

【0044】 另外，亦有可藉由將接著增強劑直接添加至聚醯亞胺前

驅物而提高接著性的先前技術，但產生厚度方向的相位差值上升的結果，因此，存在如下問題：雖可用作接著增強劑，但會對最終製成的聚醯亞胺膜的物性產生影響。其原因在於：於先前技術中，通常使用大部分由包括兩個以上的芳香族結構的二酐製成的接著增強劑，因此成為較堅固的結構，故而於硬化後會於該部分產生相位差延遲現象。

【0045】 另外，於使用如 4,4'-氧雙苯二甲酸酐（4,4'-oxydipthalic anhydride，ODPA）的具有柔軟的結構的接著增強劑的情形時，因結構的柔軟性而相位差值不變高，但會產生 Tg 變低的傾向。

【0046】 因此，本發明者等人對如下接著增強劑進行研究：即便混合至聚醯亞胺前驅物而使用亦不析出，可將產生異物的情形最少化，因此，與基板的接著力優異，並且不對塗佈硬化後製成的聚醯亞胺膜的光學物性即厚度方向的相位差產生影響。

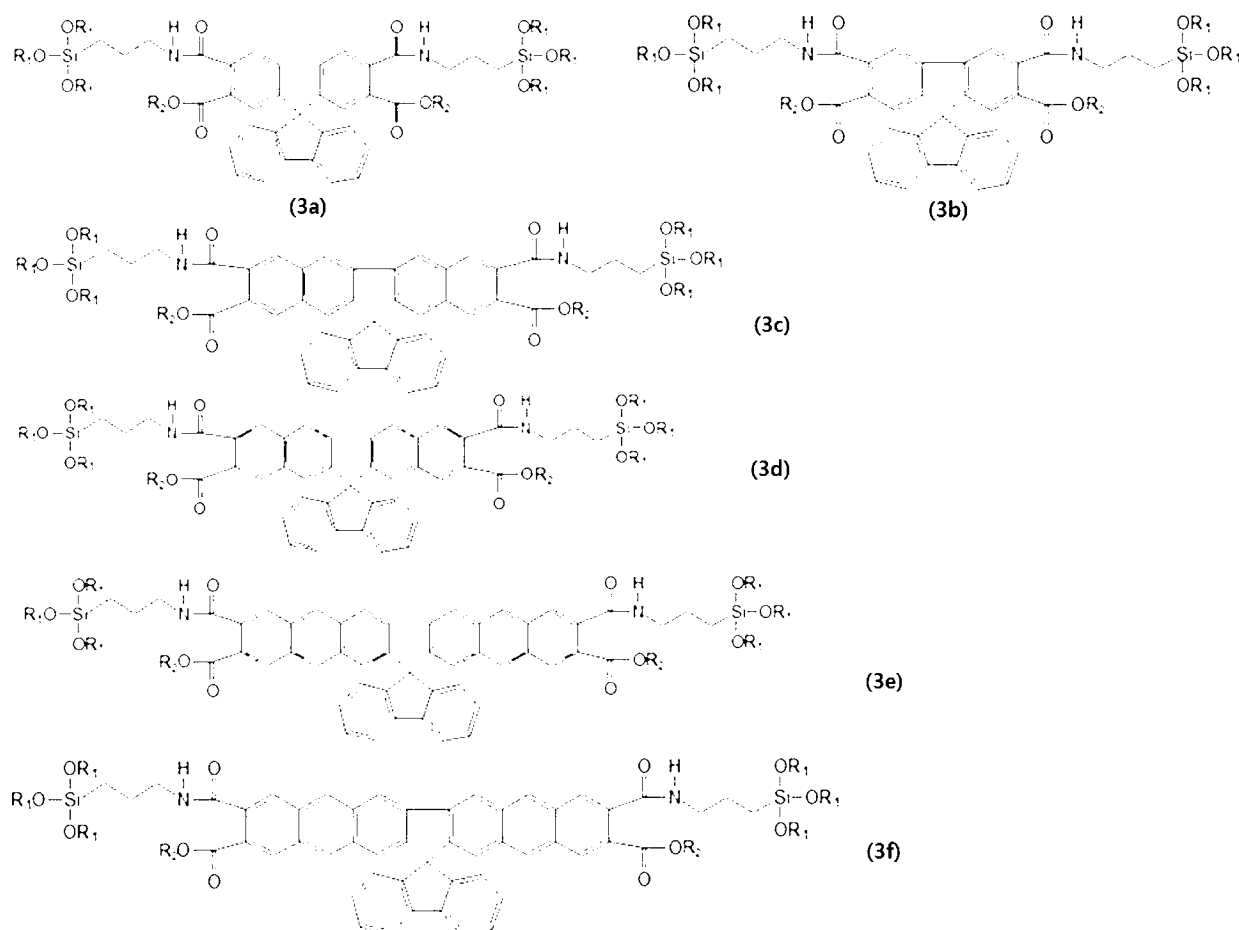
【0047】 根據本發明，可用作接著增強劑的化合物如化學式 1a 或化學式 1b 的結構般具有芴（fluorene）骨架，因此，最大限度地保持接著增強效果，並且因芴骨架產生分子間自由體積而不對填充密度（packing density）產生影響。另外，可提供一種高耐熱聚醯亞胺膜，不對因較多地包括芳香族的結構特徵而耐熱性亦優異的聚醯亞胺膜的光學特性即厚度方向的相位差值及耐熱性產生影響。

【0048】 可藉由包括芴結構的酸酐與胺基丙基四乙氧基矽烷的反應而製備具有化學式 1a 的結構的接著增強劑，可藉由包括芴結

構的二胺與具有酞末端的四乙氧基矽烷的反應而製備具有化學式 1b 的結構的接著增強劑。

【0049】 特別是，化學式 1a 或化學式 1b 的化合物中烷氧基矽烷 (Si-OR) 部分會因水或水分而轉化成矽醇基 (Si-OH)，上述矽醇基可與玻璃或金屬進行縮合反應，因此，可牢固地結合至玻璃或金屬等的表面。

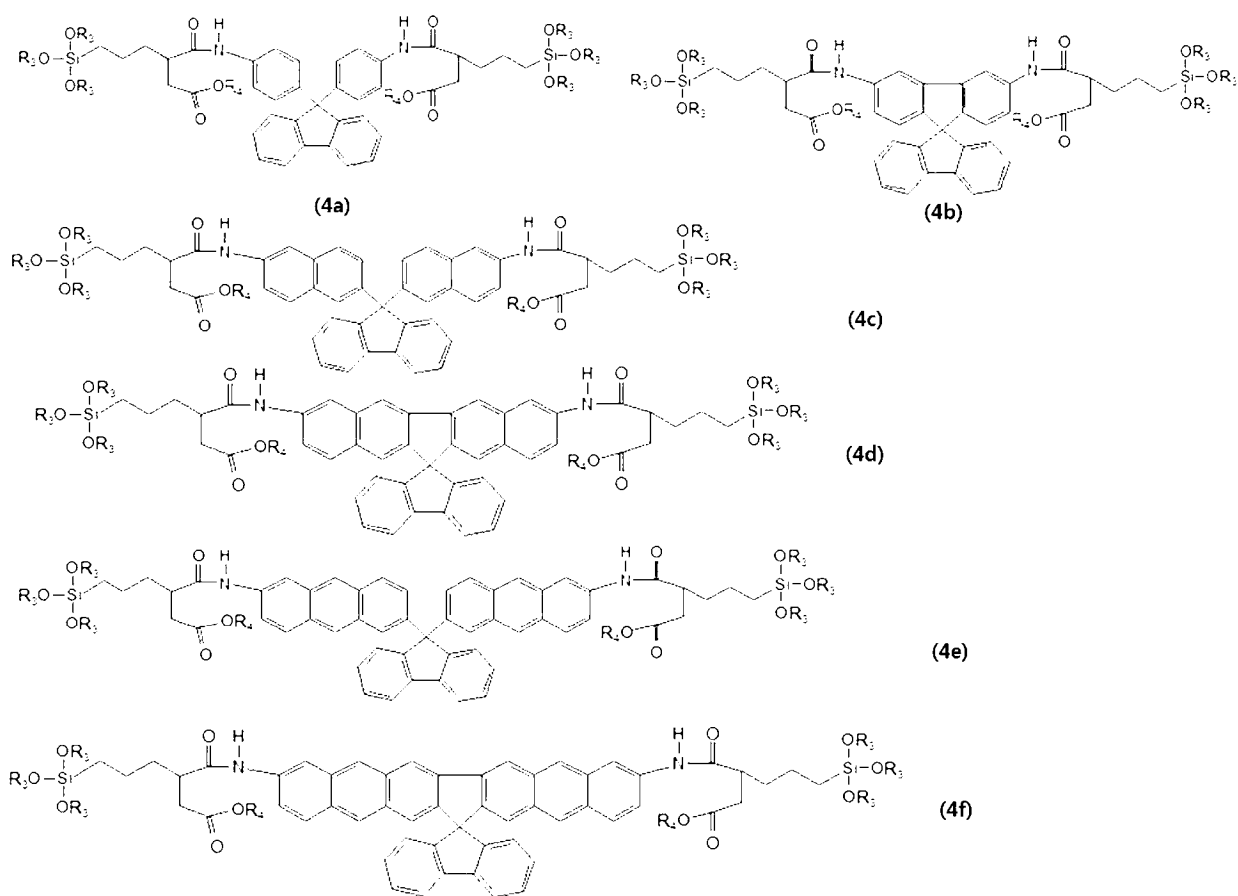
【0050】 根據一實施例，化學式 1a 的化合物可為選自下述化學式 3a 至化學式 3f 的化合物中的一種。



【0051】 於上述化學式 3a 至化學式 3f 中，R₁ 及 R₂ 與於化學式 1a 中定義的內容相同。

【0052】 根據一實施例，化學式 1b 的化合物可為選自下述化學

式 4a 至化學式 4f 的化合物中的一種。



【0053】 於上述化學式 4a 至 4f 中， R_3 及 R_4 與於化學式 1b 中定義的內容相同。

【0054】 另外，本發明提供一種聚醯亞胺共聚物，其是藉由將以下物質聚合及硬化而製備：

作為聚合成分的酸二酐、二胺及二甲基矽氧烷（DMS）-二苯基矽氧烷（DPS）低聚物；

分配係數（LogP）為正數的溶劑；以及

將上述化學式 1a 或化學式 1b 的化合物包括作聚醯亞胺樹脂接著增強劑的聚醯亞胺前驅物組成物。

【0055】 根據一實施例，上述 DMS-DPS 區域以 50 nm 以下的尺寸

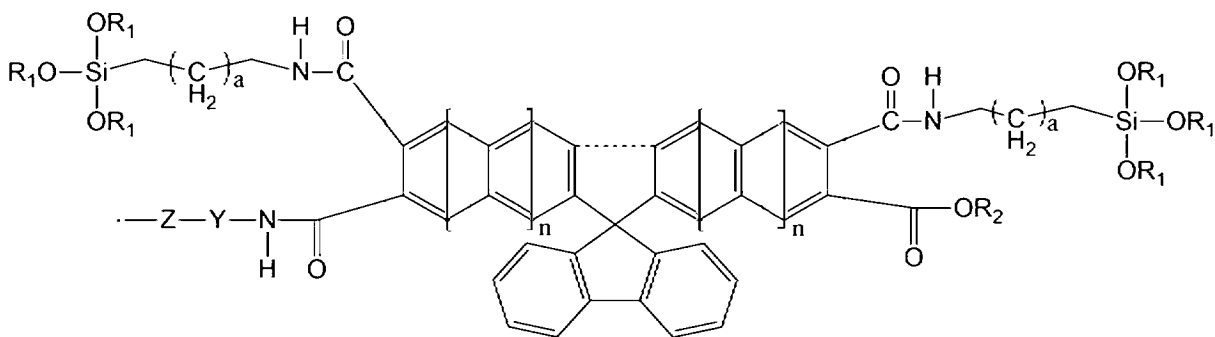
均勻地分佈於聚醯亞胺基質，DMS-DPS 區域所佔據的體積可為整體體積的 15 體積%至 30 體積%。為了實現均勻的分佈，上述 DMS-DPS 區域的尺寸較佳為 1 nm 至 50 nm、5 nm 至 40 nm 或 10 nm 至 30 nm。

【0056】 根據一實施例，相對於 1 莫耳的上述酸二酐，能夠以 0.001 莫耳比至 0.5 莫耳比包括上述接著增強劑。

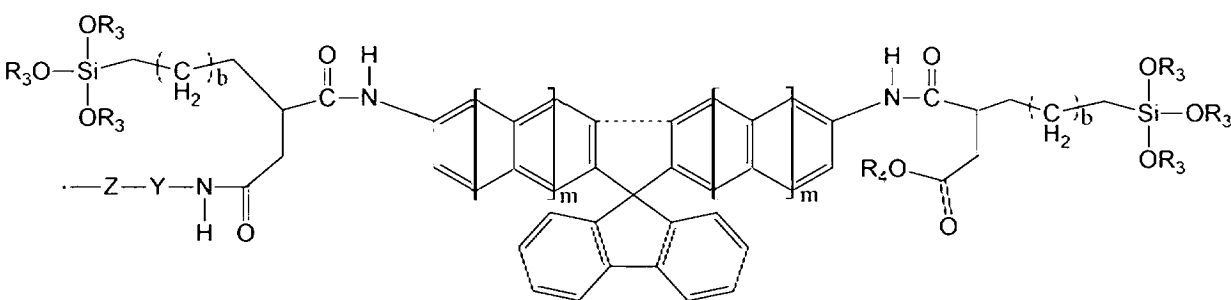
【0057】 另外，相對於 100 重量份的上述聚醯亞胺前驅物，可包括 0.1 重量份至 10 重量份的上述接著增強劑。

【0058】 根據一實施例，上述接著增強劑可包括於上述聚醯亞胺前驅物組成物而形成下述化學式 5a 或化學式 5b 的結構。

[化學式 5a]



[化學式 5b]



【0059】 於化學式 5a 或化學式 5b 中，上述 R₁、R₂、R₃、R₄、a、

b、n 及 m 分別與於化學式 1a 及化學式 1b 中定義的內容相同，

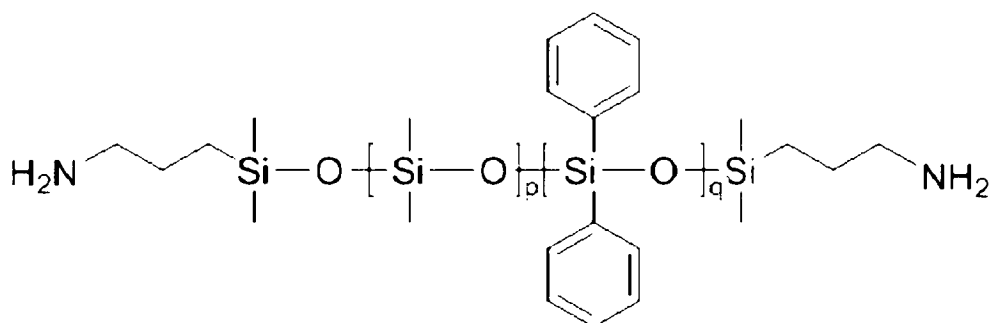
上述 Z 為來自四羧酸二酐的殘基，

上述 Y 為來自二胺的殘基。

【0060】 即，上述一實施例的接著增強劑中，如上述化學式 5a 或化學式 5b 所示般，胺基鍵結至四羧酸二酐與二胺進行反應生成的聚醯胺酸的重複單位末端而不暴露，因此，不生成因與聚醯胺酸進行反應產生的鹽，從而可提供一種不僅可提高接著力，而且因芴結構而厚度方向相位差不增加的聚醯亞胺樹脂。

【0061】 根據一實施例，上述 DMS-DPS 低聚物可為具有下述化學式 6 的結構者。

[化學式 6]



【0062】 於上述式中，p 及 q 為莫耳分率，當 $p + q = 100$ 時，p 為 70 至 90，q 為 10 至 30。

【0063】 具有上述化學式 6 的結構的二胺化合物的分子量可為 4000 g/mol 以上，較佳為可具有 4400 g/mol 以上、更佳為 5000 g/mol 以上的分子量。此處，分子量是指重量平均分子量，分子量計算可使用 NMR 分析或使用酸鹼滴定法計算胺當量的方式。

【0064】 於包括上述化學式 6 的結構的二胺的分子量未滿 4000

g/mol 的情形時，耐熱性會下降，例如，所製備的聚醯亞胺的玻璃轉移溫度（T_g）會下降、或熱膨脹係數過度地增加。

【0065】 根據一實施例，本發明可使用 1 種以上的二胺，於整體二胺中，可包括 1 莫耳%至 20 莫耳%的上述化學式 6 的二胺，較佳為包括 1 莫耳%至 10 莫耳%。

【0066】 根據一實施例，相對於聚醯亞胺共聚物的整體固體成分、即聚醯亞胺前驅物固體成分的重量或上述聚合成分（二胺及酸二酐）的總重量，上述化學式 6 的二胺可為 10 重量%至 50 重量%，較佳為可添加 10 重量%至 40 重量%。若相對於聚合物總重量而過多地添加包括上述化學式 6 的結構的二胺、例如若添加 50 重量%以上或 40 重量%以上，則聚醯亞胺的例如模數（modulus）的機械特性會下降，膜強度減少，因此於製程中會產生膜撕裂等物理損傷。另外，於過多地添加具有化學式 6 的結構的二胺的情形時，可表現出來自具有上述矽氧烷結構的聚合物的 T_g，因此，於 350℃ 以下的低製程溫度下表現出 T_g，從而於 350℃ 以上的無機膜沈積製程中因聚合物的流動現象而於膜表面產生褶皺，故會產生無機膜裂開的現象。

【0067】 根據本發明，分佈於聚醯亞胺基質內的 DMS-DPS 區域的尺寸為奈米尺寸、例如 1 nm 至 50 nm、5 nm 至 40 nm 或 10 nm 至 30 nm 而具有連續相，因此，可保持耐熱性及機械物性，並且將殘留應力最小化。於不具有如上所述的連續相的情形時，雖會具有減小殘留應力的效果，但耐熱性及機械物性明顯減少而難以利用

於製程。

【0068】 此處，DMS-DPS 區域是指 DMS-DPS 結構的聚合物的分佈區域，其尺寸是指包圍相應區域的圓的直徑。

【0069】 較佳為包括 DMS-DPS 結構的部分（區域）於聚醯亞胺基質內以連續相形式連接，此處，連續相是指奈米尺寸的區域均勻地分佈的現象。

【0070】 因此，於本發明中，即便為具有高分子量的 DMS-DPS，亦可於聚醯亞胺基質內無相分離地均勻分佈，因此，不僅可獲得霧度特性下降而具有更透明的特性的聚醯亞胺，而且因 DMS-DPS 結構以連續相形式存在而可更有效率地提高聚醯亞胺的機械強度及應力緩和效果。根據此種特性，本發明的組成物不僅保持熱特性及光學特性，而且於塗覆-硬化後基板彎曲的現象減少，而可提供一種平坦的聚醯亞胺膜。

【0071】 本發明將包括矽氧烷結構的化學式 6 的結構插入至聚醯亞胺結構，因此，可提高聚醯亞胺的模數強度，可緩和因外力產生的應力。此時，包括矽氧烷結構的聚醯亞胺可表現出極性，會與不包括矽氧烷結構的聚醯亞胺結構發生因極性差異引起的相分離，因此，矽氧烷結構會不均勻地分佈於聚醯亞胺結構整體。於此情形時，不僅難以表現出因矽氧烷結構實現的聚醯亞胺的如強度提高效果及應力緩和效果的物性提高效果，而且因相分離導致霧度增加而膜的透明性會下降。特別是，於包括矽氧烷結構的二胺具有高分子量的情形時，由上述二胺製備的聚醯亞胺更明顯地

表現出極性，從而會更明顯地表現出聚醯亞胺間的相分離現象。然而，於使用具有低分子量的結構的矽氧烷二胺的情形時，為了表現出應力緩和等效果而需添加大量的上述矽氧烷二胺，該情形會產生於低溫下產生 Tg 等製程上的問題，因此，聚醯亞胺膜的物理特性會下降。因此，於添加高分子量的矽氧烷二胺的情形時，會於分子內較大地形成鬆弛鏈段（relaxation segment），因此與添加低分子量相比，即便為低含量亦可有效地表現出應力緩和效果。因此，本發明者等人對如下方法進行研究：使具有高分子量的矽氧烷結構的化學式 6 的二胺於聚醯亞胺基質內無相分離而更均勻地分佈。

【0072】 本發明是利用包括分子量較高的 Si 結構的二胺於分配係數（LogP）為正數的有機溶劑中聚合聚醯亞胺而製備，因此，可提供一種無色透明且耐熱性優異的聚醯亞胺膜。

【0073】 分配係數（LogP）為正數的上述溶劑可為醯胺類溶劑，上述醯胺類溶劑可為選自二甲基丙醯胺（dimethylpropionamide，DMPA）、二乙基丙醯胺（diethylpropionamide，DEPA）、N,N-二乙基乙醯胺（N,N-diethylacetamide，DEAc）、N,N-二乙基甲醯胺（N,N-diethylformamide，DEF）、N-乙基吡咯啉酮（N-ethylpyrrolidone，NEP）中的一種以上。

【0074】 本發明的聚醯亞胺共聚物使用如上所述的有機溶劑，因此可減少導入有化學式 6 的結構的可撓性（flexible）的聚醯亞胺重複結構與其他聚醯亞胺結構因極性差異引起的相分離現象。先

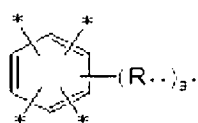
前，為了解決此種相分離問題而使用 2 種有機溶劑，但本發明即便使用 1 種有機溶劑，亦可減少因相分離引起的白濁現象，因此，可製造更透明的聚醯亞胺膜。

【0075】 另一方面，亦有為了解決白濁現象而混合極性溶劑與非極性溶劑來使用的方法，但極性溶劑的揮發性較高而會於製造製程中預先揮發去除，故而會產生製程再現性下降等問題。另外，未完全改善相分離問題，因此最終製造的聚醯亞胺膜的霧度會較高且透明度下降。

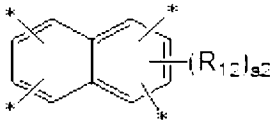
【0076】 於本發明中，為了將包括化學式 6 的結構的聚醯亞胺結構均勻地分佈至聚醯亞胺基質整體，使用分配係數（LogP）為正數的溶劑、特別是 LogP 為正數的醯胺類溶劑。更具體而言，藉由使用包括具有親水性的分子結構的溶劑，不僅可解決因使用極性溶劑產生的製程上的問題，而且因具有親水性的分子結構，即便僅使用 1 種溶劑，亦可使聚醯亞胺均勻地分佈，因此，非常適於解決因相分離引起的問題。因此，可提供一種霧度特性得到明顯改善的聚醯亞胺。

【0077】 根據一實施例，上述二酐可為選自於分子結構內包括下述化學式 7a 至化學式 7h 的 4 價有機基團的四羧酸二酐中的一者。

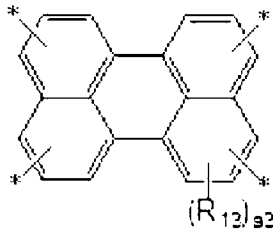
[化學式 7a]



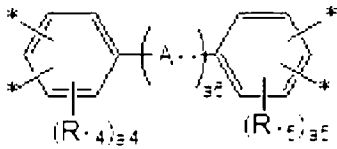
[化學式 7b]



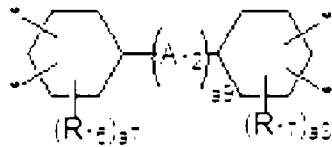
[化學式 7c]



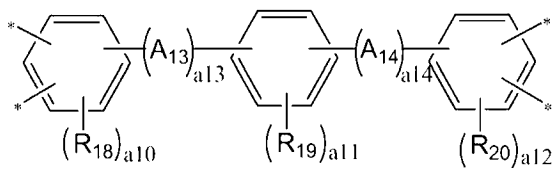
[化學式 7d]



