



(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 I851809 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 08 月 11 日

(21)申請案號：109130838

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 09 月 09 日

(51)Int. Cl. : **B32B15/08 (2006.01)****B32B27/28 (2006.01)****H05K1/02 (2006.01)****H05K1/03 (2006.01)****H05B33/02 (2006.01)****H10K50/00 (2023.01)**

(30)優先權：2019/09/11 日本

2019-165629

(71)申請人：日商日鐵化學材料股份有限公司(日本)NIPPON STEEL CHEMICAL & MATERIAL CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：王宏遠 WANG, HONGYUAN (CN)；中塚淳 NAKATSUKA, JUN (JP)；岩崎俊夫 IWASAKI, TOSHIO (JP)；河合翔平 KAWAI, SHOUHEI (JP)；平石克文 HIRAISHI, KATSUFUMI (JP)

(74)代理人：鮑亞嵐；卓孟儀

(56)參考文獻：

JP 2011-97007A

審查人員：林衍孝

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：2 共 52 頁

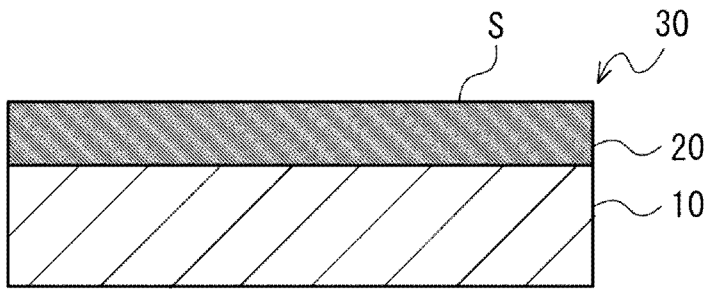
(54)名稱

柔性電子元件用覆金屬積層板及使用其的柔性電子元件

(57)摘要

一種柔性電子元件用覆金屬積層板，包括金屬層及積層於該金屬層的單面且包含單層或多層聚醯亞胺層的聚醯亞胺絕緣層，聚醯亞胺絕緣層滿足：(a)厚度為 3 μm 以上且 25 μm 以下的範圍內；(b)相對於所述金屬層的厚度比為 0.1 以上且 0.5 以下的範圍內；(c)熱膨脹係數為 25 ppm/K 以下；(d)濕度膨脹係數為 30 ppm/%RH 以下；(e)不與所述金屬層接觸的露出面的算術平均粗糙度 (Ra) 為 1.0 nm 以下；(f)構成具有不與所述金屬層接觸的露出面的聚醯亞胺層的聚醯亞胺為非熱塑性。

指定代表圖：



符號簡單說明：

10:金屬層

20:聚醯亞胺絕緣層

30:柔性電子元件用覆
金屬積層板

S:元件形成面

【圖1】



I851809

【發明摘要】

【中文發明名稱】 柔性電子元件用覆金屬積層板及使用其的柔性電子元件

【中文】

一種柔性電子元件用覆金屬積層板，包括金屬層及積層於該金屬層的單面且包含單層或多層聚醯亞胺層的聚醯亞胺絕緣層，聚醯亞胺絕緣層滿足：(a) 厚度為 3 μm 以上且 25 μm 以下的範圍內；(b) 相對於所述金屬層的厚度比為 0.1 以上且 0.5 以下的範圍內；(c) 熱膨脹係數為 25 ppm/K 以下；(d) 濕度膨脹係數為 30 ppm/%RH 以下；(e) 不與所述金屬層接觸的露出面的算術平均粗糙度 (Ra) 為 1.0 nm 以下；(f) 構成具有不與所述金屬層接觸的露出面的聚醯亞胺層的聚醯亞胺為非熱塑性。

【指定代表圖】 圖 1。

【代表圖之符號簡單說明】

10:金屬層

20:聚醯亞胺絕緣層

30:柔性電子元件用覆金屬積層板

S:元件形成面

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 柔性電子元件用覆金屬積層板及使用其的柔性電子元件

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種作為有機電致發光（electroluminescence，EL）顯示器、有機 EL 照明等各種柔性（flexible）電子元件材料有用的柔性電子元件用覆金屬積層板、及使用其的柔性電子元件。

