



(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 I569970 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 02 月 11 日

(21)申請案號：101121350

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 14 日

(51)Int. Cl. : B32B27/34 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

C08G73/10 (2006.01)

(30)優先權：2011/06/14 日本

2011-132739

(71)申請人：宇部興產股份有限公司 (日本) UBE INDUSTRIES, LTD. (JP)

日本

(72)發明人：中山知則 NAKAYAMA, TOMONORI (JP)；中山剛成 NAKAYAMA, TAKESHIGE (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

(56)參考文獻：

TW 200906236A

TW 201117962A

審查人員：陳衍任

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 34 頁

(54)名稱

聚醯亞胺疊層體之製造方法及聚醯亞胺疊層體

METHOD FOR PRODUCING POLYIMIDE LAMINATE AND POLYIMIDE LAMINATE

(57)摘要

本發明係關於一種聚醯亞胺疊層體之製造方法，其特徵為：將由聚醯胺酸溶液組成物所構成之薄膜形成於基材上，並將由獲得之基材與聚醯胺酸溶液組成物之薄膜構成之疊層體，於至少超過 150°C 至未達 200°C 的溫度範圍加熱處理 10 分鐘以上後，再於最高溫度為 400°C 至 550°C 的溫度範圍加熱處理，於基材上形成厚度未達 50μm 之聚醯亞胺層。

This invention provides a method for producing polyimide laminate that is characterized by that polyimide layer which is thinner than 50 μm in thickness, is formed on a substrate by forming a thin film consisting of the formation of polyamic acid solution on the substrate, heating the obtained laminate consisting of the substrate and the thin film of the formation of polyamic acid solution at a temperature of higher than 150°C and lower than 200°C for at least 10 minutes or more, followed by heating at a maximum temperature of 400°C~550°C.

公告本**發明專利說明書**

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：101121350

B32B 27/34 (2006.01)

※ 申請日：101. 6. 14

※IPC 分類：

C08J 5/18 (2006.01)

C08G 73/10 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

聚醯亞胺疊層體之製造方法及聚醯亞胺疊層體

METHOD FOR PRODUCING POLYIMIDE LAMINATE AND
POLYIMIDE LAMINATE

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種聚醯亞胺疊層體之製造方法，其特徵為：將由聚醯胺酸溶液組成物所構成之薄膜形成於基材上，並將由獲得之基材與聚醯胺酸溶液組成物之薄膜構成之疊層體，於至少超過 150°C 至未達 200°C 的溫度範圍加熱處理 10 分鐘以上後，再於最高溫度為 400°C 至 550°C 的溫度範圍加熱處理，於基材上形成厚度未達 50 μm 之聚醯亞胺層。

三、英文發明摘要：

This invention provides a method for producing polyimide laminate that is characterized by that polyimide layer which is thinner than 50 μm in thickness, is formed on a substrate by forming a thin film consisting of the formation of polyamic acid solution on the substrate, heating the obtained laminate consisting of the substrate and the thin film of the formation of polyamic acid solution at a temperature of higher than 150°C and lower than 200°C for at least 10 minutes or more, followed by heating at a maximum temperature of 400°C~550°C.

四、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。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

【0001】

本發明係關於具有在 $500^{\circ}\text{C} \sim 650^{\circ}\text{C}$ 的溫度域中熱分解受抑制之高耐熱性的聚醯亞胺層之聚醯亞胺疊層體之製造方法。

【先前技術】

【0002】

將以 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐為主成分之芳香族四羧酸二酐與以對苯二胺為主成分之芳香族二胺，以約略相等莫耳於二甲基乙醯胺等的非質子性極性溶劑中在較低溫予以反應，使獲得之聚醯胺酸溶液塗佈於基材，將獲得之塗膜加熱乾燥作成自支持性薄膜，接著將自支持性薄膜從基材上剝下後進一步進行加熱醯亞胺化處理，藉此可製造耐熱性、耐藥品性、耐輻射線性、電絕緣性、尺寸穩定性、機械性質等的性質特別優異的聚醯亞胺薄膜為公知。

【0003】

專利文獻 1 中，揭示了以前述的方法所製造，在薄膜表面的碳、氧、氮元素有特定的比例，且全薄膜中的磷的含量為 5~500ppm，接著性已改善之聚醯亞胺薄膜。此聚醯亞胺薄膜中，亦有從 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐與對苯二胺獲得者(參考例 1、實施例 1)。專利文獻 1 的參考例 1、實施例 1，將較高分子量(對數黏度為 2.66)的聚醯胺酸溶液在不鏽鋼帶上澆鑄塗佈，於 120°C 乾燥 20 分鐘後，從不鏽鋼帶剝下取得自支持性薄膜，接著將該自支持性薄膜於 150°C 進行 5 分鐘、於 200°C 進行 7 分鐘、於 250°C 進行 9 分鐘、於 450°C 進行 7 分鐘的熱處理・醯亞胺化，獲得厚度為 $75\mu\text{m}$ 的聚醯亞胺薄膜。又，在其他的實施例，亦製造自支持性薄膜，進行與實施例 1 同樣的熱處理，獲得厚度為 $75\mu\text{m}$ 的聚醯亞胺薄膜。

【0004】

專利文獻 2 中，提案了以前述的方法，使有機磷化合物含有相對於聚醯亞胺 0.5~5 重量%的量，製造出改良機械強度之聚醯亞胺薄膜。此聚醯亞胺，可由範圍非常廣泛的四羧酸成分與二胺成分構成，理想為將苯均四酸二酐與 4,4'-二胺基二苯基醚做為主成分，但也包含從聯苯四羧酸二酐與對苯二胺獲得者(實施例 4)。但是，在專利文獻 2 的實施例，聚醯亞胺酸溶液中，將有機磷化合物、與做為脫水閉環劑的醋酸酐以及做為觸媒的異喹啉予以混合後，將該混合溶液於平滑面上以薄膜狀澆鑄塗佈，將其於 100°C 乾燥 10 分鐘作成自支持性薄膜後，將該自支持性薄膜從平滑面剝離，進一步將獲得之自支持性薄膜的四角以機械方式固定，於 300°C 進行 10 分鐘、於 420°C 進行 3 分鐘的熱處理，獲得厚度為 125 μm 的聚醯亞胺薄膜。

【0005】

另一方面，專利文獻 3 為關於具可撓性之薄膜太陽能電池的製造方法。專利文獻 3 中，記載著在玻璃等的支持基板(基材)之上塗佈聚醯亞胺的前驅物，加熱醯亞胺化處理形成聚醯亞胺被膜(耐熱性樹脂層)做成耐熱性基礎基板，接著，在其上疊層透明電極層、非晶矽層、背面電極層等、進一步形成保護層後，在支持基板(基材)與耐熱基礎基板(聚醯亞胺皮膜)之間剝離，獲得具可撓性之薄膜太陽能電池。然後，關於耐熱基礎基板(聚醯亞胺皮膜)，記載了形成非晶矽層時有發生釋氣(outgas)之虞。

【0006】

專利文獻 4 中，說明了關於芳香族聚醯胺薄膜，以濺鍍法等於薄膜表面形成 ITO 等的薄膜時，因為從薄膜內部產生之揮發成分，使濺鍍時的系統內之減壓度降低而使濺鍍的效率惡化，妨礙 ITO 粒子正常的堆積，ITO 膜與薄膜的密合度下降或耐熱性變得不佳，又做為液晶用基板使用的情況，由於使用中產生釋氣，讓其他的構件，例如液晶元件等有劣化的情況。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0007】