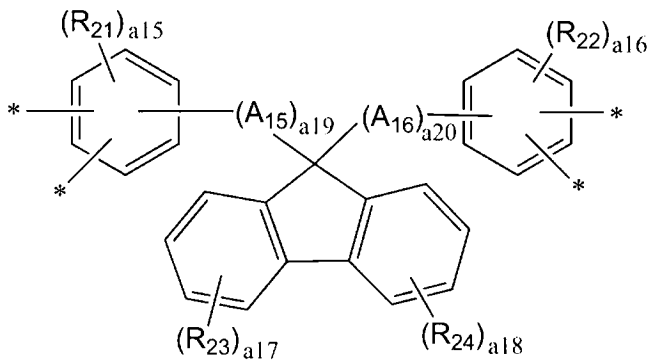
[化學式 7e]



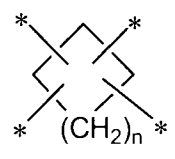
[化學式 7f]



[化學式 7g]



[化學式 7h]



【0078】 於上述化學式 7a 至化學式 7h 中，上述 R₁₁ 至 R₂₄ 可分別獨立地為選自包括-F、-Cl、-Br 及-I 的鹵素原子、羥基（-OH）、硫醇基（-SH）、硝基（-NO₂）、氰基、碳數為 1 至 10 的烷基、碳數為 1 至 4 的鹵代烷氧基、碳數為 1 至 10 的鹵代烷基、碳數為 6 至 20 的芳基中的取代基，

上述 a₁ 為 0 至 2 的整數，a₂ 為 0 至 4 的整數，a₃ 為 0 至 8 的整數，a₄ 及 a₅ 分別獨立地為 0 至 3 的整數，並且 a₇ 及 a₈ 可分別獨立地為 0 至 3 的整數，a₁₀ 及 a₁₂ 分別獨立地為 0 至 3 的整數，a₁₁ 為 0 至 4 的整數，a₁₅ 及 a₁₆ 分別獨立地為 0 至 4 的整數，a₁₇ 及 a₁₈ 分別獨立地為 0 至 4 的整數，a₆、a₉、a₁₃、a₁₄、a₁₉、a₂₀ 分別獨立地為 0 至 3 的整數，

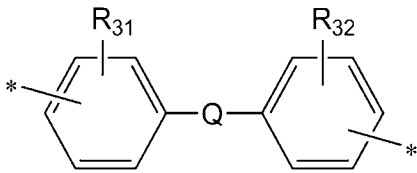
n 為 1 至 3 的整數，

A₁₁ 至 A₁₆ 可分別獨立地為選自由-O-、-CR'R''-、-C(=O)-、-C(=O)O-、-C(=O)NH-、-S-、-SO₂-、伸苯基及其組合所組成的族群中的一者，此時，上述 R'及 R''分別獨立地為選自由氫原子、碳數為 1 至 10 的烷基及碳數為 1 至 10 的氟烷基所組成的族群中的一者。

【0079】 根據一實施例，關於上述二胺，可於整體二胺含量中以 80 莫耳%至 99 莫耳%包括於分子結構內包括下述化學式 8 的 2 價

有機基團的二胺。

[化學式 8]



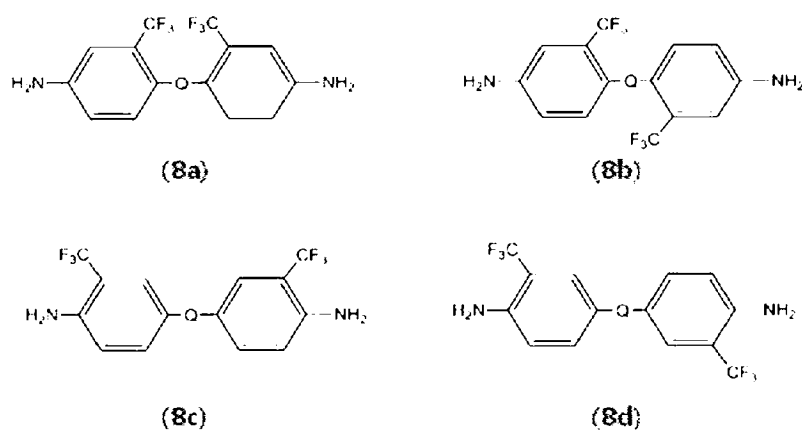
【0080】 於上述化學式 8 中，

上述 R_{31} 、 R_{32} 分別獨立地為選自包括 -F、-Cl、-Br 及 -I 的鹵素原子、羥基 (-OH)、硫醇基 (-SH)、硝基 (-NO₂)、氰基、碳數為 1 至 10 的烷基、碳數為 1 至 4 的鹵代烷氧基、碳數為 1 至 10 的鹵代烷基、碳數為 6 至 20 的芳基中的取代基，較佳為可為選自鹵素原子、鹵代烷基、烷基、芳基及氰基中的取代基。例如，上述鹵素原子可為氟 (-F)，鹵代烷基作為包括氟原子的碳數為 1 至 10 的氟烷基，可為選自氟甲基、全氟乙基、三氟甲基等中的一者，上述烷基可為選自甲基、乙基、丙基、異丙基、第三丁基、戊基、己基中的一者，上述芳基可為選自苯基、萘基中的一者，更佳為可為氟原子及氟烷基等包括氟原子的取代基。

【0081】 Q 可為選自由單鍵、-O-、-CR'R''-、-C(=O)-、-C(=O)O-、-C(=O)NH-、-S-、-SO₂-、伸苯基及其組合所組成的族群中的一者，此時，上述 R'及 R''分別獨立地為選自由氫原子、碳數為 1 至 10 的烷基及碳數為 1 至 10 的氟烷基所組成的族群中的一者。

【0082】 此時，本發明的「氟類取代基」不僅是指「氟原子取代基」，而且是指所有「含有氟原子的取代基」。

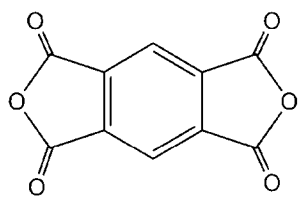
【0083】 具體而言，上述化學式 8 的二胺可為選自以下述化學式 8a 至化學式 8d 表示的化合物中的一者。



【0084】 於上述化學式 8a 至化學式 8d 中，Q 與上述內容相同。

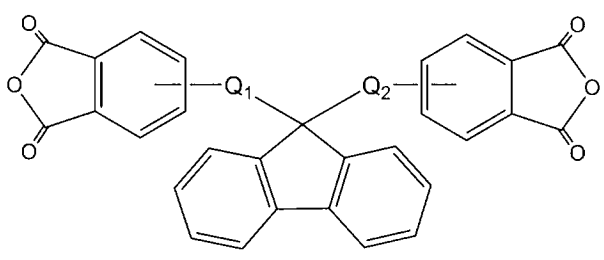
【0085】 根據一實施例，關於上述四羧酸二酐，可於整體四羧酸二酐中以 20 莫耳%至 80 莫耳%包括具有下述化學式 9 的結構的四羧酸二酐，較佳為能夠以 30 莫耳%至 80 莫耳%、更佳為以 30 莫耳%至 70 莫耳%包括。

[化學式 9]



【0086】 根據一實施例，關於上述四羧酸二酐，可於整體四羧酸二酐中以 20 莫耳%至 80 莫耳%包括具有下述化學式 10 的結構的四羧酸二酐，較佳為能夠以 20 莫耳%至 60 莫耳%、更佳為以 20 莫耳%至 50 莫耳%包括。

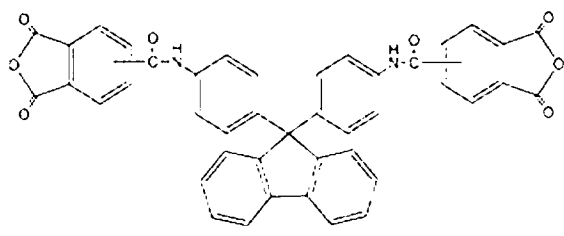
[化學式 10]



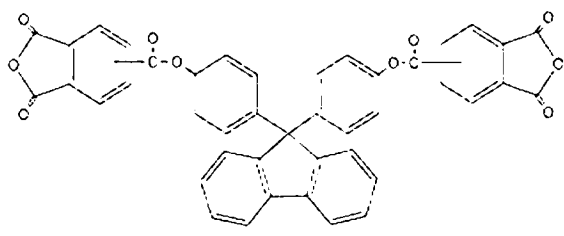
【0087】 於上述化學式 10 中，

Q₁ 及 Q₂ 分別獨立地為選自由單鍵、-O-、-C(=O)-、-C(=O)O-、
-C(=O)NH-、-S-、-SO₂-、伸苯基及其組合所組成的族群中的一者。

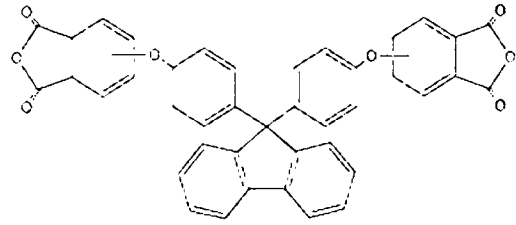
【0088】 根據一實施例，上述化學式 10 可為下述化學式 10a 至
化學式 10e 的化合物。



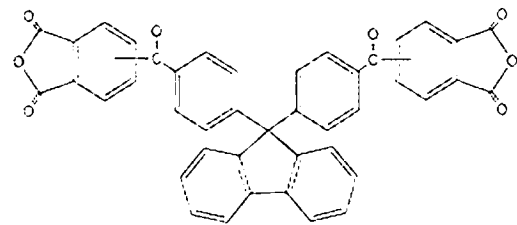
(10a)



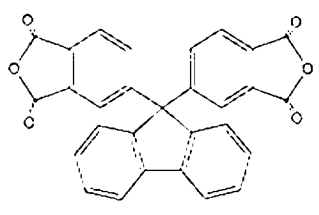
(10b)



(10c)



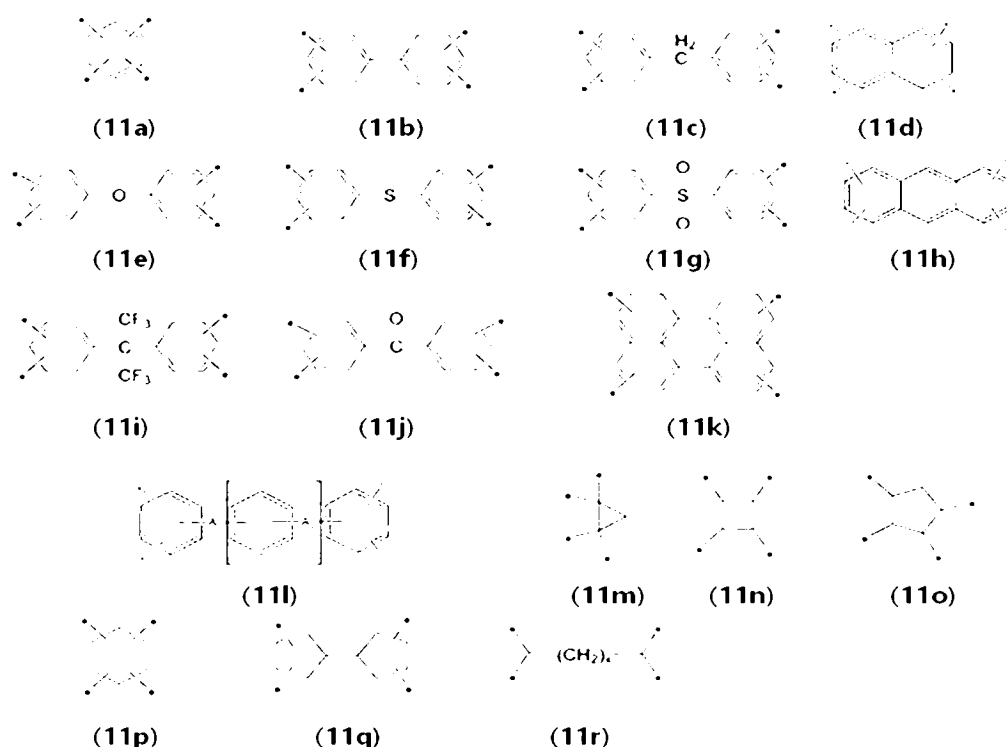
(10d)



(10e)

【0089】 藉由在聚醯亞胺結構中包括芴結構，可減少膜的厚度方向相位差。

【0090】 本發明可一併使用選自包括下述化學式 11a 至化學式 11r 的 4 價有機基團結構的四羧酸二酐中的一種以上。



【0091】 於上述化學式 111 中， A_2 可為選自由單鍵、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、伸苯基及其組合所組成的族群中的一者， v 為 0 或 1 的整數，於上述化學式 11r 中， x 為 1 至 10 的整數。

【0092】 另外，存在於上述化學式 11a 至化學式 11r 的 4 價有機基團中的 1 個以上的氫原子可由選自包括 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 及 $-\text{I}$ 的鹵素原子、羥基 ($-\text{OH}$)、硫醇基 ($-\text{SH}$)、硝基 ($-\text{NO}_2$)、氰基、碳數為 1 至 10 的烷基、碳數為 1 至 4 的鹵代烷氧基、碳數為 1 至 10 的鹵代烷基、碳數為 6 至 20 的芳基中的取代基取代。

【0093】 可選地，本發明可一併使用上述化學式 9 及化學式 10 的四羧酸二酐，於一併使用上述化學式 9 及化學式 10 的四羧酸二酐的情形時，可相對於上述四羧酸二酐的總含量，以 10 莫耳%至 30 莫耳%、較佳為 10 莫耳%至 25 莫耳%、更佳為 15 莫耳%至 25 莫耳%的含量包括上述化學式 10 的四羧酸二酐。藉由在製備聚醯亞

胺時連同包括上述芴結構的化學式 10 的化合物一併使用以化學式 9 表示的化合物，因熱引起的面方向收縮特性得到緩和，從而可改善於加熱製程後進行冷卻製程時產生的膜收縮現象，且提高如玻璃轉移溫度的耐熱性。

【0094】 根據本發明的一實施例，四羧酸二酐的總含量與上述二胺的含量能夠以 1：1.1 至 1.1：1 的莫耳比進行反應，為了提高反應性及製程性，較佳為以上述四羧酸二酐的總含量多於二胺的方式進行反應，或以二胺的含量多於四羧酸二酐的總含量的方式進行反應。

【0095】 根據本發明的一實施例，上述四羧酸二酐的總含量與二胺的含量的莫耳比可為 1：0.99 至 0.99：1，較佳為以 1：0.98 至 0.98：1 進行反應。

【0096】 另外，作為可使用於上述聚合反應的有機溶劑，可為 25℃下的分配係數（LogP 值）為正數且沸點為 180℃以下者，更具體而言，分配係數 LogP 值可為 0.01 至 3、0.01 至 2 或 0.1 至 2。

【0097】 上述分配係數可使用 ACD/Labs 公司的 ACD/Percepta 平台（platform）的 ACD/LogP 模組（module）進行計算，ACD/LogP 模組利用分子的二維結構，利用基於定量結構性質關係（Quantitative Structure-Property Relationship，QSPR）方法論的演算法。

【0098】 於上述分配系數值為正數的情形時，意味著溶劑的極性為疏水性，根據本發明者等人的研究，若使用分配係數（LogP）

值為正數的特定溶劑製備聚醯亞胺前驅物組成物，則可改善溶液的反潤濕現象（dewetting）。另外，藉由使用 LogP 值為正數的溶劑，即便不使用如調平劑的調節表面張力及塗膜的平滑性的添加劑，亦可控制溶液的液體反潤濕現象。藉此，不使用添加劑等附加物質，因此具有如下效果：不僅可解決於最終產物中含有低分子物質等品質及製程上的問題，而且可更有效率地形成具有均勻的特性的聚醯亞胺膜。

【0099】 例如，於將聚醯亞胺前驅物組成物塗覆至玻璃基板的製程中，在硬化時或在濕度條件下放置塗覆液時會產生因塗覆層的收縮引起的溶液的反潤濕現象。此種塗覆溶液的液體反潤濕現象使膜厚產生偏差，因此，膜的耐彎折性不足而會產生膜斷裂或於切割時邊角碎裂的現象。即，會產生製程的作業性較差，產率下降的問題。

【0100】 另外，包括 LogP 為負數的極性溶劑的聚醯亞胺前驅物溶液於在塗佈於基板上的狀態下流入極性微小雜質的情形時，因上述雜質所具有的極性而會於存在雜質的部位周邊發生散發性的塗覆龜裂或厚度變化。相反地，於使用 LogP 為正數的疏水性溶劑的情形時，即便流入具有極性的微小雜質，亦可減少或抑制塗覆龜裂或厚度變化等。

【0101】 具體而言，包括 LogP 為正數的溶劑的聚醯亞胺前驅物組成物中以下述式 1 定義的反潤濕率（dewetting ratio）可為 0% 至 0.1% 以下。

[式 1]

$$\text{反潤濕率}(\%) = [(A - B) / A] \times 100$$

【0102】 於上述式 1 中，

A：聚醯亞胺前驅物組成物完全塗覆於基板（100 mm×100 mm）上的狀態下的面積，

B：自塗覆有聚醯亞胺前驅物組成物或 PI 膜的基板的邊緣末端產生反潤濕現象後的面積。

【0103】 會於塗覆聚醯亞胺前驅物組成物溶液後 30 分鐘以內產生此種聚醯亞胺前驅物組成物及膜的液體反潤濕（dewetting）現象，特別是自邊緣開始反潤濕，因此使邊緣的厚度變更厚。

【0104】 例如，於將本發明的聚醯亞胺前驅物組成物塗覆至基板後，放置 10 分鐘以上（例如於濕度條件下放置 10 分鐘以上、例如 40 分鐘以上的時間）後的所塗覆的上述樹脂組成物溶液的反潤濕率可為 0.1%以下，例如於 20℃至 30℃的溫度下，以 40%以上的濕度條件、更具體而言以 40%至 80%的範圍的濕度條件（即 40%、50%、60%、70%、80%的各濕度條件）、例如以 50%的濕度條件放置 10 分鐘至 50 分鐘後，亦可表現出 0.1%以下的非常小的反潤濕率，較佳為可表現出 0.05%的反潤濕率，更佳為可表現出幾乎接近 0%的反潤濕率。

【0105】 於硬化後亦保持如上所述的反潤濕率，例如於將聚醯亞胺前驅物組成物塗覆至基板後放置 10 分鐘以上、例如於 20℃至 30℃的溫度下以 40%以上的濕度條件、更具體而言 40%至 80%範

圍的濕度條件（即 40%、50%、60%、70%、80%的各濕度條件）、例如 50%的濕度條件放置 10 分鐘至 50 分鐘後硬化的聚醯亞胺膜的反潤濕率可為 0.1%以下，即，於藉由熱處理進行的硬化製程中，亦幾乎不發生或無反潤濕現象，具體而言，可表現出 0.05%的反潤濕率，更佳為可表現出幾乎接近 0%的反潤濕率。

【0106】 本發明的聚醯亞胺前驅物組成物解決此種液體反潤濕現象，藉此可獲得具有更均勻的特性的聚醯亞胺膜，從而可進一步提高製造製程的產率。

【0107】 另外，藉由美國材料試驗協會（American Society for Testing Materials, ASTM）D1475 的標準測定方法測定本發明的溶劑的密度，上述密度可為 1 g/cm^3 以下，於密度具有 1 g/cm^3 以上的值的情形時，相對黏度會變高，從而製程效率會下降。

【0108】 可藉由溶液聚合等通常的聚醯亞胺前驅物聚合方法實施上述四羧酸二酐與二胺的反應。具體而言，於將二胺溶解至有機溶劑後，添加四羧酸二酐以進行聚合反應。

【0109】 上述聚合反應可於惰性氣體或氮氣氣流中實施，且可於無水條件下執行。

【0110】 另外，於進行上述聚合反應時，可於 -20°C 至 80°C 、較佳為 0°C 至 80°C 的反應溫度下實施。於反應溫度過高的情形時，反應性變高而分子量會變大，前驅物組成物的黏度上升，因此會於製程上不利。

【0111】 考量到膜形成製程時的塗佈性等，聚醯亞胺前驅物組成

物較佳為包括能使上述組成物具有適當的黏度的量的固體成分。根據一實施例，能夠以整體聚醯亞胺前驅物的含量成為 8 重量%至 25 重量%、較佳為 10 重量%至 25 重量%、更佳為 10 重量%至 20 重量%以下的方式調節組成物的含量。

【0112】可選地，上述聚醯亞胺前驅物組成物可為以具有 3,000 cP 以上或 4,000 cP 以上的黏度的方式調節，上述聚醯亞胺前驅物組成物的黏度較佳為以具有 10,000 cP 以下、較佳為 9,000 cP 以下、更佳為 8,000 cP 以下的黏度的方式調節。於聚醯亞胺前驅物組成物的黏度超過 10,000 cP 的情形時，在對聚醯亞胺膜進行加工時，消泡的效率下降，因此製程上的效率會下降，且所製造的膜亦會因氣泡的產生而表面粗糙度下降，從而電特性、光學特性、機械特性下降。

【0113】另外，本發明的聚醯亞胺的分子量可具有 10,000 g/mol 至 200,000 g/mol、20,000 g/mol 至 100,000 g/mol 或 30,000 g/mol 至 100,000 g/mol 的重量平均分子量。另外，本發明的聚醯亞胺的分子量分佈（ M_w/M_n ）較佳為 1.1 至 2.5。於聚醯亞胺的重量平均分子量或分子量分佈脫離上述範圍的情形時，會難以形成膜，或有透射度、耐熱性及機械特性等聚醯亞胺類膜的特性下降之虞。

【0114】接著，可藉由將上述聚合反應後所獲得的聚醯亞胺前驅物醯亞胺化而製造透明聚醯亞胺膜。此時，具體而言，上述醯亞胺化製程可為化學醯亞胺化方法或熱醯亞胺化方法。

【0115】例如，可藉由如下方法獲得聚醯亞胺：於在所聚合的上

述聚醯亞胺前驅物組成物中添加脫水劑及醯亞胺化觸媒後，以 50℃至 100℃的溫度加熱而藉由化學反應進行醯亞胺化、或同時使上述溶液回流與去除醇而進行醯亞胺化。

【0116】 於上述化學醯亞胺化方法中，可使用吡啶、三乙胺、甲基吡啶或喹啉等作為上述醯亞胺化觸媒，除此之外，有經取代或未經取代的含氮雜環化合物、含氮雜環化合物的 N-氧化物化合物、經取代或未經取代的胺基酸化合物、具有羥基的芳香族烴化合物或芳香族雜環狀化合物，特別是亦可使用 1,2-二甲基咪唑、N-甲基咪唑、N-苄基-2-甲基咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、5-甲基苯并咪唑等低級烷基咪唑、異喹啉、3,5-二甲基吡啶、3,4-二甲基吡啶、2,5-二甲基吡啶、2,4-二甲基吡啶、4-正丙基吡啶等取代吡啶、對甲苯磺酸等。

【0117】 可使用乙酸酐等酸酐作為上述脫水劑。

【0118】 可選地，可藉由如下方法進行醯亞胺化：於將上述聚醯亞胺前驅物組成物塗佈至基板上後進行熱處理。

【0119】 上述聚醯亞胺前驅物組成物可呈聚醯亞胺前驅物溶解於有機溶劑中的溶液形態。例如，於在有機溶劑中合成聚醯亞胺前驅物的情形時，溶液可為所獲得的反應溶液其本身，亦可為以其他溶劑稀釋上述反應溶液所得者。另外，於以固體粉末形式獲得聚醯亞胺前驅物的情形時，亦可為將上述固體粉末溶解至有機溶劑而製成的溶液。

【0120】 本發明的利用聚醯亞胺前驅物溶液製造膜的方法包括

如下步驟：

將上述聚醯亞胺前驅物溶液塗佈至基板上的步驟；

對所塗佈的上述聚醯亞胺前驅物溶液進行熱處理的步驟。

【0121】 此時，作為上述基板，可使用玻璃、金屬基板或塑膠基板等，並無特別限制，其中，可較佳地使用於聚醯亞胺前驅物的醯亞胺化及硬化製程中熱穩定性及化學穩定性優異，即便不另外進行脫模劑處理，亦可不對硬化後形成的聚醯亞胺類膜造成損傷而容易地分離的玻璃基板。