【先前技術】

【0002】 有機電致發光（有機 EL）-液晶裝置等顯示裝置及觸控面板用作各種顯示器的構成構件，包括電視般的大型顯示器、行動電話、個人電腦、智慧型手機、車載顯示器等中小型顯示器。例如，有機 EL 裝置一般是於作為支撐基板的玻璃基板上形成薄膜電晶體（thin film transistor，TFT），進而於其上依次形成電極、有機 EL 層及電極，並利用玻璃基板或多層薄膜等將該些氣密密封而製作。

【0003】 近年來，為了對有機 EL 裝置賦予柔性，代替玻璃基板，開始使用由不鏽鋼或樹脂膜等具有可撓性的材質構成的柔性基板。對於有機 EL 裝置中使用的柔性基板，要求阻氣性、平滑性及絕緣性作為重要的特性。

阻氣性是於使用樹脂作為柔性基板材料的情況下，為了不使

水蒸氣等氣體成分透過而所需的特性，影響到於各種環境條件下使用的有機 EL 裝置的耐久性及其可靠性。

為了將多個有機 EL 層均勻地成膜，重要的是平滑性，且需要與玻璃基板同等的平滑性。

為了可獨立地控制柔性基板上形成的多個有機 EL 元件而需要絕緣性，若絕緣性不充分，則會產生元件間的短路，成為故障的發生原因。

【0004】 用作柔性基板材料的不鏽鋼箔雖然可撓性及阻氣性優異，但不能確保平滑性及絕緣性，因此需要於不鏽鋼箔上積層有機材料或無機材料的薄膜。例如，作為有機 EL 元件用的柔性基板，提出有於不鏽鋼箔上積層利用溶膠凝膠法而得的含甲基的二氧化矽系被膜與含苯基的二氧化矽系被膜的結構的帶絕緣被膜的不鏽鋼箔（例如，專利文獻 1 等）。專利文獻 1 中，藉由利用溶膠凝膠法所形成的含甲基的二氧化矽系被膜與含苯基的二氧化矽系被膜的組合，可緩和及不鏽鋼箔表面的瑕疵或異物等的影響，從而確保平滑性。

【0005】 另外，提出有使用聚醯亞胺膜來代替不鏽鋼箔，積層利用溶膠凝膠法所得的含有機基的二氧化矽膜的有機 EL 元件用積層體（例如，專利文獻 2 等）。但是，與不鏽鋼箔相比，聚醯亞胺膜的阻氣性差，因此於確保在各種環境下使用的有機 EL 裝置的耐久性及其可靠性的方面存在擔憂。另外，利用溶膠凝膠法所得的被膜雖然平滑性優良，但為了不損害柔性，必須將厚度抑制在 3 μm

左右，因此於確保絕緣性方面亦不充分。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0006】 [專利文獻 1]日本專利特開 2013-87310 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2017-73345 號公報

【發明內容】

【0007】 [發明所欲解決之課題]

如上所述，用於柔性電子元件用途的柔性基板需要同時滿足阻氣性、平滑性及絕緣性三個要求特性。因此，亦考慮作為現有技術的組合，將不鏽鋼箔、聚醯亞胺絕緣層與溶膠凝膠膜積層，藉此來改善阻氣性、絕緣性及平滑性的全部。但是，有製造步驟變得複雜的缺點，另外，亦預想到各層的熱膨脹係數的控制變得困難，容易發生翹曲的缺點。

即，於將金屬、樹脂、無機材料等具有不同物性的異種材料積層多層加以複合化的情況下，翹曲的發生容易成為問題。另外，分子內含有很多極性基的聚醯亞胺的吸濕性高，因此擔心由於環境濕度的季節變動，聚醯亞胺絕緣層會產生伸縮，從而發生意想不到的翹曲。進而，亦需要克服專利文獻 1、專利文獻 2 中尚未得到驗證的新的課題，即必須確保不鏽鋼箔與聚醯亞胺絕緣層的接著性。