[專利文獻 1] 日本特開平 8-143688 號公報

[專利文獻 2] 日本特開平 2-28257 號公報

[專利文獻 3] 日本特開平 5-315630 號公報

[專利文獻 4] 日本特開 2005-298590 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決的問題]

【0008】

如同前述，正尋求一種聚醯亞胺疊層體，其於基材上形成有薄膜太陽能電池等的製造步驟中，在其後的熱處理(於薄膜太陽能電池等的製造步驟中的熱處理)並不產生揮發成分(釋氣)，亦即在基材上形成熱分解受到抑制之高耐熱性的聚醯亞胺層。

【0009】

因此，本發明之目的在於提供：在基材上具有耐熱性、耐藥品性、耐輻射線性、電絕緣性、尺寸穩定性、機械性質等的特性優異，並且特別在 500°C~650°C 的溫度域中的熱分解受到抑制之高耐熱性的聚醯亞胺層之聚醯亞胺疊層體之製造方法。

[解決問題之技術手段]

【0010】

有鑑於以上的問題，本案發明人等在經過累積努力研究後的結果，發現：將由聚醯胺酸溶液組成物，理想為包含四羧酸成分的主成分為 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐且二胺成分的主成分為對苯二胺的聚醯胺酸的聚醯胺酸溶液組成物，特別理想為包含四羧酸成分的主成分為 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐且二胺成分的主成分為對苯二胺的聚醯胺酸、與磷化合物的聚醯胺酸溶液組成物構成之薄膜形成於基材上，並將由獲得之基材與聚醯胺酸溶液

組成物之薄膜構成的疊層體於至少超過 150°C ~ 未達 200°C 的溫度範圍內以 10 分鐘以上，理想為 30 分鐘以上、特別理想為 60 分鐘以上加熱處理後，再於最高溫度為 400°C ~ 550°C 的溫度範圍加熱處理，於基材上形成厚度未達 $50\mu\text{m}$ 之聚醯亞胺層，可藉此同時保持聚醯亞胺的優異特性且同時在基材上可形成於 500°C ~ 650°C 的溫度域中之熱分解受到抑制之高耐熱性的聚醯亞胺層，並完成本發明。

【0011】

本發明與以下的各項相關。

【0012】

1. 一種聚醯亞胺疊層體之製造方法，係為製造由基材與厚度為未達 $50\mu\text{m}$ 之聚醯亞胺層構成的聚醯亞胺疊層體之方法，

其特徵為：將由聚醯胺酸溶液組成物構成之薄膜形成於基材上，並將由獲得之基材與聚醯胺酸溶液組成物之薄膜構成之疊層體於至少超過 150°C 至未達 200°C 的溫度範圍內加熱處理 10 分鐘以上後，再於最高溫度為 400°C 至 550°C 的溫度範圍加熱處理，於基材上形成厚度未達 $50\mu\text{m}$ 之聚醯亞胺層。

2. 如前述 1. 之聚醯亞胺疊層體之製造方法，其中，將由基材與聚醯胺酸溶液組成物構成之疊層體於超過 150°C 至未達 200°C 的溫度範圍內加熱處理的時間為 30 分鐘以上。

3. 如前述 1. 或 2. 之聚醯亞胺疊層體之製造方法，其中，該聚醯胺酸溶液組成物係包含從含有以 3, 3', 4, 4' - 聯苯四羧酸二酐做為主成分的四羧酸成分、與含有以對苯二胺做為主成分的二胺成分獲得之聚醯胺酸。

4. 如前述 1. 至 3. 中任一項之聚醯亞胺疊層體之製造方法，其中，該聚醯胺酸溶液組成物包含磷化合物。

5. 如前述 4. 之聚醯亞胺疊層體之製造方法，其中，形成之聚醯亞胺層的磷之含有比例[磷的質量/聚醯亞胺層的質量]係為 100 ~ 3700ppm。

6. 如前述 3. 至 5. 中任一項之聚醯亞胺疊層體之製造方法，其中，該磷化合物不具有烷基鏈，或是具有碳數為 16 以下的烷基鏈。

7. 如前述 1. 至 6. 中任一項之聚醯亞胺疊層體之製造方法，其中，該聚醯胺酸溶液組成物之聚醯胺酸的對數黏度為 2.0dL/g 以下。

【0013】

8. 一種聚醯亞胺疊層體，係藉由將由聚醯胺酸溶液組成物構成之薄膜形成於基材上，並將由獲得之基材與聚醯胺酸溶液組成物之薄膜構成之疊層體於至少超過 150°C 至未達 200°C 的溫度範圍加熱處理 10 分鐘以上後，再於最高溫度為 400°C 至 550°C 的溫度範圍加熱處理，於基材上形成厚度未達 50 μm 之聚醯亞胺層而獲得。

9. 一種疊層體，係於如前述 8. 之聚醯亞胺疊層體的聚醯亞胺層表面進一步疊層其他的材料而獲得。

10. 一種疊層體，係自如前述 9. 之疊層體將聚醯亞胺疊層體的基材分離而獲得。

[發明的效果]

【0014】

根據本發明，可提供製造於基材上具有耐熱性、耐藥品性、耐輻射線性、電絕緣性、尺寸穩定性、機械性質等的特性優異，並且特別在 500°C~650°C 的溫度域中，熱分解受到抑制之高耐熱性的聚醯亞胺層之聚醯亞胺疊層體之方法。

【0015】

聚醯亞胺層的聚醯亞胺，理想為從主成分為 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐之四羧酸成分，與主成分為對苯二胺之二胺成分獲得者。該聚醯亞胺，係耐熱性、耐藥品性、耐輻射線性、電絕緣性、尺寸穩定性、機械性質等的特性為特別優異者，可形成特別於 500°C~650°C 的溫度域中熱分解受到抑制之高耐熱性的聚醯亞胺層。

【實施方式】**[實施發明之形態]****【0016】****(聚醯亞胺疊層體之製造方法)**

在本發明，將由聚醯胺酸溶液組成物構成之薄膜形成於基材上，並將由獲得之基材與聚醯胺酸溶液組成物之薄膜構成的疊層體於至少超過 150°C ~ 未達 200°C 的溫度範圍內加熱處理 10 分鐘以上，理想為 30 分鐘以上、特別理想為 60 分鐘以上後，再於最高溫度為 400°C ~ 550°C 的溫度範圍加熱處理，於基材上形成厚度未達 $50\mu\text{m}$ 之聚醯亞胺層。聚醯胺酸溶液組成物，係理想為包含從含有以 3, 3', 4, 4' - 聯苯四羧酸二酐做為主成分的四羧酸成分、與含有以對苯二胺做為主成分的二胺成分獲得之聚醯胺酸，且進一步含有磷化合物為佳。

【0017】

於本發明中，聚醯胺酸可藉由在溶劑中，將約略相等莫耳量之四羧酸二酐等的四羧酸成分與二胺成分，於可抑制醯亞胺化反應的 100°C 以下，理想為 80°C 以下的較低溫中攪拌混合予以反應，而適宜地獲得在溶劑中已均勻地溶解之聚醯胺酸溶液。添加磷化合物的情況，磷化合物可在聚合前添加，於磷化合物的存在下使四羧酸二酐與二胺反應，亦可在聚合後獲得之聚醯胺酸溶液中添加磷化合物。獲得之聚醯胺酸溶液使用於聚醯亞胺層的形成時，可維持原樣，或在必要時添加期望的成分。

【0018】

在本發明使用之聚醯胺酸，雖然並沒有特別限制，四羧酸成分的主成分係為 3, 3', 4, 4' - 聯苯四羧酸二酐(亦即，50 莫耳%以上)，理想為 80 莫耳%以上，較理想為 90 莫耳%以上，更理想為 100 莫耳%；二胺成分的主成分係為對苯二胺(亦即，50 莫耳%以上)，理想為 80 莫耳%以上，較理想為 90 莫耳%以上，更理想為 100 莫