【0122】 另外，可藉由通常的塗佈方法實施上述塗佈製程，具體而言，可利用旋轉塗覆法、棒式塗覆法、輥式塗覆法、氣刀法、凹版法、反轉輥法、接觸輥法、刮刀法、噴霧法、浸漬法或刷塗法等。其中，更佳為藉由如下塗覆法實施：可實現連續製程，可增加聚醯亞胺的醯亞胺化率。

【0123】 另外，上述聚醯亞胺前驅物組成物能夠以如下的厚度範圍塗佈至基板上：使最終製造的聚醯亞胺膜具有適於顯示器基板用的厚度。

【0124】 具體而言，能夠以成為 10 μm 至 30 μm 的厚度的量塗佈。於塗佈上述聚醯亞胺前驅物組成物後，在進行硬化製程前，可更選擇性地實施用以去除存在於聚醯亞胺前驅物組成物中的溶劑的乾燥製程。

【0125】 可藉由通常的方法實施上述乾燥製程，具體而言，可於 140℃ 以下或 80℃ 至 140℃ 的溫度下實施。若乾燥製程的實施溫度

未滿 80℃，則乾燥製程變長，於超過 140℃ 的情形時，急遽地推進醯亞胺化而難以形成厚度均勻的聚醯亞胺膜。

【0126】 接著，將上述聚醯亞胺前驅物組成物塗佈至基板，於紅外線（Infrared，IR）烘箱、熱風烘箱或加熱板上進行熱處理，此時，上述熱處理溫度可為 300℃ 至 500℃、較佳為 320℃ 至 480℃ 的溫度範圍，亦可於上述溫度範圍內按照多步驟進行加熱處理。上述熱處理製程可進行 20 分鐘至 70 分鐘，較佳為可進行 20 分鐘至 60 分鐘左右。

【0127】 此後，藉由通常的方法而自基板剝離形成於基板上的聚醯亞胺膜，藉此可製造聚醯亞胺膜。

【0128】 包括於本發明的聚醯亞胺前驅物組成物的上述有機溶劑可使用與於進行上述聚合反應時使用的有機溶劑相同者。

【0129】 只要在不損害效果的範圍下，本發明亦可添加矽烷偶合劑、交聯性化合物及以有效率地進行醯亞胺化為目的的醯亞胺化促進劑等。

【0130】 另外，上述聚醯亞胺類膜的霧度（Haze）可為 2 以下、較佳為 1 以下或 0.9 以下，因此，可提供透明性得到改善的聚醯亞胺膜。此時，上述聚醯亞胺膜的厚度可為 8 μm 至 15 μm，較佳為 10 μm 至 12 μm。

【0131】 另外，可為如下的無色透明聚醯亞胺膜：於 5 μm 至 30 μm 的膜厚範圍內，380 nm 至 760 nm 波長的光的透射度為 80%以上，黃色度（YI）為約 15 以下、較佳為約 10 以下、更佳為約 8 以下

的值。因具有如上所述般優異的透光度及黃色度而可表現出明顯得到改善的透明度及光學特性。

【0132】 另外，本發明的聚醯亞胺膜的玻璃轉移溫度（ T_g ）可為 350°C 以上，較佳為可為 360°C 以上、更佳為 370°C 以上。

【0133】 另外，本發明的聚醯亞胺膜的與溫度變化對應的熱穩定性優異，例如，於 100°C 至 400°C 的溫度範圍內，經過 $n+1$ 次加熱及冷卻製程後的熱膨脹係數可為 $-10\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 至 $100\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 的值，較佳為可為 $-7\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 至 $90\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 的值、更佳為 $80\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下。

【0134】 另外，本發明的化學式 1a 或化學式 1b 的化合物於其結構中導入芴結構，藉此可保持聚醯亞胺膜的特性，並且減少膜的相位差。例如，將上述化合物包括作接著增強劑的聚醯亞胺膜的面內相位差值（ R_{in} ）為約 0 nm 至 100 nm ，厚度方向的相位差值（ R_{th} ）為約 -1000 nm 至 1000 nm 或 -700 至 700 nm ，較佳為可為 -600 nm 至 600 nm 、更佳為 -500 nm 至 500 nm 或 -200 nm 至 200 nm 。於上述厚度方向的相位差範圍內，可表現出適於顯示器的視感性，於厚度方向相位差為 1000 nm 或 -1000 nm 以上的情形時，聚醯亞胺膜產生相位差而使光應變，因此視感性會明顯地下降。

【0135】 根據一實施例，包括上述接著增強劑的聚醯亞胺膜與載體基板的接著力可為 5 gf/in 以上，較佳為可為 10 gf/in 以上。

【0136】 本發明提供一種有效用作聚醯亞胺樹脂的接著增強劑的新穎化合物，藉此聚醯亞胺膜可保持如較高的透明性、耐熱性、機械物性及較低的殘留應力的現有特性，並且於高溫製程中亦保

持與載體基板的接著性。

【0137】 本發明於另一實施例中提供一種包括上述聚醯亞胺共聚物的成形品（article）。

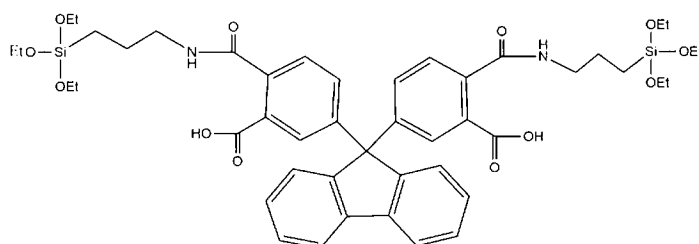
【0138】 本發明的聚醯亞胺共聚物可使用於電路板用保護膜、電路板的基底膜、電路板的絕緣層、半導體的層間絕緣膜、阻焊劑、軟性電路板、或可撓性顯示器基板，特別是可適於使用需要高溫製程的低溫多晶矽（low temperature polysilicon，LTPS）製程的有機發光二極體（Organic Light Emitting Diode，OLED）器件，但並不限定於此。

【0139】 以下，詳細地對本發明的實施例進行說明，以便在本發明所屬的技術領域內具有常識者可容易地實施。然而，本發明能夠以多種不同的形態實現，並不限定於此處所說明的實施例。

【0140】 <合成例 1>

藉由反應式 1 的反應製備具有化學式 20 的結構的化合物。

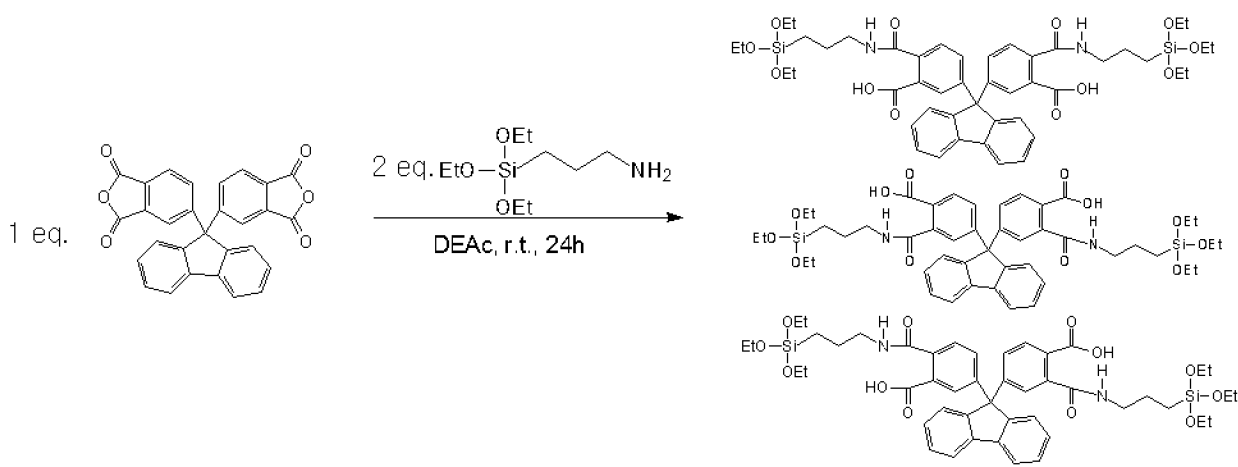
[化學式 20]



【0141】 更詳細而言，於流通氮氣氣流的反應機內填充 1463 g 的 DEAc（Diethylacetamide），之後於將反應機的溫度保持為 25℃ 的狀態下，以相同的溫度添加 0.916 mol 的一側末端胺改質 APTES（3-Aminopropyltriethoxysilane）而進行溶解。以相同的溫

度於添加有上述 APTES 的溶液中添加 0.458 mol 的 9,9'-雙(3,4-二羧酸苯基)-芴二酐 (9,9'-bis(3,4-dicarboxyphenyl) fluorene dianhydride, BPAF) 而攪拌 24 小時。其結果，將所合成的化合物的 ¹H-NMR 示於圖 1 及圖 2，於圖 3 中對化學式 20 的化合物與 APTES 的 ¹H-NMR 峰值 (peak) 進行比較。

[反應式 1]



【0142】 < NMR 測定方法 >

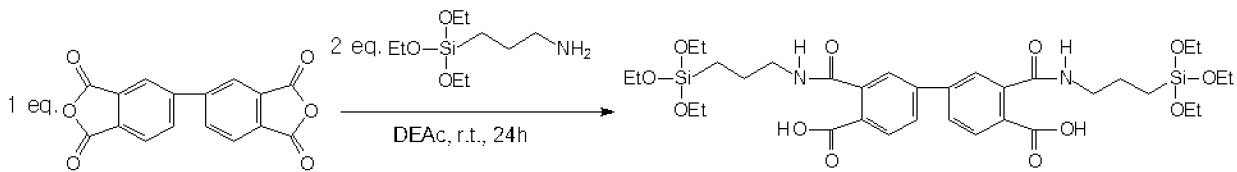
利用 Bruker 的 700 MHz NMR 而使用裝滿丙酮 (acetone) -d₆ 的嵌入管 (insert tube) 直接對原液測定 NMR 光譜。

【0143】 根據圖 1 至圖 3 的 ¹H NMR 光譜測定結果可知，APTES 單體 (monomer) 與 BPAF 進行反應而生成的 (CO)NCH₂ 峰值出現於 3.4 ppm 附近，因此可知發生合成反應。

【0144】 < 合成例 2 >

根據反應式 2，使用 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐 (3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride, BPDA) 來代替 BPAF 而藉由與合成例 1 相同的方式進行合成。

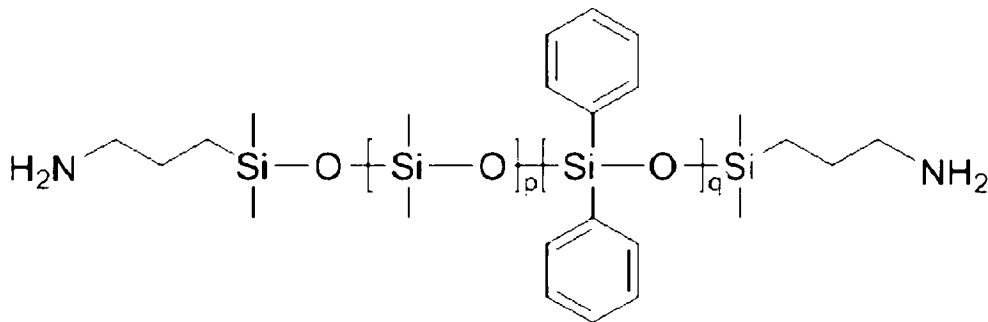
[反應式 2]



【0145】 < 聚合例 1 >

於流通氮氣氣流的反應機內填充 124 g 的 N,N-diethylacetamide (DEAc) (分配係數為 0.32)，之後於將反應機的溫度保持為 25℃ 的狀態下，以相同的溫度添加 0.0010 mol 的兩末端胺改質 DMS-DPS(分子量為 5700 g/mol，p = 73.3，q = 26.7) 及 0.0390 mol 的 2,2'- 雙 (三氟甲基)- 聯苯二胺 (2,2'-bis(trifluoromethyl) benzidine，TFMB) 而進行溶解。以相同的溫度於添加有上述 DMS-DPS 及 TFMB 的溶液中添加 0.032 mol 的均苯四甲酸二酐(Pyromellitic Dianhydride，PMDA) 及 0.008 mol 的 BPAF (9,9'-bis(3,4-dicarboxyphenyl) fluorene dianhydride) 而攪拌 3 小時，之後於 80℃ 下攪拌 4 小時。

【0146】 上述 DMS-DPS 的結構如下。



【0147】 於上述式中，p 及 q 為莫耳分率，當 p + q = 100 時，p 為 70 至 90，q 為 10 至 30。

【0148】 < 實施例 1 >

於在上述聚合例 1 中製備的聚醯亞胺前驅物溶液中，以 100 重量份的聚醯胺酸為基準而添加 0.5 重量份的於合成例 1 中獲得的化合物。

【0149】 <比較例 1>

於在上述聚合例 1 中製備的聚醯亞胺前驅物溶液中，以 100 重量份的聚醯胺酸為基準而添加 0.5 重量份的於合成例 2 中獲得的化合物。

【0150】 <實驗例>

將於實施例 1 及比較例 1 中製備的各聚醯亞胺前驅物溶液旋轉塗覆至玻璃基板上。將塗佈有聚醯亞胺前驅物溶液的玻璃基板放入至烘箱而以 5°C/min 的速度進行加熱，以於 80°C 下保持 30 分鐘、於 400°C 下保持 30 分鐘的方式進行硬化製程而製造聚醯亞胺膜。

【0151】 測定上述聚醯亞胺膜的 YI、Rth 及 Tg 而示於下述表 1。

【0152】 <黃色度 (YI)>

利用 Color Eye 7000A 測定黃色度 (YI)。

【0153】 <厚度方向相位差>

利用 Axoscan 測定厚度方向相位差 (Rth)。於按照固定尺寸裁剪膜而測定厚度後，利用 Axoscan 測定相位差，為了補償相位差值，於 C-板 (plate) 方向進行修正而輸入測定到的厚度 (nm)。

【0154】 <玻璃轉移溫度 (Tg)>

於按照 5×20 mm 的尺寸裁剪膜而準備試樣後，利用配件裝載

試樣。將實際測定的膜的長度統一設為 16 mm。將拉伸膜的力設定為 0.02 N，於 100℃ 至 400℃ 的溫度範圍內以 5℃/min 的升溫速度進行 1 次升溫製程，之後於在 400℃ 至 100℃ 的溫度範圍內以 4℃/min 的冷卻速度進行冷卻（cooling）後，再次於 100℃ 至 450℃ 的溫度範圍內以 5℃/min 的升溫速度進行 2 次升溫製程而利用熱機械分析儀（Thermo Mechanical Analyzer，TMA）（TA 公司的 Q400）測定熱膨脹的變化情況。

【0155】 此時，將於 2 次升溫製程中在升溫區間內表現出的反曲點設為 Tg。

【0156】 <剝離（peel）強度測定>

藉由如上所述的方法製造的聚醯亞胺膜的剝離強度(接著力)是按照膜寬 2.54 cm、測定長度 10 mm 製作樣品而利用剝離強度測定計（TA-XT Plus，紋理分析儀（Texture Analyser））測定以 10 mm/sec 進行 90°剝離時的剝離強度。

【0157】 [表 1]

	實施例 1	比較例 1
DMS-DPS Mw	5700	5700
有機溶劑	DEAc	DEAc
DMS-DPS 含量 (重量%)	20	20
PI 分子量	59400	59400
固體成分濃度 (重量%)	17.3	17.3
新穎的接著增強劑含量 (重量%)	0.5	0.5
黏度 (cP)	4800	4700
厚度 (μm)	10.1	10.1
YI	5.8	5.8
Rth (nm)	480	550

Tg (°C)	ND	ND
剝離強度 (gf/in)	20	20

【0158】 根據上述表 1 的結果可知，包括本發明的接著增強劑的實施例 1 的聚醯亞胺膜較高地保持剝離強度，並且較低地保持 Rth，但比較例 1 的 Rth 上升。

【0159】 因此，可知本發明的聚醯亞胺樹脂接著增強劑可提供一種接著強度增強，並且具有高耐熱特性的聚醯亞胺。

【0160】 以上，詳細地對本發明的內容中的特定部分進行了記述，於業界具有常識者應瞭解，此種具體的記述僅為較佳的實施方式，本發明的範圍並不限制於此。因此，本發明的實質性的範圍由隨附的發明申請專利範圍與其等效物界定。

【符號說明】

【0161】

無



201915005

【發明摘要】

【中文發明名稱】可用作於聚醯亞胺樹脂之黏合促進劑的化合物以及使用該化合物製備的聚醯亞胺共聚物

【英文發明名稱】 A COMPOUND USEFUL AS AN ADHESION PROMOTER FOR POLYIMIDE RESIN AND POLYIMIDE COPOLYMER PREPARED USING SAME

【中文】本發明是有關於一種增強聚醯亞胺樹脂的接著性的化合物及利用其製備的聚醯亞胺共聚物，使用本發明的接著增強劑製造的聚醯亞胺膜保持如耐熱性、機械物性的現有特性，且於高溫製程中保持與載體基板的接著性，並且相位差不受影響。

【英文】 The present invention relates to a compound useful as an adhesion promoter for polyimide resin and polyimide copolymer prepared using same. A polyimide film prepared using the inventive adhesion promoter retains retardation property while maintaining the existing properties such as heat resistance and mechanical properties and adhesion to the carrier substrate in high temperature processes.

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無

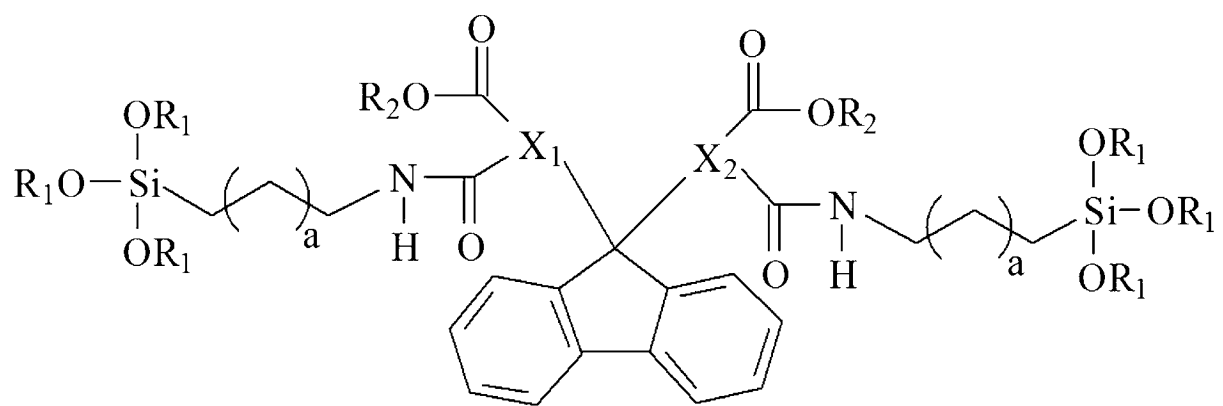
【特徵化學式】

無

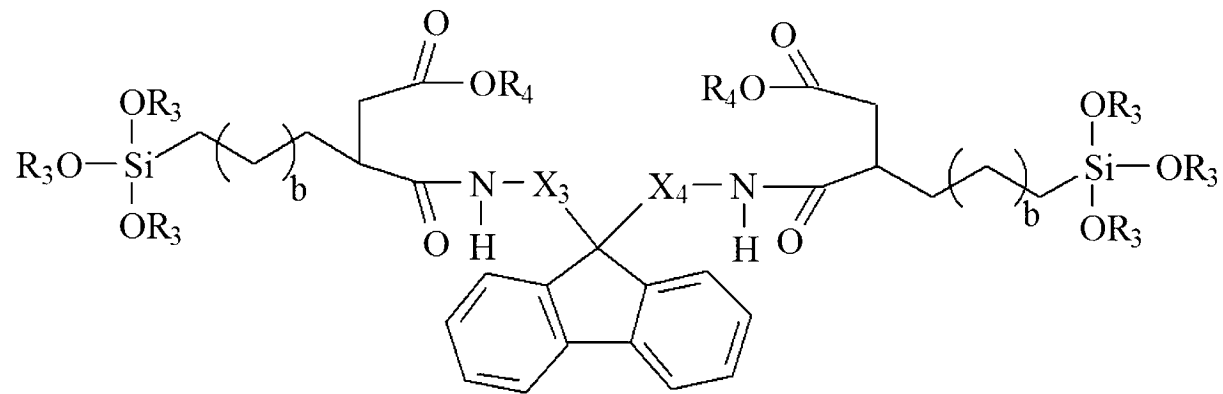
【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種化合物，其是以化學式 1a 或化學式 1b 表示：

[化學式 1a]



[化學式 1b]



於化學式 1a 及化學式 1b 中，

X₁ 及 X₂ 分別獨立地為經取代或未經取代的碳數為 1 至 30 的 3 價有機基團、或彼此鍵結而成為經取代或未經取代的碳數為 3 至 30 的 4 價有機基團，

X₃ 及 X₄ 分別獨立地為經取代或未經取代的碳數為 1 至 30 的 2 價有機基團、或彼此鍵結而成為經取代或未經取代的碳數為 3 至 30 的 3 價有機基團，

R₁ 及 R₃ 分別獨立地為碳數為 1 至 5 的烷基，

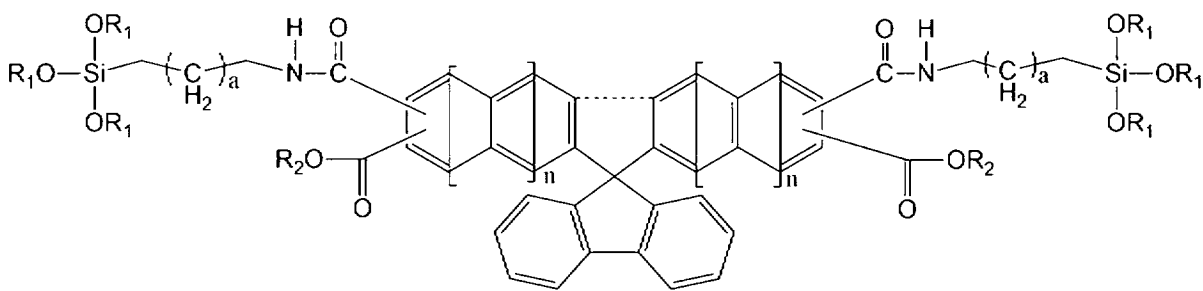
R_2 及 R_4 分別獨立地為氫原子或碳數為 1 至 5 的烷基，

A 及 b 分別獨立地為 1 至 3 的整數，

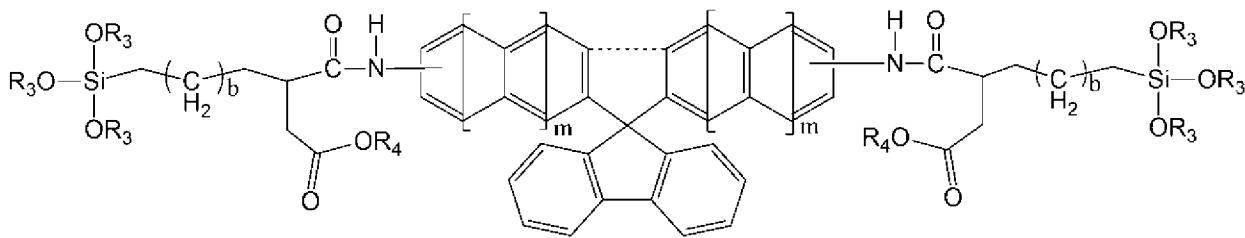
N 及 m 分別獨立地為 0 至 3 的整數。

【第2項】 如申請專利範圍第 1 項所述的化合物，其中化學式 1a 或化學式 1b 的化合物具有化學式 2a 或化學式 2b 的結構：

[化學式 2a]



[化學式 2b]