【0008】 因此，本發明的目的在於提供一種柔性電子元件用覆金屬積層板，其可同時確保阻氣性、平滑性及絕緣性三個要求特性，

並且抑制翹曲，進而金屬層與聚醯亞胺絕緣層的接著性亦優異。

[解決課題之手段]

【0009】 為解決所述課題進行了努力研究，結果發現，藉由使用具有特定厚度及物性者作為與金屬層積層的聚醯亞胺絕緣層，可解決所述課題，從而完成了本發明。

即，本發明的柔性電子元件用覆金屬積層板包括：金屬層；以及聚醯亞胺絕緣層，積層於所述金屬層的單面且包含單層或多層聚醯亞胺層。本發明的柔性電子元件用覆金屬積層板的特徵在於，所述聚醯亞胺絕緣層滿足下述條件（a）～條件（f）：

（a）厚度為 3 μm 以上且 25 μm 以下的範圍內；

（b）相對於所述金屬層的厚度比為 0.1 以上且 0.5 以下的範圍內；

（c）熱膨脹係數為 25 ppm/K 以下；

（d）濕度膨脹係數為 30 ppm/%RH 以下；

（e）不與所述金屬層接觸的露出面的算術平均粗糙度（Ra）為 1.0 nm 以下；

（f）構成具有不與所述金屬層接觸的露出面的聚醯亞胺層的聚醯亞胺為非熱塑性。

【0010】 本發明的柔性電子元件用覆金屬積層板中，所述聚醯亞胺絕緣層的拉伸彈性係數相對於所述金屬層的拉伸彈性係數之比可為 1/70 以上且 1/10 以下的範圍內。

【0011】 本發明的柔性電子元件用覆金屬積層板中，所述金屬層

的熱膨脹係數可為 1 ppm/K 以上且 25 ppm/K 以下的範圍內。

【0012】 本發明的柔性電子元件用覆金屬積層板中，所述金屬層的厚度可為 10 μm 以上且 50 μm 以下的範圍內。

【0013】 本發明的柔性電子元件用覆金屬積層板中，所述聚醯亞胺絕緣層可為單層。

【0014】 本發明的柔性電子元件用覆金屬積層板的水蒸氣透過率可為 10^{-6} g/ ($\text{m}^2 \cdot \text{day}$) 以下。

【0015】 本發明的柔性電子元件用覆金屬積層板當於 23°C、濕度 50% 的氣氛下，以 24 小時調濕後的 50 mm 見方的中央部的凸面接觸到平坦的面上的方式靜置，將四角的浮起量的最大值作為翹曲量時，翹曲量可為 10 mm 以下。

【0016】 本發明的柔性電子元件包括：

如以上任一項所述的柔性電子元件用覆金屬積層板；以及
有機電致發光層，積層於所述柔性電子元件用覆金屬積層板的所述聚醯亞胺絕緣層的不與所述金屬層接觸的露出面。

[發明的效果]

【0017】 本發明的柔性電子元件用覆金屬積層板同時確保了阻氣性、平滑性及絕緣性，並且抑制了翹曲，作為值得特別指出的優點，可列舉不易發生由環境濕度的變動引起的翹曲、以及金屬層與聚醯亞胺絕緣層的接著性優異。因此，本發明的柔性電子元件用覆金屬積層板作為柔性電子元件用的基板而言有用性高，可對應用其的柔性電子元件賦予優異的耐久性及可靠性。

【圖式簡單說明】**【0018】**

圖 1 是表示本發明的一實施方式的柔性電子元件用覆金屬積層板的概略結構的厚度方向的剖面圖。

圖 2 是表示本發明的另一實施方式的柔性電子元件用覆金屬積層板的概略結構的厚度方向的剖面圖。

【實施方式】

【0019】 以下，適當參照附圖對本發明的實施方式進行說明。

圖 1 是表示本發明的一實施方式的柔性電子元件用覆金屬積層板 30 的概略結構的厚度方向的剖面圖。另外，圖 2 是表示本發明的另一實施方式的柔性電子元件用覆金屬積層板 30 的概略結構的厚度方向的剖面圖。