耳%為佳。藉由使用這樣化學組成的聚醯胺酸，可獲得耐熱性、耐藥品性、耐輻射線性、電絕緣性、尺寸穩定性、機械性質等的特性特別優異之聚醯亞胺層，又，可形成特別在 500°C~650°C 的溫度域中熱分解受到抑制之高耐熱性的聚醯亞胺層。

【0019】

於本發明中，做為可能與 3,3', 4,4' -聯苯四羧酸二酐併用的四羧酸成分而言，可列舉：對聯三苯-3,3' ', 4,4' ' -四羧酸二酐、5,5' -(1,1' -聯苯-4,4' -二基)雙-異苯并呋喃-1,3-二酮、萘-1,4,5,8-四羧酸二酐、萘-2,3,6,7-四羧酸二酐等。又，做為可能與對苯二胺併用的二胺成分而言，可列舉：4,4' -二胺基聯苯、4,4' ' -二胺基-對聯三苯、4,4' ' ' -二胺基-對聯四苯等。

【0020】

就於本發明使用之溶劑而言，若可讓聚醯胺酸聚合則任一種的溶劑皆可，例如可適宜的使用非質子性極性溶劑等。就於本發明使用之溶劑而言，並沒有特別的限定，可適宜的例示如：N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲氧基乙醯胺等的 N,N-二低級烷基羧基醯胺類、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基亞砜、二甲基砜、1,3-二甲基-2-四氫咪唑酮、 γ -丁內酯、二甘二甲醚、間甲酚、六甲基磷酸三醯胺、N-乙醯基-2-吡咯烷酮、六甲基磷酸三醯胺、乙酸乙賽璐蘇、二乙二醇二甲基醚、環丁砜、對氯苯酚等。而且，溶劑亦可為 2 種以上的混合物。

【0021】

於本發明中，在可獲得本發明的效果之範圍內亦可使用做為酐化劑的醋酸酐等、做為醯亞胺化觸媒的 1,2-二甲基咪唑等的咪唑化合物、異喹啉等的含有氮原子之雜環化合物、三乙胺或三乙醇胺等的鹼性化合物。但是，若使用酐化劑或是醯亞胺化觸媒，由於聚醯胺酸溶液的穩定性降低，且對基材的澆鑄變得困難，並且會有 500°C~650°C 的溫度域中熱分解受到抑制高耐熱性之聚醯

亞胺層的形成變得困難的情況，不使用該等為佳。

【0022】

如前所述，於本發明中，藉由將莫耳量約略相等的四羧酸成分與二胺成分在溶劑中，於可抑制醯亞胺化反應的 100°C 以下，理想為 80°C 以下之較低溫中予以反應，可得到聚醯胺酸溶液組成物。

【0023】

雖然並沒有限制，通常，反應溫度為 $25^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ ，理想為 $40^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ ，較理想為 $50^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ ，反應時間為 $0.1 \sim 24$ 小時左右，理想為 $2 \sim 12$ 小時左右為佳。藉由將反應溫度以及反應時間控制在前述範圍內，可有效率地獲得高分子量的聚醯胺酸之溶液組成物。且，反應雖然在空氣氛圍下亦可進行，通常在鈍性氣體氛圍下，理想為在氮氣氛圍下適宜的進行。

【0024】

又，反應之四羧酸成分與二胺成分的莫耳比[四羧酸成分/二胺成分]，理想為 $0.90 \sim 1.10$ 左右，較理想為 $0.95 \sim 1.05$ 左右。

【0025】

於本發明中，雖然並沒有特別限制，聚醯胺酸溶液組成物的聚醯胺酸之固體成分(聚醯亞胺換算)濃度為 $2 \sim 50$ 質量%，理想為 $5 \sim 40$ 質量%為佳。又，聚醯胺酸溶液組成物的溶液(旋轉)黏度，雖然並沒有特別限制，於 30°C 為 $1 \sim 3000$ 泊，理想為 $5 \sim 2000$ 泊為佳。

【0026】

於本發明使用之聚醯胺酸的分子量無特別限制。

【0027】

通常，製造聚醯亞胺薄膜時，為了達成足夠的特性，係使用對數黏度(η)超過 2.0dL/g 之較高分子量的聚醯胺酸。另一方面，使用對數黏度在 2.0dL/g 以下之較低分子量的聚醯胺酸的情況下，形成該化學組成應滿足之特性之聚醯亞胺層會變得困難。特別在 $500^{\circ}\text{C} \sim 650^{\circ}\text{C}$ 的溫度域中抑制熱分解之聚醯亞胺層的形成變

得困難。

【0028】

然而，藉由採用本發明，亦即將由形成於基材上的聚醯胺酸溶液組成物構成之薄膜，於至少超過 150°C ～未達 200°C 的溫度範圍內加熱處理 10 分鐘以上後，再於最高溫度為 400°C ～ 550°C 的溫度範圍加熱處理。醯亞胺化，形成厚度為未達 $50\mu\text{m}$ 之聚醯亞胺層，藉此可達成特別理想的效果，係為：即使使用了通常不使用的對數黏度(η)為 2.0dL/g 以下、理想為 1.5dL/g 以下、較理想為 1.0dL/g 以下之較低分子量的聚醯胺酸之情況，仍可形成於 500°C ～ 650°C 的溫度域中之熱分解受到抑制的高耐熱性的聚醯亞胺層。

【0029】

換句話說，藉由本發明，即使在使用了製造通常的聚醯亞胺薄膜時所不使用之較低分子量的聚醯胺酸溶液的情況，仍可於基材上形成於 500°C ～ 650°C 的溫度域中的熱分解受到抑制之高耐熱性的聚醯亞胺層。

【0030】

於本發明中，在基材上澆鑄之聚醯胺酸溶液組成物，除了聚醯胺酸，也可包含磷化合物。

【0031】

在本發明使用之磷化合物，若為分子中含有磷原子之化合物則可使用，無特別限制。

【0032】

在本發明使用之磷化合物，磷的價數並無限制，例如可列舉：磷酸、亞磷酸、磷酸、亞磷酸、次磷酸、亞次磷酸、氧化磷、磷、以及將其氫原子以有機取代基置換之有機磷化合物。又，也可使用紅磷等的無機磷、或聚磷酸。

【0033】

就理想的磷化合物而言，例如，就磷酸的有機磷化合物而言，

可列舉：磷酸三乙酯、磷酸三苯酯、磷酸 2-乙基己酯等。就磷酸的有機磷化合物而言，可列舉：氮甲基磷酸、癸基磷酸、苯基磷酸等。就次磷酸的有機磷化合物而言，可列舉：二苯基次磷酸、2-羧乙基次磷酸、二甲基次磷酸、9, 10-二氫-9-氧雜-10-磷菲-10-氧化物等。就磷的有機磷化合物而言，可列舉：三甲磷、三苯磷、乙烯雙二苯基磷、2, 2' -雙(二苯基磷基)-1, 1' -聯苯。