於化學式 2a 及化學式 2b 中，

R_1 及 R_3 分別獨立地為碳數為 1 至 5 的烷基，

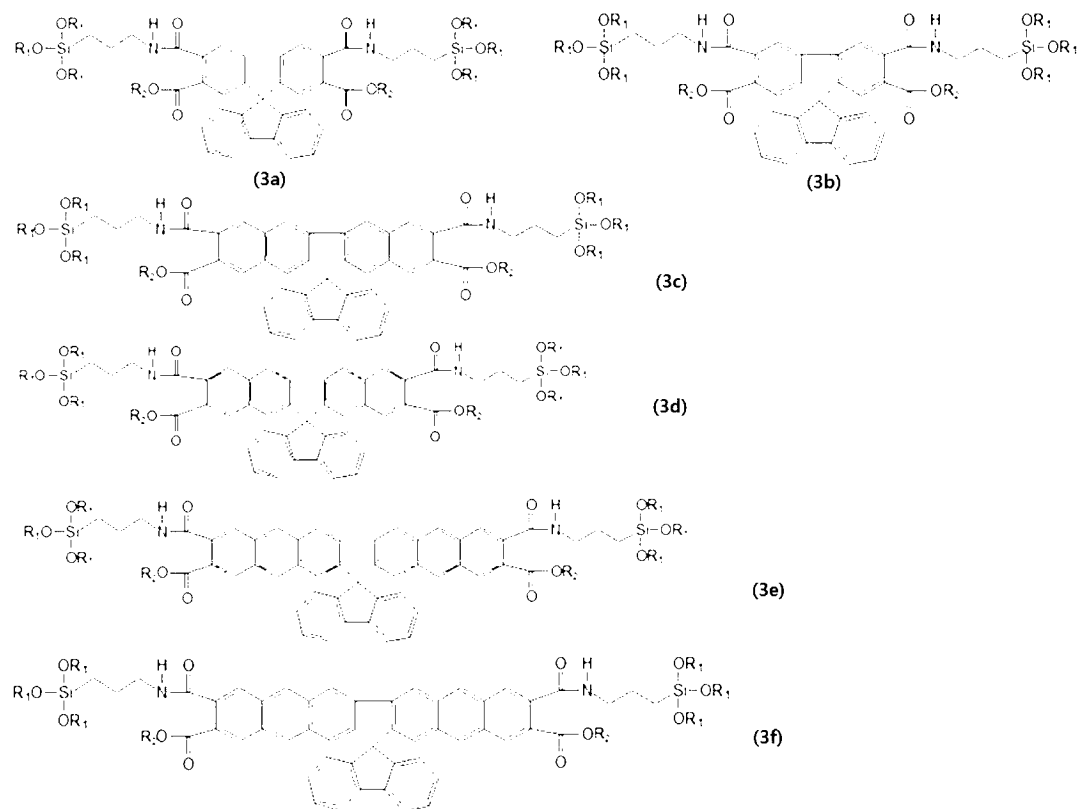
R_2 及 R_4 分別獨立地為氫原子或碳數為 1 至 5 的烷基，

A 及 b 分別獨立地為 1 至 3 的整數，

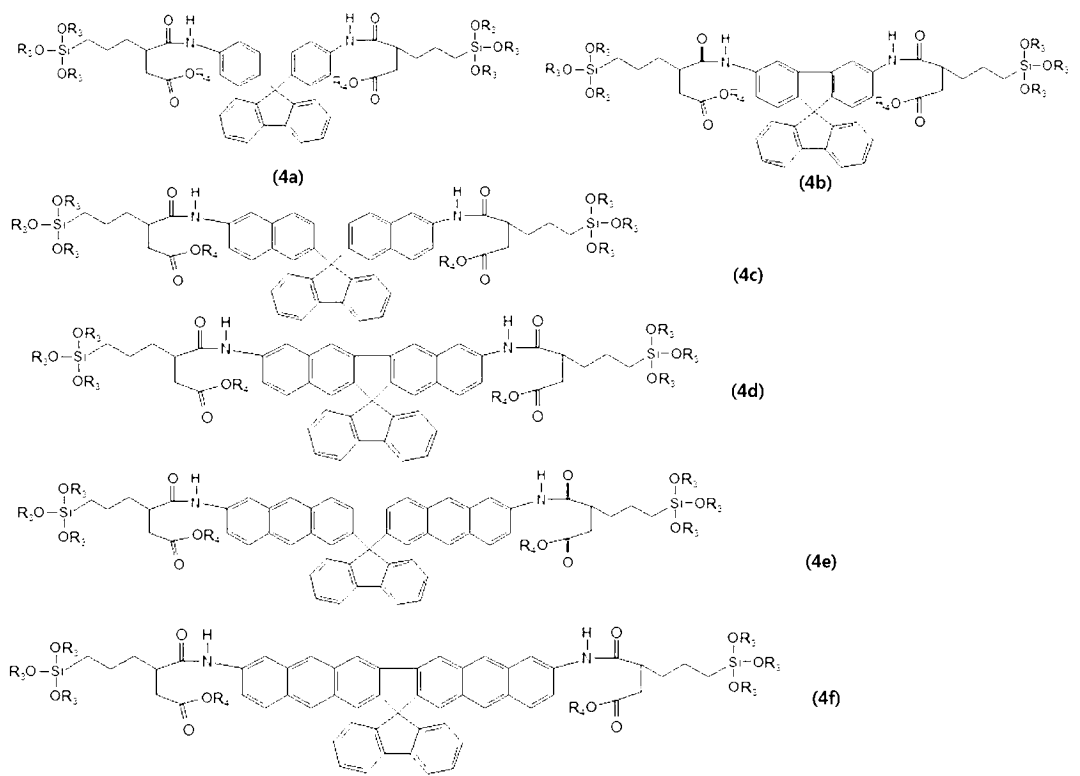
N 及 m 分別獨立地為 0 至 3 的整數，

所述虛線（-----）表示鍵結或非鍵結。

【第3項】 如申請專利範圍第 1 項所述的化合物，其中化學式 1a 的化合物為選自化學式 3a 至化學式 3f 的化合物中的一者：



【第4項】 如申請專利範圍第 1 項所述的化合物，其中化學式 1b 的化合物為選自化學式 4a 至化學式 4f 的化合物中的一者：



【第5項】 一種聚醯亞胺共聚物，其是藉由聚合及硬化以下物質而

製備：

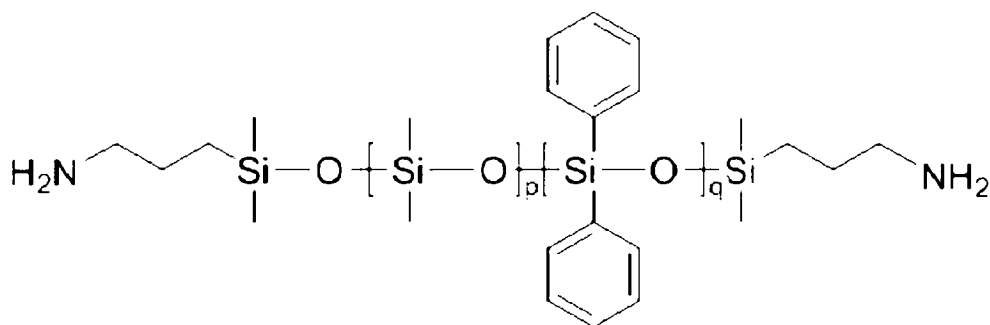
作為聚合成分的酸二酐、二胺及二甲基矽氧烷-二苯基矽氧烷低聚物；

25°C 下的分配係數為正數的溶劑；以及

包括如申請專利範圍第 1 項所述的化合物的聚醯亞胺前驅物組成物。

【第6項】 如申請專利範圍第 5 項所述的聚醯亞胺共聚物，其中所述二甲基矽氧烷-二苯基矽氧烷低聚物具有化學式 6 的結構：

[化學式 6]



於化學式 6 中，p 及 q 為莫耳分率，當 $p + q = 100$ 時，p 為 70 至 90，q 為 10 至 30。

【第7項】 如申請專利範圍第 5 項所述的聚醯亞胺共聚物，其中相對於 100 重量份的所述聚醯亞胺前驅物組成物，包括 0.1 重量份至 10 重量份的如申請專利範圍第 1 項所述的化合物。

【第8項】 如申請專利範圍第 5 項所述的聚醯亞胺共聚物，其中相對於 1 莫耳的所述酸二酐，以 0.001 莫耳比至 0.5 莫耳比包括如申請專利範圍第 1 項所述的化合物。

【第9項】 如申請專利範圍第 6 項所述的聚醯亞胺共聚物，其中具

有化學式 6 的結構的二胺化合物的重量平均分子量為 4000 g/mol 以上。

【第10項】 如申請專利範圍第 5 項所述的聚醯亞胺共聚物，其中 25℃ 下的分配係數為正數的所述溶劑為醯胺類溶劑。

【第11項】 如申請專利範圍第 10 項所述的聚醯亞胺共聚物，其中所述醯胺類溶劑為選自二甲基丙醯胺、二乙基丙醯胺、N,N-二乙基乙醯胺、N,N-二乙基甲醯胺及 N-乙基吡咯啉酮中的一種以上。

【第12項】 一種聚醯亞胺膜，其是利用如申請專利範圍第 5 項至第 11 項中任一項所述的聚醯亞胺共聚物製造。

【第13項】 如申請專利範圍第 12 項所述的聚醯亞胺膜，其相位差為 -500 nm 至 500 nm。

【第14項】 如申請專利範圍第 12 項所述的聚醯亞胺膜，其與載體基板的接著力為 5 gf/in 以上。

【發明說明書】

【中文發明名稱】化合物、聚醯亞胺共聚物及聚醯亞胺膜

【英文發明名稱】COMPOUND, POLYIMIDE COPOLYMER AND
POLYIMIDE FILM

【技術領域】

【0001】 本申請案主張以 2017 年 9 月 28 日申請的韓國專利申請案 10-2017-0125671 號及 2018 年 6 月 25 日申請的韓國專利申請案 10-2018-0072773 號為基礎的優先權的利益，本說明書將上述韓國專利申請案的文獻中所揭示的所有內容包括作一部分。

【0002】 本發明是有關於一種可增強聚醯亞胺樹脂的接著性的新穎化合物及利用其製備的聚醯亞胺共聚物。

【先前技術】

【0003】 最近，於顯示器領域中，製品的輕量化及小型化受到重視，於玻璃基板的情形時具有較厚、易碎且連續製程較困難的極限。因此，正在積極地進行代替玻璃基板而將具有較輕、柔軟且可實現連續製程的優點的塑膠基板應用至行動電話、筆記型電腦、個人數位助理（Personal Digital Assistant，PDA）等的研究。

【0004】 特別是，聚醯亞胺（PI）樹脂具有合成容易，可製作成薄膜且無需使用用於硬化的交聯基等優點，因此，最近因電子製品的輕量化及精密化現象而作為積體化素材廣泛地使用於液晶顯

示裝置（Liquid Crystal Display，LCD）、電漿顯示面板（Plasma Display Panel，PDP）等半導體材料。特別是，較多地進行將 PI 使用於具有較輕且柔軟的性質的可撓性顯示器基板的研究。

【0005】 將上述聚醯亞胺樹脂膜化而成者為聚醯亞胺（PI）膜，通常，藉由如下方法製備聚醯亞胺樹脂：將芳香族二酐與芳香族二胺或芳香族二異氰酸酯溶液聚合而製備聚醯胺酸衍生物溶液，之後將上述聚醯胺酸衍生物溶液塗覆至矽晶圓或玻璃等而藉由熱處理使其硬化。

【0006】 上述聚醯亞胺樹脂為了使用於電路板、半導體基板、可撓性顯示器基板等，除耐熱氧化性、耐熱特性、耐放射線性、低溫特性、耐化學品性等物性以外，與矽晶圓、玻璃或金屬的接著力亦需優異。

【0007】 通常，為了改善聚醯亞胺膜與玻璃或金屬表面的接著力而使用如矽烷化合物的接著增強劑，於將上述接著增強劑塗佈至表面而改善接著力的情形時，接著增強劑作為雜質發揮作用而會不光滑地形成基板表面，於塗佈後需再一次進行塗覆製程而經濟性會下降。

【0008】 並且，於在聚醯胺酸中直接添加接著增強劑的情形時，雖可將因上述塗佈引起的問題最小化，但矽烷化合物的胺基以聚醯胺酸的羧酸與鹽的形式析出而會於基板生成雜質，故而欠佳。

【0009】 因此，需開發一種可省略用以附加最終製品的接著力的步驟而提高生產性及製程的效率，不降低聚醯亞胺樹脂的外觀特

性而確保優異的機械物性，並且明顯地改善表面接著力的聚醯亞胺樹脂的接著增強劑。

【發明內容】

【0010】 [發明欲解決的課題]

【0011】 本發明欲解決的課題在於提供一種有效用作聚醯亞胺樹脂接著增強劑的新穎化合物。

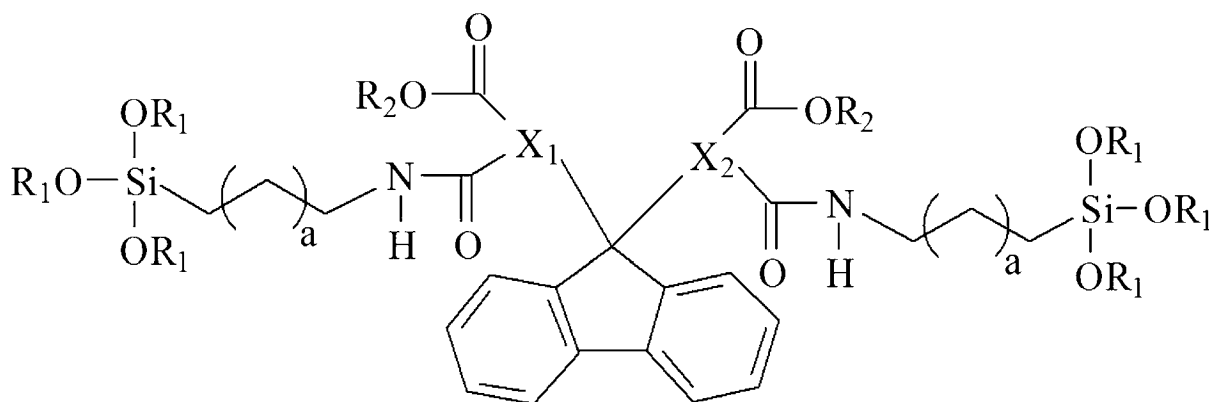
【0012】 另外，本發明提供一種將上述新穎化合物包括作聚醯亞胺樹脂接著增強劑的聚醯亞胺共聚物。

【0013】 另外，本發明提供一種使用上述聚醯亞胺共聚物製造的聚醯亞胺膜。

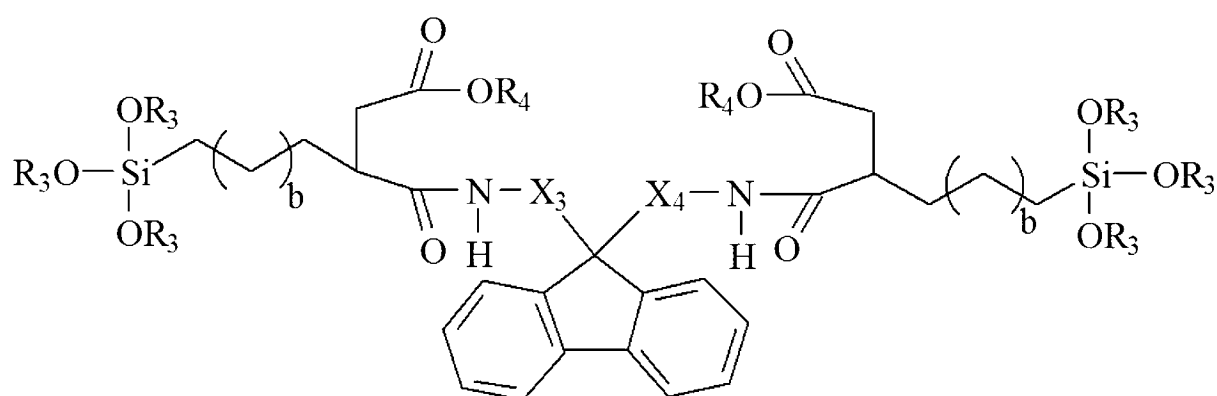
【0014】 [解決課題的手段]

【0015】 為了解決本發明的課題，提供一種具有以化學式 1a 或化學式 1b 表示的結構的化合物。

[化學式 1a]



[化學式 1b]



【0016】 於化學式 1a 及化學式 1b 中，

X_1 及 X_2 分別獨立地為經取代或未經取代的碳數為 1 至 30 的 3 價有機基團、或彼此鍵結而成為經取代或未經取代的碳數為 3 至 30 的 4 價有機基團，

X_3 及 X_4 分別獨立地為經取代或未經取代的碳數為 1 至 30 的 2 價有機基團、或彼此鍵結而成為經取代或未經取代的碳數為 3 至 30 的 3 價有機基團，

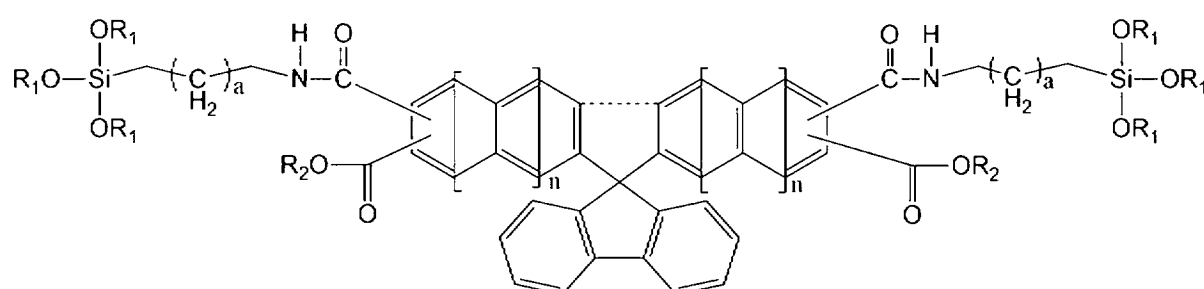
R_1 及 R_3 分別獨立地為碳數為 1 至 5 的烷基，

R_2 及 R_4 分別獨立地為氫原子或碳數為 1 至 5 的烷基，

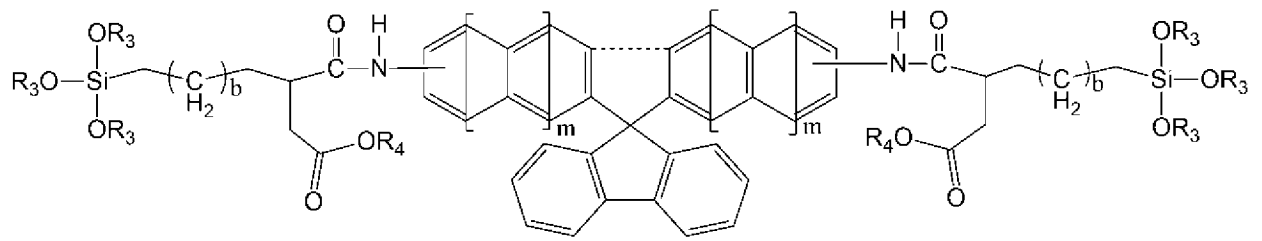
a 及 b 分別獨立地為 1 至 3 的整數。

【0017】 根據一實施例，化學式 1a 或化學式 1b 的化合物可為化學式 2a 或化學式 2b 的化合物。

[化學式 2a]



[化學式 2b]



【0018】 於上述化學式 2a 及化學式 2b 中，

R₁ 及 R₃ 分別獨立地為碳數為 1 至 5 的烷基，

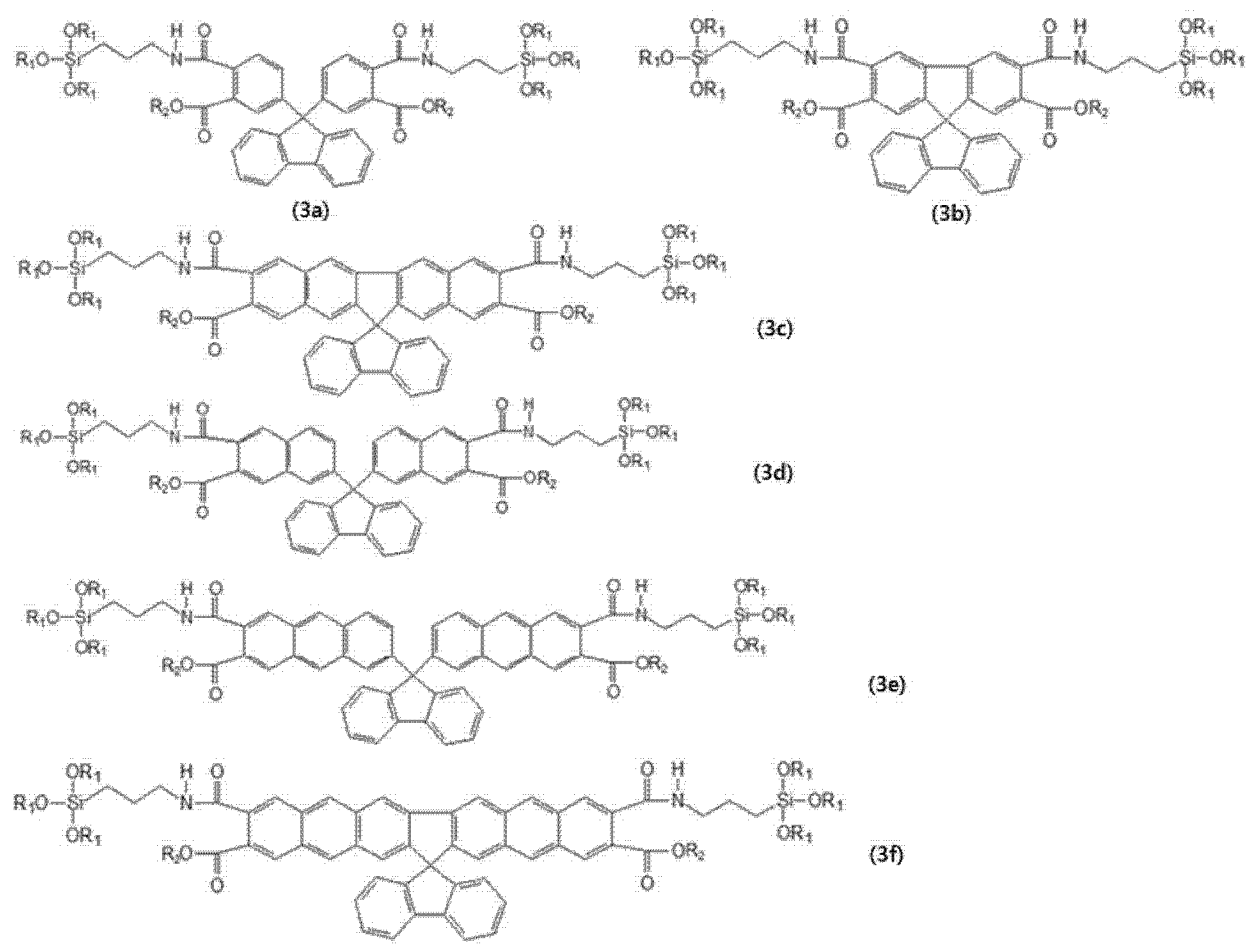
R₂ 及 R₄ 分別獨立地為氫原子或碳數為 1 至 5 的烷基，

a 及 b 分別獨立地為 1 至 3 的整數，

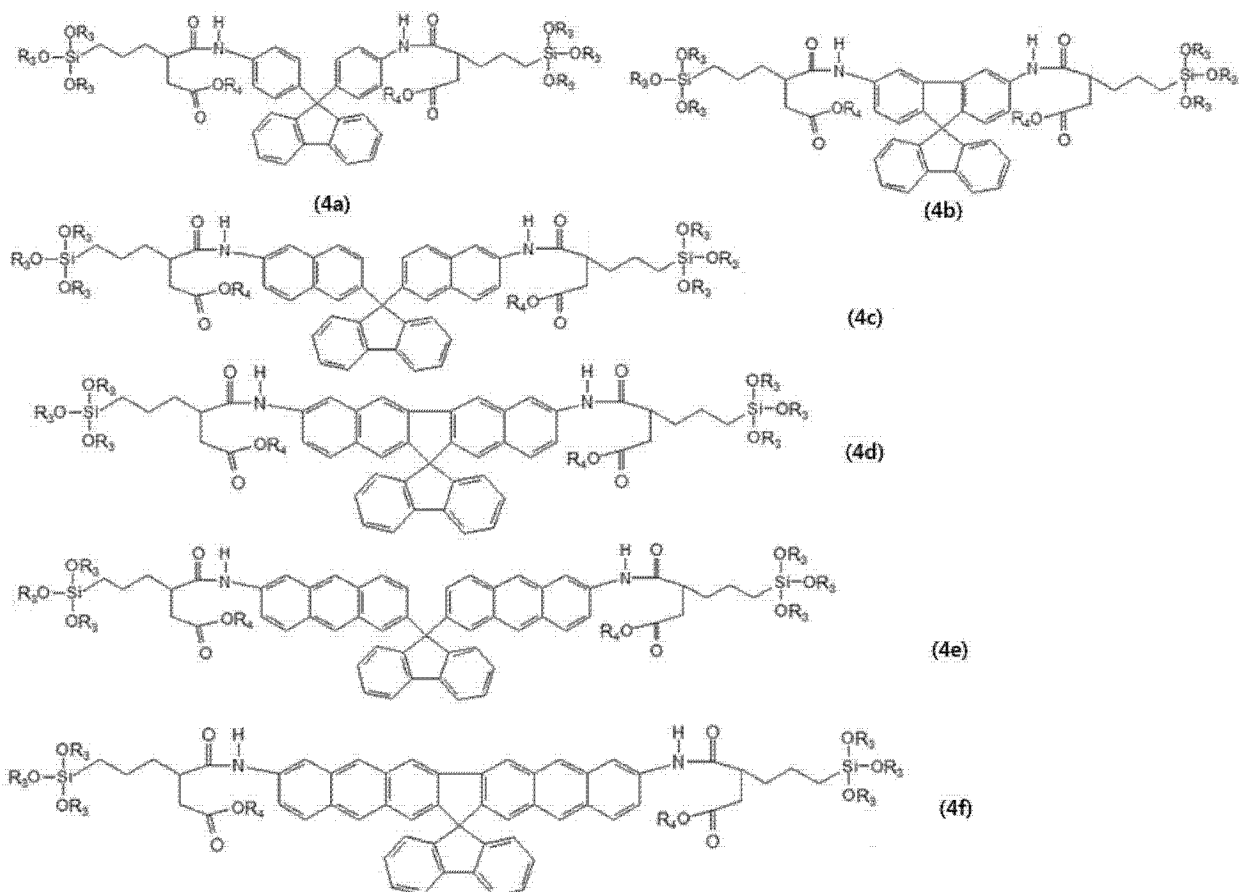
n 及 m 分別獨立地為 0 至 3 的整數，

虛線 (-----) 表示鍵結或非鍵結。

【0019】 根據一實施例，上述化學式 1a 的化合物可為選自下述化學式 3a 至化學式 3f 的化合物中的一者。



【0020】 根據一實施例，上述化學式 2b 的化合物可為選自下述化學式 4a 至化學式 4f 的化合物中的一者。



【0021】 為了解決本發明的另一課題，

提供一種聚醯亞胺共聚物，其是藉由將以下物質聚合及硬化而製備：

作為聚合成分的酸二酐、二胺及二甲基矽氧烷（DMS）-二苯基矽氧烷（DPS）低聚物；

25°C 下的分配係數（LogP）為正數的溶劑；以及

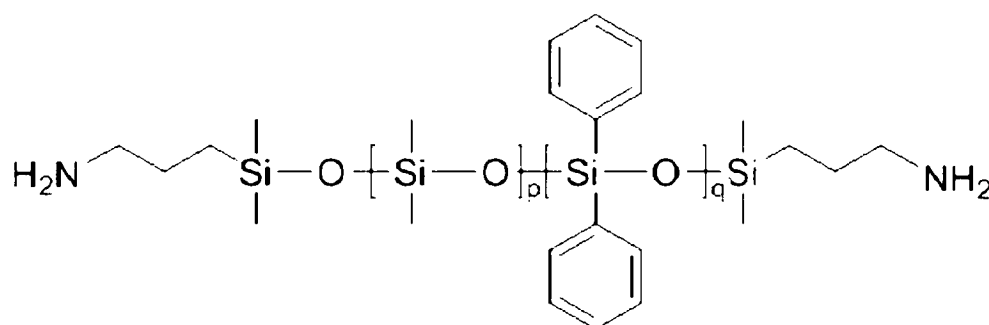
包括上述化學式 1a 或化學式 1b 的化合物的聚醯亞胺前驅物組成物。

【0022】 根據一實施例，上述 DMS-DPS 低聚物的區域以 50 nm 以下的尺寸均勻地分佈於聚醯亞胺基質，DMS-DPS 區域所佔據的體積可為整體體積的 15 體積%至 30 體積%。

【0023】 根據一實施例，DMS-DPS 區域的尺寸可為 1 nm 至 50 nm。

【0024】 根據一實施例，上述 DMS-DPS 低聚物可為具有下述結構者。

[化學式 6]



【0025】 於上述化學式 6 中，p 及 q 為莫耳分率，當 $p + q = 100$ 時，p 為 70 至 90，q 為 10 至 30。

【0026】 根據一實施例，相對於 100 重量份的上述聚醯亞胺前驅物，可包括 0.1 重量份至 10 重量份的上述聚醯亞胺樹脂接著增強劑。

【0027】 根據一實施例，相對於 1 莫耳的上述酸二酐，能夠以 0.001 莫耳比至 0.5 莫耳比包括上述聚醯亞胺樹脂接著增強劑。

【0028】 根據一實施例，具有上述化學式 6 的結構的二胺化合物的分子量可為 4000 g/mol 以上。

【0029】 根據一實施例，分配係數（LogP）為正數的溶劑可為醯胺類溶劑。

【0030】 根據一實施例，上述醯胺類溶劑可為選自二甲基丙醯胺（dimethylpropionamide，DMPA）、二乙基丙醯胺

(diethylpropionamide , DEPA) 、 N,N- 二 乙 基 乙 醯 胺
(N,N-diethylacetamide , DEAc) 、 N,N- 二 乙 基 甲 醯 胺
(N,N-diethylformamide , DEF) 、 N- 乙 基 吡 咯 啉 酮
(N-ethylpyrrolidone, NEP) 中 的 一 種 以 上 。

【0031】 另外，本發明提供一種利用上述聚醯亞胺共聚物製造的聚醯亞胺膜。

【0032】 根據一實施例，上述聚醯亞胺膜的相位差可為-500 nm 至 500 nm 。

【0033】 根據一實施例，上述聚醯亞胺膜與載體基板的接著力可為 5 gf/in 以上。

【0034】 [發明之效果]

【0035】 本發明提供一種具有芴骨架的新穎的聚醯亞胺樹脂接著增強劑，藉此提供一種包括上述聚醯亞胺樹脂接著增強劑而保持如耐熱性、機械物性的現有特性，且於高溫製程中亦保持與載體基板的接著性，並且相位差不上升的聚醯亞胺共聚物。

【圖式簡單說明】

【0036】

圖 1 是於合成例 1 中製備的化合物的 ^1H 核磁共振 (Nuclear Magnetic Resonance , NMR) 光譜 (spectrum) 。

圖 2 是合成例 1 的化合物的 ^1H - ^1H 總相關譜 (Total Correlation Spectroscopy , TOCSY) 光譜 。

圖 3 是 對 3- 胺 基 丙 基 三 乙 氧 基 矽 烷 (3-aminopropyltriethoxysilane, APTES) 與合成例 1 的化合物的 ^1H NMR 光譜進行比較的圖。

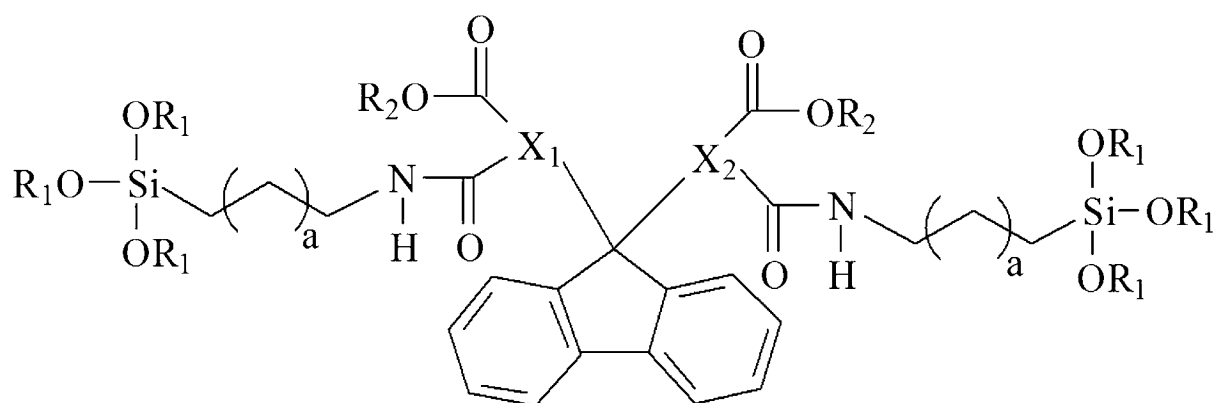
【實施方式】

【0037】 本發明可實現多種變換，可具有多種實施例，將特定實施例例示於圖中，並於詳細說明中詳細地進行說明。然而，上述實施例並非意欲將本發明限定於特定的實施方式，應理解為包括包含於本發明的思想及技術範圍內的所有變換、等同物或替代物。於對本發明進行說明時，在判斷為對相關公知技術的具體說明會混淆本發明的主旨的情形時，省略其詳細說明。

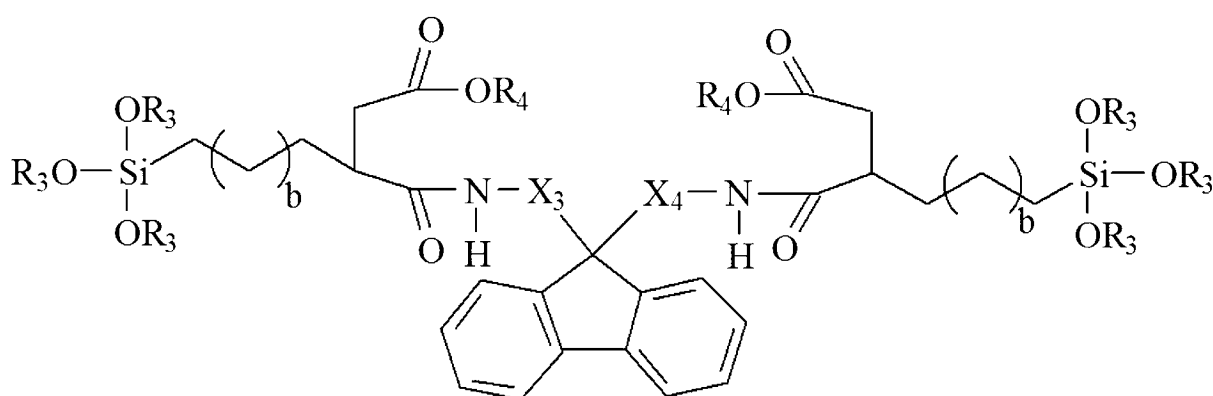
【0038】 於本說明書中，只要未特別提及，則所有化合物或有機基團可為經取代或未經取代者。此處，「經取代」是指化合物或有機基團中所包括的至少一個氫由選自由鹵素原子、碳數為 1 至 10 的烷基、鹵化烷基、碳數為 3 至 30 的環烷基、碳數為 6 至 30 的芳基、羥基、碳數為 1 至 10 的烷氧基、羧酸基、醛基、環氧基、氰基、硝基、胺基、磺酸基及其衍生物所組成的族群中的取代基代替。“*”是連接點。

【0039】 本發明提供一種具有以下述化學式 1a 或化學式 1b 表示的結構的化合物。

[化學式 1a]



[化學式 1b]



【0040】 於化學式 1a 及化學式 1b 中，

X_1 及 X_2 分別獨立地為經取代或未經取代的碳數為 1 至 30 的 3 價有機基團、或彼此鍵結而成為經取代或未經取代的碳數為 3 至 30 的 4 價有機基團，

X_3 及 X_4 分別獨立地為經取代或未經取代的碳數為 1 至 30 的 2 價有機基團、或彼此鍵結而成為經取代或未經取代的碳數為 3 至 30 的 3 價有機基團，

R_1 及 R_3 分別獨立地為碳數為 1 至 5 的烷基，

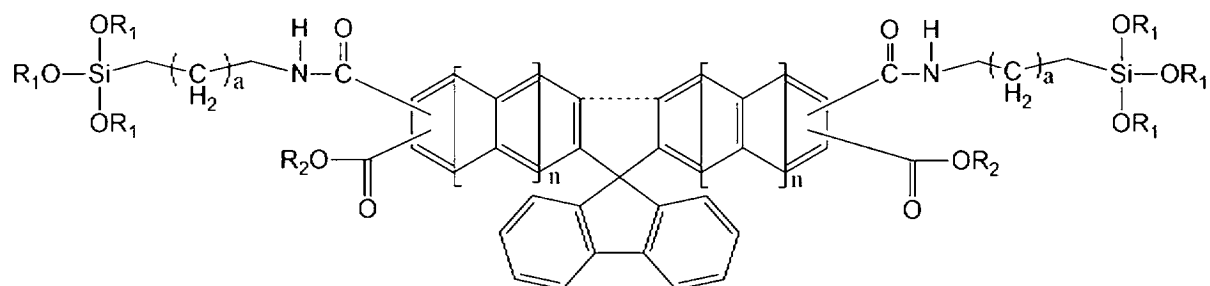
R_2 及 R_4 分別獨立地為氫原子或碳數為 1 至 5 的烷基，

a 及 b 分別獨立地為 1 至 3 的整數。

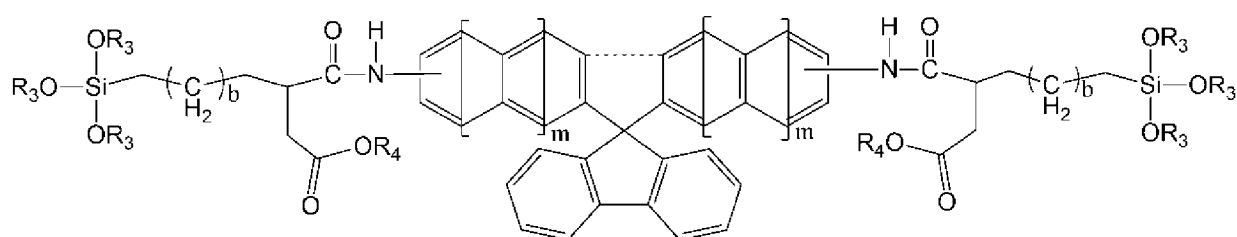
【0041】 根據較佳的實施例，可為具有以下述化學式 2a 或化學

式 2b 表示的結構的化合物。

[化學式 2a]



[化學式 2b]



【0042】 於化學式 2a 及化學式 2b 中，

R_1 、 R_3 、 R_2 、 R_4 、 a 、 b 、 n 、 m 與上述定義相同，虛線（-----）表示鍵結或非鍵結。

【0043】 先前用作可撓性顯示器基板的高耐熱聚醯亞胺，為了提高與用作載體基板的玻璃或沈積有無機層的玻璃基板的接著性，而使用於玻璃上塗佈接著增強劑進行製膜的方法，但現有的此種接著增強劑因塗佈接著增強劑而產生異物、或要求追加塗覆製程而於製程上存在經濟性較低的極限。另外，於在聚醯亞胺前驅物中直接添加接著增強劑的情形時，亦存在如下問題：胺基構成聚醯胺酸的羧酸與鹽而析出，從而接著性下降。

【0044】 另外，亦有可藉由將接著增強劑直接添加至聚醯亞胺前驅物而提高接著性的先前技術，但產生厚度方向的相位差值上升

的結果，因此，存在如下問題：雖可用作接著增強劑，但會對最終製成的聚醯亞胺膜的物性產生影響。其原因在於：於先前技術中，通常使用大部分由包括兩個以上的芳香族結構的二酐製成的接著增強劑，因此成為較堅固的結構，故而於硬化後會於該部分產生相位差延遲現象。

【0045】 另外，於使用如 4,4'-氧雙苯二甲酸酐（4,4'-oxydipthalic anhydride，ODPA）的具有柔軟的結構的接著增強劑的情形時，因結構的柔軟性而相位差值不變高，但會產生 Tg 變低的傾向。

【0046】 因此，本發明者等人對如下接著增強劑進行研究：即便混合至聚醯亞胺前驅物而使用亦不析出，可將產生異物的情形最少化，因此，與基板的接著力優異，並且不對塗佈硬化後製成的聚醯亞胺膜的光學物性即厚度方向的相位差產生影響。

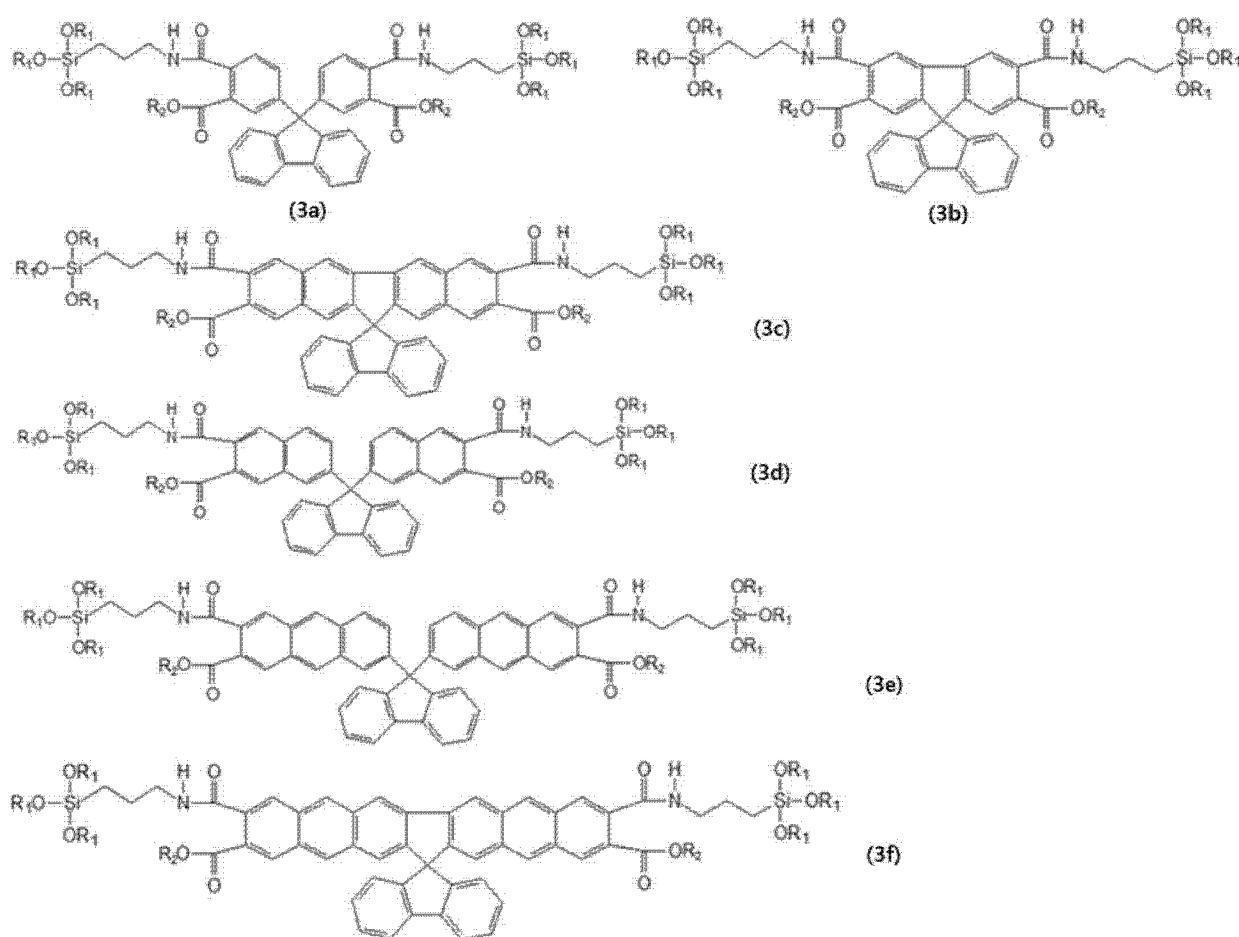
【0047】 根據本發明，可用作接著增強劑的化合物如化學式 1a 或化學式 1b 的結構般具有芴（fluorene）骨架，因此，最大限度地保持接著增強效果，並且因芴骨架產生分子間自由體積而不對填充密度（packing density）產生影響。另外，可提供一種高耐熱聚醯亞胺膜，不對因較多地包括芳香族的結構特徵而耐熱性亦優異的聚醯亞胺膜的光學特性即厚度方向的相位差值及耐熱性產生影響。

【0048】 可藉由包括芴結構的酸酐與胺基丙基四乙氧基矽烷的反應而製備具有化學式 1a 的結構的接著增強劑，可藉由包括芴結構的二胺與具有酐末端的四乙氧基矽烷的反應而製備具有化學式

1b 的結構的接著增強劑。

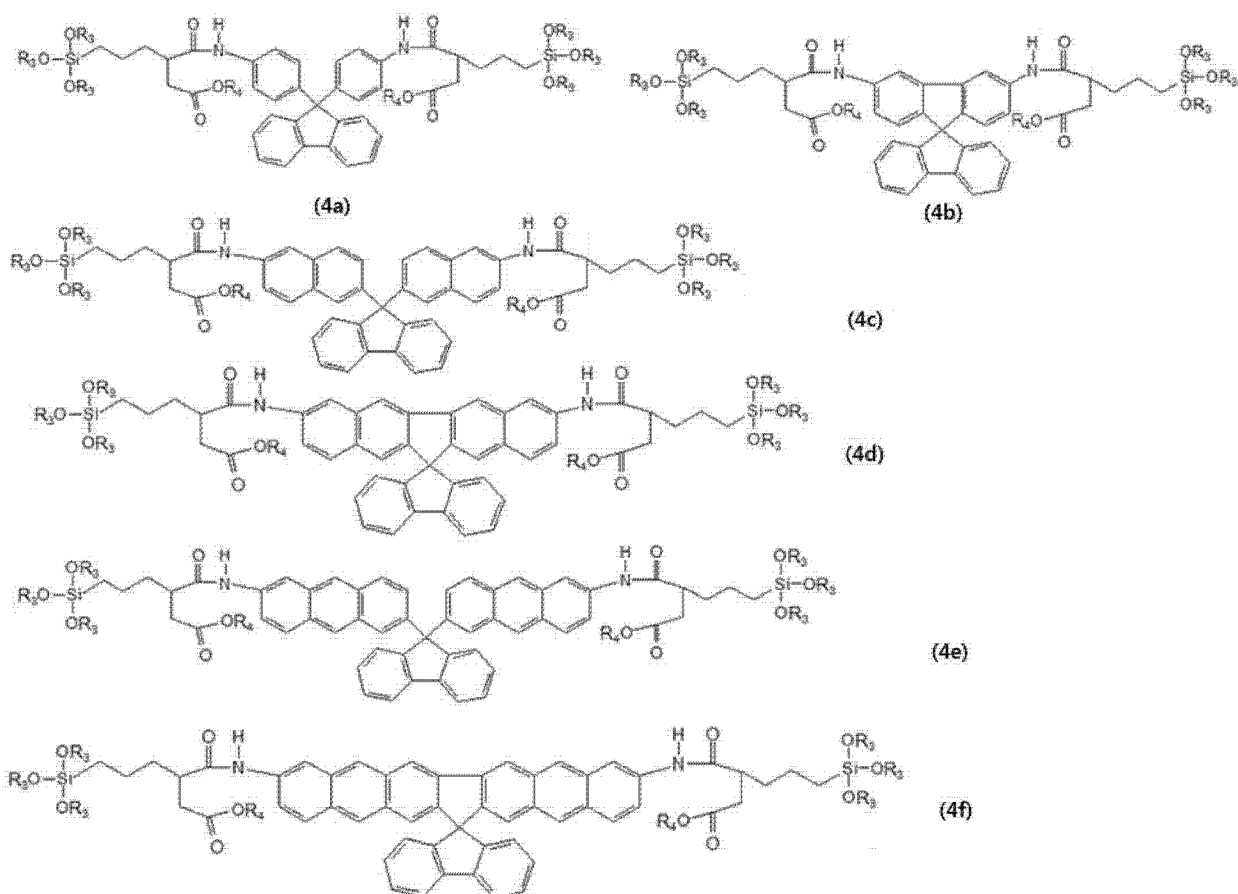
【0049】 特別是，化學式 1a 或化學式 1b 的化合物中烷氧基矽烷 (Si-OR) 部分會因水或水分而轉化成矽醇基 (Si-OH)，上述矽醇基可與玻璃或金屬進行縮合反應，因此，可牢固地結合至玻璃或金屬等的表面。