【0034】

又，就具有烷鏈的磷化合物而言，可列舉：單乙基磷酸酯、單丙基磷酸酯、單丁基磷酸酯、單戊基磷酸酯、單己基磷酸酯、單己醯基磷酸酯、單辛基磷酸酯、單月桂基磷酸酯、單肉豆蔻基磷酸酯、單鯨蠟基磷酸酯、單硬脂醯磷酸酯、三乙二醇單十三基醚的單磷酸酯、四乙二醇單月桂基醚的單磷酸酯、二乙二醇單硬脂醯醚的單磷酸酯、二己醯基磷酸酯、二辛基磷酸酯、二癸醯基磷酸酯、二月桂基磷酸酯、二肉豆蔻基磷酸酯、二鯨蠟基磷酸酯、二硬脂醯磷酸酯、四乙二醇單新戊基醚的二磷酸酯、三乙二醇單十三基醚的二磷酸酯、四乙二醇單月桂基醚的二磷酸酯、二乙二醇單硬脂醯醚的二磷酸酯等的磷酸酯，或此等磷酸酯的胺鹽。

【0035】

在此等之中，從熱分解的抑制以及著色的觀點而言，具有碳數在 16 以下，較理想為 12 以下的烷鏈之磷化合物，以及不具有烷鏈的磷化合物(亦即，不具有碳數超過 16 的烷鏈之磷化合物)為佳。特別以磷酸三苯酯等的磷酸酯為理想。

【0036】

且，磷化合物可使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

【0037】

聚醯胺酸溶液組成物中的磷化合物的濃度，相對於四羧酸成分 100 莫耳%，為相當於 1~25 莫耳%，理想為 1~20 莫耳%，較理想為 1~18 莫耳%的濃度為佳。但是，在聚磷酸的情況下，以假設重複單元為分子量而算出之莫耳%做為濃度。

【0038】

又通常，聚醯胺酸溶液組成物中的磷化合物的濃度，相對於四羧酸成分與二胺成分的合計質量，為 0.5~20 質量%，理想在 0.5~15 質量%左右為適宜。

【0039】

聚醯胺酸溶液組成物中的磷化合物的濃度過低時，要獲得於 500°C~650°C 的溫度域中充分抑制熱分解的效果有時變得困難。另一方面，磷化合物的濃度過多時，大量磷殘存於聚醯亞胺層，有時會成為揮發成分(釋氣)的原因而不理想。

【0040】

磷化合物對聚醯胺酸溶液的添加亦可在聚合前亦可在聚合後。亦即，將四羧酸成分與二胺成分在溶劑中予以反應，得到聚醯胺酸溶液組成物後，藉由於其中添加磷化合物，可獲得含有磷化合物之聚醯胺酸溶液組成物，又，在溶劑中添加四羧酸成分與二胺成分與磷化合物，將四羧酸成分與二胺成分於溶劑中在磷化合物的存在下予以反應，藉此也可獲得含有磷化合物之聚醯胺酸溶液組成物。

【0041】

於聚醯胺酸溶液組成物添加磷化合物的情況，在本發明形成之聚醯亞胺層中殘存的磷的量(聚醯亞胺層的磷的含有比例)，磷的質量相對於聚醯亞胺層的質量為 3700ppm 以下，理想為 100~3700ppm，再理想為 100~2000ppm，較理想為 100~1000ppm、更理想為 100~500ppm 左右的濃度(比例)為佳。若比此濃度範圍多過多時，由於有時會成為揮發成分(釋氣)的原因而不理想。又，特別是藉由以形成之聚醯亞胺層的磷的含有比例[磷的質量/聚醯亞胺層的質量]成為 100~3700ppm 的方式，將聚醯胺酸溶液組成物澆鑄於基材上，在揮發成分僅有單面蒸發的狀態下進行加熱處理及醯亞胺化，有時也容易形成具有良好之特性的聚醯亞胺層。

【0042】

且，本發明的聚醯胺酸溶液組成物，可依其必要添加其他添加成分，例如填充料等。

【0043】

在本發明，將如上述由聚醯胺酸溶液組成物構成之薄膜形成於基材上，並將由獲得之基材與聚醯胺酸溶液組成物的薄膜構成之疊層體，至少於超過 150°C ～未達 200°C 的溫度範圍進行 10 分鐘以上，理想為 30 分鐘以上，特別理想為 60 分鐘以上的加熱處理後，於最高溫度為 400°C ～ 550°C 的溫度範圍進行加熱處理，於基材上形成厚度為未達 $50\mu\text{m}$ 的醯亞胺層。

【0044】

基材只要是能夠於其表面上形成聚醯亞胺膜者即可，無特別限定，但由於本發明係於極高溫進行加熱處理，由能夠耐受高溫同時對熱的膨脹係數小的材料構成為佳。基材的形狀雖然並無特別限定，通常為平面狀。做為基材，具體而言，例如，可為由各種金屬構成之金屬板，由各種陶瓷構成之陶瓷板等，但特別從耐高溫性或線膨脹係數來看，可使用玻璃板較理想。

【0045】

將聚醯胺酸溶液組成物澆鑄於基材上的方法，只要是能夠形成厚度薄的塗膜者即可不特別限定，可適當的使用例如旋轉式塗佈法、網版印刷法、刮條塗布法、電沉積法等已習知公知的方法。

【0046】

於本發明中，基材為以如玻璃板般實質上氣體無法透過之材料而形成。為此，澆鑄於基材的聚醯胺酸溶液組成物之層(塗膜層)，在加熱處理的情況，從聚醯胺酸溶液組成物之層(塗膜層)產生的揮發成分(溶劑、或醯亞胺化的結果所生成的水等)，無法從基材面蒸發，僅能從其他面的空氣(或是其他的氣體)面蒸發。於本發明的製造方法中，並不是將聚醯胺酸溶液組成物層做為自支持性薄膜剝下後進行熱處理，而是在完成醯亞胺化的高溫之加熱

處理為止，前述的揮發成分在僅由單面蒸發的狀態下進行加熱處理。

【0047】

於本發明中，將聚醯胺酸溶液組成物澆鑄於基材上等，於基材上形成聚醯胺酸溶液組成物的膜，獲得由基材與聚醯胺酸溶液組成物的膜構成之疊層體後，將其加熱處理完成醯亞胺化，藉此於基材上形成聚醯亞胺層。就此加熱處理條件而言，至少在超過 150°C ～未達 200°C ，下限值的理想為超過 155°C ，較理想為超過 160°C ，更理想為超過 165°C ，特別理想為超過 170°C ，上限值的理想為未達 195°C ，較理想為未達 190°C ，更理想為未達 185°C 的溫度範圍內進行10分鐘以上，理想為30分鐘以上，特別理想為60分鐘以上加熱處理後，於最高溫度為 400°C ～ 550°C ，理想為 430°C ～ 530°C ，較理想為 460°C ～ 530°C 的溫度範圍內加熱處理為佳。且，在 200°C 以上的溫度加熱處理時間(亦包含於最高溫度加熱處理的時間)可適宜的決定，無特別限制。

【0048】

於本發明中，如此於基材上形成聚醯亞胺層，可獲得由基材與聚醯亞胺層構成之聚醯亞胺疊層體。

【0049】

(聚醯亞胺疊層體)

於本發明獲得之聚醯亞胺疊層體，如前所述，聚醯亞胺層之磷的含有比例[磷的質量/聚醯亞胺層的質量]，雖然並沒有特別限制，為 $100\sim 3700\text{ppm}$ ，較理想為 $100\sim 2000\text{ppm}$ ，較理想為 $100\sim 1000\text{ppm}$ ，特別理想為 $100\sim 500\text{ppm}$ 左右為佳。

【0050】

於本發明獲得之聚醯亞胺疊層體的聚醯亞胺層之厚度，為未達 $50\mu\text{m}$ ，理想為 $30\mu\text{m}$ 以下，較理想為 $20\mu\text{m}$ 以下為佳。伴隨著聚醯亞胺層的厚度超過前列範圍而增厚時，來自磷化合物的分解物等容易殘存，可能會成為多餘的揮發成分(釋氣)發生的原因。

又，形成之聚醯亞胺層會發泡，也會有在實用上無法使用的情況。聚醯亞胺層的厚度的下限值，雖然無特別限制，理想為 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上，較理想為 $1\ \mu\text{m}$ 以上，更理想為 $2\ \mu\text{m}$ 以上為適合。

【0051】

(聚醯亞胺疊層體於 $500^{\circ}\text{C}\sim 650^{\circ}\text{C}$ 的溫度域中熱分解的抑制)

依本發明獲得之聚醯亞胺疊層體的聚醯亞胺層，於 $500^{\circ}\text{C}\sim 650^{\circ}\text{C}$ 的溫度域中熱分解受到抑制，具有高耐熱性。

【0052】

在此，於 $500^{\circ}\text{C}\sim 650^{\circ}\text{C}$ 之溫度域中熱分解受到抑制一事，係以聚醯亞胺層加熱處理時的 5% 重量減少溫度($^{\circ}\text{C}$)做為一項指標而表示。在 5% 重量減少溫度顯示 610°C 以上，理想為 615°C 以上的高值的情況中，係表示熱分解在更高溫度仍受到抑制，得知於 $500^{\circ}\text{C}\sim 650^{\circ}\text{C}$ 的溫度域中熱分解受到充分的抑制。另一方面，此溫度為 605°C 以下，特別是 600°C 以下，更進一步為 595°C 以下的低值時，係表示在較低溫度發生熱分解，於 $500^{\circ}\text{C}\sim 650^{\circ}\text{C}$ 的溫度域中熱分解沒有受到抑制。5% 重量減少溫度，至少要超過 595°C 為佳。

【0053】

(進一步疊層其他的材料之疊層體)

根據本發明獲得之聚醯亞胺疊層體，係形成有為耐熱性、耐藥品性、耐輻射線性、電絕緣性、尺寸穩定性、機械性質等的特性特別優異，而且特別於 $500^{\circ}\text{C}\sim 650^{\circ}\text{C}$ 的溫度域中熱分解受到抑制的高耐熱性之聚醯亞胺層的聚醯亞胺疊層體。因此，例如藉由對於聚醯亞胺疊層體進行濺鍍，可於聚醯亞胺層表面適宜的疊層 ITO、非晶矽層等的其他的材料。接著，藉由從由獲得之基材與聚醯亞胺與其他的材料構成之疊層體將基材分離，可適宜的獲得由聚醯亞胺與其他的材料所構成之疊層體。

【0054】

如此的由聚醯亞胺與其他的材料所構成之疊層體，可適宜的利用於例如將聚醯亞胺層做為基板之可撓式液晶顯示器、EL 顯示

器、電子紙、薄膜太陽能電池等的用途。

[實施例]

【0055】

以下使用實施例進一步詳細說明本發明。且，本發明並不限定於以下的實施例。

【0056】

在以下之例使用的化合物的略稱如以下所列。

s-BPDA：3, 3', 4, 4' -聯苯四羧酸二酐

PPD：對苯二胺

【0057】

(固體成分濃度)

聚醯胺酸溶液之固體成分濃度，為將聚醯胺酸溶液於 350°C 乾燥 30 分鐘，由乾燥前的重量 W1 與乾燥後的重量 W2 利用下列式求得的值。

【0058】

固體成分濃度(重量%) = $\{(W1-W2)/W1\} \times 100$

【0059】

(聚醯胺酸的對數黏度)

聚醯胺酸的對數黏度(η_{inh})，係將聚醯胺酸溶液製備成於 N-甲基-2-吡咯烷酮中均勻地溶解之溶液，使聚醯胺酸濃度為 0.5g/100 毫升溶劑，將該溶液與溶劑的溶液黏度於 30°C 測定並以下列式算出。

【0060】

對數黏度(η_{inh}) = $\frac{\ln(\text{溶液黏度}/\text{溶劑黏度})}{\text{溶液的濃度}}$

【0061】

(5%重量減少溫度之測定[TGA 測定方法])

使用 TG-DTA2000S(Mac Science)，從室溫(25°C)到 700°C 以 20°C/min 進行昇溫，以於 150°C 的重量做為 100%，測定 5%重量減

少溫度。

【0062】

此 5%重量減少，據認為係起因於因熱分解而產生的揮發成分（釋氣），因此於本發明中將此 5%重量減少溫度做為於 500°C～650°C 的溫度域之熱分解的指標而評價。

【0063】

（聚醯亞胺層之磷的定量方法）

量取聚醯亞胺層試料約 50mg 至石英製容器，加入硝酸並密閉，照射微波進行試料的分解，以超純水定容做為試液。使用高解析感應耦合電漿質譜分析法 HR-ICP-MS(Thermo Fisher Scientific 製、AxiomSCplus 型)進行磷含量之定量分析。

【0064】

（聚醯亞胺層之外觀觀察）

進行加熱處理後的聚醯亞胺層之外觀的目視觀察，在同一條件與未添加磷化合物聚醯亞胺層比較，透明性幾乎沒改變的情況為○，透明性有部分降低的情況為△，透明性顯著降低的情況為×。

【0065】

[實施例 1]

於設置有攪拌機、氮氣導入・排出管之內容積 500mL 的玻璃製之反應容器中，加入做為溶劑的 N-甲基-2-吡咯烷酮 410.1267g，在此加入 PPD 26.8886g(0.2486 莫耳)、與 s-BPDA 的 73.1431g(0.2486 莫耳)，於 50°C 攪拌，獲得固體成分濃度 18.21%、對數黏度 0.65dL/g 之聚醯胺酸溶液。在獲得之聚醯胺酸溶液中添加做為磷化合物的磷酸三苯酯 2.0006g(0.0061 莫耳，相對於四羧酸成分 100 莫耳%為 2.5 莫耳%，相對於四羧酸成分與二胺成分的合計質量為 2.0wt%，以下相同)。

【0066】

將此聚醯胺酸溶液以刮條塗布器塗佈於基材的玻璃板上，將該塗膜於 120°C 進行 10 分鐘、於 150°C 進行 40 分鐘、於 180°C 進

行 60 分鐘、於 200°C、250°C 進行各 10 分鐘、於 500°C 進行 5 分鐘加熱處理，於玻璃板上形成厚度為 10 μm 之聚醯亞胺層，獲得聚醯亞胺疊層體。

【0067】

針對聚醯亞胺層，從基材分離後，進行 TGA 測定，測定 5% 重量減少溫度做為釋氣發生率的評價的指標。亦針對薄膜著色進行評價。結果表示在表 1。

【0068】

[實施例 2]

添加做為磷化合物的磷酸三苯酯 5.0016g(0.0153 莫耳、6.2 莫耳%、5.0wt%)，除此以外與實施例 1 進行同樣的操作。結果表示在表 1。

【0069】

[實施例 3]

添加做為磷化合物的磷酸三苯酯 15.0160g(0.0460 莫耳、18.5 莫耳%、15.0wt%)，除此以外與實施例 1 進行同樣的操作。結果表示在表 1。

【0070】

[實施例 4]

添加做為磷化合物的單乙基磷酸酯 5.0012g(0.0397 莫耳、16.0 莫耳%、5.0wt%)，除此以外與實施例 1 進行同樣的操作。結果表示在表 1。

【0071】

[實施例 5]

添加做為磷化合物的單月桂基磷酸酯 5.0012g(0.0188 莫耳、7.6 莫耳%、5.0wt%)，除此以外與實施例 1 進行同樣的操作。結果表示在表 1。

【0072】

[實施例 6]

添加做為磷化合物的聚磷酸 1.2504g(0.0100 莫耳、4.0 莫耳%、0.8wt%)，除此以外與實施例 1 進行同樣的操作。結果表示在表 1。

【0073】

[實施例 7]