【0050】 根據一實施例，化學式 1a 的化合物可為選自下述化學式 3a 至化學式 3f 的化合物中的一種。



【0051】 於上述化學式 3a 至化學式 3f 中，R₁ 及 R₂ 與於化學式 1a 中定義的內容相同。

【0052】 根據一實施例，化學式 1b 的化合物可為選自下述化學式 4a 至化學式 4f 的化合物中的一種。



【0053】 於上述化學式 4a 至 4f 中， R_3 及 R_4 與於化學式 1b 中定義的內容相同。

【0054】 另外，本發明提供一種聚醯亞胺共聚物，其是藉由將以下物質聚合及硬化而製備：

作為聚合成分的酸二酐、二胺及二甲基矽氧烷（DMS）-二苯基矽氧烷（DPS）低聚物；

分配係數（LogP）為正數的溶劑；以及

將上述化學式 1a 或化學式 1b 的化合物包括作聚醯亞胺樹脂接著增強劑的聚醯亞胺前驅物組成物。

【0055】 根據一實施例，上述 DMS-DPS 區域以 50 nm 以下的尺寸均勻地分佈於聚醯亞胺基質，DMS-DPS 區域所佔據的體積可為整

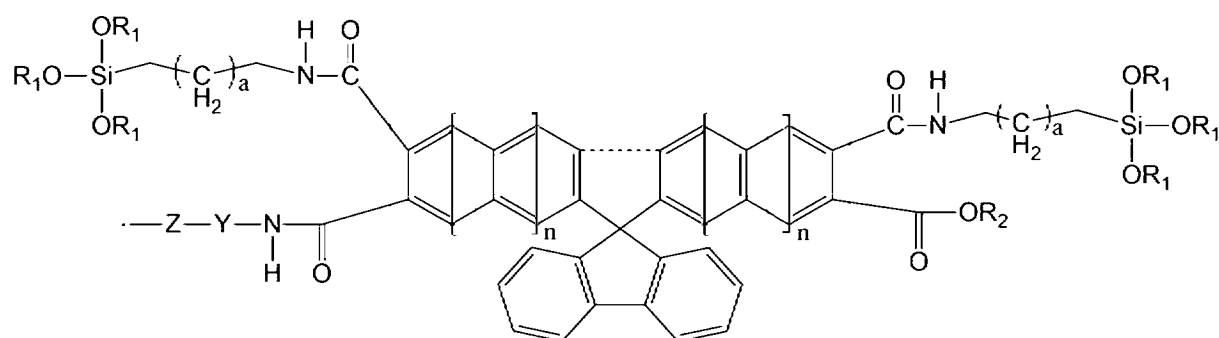
體積的 15 體積%至 30 體積%。為了實現均勻的分佈，上述 DMS-DPS 區域的尺寸較佳為 1 nm 至 50 nm、5 nm 至 40 nm 或 10 nm 至 30 nm。

【0056】 根據一實施例，相對於 1 莫耳的上述酸二酐，能夠以 0.001 莫耳比至 0.5 莫耳比包括上述接著增強劑。

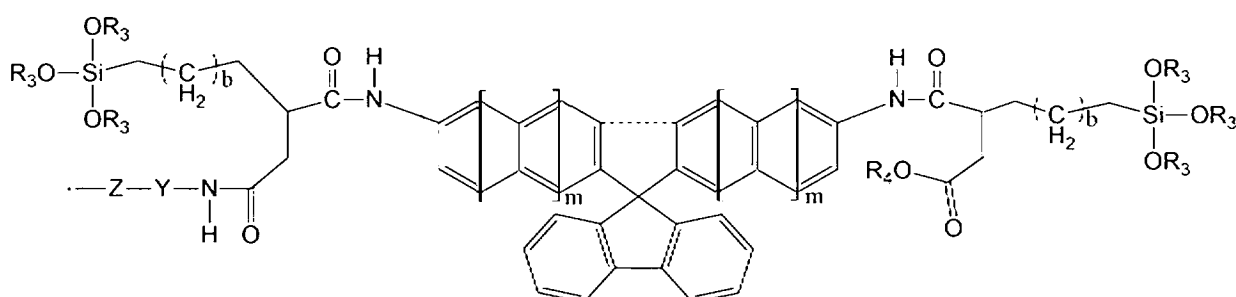
【0057】 另外，相對於 100 重量份的上述聚醯亞胺前驅物，可包括 0.1 重量份至 10 重量份的上述接著增強劑。

【0058】 根據一實施例，上述接著增強劑可包括於上述聚醯亞胺前驅物組成物而形成下述化學式 5a 或化學式 5b 的結構。

[化學式 5a]



[化學式 5b]



【0059】 於化學式 5a 或化學式 5b 中，上述 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 a 、 b 、 n 及 m 分別與於化學式 1a 及化學式 1b 中定義的內容相同，

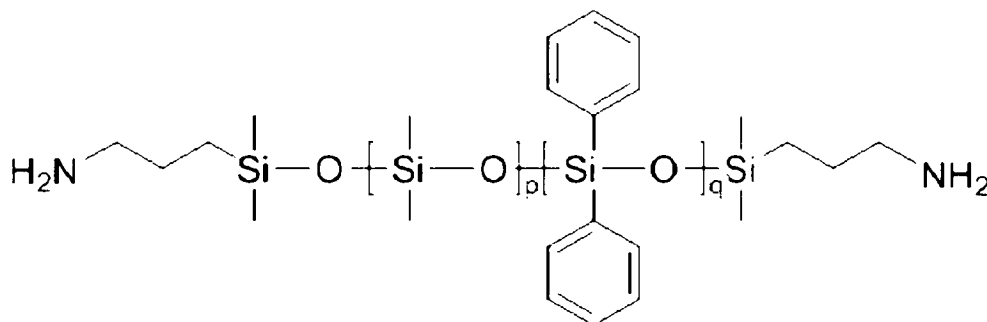
上述 Z 為來自四羧酸二酐的殘基，

上述 Y 為來自二胺的殘基。

【0060】 即，上述一實施例的接著增強劑中，如上述化學式 5a 或化學式 5b 所示般，胺基鍵結至四羧酸二酐與二胺進行反應生成的聚醯胺酸的重複單位末端而不暴露，因此，不生成因與聚醯胺酸進行反應產生的鹽，從而可提供一種不僅可提高接著力，而且因芴結構而厚度方向相位差不增加的聚醯亞胺樹脂。

【0061】 根據一實施例，上述 DMS-DPS 低聚物可為具有下述化學式 6 的結構者。

[化學式 6]



【0062】 於上述式中，p 及 q 為莫耳分率，當 $p + q = 100$ 時，p 為 70 至 90，q 為 10 至 30。

【0063】 具有上述化學式 6 的結構的二胺化合物的分子量可為 4000 g/mol 以上，較佳為可具有 4400 g/mol 以上、更佳為 5000 g/mol 以上的分子量。此處，分子量是指重量平均分子量，分子量計算可使用 NMR 分析或使用酸鹼滴定法計算胺當量的方式。

【0064】 於包括上述化學式 6 的結構的二胺的分子量未滿 4000 g/mol 的情形時，耐熱性會下降，例如，所製備的聚醯亞胺的玻璃

轉移溫度（ T_g ）會下降、或熱膨脹係數過度地增加。

【0065】 根據一實施例，本發明可使用 1 種以上的二胺，於整體二胺中，可包括 1 莫耳%至 20 莫耳%的上述化學式 6 的二胺，較佳為包括 1 莫耳%至 10 莫耳%。

【0066】 根據一實施例，相對於聚醯亞胺共聚物的整體固體成分、即聚醯亞胺前驅物固體成分的重量或上述聚合成分（二胺及酸二酐）的總重量，上述化學式 6 的二胺可為 10 重量%至 50 重量%，較佳為可添加 10 重量%至 40 重量%。若相對於聚合物總重量而過多地添加包括上述化學式 6 的結構的二胺、例如若添加 50 重量%以上或 40 重量%以上，則聚醯亞胺的例如模數（modulus）的機械特性會下降，膜強度減少，因此於製程中會產生膜撕裂等物理損傷。另外，於過多地添加具有化學式 6 的結構的二胺的情形時，可表現出來自具有上述矽氧烷結構的聚合物的 T_g ，因此，於 350℃ 以下的低製程溫度下表現出 T_g ，從而於 350℃ 以上的無機膜沈積製程中因聚合物的流動現象而於膜表面產生褶皺，故會產生無機膜裂開的現象。

【0067】 根據本發明，分佈於聚醯亞胺基質內的 DMS-DPS 區域的尺寸為奈米尺寸、例如 1 nm 至 50 nm、5 nm 至 40 nm 或 10 nm 至 30 nm 而具有連續相，因此，可保持耐熱性及機械物性，並且將殘留應力最小化。於不具有如上所述的連續相的情形時，雖會具有減小殘留應力的效果，但耐熱性及機械物性明顯減少而難以利用於製程。

【0068】 此處，DMS-DPS 區域是指 DMS-DPS 結構的聚合物的分佈區域，其尺寸是指包圍相應區域的圓的直徑。

【0069】 較佳為包括 DMS-DPS 結構的部分（區域）於聚醯亞胺基質內以連續相形式連接，此處，連續相是指奈米尺寸的區域均勻地分佈的現象。

【0070】 因此，於本發明中，即便為具有高分子量的 DMS-DPS，亦可於聚醯亞胺基質內無相分離地均勻分佈，因此，不僅可獲得霧度特性下降而具有更透明的特性的聚醯亞胺，而且因 DMS-DPS 結構以連續相形式存在而可更有效率地提高聚醯亞胺的機械強度及應力緩和效果。根據此種特性，本發明的組成物不僅保持熱特性及光學特性，而且於塗覆-硬化後基板彎曲的現象減少，而可提供一種平坦的聚醯亞胺膜。

【0071】 本發明將包括矽氧烷結構的化學式 6 的結構插入至聚醯亞胺結構，因此，可提高聚醯亞胺的模數強度，可緩和因外力產生的應力。此時，包括矽氧烷結構的聚醯亞胺可表現出極性，會與不包括矽氧烷結構的聚醯亞胺結構發生因極性差異引起的相分離，因此，矽氧烷結構會不均勻地分佈於聚醯亞胺結構整體。於此情形時，不僅難以表現出因矽氧烷結構實現的聚醯亞胺的如強度提高效果及應力緩和效果的物性提高效果，而且因相分離導致霧度增加而膜的透明性會下降。特別是，於包括矽氧烷結構的二胺具有高分子量的情形時，由上述二胺製備的聚醯亞胺更明顯地表現出極性，從而會更明顯地表現出聚醯亞胺間的相分離現象。

然而，於使用具有低分子量的結構的矽氧烷二胺的情形時，為了表現出應力緩和等效果而需添加大量的上述矽氧烷二胺，該情形會產生於低溫下產生 Tg 等製程上的問題，因此，聚醯亞胺膜的物理特性會下降。因此，於添加高分子量的矽氧烷二胺的情形時，會於分子內較大地形成鬆弛鏈段（relaxation segment），因此與添加低分子量相比，即便為低含量亦可有效地表現出應力緩和效果。因此，本發明者等人對如下方法進行研究：使具有高分子量的矽氧烷結構的化學式 6 的二胺於聚醯亞胺基質內無相分離而更均勻地分佈。

【0072】 本發明是利用包括分子量較高的 Si 結構的二胺於分配係數（LogP）為正數的有機溶劑中聚合聚醯亞胺而製備，因此，可提供一種無色透明且耐熱性優異的聚醯亞胺膜。

【0073】 分配係數（LogP）為正數的上述溶劑可為醯胺類溶劑，上述醯胺類溶劑可為選自二甲基丙醯胺（dimethylpropionamide，DMPA）、二乙基丙醯胺（diethylpropionamide，DEPA）、N,N-二乙基乙醯胺（N,N-diethylacetamide，DEAc）、N,N-二乙基甲醯胺（N,N-diethylformamide，DEF）、N-乙基吡咯啉酮（N-ethylpyrrolidone，NEP）中的一種以上。

【0074】 本發明的聚醯亞胺共聚物使用如上所述的有機溶劑，因此可減少導入有化學式 6 的結構的可撓性（flexible）的聚醯亞胺重複結構與其他聚醯亞胺結構因極性差異引起的相分離現象。先前，為了解決此種相分離問題而使用 2 種有機溶劑，但本發明即

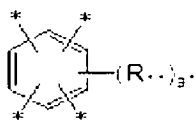
便使用 1 種有機溶劑，亦可減少因相分離引起的白濁現象，因此，可製造更透明的聚醯亞胺膜。

【0075】 另一方面，亦有為了解決白濁現象而混合極性溶劑與非極性溶劑來使用的方法，但極性溶劑的揮發性較高而會於製造製程中預先揮發去除，故而會產生製程再現性下降等問題。另外，未完全改善相分離問題，因此最終製造的聚醯亞胺膜的霧度會較高且透明度下降。

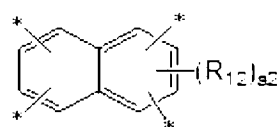
【0076】 於本發明中，為了將包括化學式 6 的結構的聚醯亞胺結構均勻地分佈至聚醯亞胺基質整體，使用分配係數（LogP）為正數的溶劑、特別是 LogP 為正數的醯胺類溶劑。更具體而言，藉由使用包括具有親水性的分子結構的溶劑，不僅可解決因使用極性溶劑產生的製程上的問題，而且因具有親水性的分子結構，即便僅使用 1 種溶劑，亦可使聚醯亞胺均勻地分佈，因此，非常適於解決因相分離引起的問題。因此，可提供一種霧度特性得到明顯改善的聚醯亞胺。

【0077】 根據一實施例，上述二酐可為選自於分子結構內包括下述化學式 7a 至化學式 7h 的 4 價有機基團的四羧酸二酐中的一者。

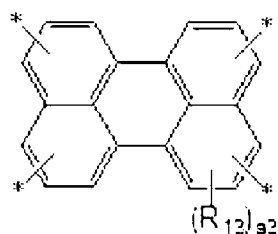
[化學式 7a]



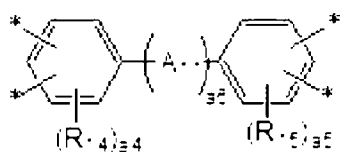
[化學式 7b]



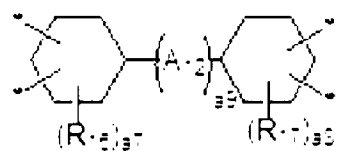
[化學式 7c]



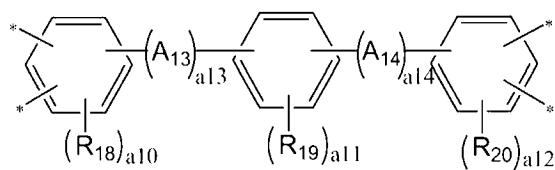
[化學式 7d]



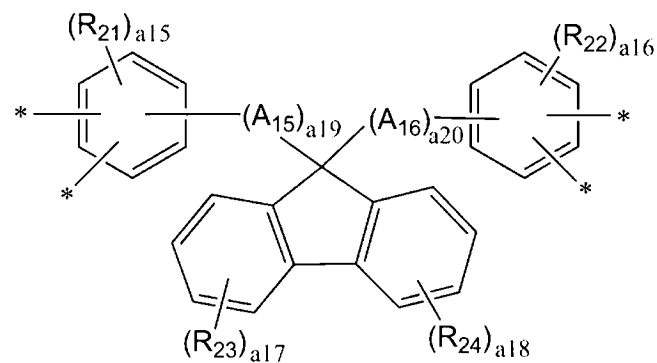
[化學式 7e]



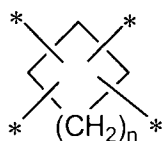
[化學式 7f]



[化學式 7g]



[化學式 7h]



【0078】 於上述化學式 7a 至化學式 7h 中，上述 R_{11} 至 R_{24} 可分別獨立地為選自包括 -F、-Cl、-Br 及 -I 的鹵素原子、羥基 (-OH)、硫醇基 (-SH)、硝基 (-NO₂)、氰基、碳數為 1 至 10 的烷基、碳數為 1 至 4 的鹵代烷氧基、碳數為 1 至 10 的鹵代烷基、碳數為 6 至 20 的芳基中的取代基，

上述 a_1 為 0 至 2 的整數， a_2 為 0 至 4 的整數， a_3 為 0 至 8 的整數， a_4 及 a_5 分別獨立地為 0 至 3 的整數，並且 a_7 及 a_8 可分別獨立地為 0 至 3 的整數， a_{10} 及 a_{12} 分別獨立地為 0 至 3 的整數， a_{11} 為 0 至 4 的整數， a_{15} 及 a_{16} 分別獨立地為 0 至 4 的整數， a_{17} 及 a_{18} 分別獨立地為 0 至 4 的整數， a_6 、 a_9 、 a_{13} 、 a_{14} 、 a_{19} 、 a_{20} 分別獨立地為 0 至 3 的整數，

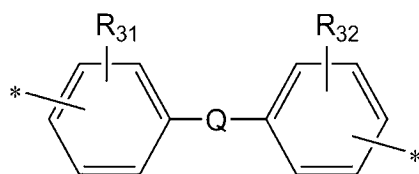
n 為 1 至 3 的整數，

A_{11} 至 A_{16} 可分別獨立地為選自由 -O-、-CR'R''-、-C(=O)-、-C(=O)O-、-C(=O)NH-、-S-、-SO₂-、伸苯基及其組合所組成的族群中的一者，此時，上述 R'及 R''分別獨立地為選自由氫原子、碳數為 1 至 10 的烷基及碳數為 1 至 10 的氟烷基所組成的族群中的一者。

【0079】 根據一實施例，關於上述二胺，可於整體二胺含量中以 80 莫耳%至 99 莫耳%包括於分子結構內包括下述化學式 8 的 2 價

有機基團的二胺。

[化學式 8]



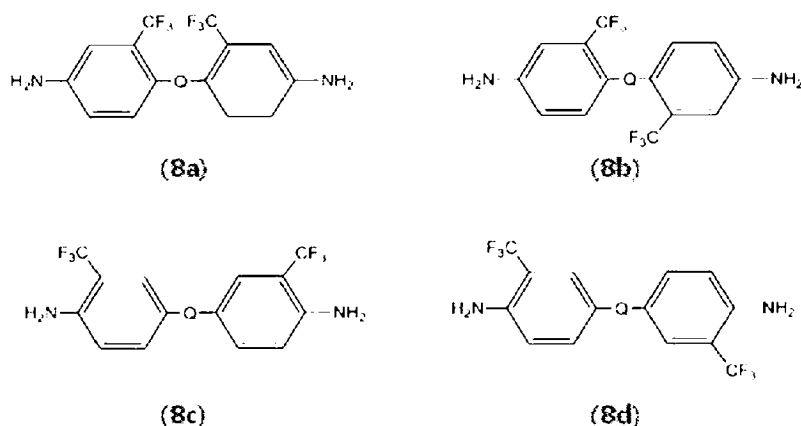
【0080】 於上述化學式 8 中，

上述 R_{31} 、 R_{32} 分別獨立地為選自包括 -F、-Cl、-Br 及 -I 的鹵素原子、羥基 (-OH)、硫醇基 (-SH)、硝基 (-NO₂)、氰基、碳數為 1 至 10 的烷基、碳數為 1 至 4 的鹵代烷氧基、碳數為 1 至 10 的鹵代烷基、碳數為 6 至 20 的芳基中的取代基，較佳為可為選自鹵素原子、鹵代烷基、烷基、芳基及氰基中的取代基。例如，上述鹵素原子可為氟 (-F)，鹵代烷基作為包括氟原子的碳數為 1 至 10 的氟烷基，可為選自氟甲基、全氟乙基、三氟甲基等中的一者，上述烷基可為選自甲基、乙基、丙基、異丙基、第三丁基、戊基、己基中的一者，上述芳基可為選自苯基、萘基中的一者，更佳為可為氟原子及氟烷基等包括氟原子的取代基。

【0081】 Q 可為選自由單鍵、-O-、-CR'R''-、-C(=O)-、-C(=O)O-、-C(=O)NH-、-S-、-SO₂-、伸苯基及其組合所組成的族群中的一者，此時，上述 R'及 R''分別獨立地為選自由氫原子、碳數為 1 至 10 的烷基及碳數為 1 至 10 的氟烷基所組成的族群中的一者。

【0082】 此時，本發明的「氟類取代基」不僅是指「氟原子取代基」，而且是指所有「含有氟原子的取代基」。

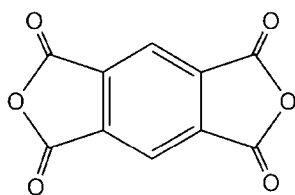
【0083】 具體而言，上述化學式 8 的二胺可為選自以下述化學式 8a 至化學式 8d 表示的化合物中的一者。



【0084】 於上述化學式 8a 至化學式 8d 中，Q 與上述內容相同。

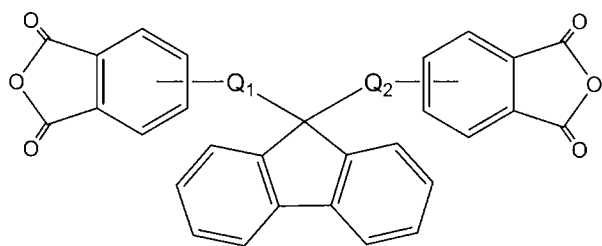
【0085】 根據一實施例，關於上述四羧酸二酐，可於整體四羧酸二酐中以 20 莫耳%至 80 莫耳%包括具有下述化學式 9 的結構的四羧酸二酐，較佳為能夠以 30 莫耳%至 80 莫耳%、更佳為以 30 莫耳%至 70 莫耳%包括。

[化學式 9]



【0086】 根據一實施例，關於上述四羧酸二酐，可於整體四羧酸二酐中以 20 莫耳%至 80 莫耳%包括具有下述化學式 10 的結構的四羧酸二酐，較佳為能夠以 20 莫耳%至 60 莫耳%、更佳為以 20 莫耳%至 50 莫耳%包括。

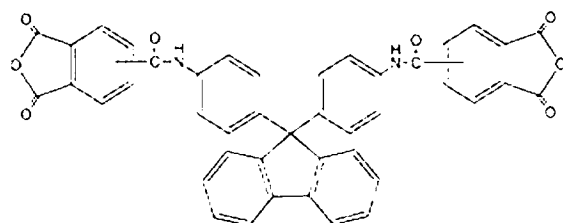
[化學式 10]



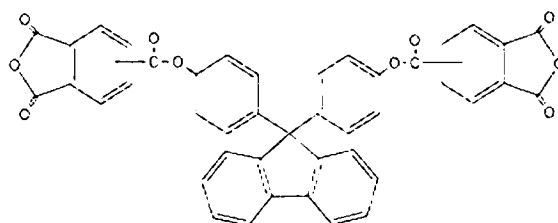
【0087】 於上述化學式 10 中，

Q_1 及 Q_2 分別獨立地為選自由單鍵、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NH-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、伸苯基及其組合所組成的族群中的一者。

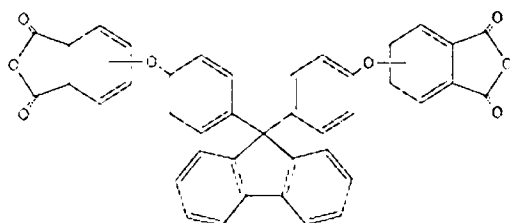
【0088】 根據一實施例，上述化學式 10 可為下述化學式 10a 至化學式 10e 的化合物。