於設置有攪拌機、氮氣導入・排出管之內容積 500mL 的玻璃製的反應容器中，加入做為溶劑的 N-甲基-2-吡咯烷酮 449.9976g，在此加入 PPD 13.4400g(0.1243 莫耳)，與 s-BPDA 之 36.5598g(0.1243 莫耳)，於 50℃攪拌，獲得固體成分濃度 9.10%、對數黏度 2.70dL/g 之聚醯胺酸溶液。在獲得之聚醯胺酸溶液中添加做為磷化合物的磷酸三苯酯 2.5008g(0.0077 莫耳，6.2 莫耳%，5.0wt%)。

【0074】

將此聚醯胺酸溶液以刮條塗布器塗佈於基材的玻璃板上，將該塗膜於 120℃進行 10 分鐘、於 150℃進行 40 分鐘、於 180℃進行 60 分鐘、於 200℃、250℃進行各 10 分鐘、於 500℃進行 5 分鐘加熱處理，於玻璃板上形成厚度為 10 μ m 之聚醯亞胺層，獲得聚醯亞胺疊層體。

【0075】

針對聚醯亞胺層，從基材分離後，進行 TGA 測定，測定 5%重量減少溫度做為釋氣發生率的指標。亦針對薄膜著色進行評價。結果表示在表 1。

【0076】

[實施例 8]

形成之聚醯亞胺層的厚度為 40 μ m，除此以外進行與實施例 2 同樣的操作。結果表示在表 1。

【0077】

[實施例 9]

將聚醯胺酸溶液的塗膜於 120℃進行 10 分鐘、於 150℃進行

40 分鐘、於 180°C 進行 60 分鐘、於 200°C、250°C 進行各 10 分鐘、於 400°C 進行 5 分鐘加熱處理形成聚醯亞胺層，除此以外與實施例 2 進行同樣的操作。結果表示在表 1。

【0078】

[實施例 10]

於設置有攪拌機、氮氣導入・排出管之內容積 500mL 的玻璃製的反應容器中，加入做為溶劑的 N-甲基-2-吡咯烷酮 410.1267g，在此加入 PPD 26.8886g(0.2486 莫耳)，與 s-BPDA 之 73.1431g(0.2486 莫耳)，於 50°C 攪拌，獲得固體成分濃度 18.21%、對數黏度 0.65dL/g 之聚醯胺酸溶液。

【0079】

將此聚醯胺酸溶液以刮條塗布器塗佈於基材的玻璃板上，將該塗膜於 120°C 進行 10 分鐘、於 150°C 進行 40 分鐘、於 180°C 進行 60 分鐘、於 200°C、250°C 進行各 10 分鐘、於 500°C 進行 5 分鐘加熱處理，於玻璃板上形成厚度為 10 μ m 之聚醯亞胺層，獲得聚醯亞胺疊層體。

【0080】

針對聚醯亞胺層，從基材分離後，進行 TGA 測定，測定 5% 重量減少溫度做為釋氣發生率的指標。亦針對薄膜著色進行評價。結果表示在表 2。

【0081】

[實施例 11]

於設置有攪拌機、氮氣導入・排出管之內容積 500mL 的玻璃製的反應容器中，加入做為溶劑的 N-甲基-2-吡咯烷酮 449.9976g，在此加入 PPD 13.4400g(0.1243 莫耳)，與 s-BPDA 之 36.5598g(0.1243 莫耳)，於 50°C 攪拌，獲得固體成分濃度 9.10%、對數黏度 2.70dL/g 之聚醯胺酸溶液。

【0082】

將此聚醯胺酸溶液以刮條塗布器塗佈於基材的玻璃板上，將

該塗膜於 120°C 進行 10 分鐘、於 150°C 進行 40 分鐘、於 180°C 進行 60 分鐘、於 200°C、250°C 進行各 10 分鐘、於 500°C 進行 5 分鐘加熱處理，於玻璃板上形成厚度為 10 μm 之聚醯亞胺層，獲得疊層體。

【0083】

針對聚醯亞胺層，從基材分離後，進行 TGA 測定，測定 5% 重量減少溫度做為釋氣發生率的指標。亦針對薄膜著色進行評價。結果表示在表 2。

【0084】

[比較例 1]

與實施例 2 進行同樣的操作獲得聚醯胺酸溶液。

【0085】

將此聚醯胺酸溶液以刮條塗布器塗佈於基材的玻璃板上，將該塗膜於 120°C 進行 10 分鐘、於 150°C 進行 40 分鐘、於 180°C 進行 60 分鐘、於 200°C、250°C 進行各 10 分鐘、於 500°C 進行 5 分鐘加熱處理，於玻璃板上形成厚度為 100 μm 的聚醯亞胺層，嘗試獲得聚醯亞胺疊層體。獲得之聚醯亞胺層會發泡，未能得到實用的聚醯亞胺層。

【0086】

針對聚醯亞胺層，從基材分離後，進行 TGA 測定，測定 5% 重量減少溫度做為釋氣發生率的指標。結果表示在表 2。

【0087】

[比較例 2]

將聚醯胺酸溶液的塗膜於 120°C 進行 10 分鐘、於 150°C 進行 40 分鐘、於 180°C 進行 60 分鐘、於 200°C 進行各 10 分鐘加熱處理形成聚醯亞胺層，除此以外與實施例 2 進行同樣的操作。結果表示在表 2。

【0088】

[比較例 3]

將聚醯胺酸溶液的塗膜於 120°C 進行 10 分鐘、於 150°C 進行 40 分鐘、於 180°C 進行 60 分鐘、於 200°C、250°C 進行各 10 分鐘、於 350°C 進行 5 分鐘加熱處理形成聚醯亞胺層，除此以外與實施例 2 進行同樣的操作。結果表示在表 2。

【0089】

[比較例 4]

將聚醯胺酸溶液的塗膜於 120°C 進行 10 分鐘、於 150°C 進行 40 分鐘、於 200°C、250°C 進行各 10 分鐘、於 500°C 進行 5 分鐘加熱處理形成聚醯亞胺層，除此以外與實施例 10 進行同樣的操作。結果表示在表 2。

【0090】

[參考例 A1]

與實施例 2 進行同樣的操作獲得聚醯胺酸溶液。

【0091】

將此聚醯胺酸溶液以刮條塗布器塗佈於基材的玻璃板上，將該塗膜於 120°C 進行 10 分鐘、於 150°C 進行 15 分鐘加熱處理，自基材剝離獲得自支持性薄膜。接著，將此自支持性薄膜的四邊以針板拉幅機(pin stenter)固定，於 150°C 進行 25 分鐘、於 180°C 進行 60 分鐘、於 200°C、250°C 進行各 10 分鐘、於 500°C 進行 5 分鐘加熱處理，獲得厚度為 10 μm 的聚醯亞胺薄膜。

【0092】

針對聚醯亞胺薄膜，進行 TGA 測定，測定 5%重量減少溫度做為釋氣發生率的指標。亦針對薄膜著色進行評價。於表 2 表示結果。

【0093】

[參考例 B1]

與實施例 2 進行同樣的操作獲得聚醯胺酸溶液。

【0094】

將此聚醯胺酸溶液以刮條塗布器塗佈於基材的玻璃板上，將

該塗膜於 120°C 進行 10 分鐘、於 150°C 進行 15 分鐘加熱處理，自基材剝離獲得自支持性薄膜。接著，將此自支持性薄膜的四邊以針板拉幅機固定，於 150°C 進行 25 分鐘、於 200°C、250°C 進行各 10 分鐘、於 500°C 進行 5 分鐘加熱處理，獲得厚度為 10 μm 的聚醯亞胺薄膜。