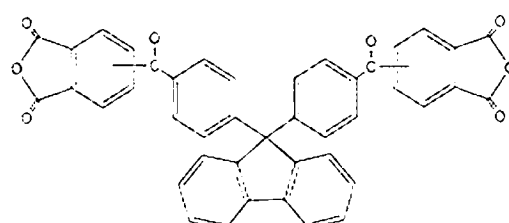
(10a)



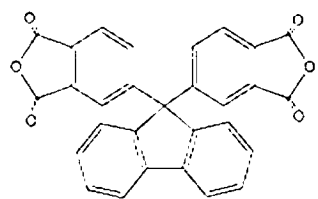
(10b)



(10c)



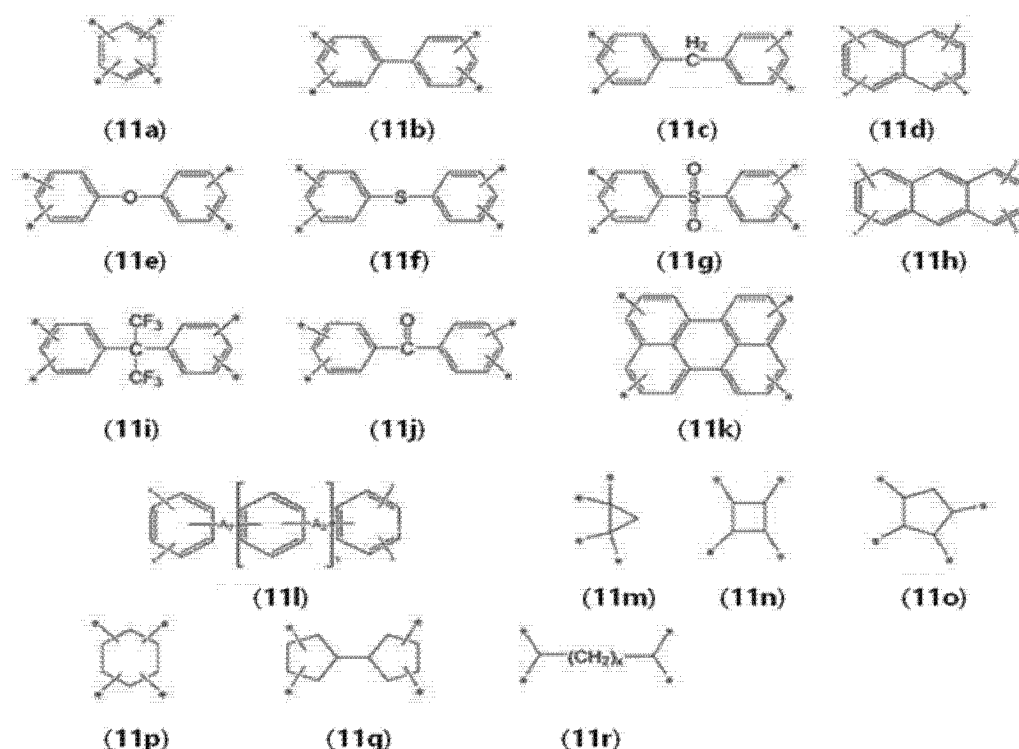
(10d)



(10e)

【0089】 藉由在聚醯亞胺結構中包括芴結構，可減少膜的厚度方向相位差。

【0090】 本發明可一併使用選自包括下述化學式 11a 至化學式 11r 的 4 價有機基團結構的四羧酸二酐中的一種以上。



【0091】 於上述化學式 11l 中， A_2 可為選自由單鍵、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)NH-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、伸苯基及其組合所組成的族群中的一者， v 為 0 或 1 的整數，於上述化學式 11r 中， x 為 1 至 10 的整數。

【0092】 另外，存在於上述化學式 11a 至化學式 11r 的 4 價有機基團中的 1 個以上的氫原子可由選自包括 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 及 $-I$ 的鹵素原子、羥基 ($-OH$)、硫醇基 ($-SH$)、硝基 ($-NO_2$)、氰基、碳數為 1 至 10 的烷基、碳數為 1 至 4 的鹵代烷氧基、碳數為 1 至 10 的鹵代烷基、碳數為 6 至 20 的芳基中的取代基取代。

【0093】 可選地，本發明可一併使用上述化學式 9 及化學式 10 的四羧酸二酐，於一併使用上述化學式 9 及化學式 10 的四羧酸二酐的情形時，可相對於上述四羧酸二酐的總含量，以 10 莫耳%至 30 莫耳%、較佳為 10 莫耳%至 25 莫耳%、更佳為 15 莫耳%至 25 莫耳%的含量包括上述化學式 10 的四羧酸二酐。藉由在製備聚醯亞

胺時連同包括上述芴結構的化學式 10 的化合物一併使用以化學式 9 表示的化合物，因熱引起的面方向收縮特性得到緩和，從而可改善於加熱製程後進行冷卻製程時產生的膜收縮現象，且提高如玻璃轉移溫度的耐熱性。

【0094】 根據本發明的一實施例，四羧酸二酐的總含量與上述二胺的含量能夠以 1：1.1 至 1.1：1 的莫耳比進行反應，為了提高反應性及製程性，較佳為以上述四羧酸二酐的總含量多於二胺的方式進行反應，或以二胺的含量多於四羧酸二酐的總含量的方式進行反應。

【0095】 根據本發明的一實施例，上述四羧酸二酐的總含量與二胺的含量的莫耳比可為 1：0.99 至 0.99：1，較佳為以 1：0.98 至 0.98：1 進行反應。

【0096】 另外，作為可使用於上述聚合反應的有機溶劑，可為 25℃下的分配係數（LogP 值）為正數且沸點為 180℃以下者，更具體而言，分配係數 LogP 值可為 0.01 至 3、0.01 至 2 或 0.1 至 2。

【0097】 上述分配係數可使用 ACD/Labs 公司的 ACD/Percepta 平台（platform）的 ACD/LogP 模組（module）進行計算，ACD/LogP 模組利用分子的二維結構，利用基於定量結構性質關係（Quantitative Structure-Property Relationship，QSPR）方法論的演算法。

【0098】 於上述分配系數值為正數的情形時，意味著溶劑的極性為疏水性，根據本發明者等人的研究，若使用分配係數（LogP）

值為正數的特定溶劑製備聚醯亞胺前驅物組成物，則可改善溶液的反潤濕現象（dewetting）。另外，藉由使用 LogP 值為正數的溶劑，即便不使用如調平劑的調節表面張力及塗膜的平滑性的添加劑，亦可控制溶液的液體反潤濕現象。藉此，不使用添加劑等附加物質，因此具有如下效果：不僅可解決於最終產物中含有低分子物質等品質及製程上的問題，而且可更有效率地形成具有均勻的特性的聚醯亞胺膜。

【0099】 例如，於將聚醯亞胺前驅物組成物塗覆至玻璃基板的製程中，在硬化時或在濕度條件下放置塗覆液時會產生因塗覆層的收縮引起的溶液的反潤濕現象。此種塗覆溶液的液體反潤濕現象使膜厚產生偏差，因此，膜的耐彎折性不足而會產生膜斷裂或於切割時邊角碎裂的現象。即，會產生製程的作業性較差，產率下降的問題。

【0100】 另外，包括 LogP 為負數的極性溶劑的聚醯亞胺前驅物溶液於在塗佈於基板上的狀態下流入極性微小雜質的情形時，因上述雜質所具有的極性而會於存在雜質的部位周邊發生散發性的塗覆龜裂或厚度變化。相反地，於使用 LogP 為正數的疏水性溶劑的情形時，即便流入具有極性的微小雜質，亦可減少或抑制塗覆龜裂或厚度變化等。

【0101】 具體而言，包括 LogP 為正數的溶劑的聚醯亞胺前驅物組成物中以下述式 1 定義的反潤濕率（dewetting ratio）可為 0% 至 0.1% 以下。

[式 1]

$$\text{反潤濕率}(\%) = [(A - B) / A] \times 100$$

【0102】 於上述式 1 中，

A：聚醯亞胺前驅物組成物完全塗覆於基板（100 mm×100 mm）上的狀態下的面積，

B：自塗覆有聚醯亞胺前驅物組成物或 PI 膜的基板的邊緣末端產生反潤濕現象後的面積。

【0103】 會於塗覆聚醯亞胺前驅物組成物溶液後 30 分鐘以內產生此種聚醯亞胺前驅物組成物及膜的液體反潤濕（dewetting）現象，特別是自邊緣開始反潤濕，因此使邊緣的厚度變更厚。

【0104】 例如，於將本發明的聚醯亞胺前驅物組成物塗覆至基板後，放置 10 分鐘以上（例如於濕度條件下放置 10 分鐘以上、例如 40 分鐘以上的時間）後的所塗覆的上述樹脂組成物溶液的反潤濕率可為 0.1%以下，例如於 20℃至 30℃的溫度下，以 40%以上的濕度條件、更具體而言以 40%至 80%的範圍的濕度條件（即 40%、50%、60%、70%、80%的各濕度條件）、例如以 50%的濕度條件放置 10 分鐘至 50 分鐘後，亦可表現出 0.1%以下的非常小的反潤濕率，較佳為可表現出 0.05%的反潤濕率，更佳為可表現出幾乎接近 0%的反潤濕率。

【0105】 於硬化後亦保持如上所述的反潤濕率，例如於將聚醯亞胺前驅物組成物塗覆至基板後放置 10 分鐘以上、例如於 20℃至 30℃的溫度下以 40%以上的濕度條件、更具體而言 40%至 80%範

圍的濕度條件（即 40%、50%、60%、70%、80%的各濕度條件）、例如 50%的濕度條件放置 10 分鐘至 50 分鐘後硬化的聚醯亞胺膜的反潤濕率可為 0.1%以下，即，於藉由熱處理進行的硬化製程中，亦幾乎不發生或無反潤濕現象，具體而言，可表現出 0.05%的反潤濕率，更佳為可表現出幾乎接近 0%的反潤濕率。

【0106】 本發明的聚醯亞胺前驅物組成物解決此種液體反潤濕現象，藉此可獲得具有更均勻的特性的聚醯亞胺膜，從而可進一步提高製造製程的產率。

【0107】 另外，藉由美國材料試驗協會（American Society for Testing Materials, ASTM）D1475 的標準測定方法測定本發明的溶劑的密度，上述密度可為 1 g/cm^3 以下，於密度具有 1 g/cm^3 以上的值的情形時，相對黏度會變高，從而製程效率會下降。

【0108】 可藉由溶液聚合等通常的聚醯亞胺前驅物聚合方法實施上述四羧酸二酐與二胺的反應。具體而言，於將二胺溶解至有機溶劑後，添加四羧酸二酐以進行聚合反應。

【0109】 上述聚合反應可於惰性氣體或氮氣氣流中實施，且可於無水條件下執行。

【0110】 另外，於進行上述聚合反應時，可於 -20°C 至 80°C 、較佳為 0°C 至 80°C 的反應溫度下實施。於反應溫度過高的情形時，反應性變高而分子量會變大，前驅物組成物的黏度上升，因此會於製程上不利。

【0111】 考量到膜形成製程時的塗佈性等，聚醯亞胺前驅物組成

物較佳為包括能使上述組成物具有適當的黏度的量的固體成分。根據一實施例，能夠以整體聚醯亞胺前驅物的含量成為 8 重量%至 25 重量%、較佳為 10 重量%至 25 重量%、更佳為 10 重量%至 20 重量%以下的方式調節組成物的含量。

【0112】 可選地，上述聚醯亞胺前驅物組成物可為以具有 3,000 cP 以上或 4,000 cP 以上的黏度的方式調節，上述聚醯亞胺前驅物組成物的黏度較佳為以具有 10,000 cP 以下、較佳為 9,000 cP 以下、更佳為 8,000 cP 以下的黏度的方式調節。於聚醯亞胺前驅物組成物的黏度超過 10,000 cP 的情形時，在對聚醯亞胺膜進行加工時，消泡的效率下降，因此製程上的效率會下降，且所製造的膜亦會因氣泡的產生而表面粗糙度下降，從而電特性、光學特性、機械特性下降。

【0113】 另外，本發明的聚醯亞胺的分子量可具有 10,000 g/mol 至 200,000 g/mol、20,000 g/mol 至 100,000 g/mol 或 30,000 g/mol 至 100,000 g/mol 的重量平均分子量。另外，本發明的聚醯亞胺的分子量分佈（ M_w/M_n ）較佳為 1.1 至 2.5。於聚醯亞胺的重量平均分子量或分子量分佈脫離上述範圍的情形時，會難以形成膜，或有透射度、耐熱性及機械特性等聚醯亞胺類膜的特性下降之虞。

【0114】 接著，可藉由將上述聚合反應後所獲得的聚醯亞胺前驅物醯亞胺化而製造透明聚醯亞胺膜。此時，具體而言，上述醯亞胺化製程可為化學醯亞胺化方法或熱醯亞胺化方法。

【0115】 例如，可藉由如下方法獲得聚醯亞胺：於在所聚合的上

述聚醯亞胺前驅物組成物中添加脫水劑及醯亞胺化觸媒後，以 50℃至 100℃的溫度加熱而藉由化學反應進行醯亞胺化、或同時使上述溶液回流與去除醇而進行醯亞胺化。

【0116】 於上述化學醯亞胺化方法中，可使用吡啶、三乙胺、甲基吡啶或喹啉等作為上述醯亞胺化觸媒，除此之外，有經取代或未經取代的含氮雜環化合物、含氮雜環化合物的 N-氧化物化合物、經取代或未經取代的胺基酸化合物、具有羥基的芳香族烴化合物或芳香族雜環狀化合物，特別是亦可使用 1,2-二甲基咪唑、N-甲基咪唑、N-苄基-2-甲基咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、5-甲基苯并咪唑等低級烷基咪唑、異喹啉、3,5-二甲基吡啶、3,4-二甲基吡啶、2,5-二甲基吡啶、2,4-二甲基吡啶、4-正丙基吡啶等取代吡啶、對甲苯磺酸等。

【0117】 可使用乙酸酐等酸酐作為上述脫水劑。

【0118】 可選地，可藉由如下方法進行醯亞胺化：於將上述聚醯亞胺前驅物組成物塗佈至基板上後進行熱處理。

【0119】 上述聚醯亞胺前驅物組成物可呈聚醯亞胺前驅物溶解於有機溶劑中的溶液形態。例如，於在有機溶劑中合成聚醯亞胺前驅物的情形時，溶液可為所獲得的反應溶液其本身，亦可為以其他溶劑稀釋上述反應溶液所得者。另外，於以固體粉末形式獲得聚醯亞胺前驅物的情形時，亦可為將上述固體粉末溶解至有機溶劑而製成的溶液。

【0120】 本發明的利用聚醯亞胺前驅物溶液製造膜的方法包括

如下步驟：

將上述聚醯亞胺前驅物溶液塗佈至基板上的步驟；

對所塗佈的上述聚醯亞胺前驅物溶液進行熱處理的步驟。

【0121】 此時，作為上述基板，可使用玻璃、金屬基板或塑膠基板等，並無特別限制，其中，可較佳地使用於聚醯亞胺前驅物的醯亞胺化及硬化製程中熱穩定性及化學穩定性優異，即便不另外進行脫模劑處理，亦可不對硬化後形成的聚醯亞胺類膜造成損傷而容易地分離的玻璃基板。

【0122】 另外，可藉由通常的塗佈方法實施上述塗佈製程，具體而言，可利用旋轉塗覆法、棒式塗覆法、輥式塗覆法、氣刀法、凹版法、反轉輥法、接觸輥法、刮刀法、噴霧法、浸漬法或刷塗法等。其中，更佳為藉由如下塗覆法實施：可實現連續製程，可增加聚醯亞胺的醯亞胺化率。

【0123】 另外，上述聚醯亞胺前驅物組成物能夠以如下的厚度範圍塗佈至基板上：使最終製造的聚醯亞胺膜具有適於顯示器基板用的厚度。

【0124】 具體而言，能夠以成為 10 μm 至 30 μm 的厚度的量塗佈。於塗佈上述聚醯亞胺前驅物組成物後，在進行硬化製程前，可更選擇性地實施用以去除存在於聚醯亞胺前驅物組成物中的溶劑的乾燥製程。

【0125】 可藉由通常的方法實施上述乾燥製程，具體而言，可於 140°C 以下或 80°C 至 140°C 的溫度下實施。若乾燥製程的實施溫度

未滿 80℃，則乾燥製程變長，於超過 140℃ 的情形時，急遽地推進醯亞胺化而難以形成厚度均勻的聚醯亞胺膜。

【0126】 接著，將上述聚醯亞胺前驅物組成物塗佈至基板，於紅外線（Infrared，IR）烘箱、熱風烘箱或加熱板上進行熱處理，此時，上述熱處理溫度可為 300℃ 至 500℃、較佳為 320℃ 至 480℃ 的溫度範圍，亦可於上述溫度範圍內按照多步驟進行加熱處理。上述熱處理製程可進行 20 分鐘至 70 分鐘，較佳為可進行 20 分鐘至 60 分鐘左右。

【0127】 此後，藉由通常的方法而自基板剝離形成於基板上的聚醯亞胺膜，藉此可製造聚醯亞胺膜。

【0128】 包括於本發明的聚醯亞胺前驅物組成物的上述有機溶劑可使用與於進行上述聚合反應時使用的有機溶劑相同者。

【0129】 只要在不損害效果的範圍下，本發明亦可添加矽烷偶合劑、交聯性化合物及以有效率地進行醯亞胺化為目的的醯亞胺化促進劑等。

【0130】 另外，上述聚醯亞胺類膜的霧度（Haze）可為 2 以下、較佳為 1 以下或 0.9 以下，因此，可提供透明性得到改善的聚醯亞胺膜。此時，上述聚醯亞胺膜的厚度可為 8 μm 至 15 μm，較佳為 10 μm 至 12 μm。

【0131】 另外，可為如下的無色透明聚醯亞胺膜：於 5 μm 至 30 μm 的膜厚範圍內，380 nm 至 760 nm 波長的光的透射度為 80%以上，黃色度（YI）為約 15 以下、較佳為約 10 以下、更佳為約 8 以下

的值。因具有如上所述般優異的透光度及黃色度而可表現出明顯得到改善的透明度及光學特性。

【0132】 另外，本發明的聚醯亞胺膜的玻璃轉移溫度（ T_g ）可為 350°C 以上，較佳為可為 360°C 以上、更佳為 370°C 以上。

【0133】 另外，本發明的聚醯亞胺膜的與溫度變化對應的熱穩定性優異，例如，於 100°C 至 400°C 的溫度範圍內，經過 $n+1$ 次加熱及冷卻製程後的熱膨脹係數可為 $-10\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 至 $100\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 的值，較佳為可為 $-7\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 至 $90\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 的值、更佳為 $80\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下。

【0134】 另外，本發明的化學式 1a 或化學式 1b 的化合物於其結構中導入芴結構，藉此可保持聚醯亞胺膜的特性，並且減少膜的相位差。例如，將上述化合物包括作接著增強劑的聚醯亞胺膜的面內相位差值（ R_{in} ）為約 0 nm 至 100 nm ，厚度方向的相位差值（ R_{th} ）為約 -1000 nm 至 1000 nm 或 -700 至 700 nm ，較佳為可為 -600 nm 至 600 nm 、更佳為 -500 nm 至 500 nm 或 -200 nm 至 200 nm 。於上述厚度方向的相位差範圍內，可表現出適於顯示器的視感性，於厚度方向相位差為 1000 nm 或 -1000 nm 以上的情形時，聚醯亞胺膜產生相位差而使光應變，因此視感性會明顯地下降。

【0135】 根據一實施例，包括上述接著增強劑的聚醯亞胺膜與載體基板的接著力可為 5 gf/in 以上，較佳為可為 10 gf/in 以上。

【0136】 本發明提供一種有效用作聚醯亞胺樹脂的接著增強劑的新穎化合物，藉此聚醯亞胺膜可保持如較高的透明性、耐熱性、機械物性及較低的殘留應力的現有特性，並且於高溫製程中亦保

持與載體基板的接著性。

【0137】 本發明於另一實施例中提供一種包括上述聚醯亞胺共聚物的成形品 (article)。

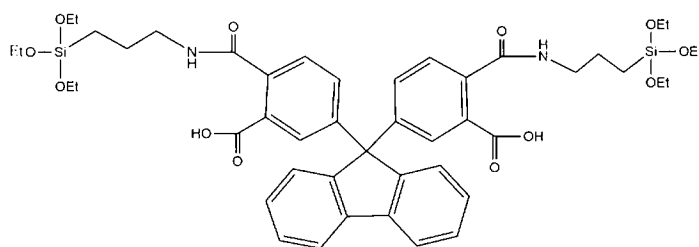
【0138】 本發明的聚醯亞胺共聚物可使用於電路板用保護膜、電路板的基底膜、電路板的絕緣層、半導體的層間絕緣膜、阻焊劑、軟性電路板、或可撓性顯示器基板，特別是可適於使用需要高溫製程的低溫多晶矽 (low temperature polysilicon, LTPS) 製程的有機發光二極體 (Organic Light Emitting Diode, OLED) 器件，但並不限定於此。

【0139】 以下，詳細地對本發明的實施例進行說明，以便在本發明所屬的技術領域內具有常識者可容易地實施。然而，本發明能夠以多種不同的形態實現，並不限定於此處所說明的實施例。

【0140】 <合成例 1>

藉由反應式 1 的反應製備具有化學式 20 的結構的化合物。

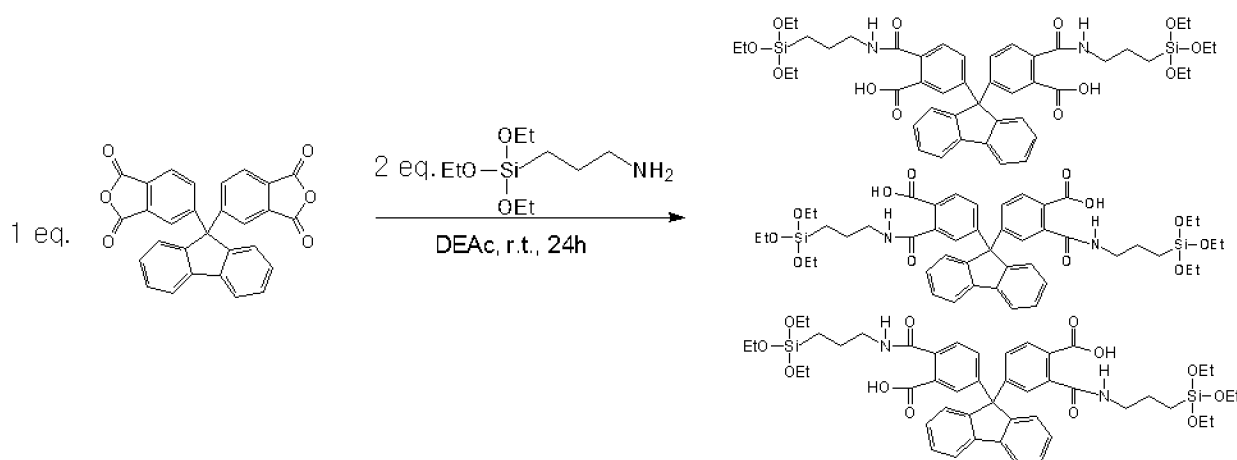
[化學式 20]



【0141】 更詳細而言，於流通氮氣氣流的反應機內填充 1463 g 的 DEAc (N,N-diethylacetamide)，之後於將反應機的溫度保持為 25℃ 的狀態下，以相同的溫度添加 0.916 mol 的一側末端胺改質 APTES (3-Aminopropyltriethoxysilane) 而進行溶解。以相同的溫

度於添加有上述 APTES 的溶液中添加 0.458 mol 的 9,9'-雙(3,4-二羧酸苯基)-芴二酐 (9,9'-bis(3,4-dicarboxyphenyl) fluorene dianhydride, BPAF) 而攪拌 24 小時。其結果，將所合成的化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 示於圖 1 及圖 2，於圖 3 中對化學式 20 的化合物與 APTES 的 $^1\text{H-NMR}$ 峰值 (peak) 進行比較。

[反應式 1]