【0095】

針對聚醯亞胺薄膜，進行 TGA 測定，測定 5% 重量減少溫度做為釋氣發生率的指標。亦針對薄膜著色進行評價。於表 2 表示結果。

【0096】

[參考例 A2]

與實施例 10 進行同樣的操作獲得聚醯胺酸溶液。

【0097】

將此聚醯胺酸溶液以刮條塗布器塗佈於基材的玻璃板上，將該塗膜於 120°C 進行 10 分鐘、於 150°C 進行 15 分鐘加熱處理，自基材剝離獲得自支持性薄膜。接著，將此自支持性薄膜的四邊以針板拉幅機固定，於 150°C 進行 25 分鐘、於 180°C 進行 60 分鐘、於 200°C、250°C 進行各 10 分鐘、於 500°C 進行 5 分鐘加熱處理，獲得厚度為 10 μm 的聚醯亞胺薄膜。

【0098】

針對聚醯亞胺薄膜，進行 TGA 測定，測定 5% 重量減少溫度做為釋氣發生率的指標。亦針對薄膜著色進行評價。於表 2 表示結果。

【0099】

[參考例 B2]

與實施例 10 進行同樣的操作獲得聚醯胺酸溶液。

【0100】

將此聚醯胺酸溶液以刮條塗布器塗佈於基材的玻璃板上，將該塗膜於 120°C 進行 10 分鐘、於 150°C 進行 15 分鐘加熱處理，自

基材剝離獲得自支持性薄膜。接著，將此自支持性薄膜的四邊以針板拉幅機固定，於 150°C 進行 25 分鐘、於 200°C、250°C 進行各 10 分鐘、於 500°C 進行 5 分鐘加熱處理，獲得厚度為 10 μm 的聚醯亞胺薄膜。

【0101】

針對聚醯亞胺薄膜，進行 TGA 測定，測定 5% 重量減少溫度做為釋氣發生率的指標。亦針對薄膜著色進行評價。於表 2 表示結果。

【0102】

[表 1]

	聚醯胺酸溶液組成物					聚醯胺疊層體的製造		聚醯胺層			
	四羧酸成分	二胺成分	η_{inh} (dL/g)	磷化合物	磷化合物的含量	基材	加熱處理條件	聚醯胺層的厚度 (μm)	外觀	磷含有率 (ppm)	5%重量減少溫度 ($^{\circ}C$)
實施例 1	s-BPDA	PPD	0.65	磷酸三苯酯	2.0 wt% 2.5 莫耳%	玻璃板	120 $^{\circ}C$ ×10 分鐘+150 $^{\circ}C$ ×40 分鐘 +180 $^{\circ}C$ ×60 分鐘+200 $^{\circ}C$ ×10 分鐘 +250 $^{\circ}C$ ×10 分鐘+500 $^{\circ}C$ ×5 分鐘	10	○	440	619
實施例 2	s-BPDA	PPD	0.65	磷酸三苯酯	5.0 wt% 6.2 莫耳%	玻璃板	120 $^{\circ}C$ ×10 分鐘+150 $^{\circ}C$ ×40 分鐘 +180 $^{\circ}C$ ×60 分鐘+200 $^{\circ}C$ ×10 分鐘 +250 $^{\circ}C$ ×10 分鐘+500 $^{\circ}C$ ×5 分鐘	10	○		623
實施例 3	s-BPDA	PPD	0.65	磷酸三苯酯	15.0 wt% 18.5 莫耳%	玻璃板	120 $^{\circ}C$ ×10 分鐘+150 $^{\circ}C$ ×40 分鐘 +180 $^{\circ}C$ ×60 分鐘+200 $^{\circ}C$ ×10 分鐘 +250 $^{\circ}C$ ×10 分鐘+500 $^{\circ}C$ ×5 分鐘	10	△	3400	616
實施例 4	s-BPDA	PPD	0.65	單乙基磷酸酯	5.0 wt% 16.0 莫耳%	玻璃板	120 $^{\circ}C$ ×10 分鐘+150 $^{\circ}C$ ×40 分鐘 +180 $^{\circ}C$ ×60 分鐘+200 $^{\circ}C$ ×10 分鐘 +250 $^{\circ}C$ ×10 分鐘+500 $^{\circ}C$ ×5 分鐘	10	○		622

實施例 5	s-BPDA	PPD	0.65	單月桂基 磷酸酯	5.0 wt% 7.6 莫耳%	玻璃板	120°C×10 分鐘+150°C×40 分鐘 +180°C×60 分鐘+200°C×10 分鐘 +250°C×10 分鐘+500°C×5 分鐘	10	△		620
實施例 6	s-BPDA	PPD	0.65	聚磷酸	0.8 wt% 4.0 莫耳%	玻璃板	120°C×10 分鐘+150°C×40 分鐘 +180°C×60 分鐘+200°C×10 分鐘 +250°C×10 分鐘+500°C×5 分鐘	10	○	210	620
實施例 7	s-BPDA	PPD	2.7	磷酸三苯 酯	5.0 wt% 6.2 莫耳%	玻璃板	120°C×10 分鐘+150°C×40 分鐘 +180°C×60 分鐘+200°C×10 分鐘 +250°C×10 分鐘+500°C×5 分鐘	10	○		615
實施例 8	s-BPDA	PPD	0.65	磷酸三苯 酯	5.0 wt% 6.2 莫耳%	玻璃板	120°C×10 分鐘+150°C×40 分鐘 +180°C×60 分鐘+200°C×10 分鐘 +250°C×10 分鐘+500°C×5 分鐘	40	△		613
實施例 9	s-BPDA	PPD	0.65	磷酸三苯 酯	5.0 wt% 6.2 莫耳%	玻璃板	120°C×10 分鐘+150°C×40 分鐘 +180°C×60 分鐘+200°C×10 分鐘 +250°C×10 分鐘+400°C×5 分鐘	10	○		608

【0103】

[表 2]

	聚醯胺酸溶液組成物				聚醯胺酸層體的製造				聚醯胺酸層		
--	-----------	--	--	--	-----------	--	--	--	-------	--	--

	四羧酸成分	二胺成分	η_{inh} (dL/g)	磷化合物	磷化合物的含量	基材	加熱處理條件	聚醯亞胺層的厚度 (μm)	外觀	磷含有率 (ppm)	5%重量減少溫度 ($^{\circ}C$)
實施例 10	s-BPDA	PPD	0.65	無		玻璃板	120 $^{\circ}C$ ×10 分鐘+150 $^{\circ}C$ ×40 分鐘 +180 $^{\circ}C$ ×60 分鐘+200 $^{\circ}C$ ×10 分鐘 +250 $^{\circ}C$ ×10 分鐘+500 $^{\circ}C$ ×5 分鐘	10	○		599
實施例 11	s-BPDA	PPD	2.7	無		玻璃板	120 $^{\circ}C$ ×10 分鐘+150 $^{\circ}C$ ×40 分鐘 +180 $^{\circ}C$ ×60 分鐘+200 $^{\circ}C$ ×10 分鐘 +250 $^{\circ}C$ ×10 分鐘+500 $^{\circ}C$ ×5 分鐘	10	○		605
比較例 1	s-BPDA	PPD	0.65	磷酸三苯酯	5.0 wt% 6.2 莫耳%	玻璃板	120 $^{\circ}C$ ×10 分鐘+150 $^{\circ}C$ ×40 分鐘 +180 $^{\circ}C$ ×60 分鐘+200 $^{\circ}C$ ×10 分鐘 +250 $^{\circ}C$ ×10 分鐘+500 $^{\circ}C$ ×5 分鐘	100	產生發泡		587
比較例 2	s-BPDA	PPD	0.65	磷酸三苯酯	5.0 wt% 6.2 莫耳%	玻璃板	120 $^{\circ}C$ ×10 分鐘+150 $^{\circ}C$ ×40 分鐘 +180 $^{\circ}C$ ×60 分鐘+200 $^{\circ}C$ ×10 分鐘	10	○		404
比較例 3	s-BPDA	PPD	0.65	磷酸三苯酯	5.0 wt% 6.2 莫耳%	玻璃板	120 $^{\circ}C$ ×10 分鐘+150 $^{\circ}C$ ×40 分鐘 +180 $^{\circ}C$ ×60 分鐘+200 $^{\circ}C$ ×10 分鐘 +250 $^{\circ}C$ ×10 分鐘+350 $^{\circ}C$ ×5 分鐘	10	○		457
比較例 4	s-BPDA	PPD	0.65	無		玻璃板	120 $^{\circ}C$ ×10 分鐘+150 $^{\circ}C$ ×40 分鐘 +200 $^{\circ}C$ ×10 分鐘+250 $^{\circ}C$ ×10 分鐘	10	○		593

							+500°C×5 分鐘					
參考例 A1	S-BPDA	PPD	0.65	磷酸三苯 酯	5.0 wt% 6.2 莫耳%	改掛拉 幅機	120°C×10 分鐘+150°C×15 分鐘+ 改掛 150°C×25 分鐘+180°C×60 分鐘+200°C×10 分鐘+250°C×10 分鐘+500°C×5 分鐘	10	○			622
參考例 B1	S-BPDA	PPD	0.65	磷酸三苯 酯	5.0 wt% 6.2 莫耳%	改掛拉 幅機	120°C×10 分鐘+150°C×15 分鐘+ 改掛 150°C×25 分鐘+200°C×10 分鐘+250°C×10 分鐘+500°C×5 分鐘	10	○			623
參考例 A2	S-BPDA	PPD	0.65	無		改掛拉 幅機	120°C×10 分鐘+150°C×15 分鐘+ 改掛 150°C×25 分鐘+180°C×60 分鐘+200°C×10 分鐘+250°C×10 分鐘+500°C×5 分鐘	10	○			615
參考例 B2	S-BPDA	PPD	0.65	無		改掛拉 幅機	120°C×10 分鐘+150°C×15 分鐘+ 改掛 150°C×25 分鐘+200°C×10 分鐘+250°C×10 分鐘+500°C×5 分鐘	10	○			618

【0104】

從參考例 A1 與參考例 B1、參考例 A2 與參考例 B2 可得知：與實施例 1~10 之揮發成份為僅從單面蒸發的狀態下進行加熱醯亞胺化處理的情況不同，於製造自支持性薄膜，自基材剝下後進一步加熱醯亞胺化處理，製造聚醯亞胺薄膜的情況中，不論是在將聚醯胺酸溶液於至少超過 150°C~未達 200°C 的溫度範圍內進行 10 分鐘以上的加熱處理後，再於最高溫度為 400°C~550°C 的溫度範圍內加熱處理並醯亞胺化，或是未在超過 150°C~未達 200°C 的溫度範圍內加熱處理而醯亞胺化，5% 重量減少溫度為幾乎相同。

[產業上利用性]

【0105】

根據本發明，可提供製造於基材上形成有理想為由特定的四羧酸成分與二胺成分，亦即主成分係為 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐之四羧酸成分與主成分係為對苯二胺之二胺成分構成，因此耐熱性、耐藥品性、耐輻射線性、電絕緣性、尺寸穩定性、機械性質等的特性優異之聚醯亞胺層且形成特別於 500°C~650°C 的溫度域中熱分解受到抑制之高耐熱性的聚醯亞胺層之聚醯亞胺疊層體之方法。

【0106】

又根據本發明，可提供即使在使用了製造通常的聚醯亞胺薄膜時不使用的較低分子量之聚醯胺酸的溶液的情況，仍可形成於 500°C~650°C 的溫度域中熱分解受到抑制之高耐熱性的聚醯亞胺層之聚醯亞胺疊層體的製造方法。

【0107】

本發明之聚醯亞胺疊層體，於聚醯亞胺層表面進一步疊層其他材料，藉由最終將基材分離，可適宜的利用做為液晶顯示器、EL 顯示器、電子紙等的表示裝置用之玻璃基板代替用的塑膠基板。

【圖式簡單說明】

無。

105 年 1 月 14 日修正替換頁
101121350 (無劃線)

105 年 1 月 14 日修正
劃線頁

【主要元件符號說明】

無。

七、申請專利範圍：

1. 一種聚醯亞胺疊層體之製造方法，係為製造由基材與厚度為未達 $50\mu\text{m}$ 之聚醯亞胺層構成的聚醯亞胺疊層體之方法，

其特徵為：將由聚醯胺酸溶液組成物構成之薄膜形成於基材上，並將由獲得之基材與聚醯胺酸溶液組成物之薄膜構成之疊層體於至少超過 150°C 至未達 200°C 的溫度範圍內加熱處理 10 分鐘以上後，再於最高溫度為 400°C 至 550°C 的溫度範圍加熱處理，於基材上形成厚度未達 $50\mu\text{m}$ 之聚醯亞胺層。

2. 如專利申請範圍第 1 項之聚醯亞胺疊層體之製造方法，其中，將由基材與聚醯胺酸溶液組成物構成之疊層體於超過 150°C 至未達 200°C 的溫度範圍內加熱處理的時間為 30 分鐘以上。

3. 如專利申請範圍第 1 或 2 項之聚醯亞胺疊層體之製造方法，其中，該聚醯胺酸溶液組成物係包含從含有以 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐做為主成分的四羧酸成分、與含有以對苯二胺做為主成分的二胺成分獲得之聚醯胺酸。

4. 如專利申請範圍第 1 或 2 項之聚醯亞胺疊層體之製造方法，其中，該聚醯胺酸溶液組成物包含磷化合物。

5. 如專利申請範圍第 4 項之聚醯亞胺疊層體之製造方法，其中，形成之聚醯亞胺層的磷之含有比例[磷的質量/聚醯亞胺層的質量]係為 $100\sim 3700\text{ppm}$ 。

6. 如專利申請範圍第 4 項之聚醯亞胺疊層體之製造方法，其中，該磷化合物不具有烷基鏈。

7. 如專利申請範圍第 4 項之聚醯亞胺疊層體之製造方法，其中，該磷化合物具有碳數為 16 以下的烷基鏈。

8. 如專利申請範圍第 1 或 2 項之聚醯亞胺疊層體之製造方法，其中，該聚醯胺酸溶液組成物之聚醯胺酸的對數黏度為 2.0dL/g 以下。

9. 一種聚醯亞胺疊層體，係藉由將由聚醯胺酸溶液組成物構成之薄膜形成於基材上，並將由獲得之基材與聚醯胺酸溶液組成物之薄膜構成之疊層體於至少超過 150°C 至未達 200°C 的溫度範圍

加熱處理 10 分鐘以上後，再於最高溫度為 400°C 至 550°C 的溫度範圍加熱處理，於基材上形成厚度未達 50 μm 之聚醯亞胺層而獲得。

10. 一種疊層體，係於如專利申請範圍第 9 項之聚醯亞胺疊層體的聚醯亞胺層表面進一步疊層其他的材料而獲得。

11. 一種疊層體，係自如專利申請範圍第 10 項之疊層體將聚醯亞胺疊層體的基材分離而獲得。

八、圖式：

無。