【0142】 < NMR 測定方法 >

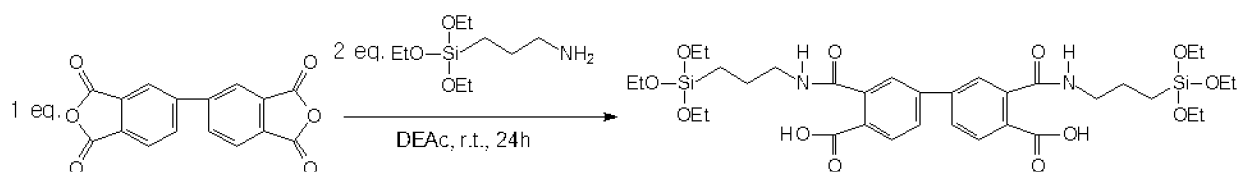
利用 Bruker 的 700 MHz NMR 而使用裝滿丙酮 (acetone) -d₆ 的嵌入管 (insert tube) 直接對原液測定 NMR 光譜。

【0143】 根據圖 1 至圖 3 的 ^1H NMR 光譜測定結果可知，APTES 單體 (monomer) 與 BPAF 進行反應而生成的 (CO)NCH₂ 峰值出現於 3.4 ppm 附近，因此可知發生合成反應。

【0144】 < 合成例 2 >

根據反應式 2，使用 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐 (3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride, BPDA) 來代替 BPAF 而藉由與合成例 1 相同的方式進行合成。

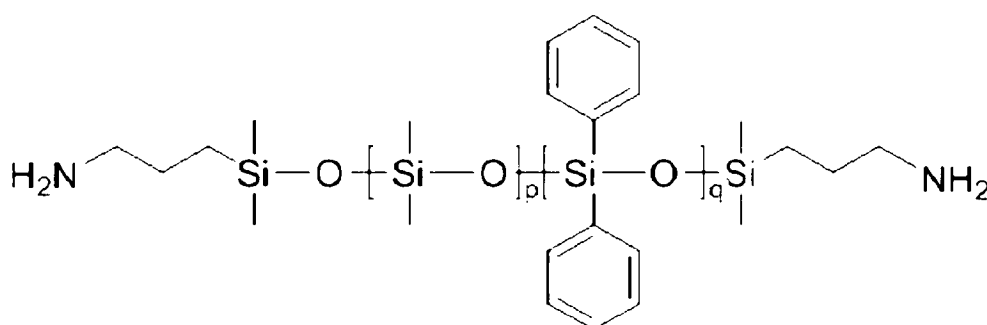
[反應式 2]



【0145】 < 聚合例 1 >

於流通氮氣氣流的反應機內填充 124 g 的 N,N-diethylacetamide (DEAc) (分配係數為 0.32)，之後於將反應機的溫度保持為 25℃ 的狀態下，以相同的溫度添加 0.0010 mol 的兩末端胺改質 DMS-DPS (分子量為 5700 g/mol, $p = 73.3$, $q = 26.7$) 及 0.0390 mol 的 2,2'-雙(三氟甲基)-聯苯二胺 (2,2'-bis(trifluoromethyl) benzidine, TFMB) 而進行溶解。以相同的溫度於添加有上述 DMS-DPS 及 TFMB 的溶液中添加 0.032 mol 的均苯四甲酸二酐 (Pyromellitic Dianhydride, PMDA) 及 0.008 mol 的 BPAF (9,9'-bis(3,4-dicarboxyphenyl) fluorene dianhydride) 而攪拌 3 小時，之後於 80℃ 下攪拌 4 小時。

【0146】 上述 DMS-DPS 的結構如下。



【0147】 於上述式中， p 及 q 為莫耳分率，當 $p + q = 100$ 時， p 為 70 至 90， q 為 10 至 30。

【0148】 < 實施例 1 >

於在上述聚合例 1 中製備的聚醯亞胺前驅物溶液中，以 100 重量份的聚醯胺酸為基準而添加 0.5 重量份的於合成例 1 中獲得的化合物。

【0149】 <比較例 1>

於在上述聚合例 1 中製備的聚醯亞胺前驅物溶液中，以 100 重量份的聚醯胺酸為基準而添加 0.5 重量份的於合成例 2 中獲得的化合物。

【0150】 <實驗例>

將於實施例 1 及比較例 1 中製備的各聚醯亞胺前驅物溶液旋轉塗覆至玻璃基板上。將塗佈有聚醯亞胺前驅物溶液的玻璃基板放入至烘箱而以 5°C/min 的速度進行加熱，以於 80°C 下保持 30 分鐘、於 400°C 下保持 30 分鐘的方式進行硬化製程而製造聚醯亞胺膜。

【0151】 測定上述聚醯亞胺膜的 YI、Rth 及 Tg 而示於下述表 1。

【0152】 <黃色度 (YI)>

利用 Color Eye 7000A 測定黃色度 (YI)。

【0153】 <厚度方向相位差>

利用 Axoscan 測定厚度方向相位差 (Rth)。於按照固定尺寸裁剪膜而測定厚度後，利用 Axoscan 測定相位差，為了補償相位差值，於 C-板 (plate) 方向進行修正而輸入測定到的厚度 (nm)。

【0154】 <玻璃轉移溫度 (Tg)>

於按照 5×20 mm 的尺寸裁剪膜而準備試樣後，利用配件裝載

試樣。將實際測定的膜的長度統一設為 16 mm。將拉伸膜的力設定為 0.02 N，於 100℃ 至 400℃ 的溫度範圍內以 5℃/min 的升溫速度進行 1 次升溫製程，之後於在 400℃ 至 100℃ 的溫度範圍內以 4℃/min 的冷卻速度進行冷卻（cooling）後，再次於 100℃ 至 450℃ 的溫度範圍內以 5℃/min 的升溫速度進行 2 次升溫製程而利用熱機械分析儀（Thermo Mechanical Analyzer，TMA）（TA 公司的 Q400）測定熱膨脹的變化情況。

【0155】 此時，將於 2 次升溫製程中在升溫區間內表現出的反曲點設為 Tg。

【0156】 <剝離（peel）強度測定>

藉由如上所述的方法製造的聚醯亞胺膜的剝離強度(接著力)是按照膜寬 2.54 cm、測定長度 10 mm 製作樣品而利用剝離強度測定計（TA-XT Plus，紋理分析儀（Texture Analyser））測定以 10 mm/sec 進行 90°剝離時的剝離強度。

【0157】 [表 1]

	實施例 1	比較例 1
DMS-DPS Mw	5700	5700
有機溶劑	DEAc	DEAc
DMS-DPS 含量 (重量%)	20	20
PI 分子量	59400	59400
固體成分濃度 (重量%)	17.3	17.3
新穎的接著增強劑含量 (重量%)	0.5	0.5
黏度 (cP)	4800	4700
厚度 (μm)	10.1	10.1
YI	5.8	5.8
Rth (nm)	480	550

Tg (°C)	ND	ND
剝離強度 (gf/in)	20	20

【0158】 根據上述表 1 的結果可知，包括本發明的接著增強劑的實施例 1 的聚醯亞胺膜較高地保持剝離強度，並且較低地保持 Rth，但比較例 1 的 Rth 上升。

【0159】 因此，可知本發明的聚醯亞胺樹脂接著增強劑可提供一種接著強度增強，並且具有高耐熱特性的聚醯亞胺。

【0160】 以上，詳細地對本發明的內容中的特定部分進行了記述，於業界具有常識者應瞭解，此種具體的記述僅為較佳的實施方式，本發明的範圍並不限制於此。因此，本發明的實質性的範圍由隨附的發明申請專利範圍與其等效物界定。

【符號說明】

【0161】

無



【發明摘要】

【中文發明名稱】化合物、聚醯亞胺共聚物及聚醯亞胺膜

【英文發明名稱】 COMPOUND, POLYIMIDE COPOLYMER AND
POLYIMIDE FILM

【中文】本發明是有關於一種增強聚醯亞胺樹脂的接著性的化合物、利用其製備的聚醯亞胺共聚物以及聚醯亞胺膜，使用本發明的接著增強劑製造的聚醯亞胺膜保持如耐熱性、機械物性的現有特性，且於高溫製程中保持與載體基板的接著性，並且相位差不受影響。

【英文】 The present invention relates to a compound useful as an adhesion promoter for polyimide resin, polyimide copolymer prepared using same, and polyimide film. A polyimide film prepared using the inventive adhesion promoter retains retardation property while maintaining the existing properties such as heat resistance and mechanical properties and adhesion to the carrier substrate in high temperature processes.

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無

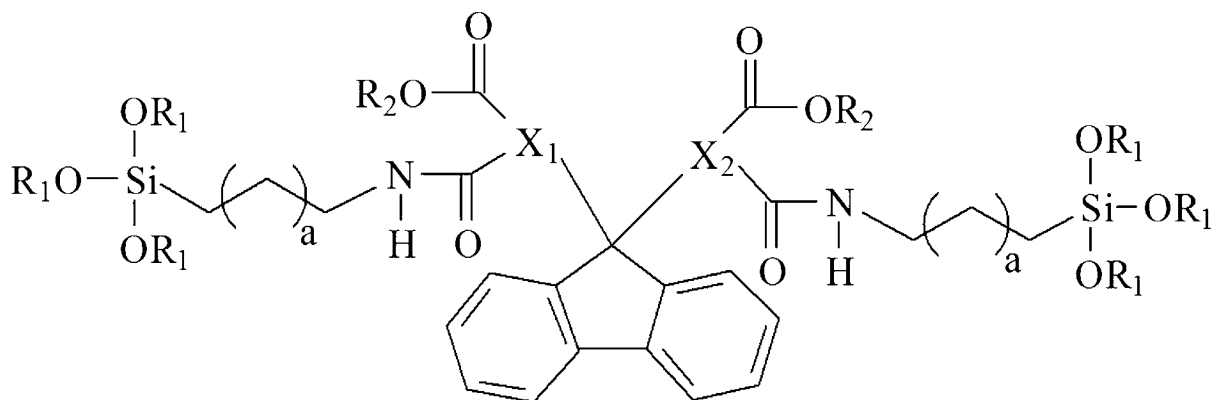
【特徵化學式】

無

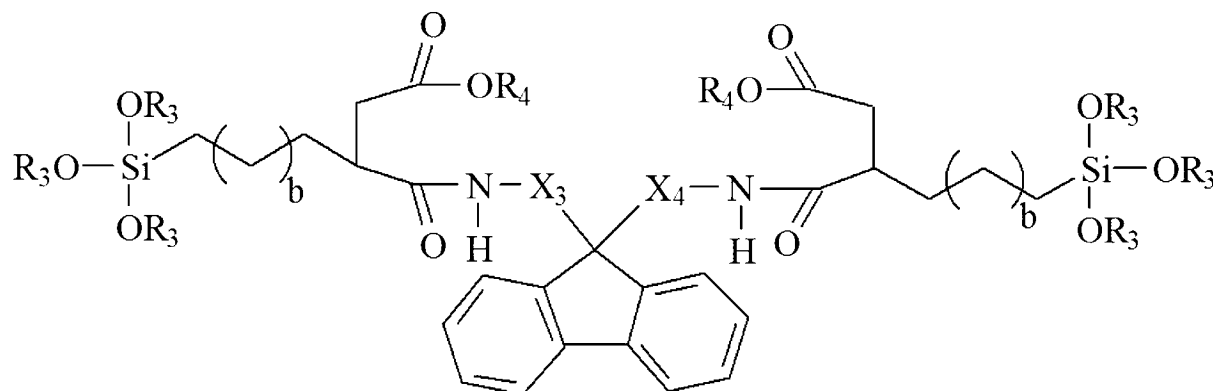
【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種化合物，其是以化學式 1a 或化學式 1b 表示：

[化學式 1a]



[化學式 1b]



於化學式 1a 及化學式 1b 中，

X₁ 及 X₂ 分別獨立地為經取代或未經取代的碳數為 1 至 30 的 3 價有機基團、或彼此鍵結而成為經取代或未經取代的碳數為 3 至 30 的 4 價有機基團，

X₃ 及 X₄ 分別獨立地為經取代或未經取代的碳數為 1 至 30 的 2 價有機基團、或彼此鍵結而成為經取代或未經取代的碳數為 3 至 30 的 3 價有機基團，

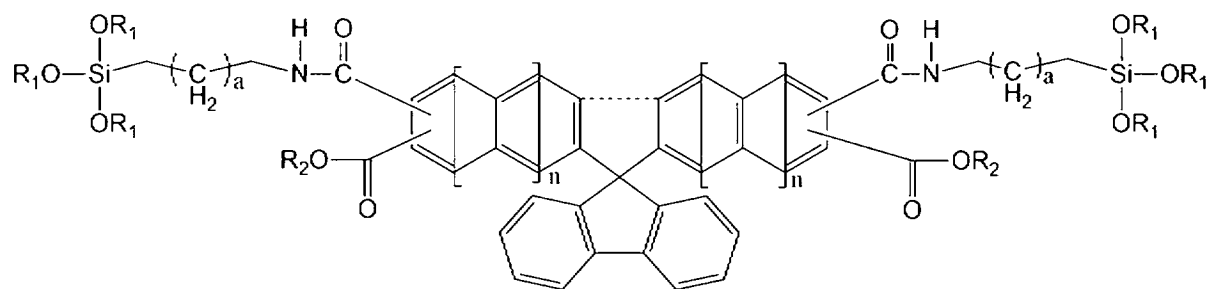
R₁ 及 R₃ 分別獨立地為碳數為 1 至 5 的烷基，

R_2 及 R_4 分別獨立地為氫原子或碳數為 1 至 5 的烷基，

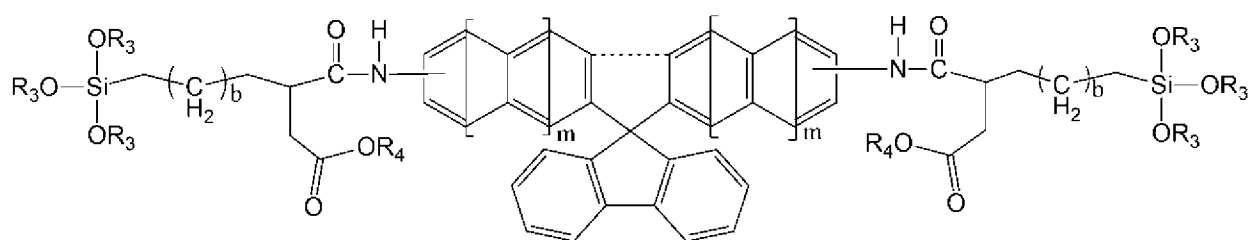
a 及 b 分別獨立地為 1 至 3 的整數。

【第2項】 如申請專利範圍第 1 項所述的化合物，其中化學式 1a 或化學式 1b 的化合物具有化學式 2a 或化學式 2b 的結構：

[化學式 2a]



[化學式 2b]



於化學式 2a 及化學式 2b 中，

R_1 及 R_3 分別獨立地為碳數為 1 至 5 的烷基，

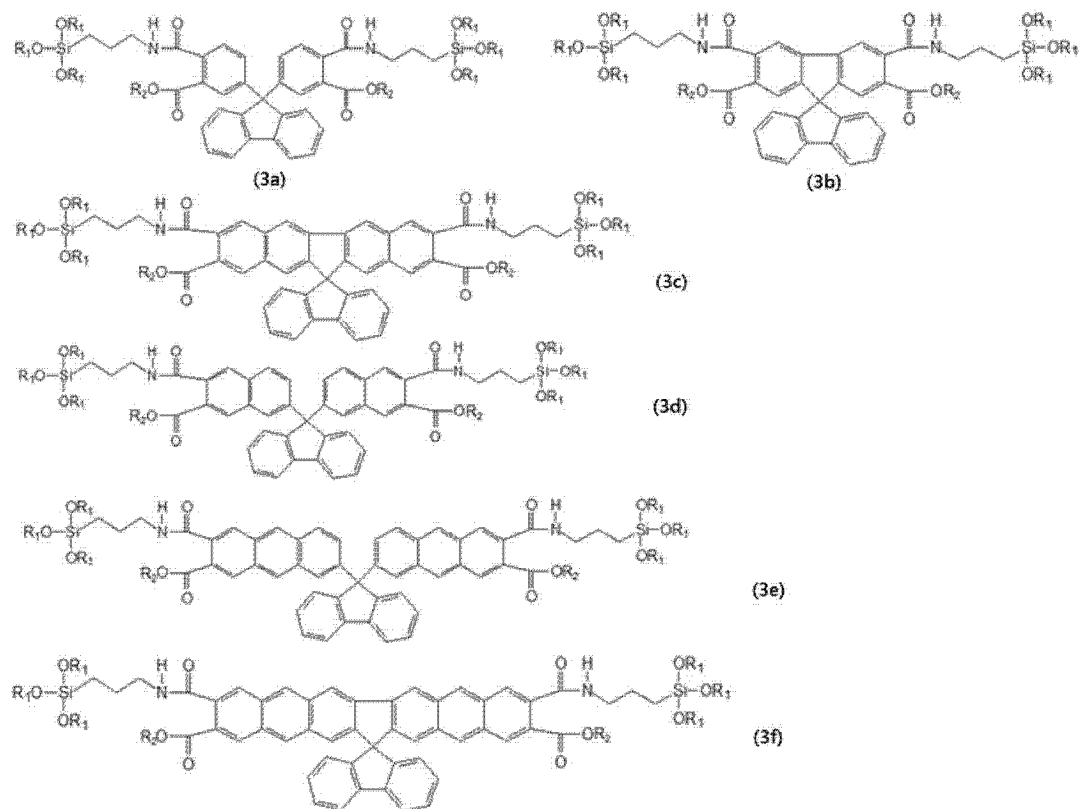
R_2 及 R_4 分別獨立地為氫原子或碳數為 1 至 5 的烷基，

a 及 b 分別獨立地為 1 至 3 的整數，

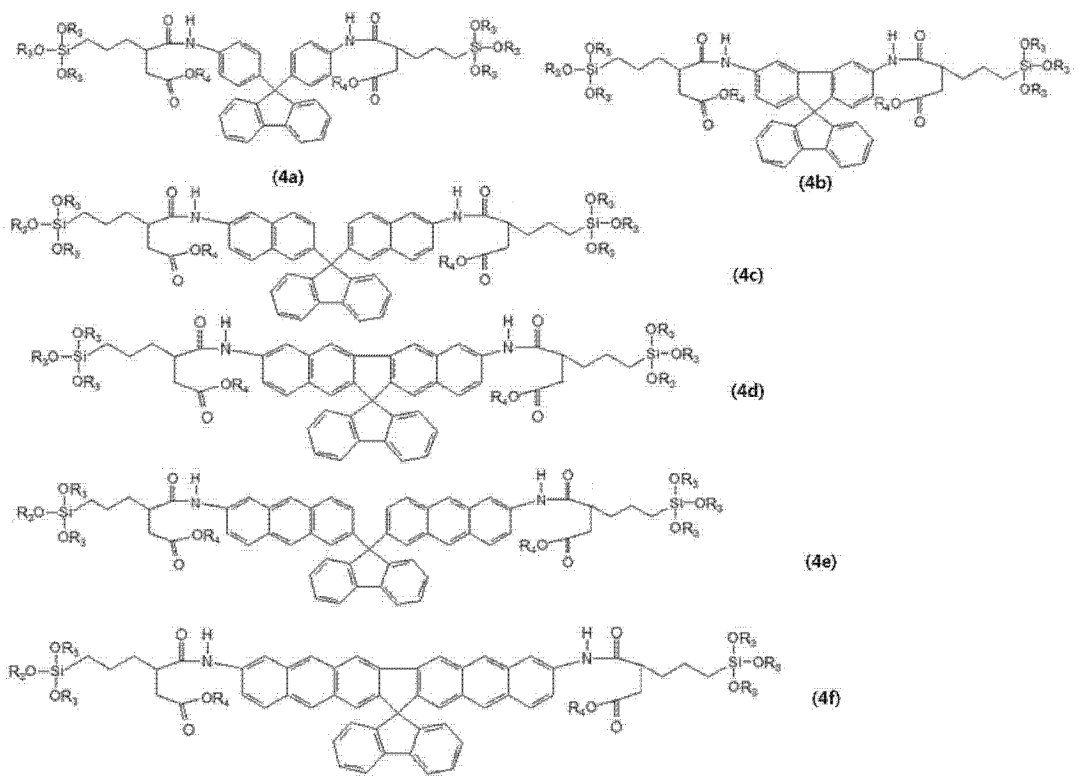
n 及 m 分別獨立地為 0 至 3 的整數，

所述虛線 (-----) 表示鍵結或非鍵結。

【第3項】 如申請專利範圍第 1 項所述的化合物，其中化學式 1a 的化合物為選自化學式 3a 至化學式 3f 的化合物中的一者：



【第4項】 如申請專利範圍第 1 項所述的化合物，其中化學式 1b 的化合物為選自化學式 4a 至化學式 4f 的化合物中的一者：



【第5項】 一種聚醯亞胺共聚物，其是藉由聚合及硬化以下物質而

製備：

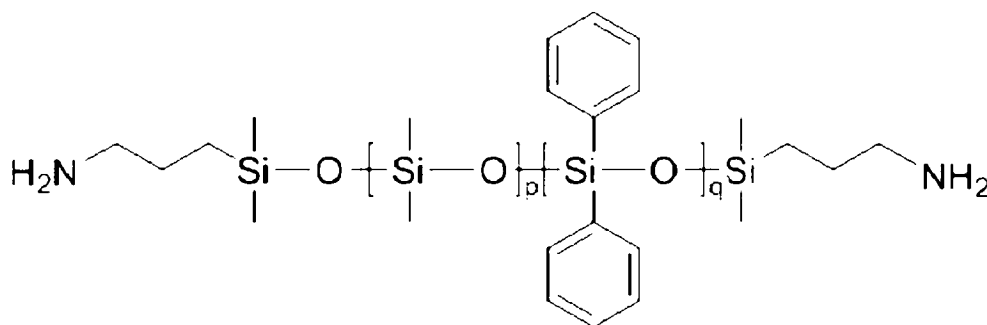
作為聚合成分的酸二酐、二胺及二甲基矽氧烷-二苯基矽氧烷低聚物；

25°C 下的分配係數為正數的溶劑；以及

包括如申請專利範圍第 1 項所述的化合物的聚醯亞胺前驅物組成物。

【第6項】 如申請專利範圍第 5 項所述的聚醯亞胺共聚物，其中所述二甲基矽氧烷-二苯基矽氧烷低聚物具有化學式 6 的結構：

[化學式 6]



於化學式 6 中，p 及 q 為莫耳分率，當 $p + q = 100$ 時，p 為 70 至 90，q 為 10 至 30。

【第7項】 如申請專利範圍第 5 項所述的聚醯亞胺共聚物，其中相對於 100 重量份的所述聚醯亞胺前驅物組成物，包括 0.1 重量份至 10 重量份的如申請專利範圍第 1 項所述的化合物。

【第8項】 如申請專利範圍第 5 項所述的聚醯亞胺共聚物，其中相對於 1 莫耳的所述酸二酐，以 0.001 莫耳比至 0.5 莫耳比包括如申請專利範圍第 1 項所述的化合物。

【第9項】 如申請專利範圍第 6 項所述的聚醯亞胺共聚物，其中具

有化學式 6 的結構的二胺化合物的重量平均分子量為 4000 g/mol 以上。

【第10項】 如申請專利範圍第 5 項所述的聚醯亞胺共聚物，其中 25℃ 下的分配係數為正數的所述溶劑為醯胺類溶劑。

【第11項】 如申請專利範圍第 10 項所述的聚醯亞胺共聚物，其中所述醯胺類溶劑為選自二甲基丙醯胺、二乙基丙醯胺、N,N-二乙基乙醯胺、N,N-二乙基甲醯胺及 N-乙基吡咯啉酮中的一種以上。

【第12項】 一種聚醯亞胺膜，其是利用如申請專利範圍第 5 項至第 11 項中任一項所述的聚醯亞胺共聚物製造。

【第13項】 如申請專利範圍第 12 項所述的聚醯亞胺膜，其相位差為 -500 nm 至 500 nm。

【第14項】 如申請專利範圍第 12 項所述的聚醯亞胺膜，其與載體基板的接著力為 5 gf/in 以上。