【0020】 柔性電子元件用覆金屬積層板 30 包括金屬層 10 及積層於該金屬層 10 的單面上的聚醯亞胺絕緣層 20。如圖 1 所示，聚醯亞胺絕緣層 20 可為單層的聚醯亞胺層，亦可如圖 2 所示，包含多層聚醯亞胺層。圖 2 所示的柔性電子元件用覆金屬積層板 30 中，聚醯亞胺絕緣層 20 是包含與金屬層 10 接觸的熱塑性聚醯亞胺層 21 及積層於該熱塑性聚醯亞胺層 21 的非熱塑性聚醯亞胺層 23 的兩層結構。再者，聚醯亞胺絕緣層 20 亦可包含三層以上。另外，雖省略圖示，但聚醯亞胺絕緣層 20 亦可包含兩層以上的非熱塑性聚醯亞胺的層。

【0021】 <金屬層>

作為金屬層 10，較佳為使用金屬箔。金屬箔的材質並無特別限制，例如較佳為不鏽鋼、鈦、因鋼（invar）、普通鋼等。作為不鏽鋼箔，例如較佳為沃斯田鐵（austenite）系的 SUS304、SUS316、肥粒鐵（ferrite）系的 SUS430、SUS444 等，能夠利用市售品。

【0022】 就抑制翹曲的觀點而言，金屬層 10 的熱膨脹係數較佳為 1 ppm/K 以上且 25 ppm/K 以下的範圍內，更佳為 5 ppm/K 以上且 20 ppm/K 以下的範圍內。若金屬層 10 的熱膨脹係數未滿 1 ppm/K 或者超過 25 ppm/K，則與聚醯亞胺絕緣層 20 的熱膨脹係數之差變大，容易發生翹曲，並且有翹曲量變大的傾向。

【0023】 就取得作為支撐基材而所需的強度與柔性的平衡的觀點而言，金屬層 10 的厚度較佳為 10 μm 以上且 100 μm 以下的範圍內，更佳為 10 μm 以上且 50 μm 以下的範圍內，進而佳為 25 μm 以上且 50 μm 以下的範圍內。若金屬層 10 的厚度未滿 10 μm ，則機械強度變得不充分，若超過 100 μm ，則有柔性下降的傾向。

【0024】 就取得作為支撐基材而所需的強度與柔性的平衡的觀點而言，金屬層 10 的拉伸彈性係數較佳為 100 GPa 以上且 300 GPa 的範圍內，更佳為 200 GPa 以上且 250 GPa 以下的範圍內。若金屬層 10 的拉伸彈性係數未滿 100 GPa，則機械強度不充分。另一方面，若金屬層 10 的拉伸彈性係數超過 300 GPa，則有柔性下降的傾向。

【0025】 < 聚醯亞胺絕緣層 >

聚醯亞胺絕緣層 20 滿足下述條件（a）～條件（f）。

【0026】 條件 (a):

厚度為 3 μm 以上且 25 μm 以下的範圍內。

若聚醯亞胺絕緣層 20 的厚度未滿 3 μm ，則難以確保絕緣性。聚醯亞胺絕緣層 20 的厚度較佳為 5 μm 以上。另一方面，若聚醯亞胺絕緣層 20 的厚度超過 25 μm ，則容易發生翹曲，並且有柔性下降的傾向。聚醯亞胺絕緣層 20 的厚度較佳為 15 μm 以下，更佳為 12 μm 以下，進而佳為 10 μm 以下。

再者，於聚醯亞胺絕緣層 20 包含多層的情況下，亦只要聚醯亞胺絕緣層 20 整體而言的厚度為所述範圍內即可。

另外，如圖 2 所示，於聚醯亞胺絕緣層 20 為熱塑性聚醯亞胺層 21 與非熱塑性聚醯亞胺層 23 的積層結構的情況下，較佳為熱塑性聚醯亞胺層 21 的厚度 T1 例如設為 3 μm 以下的範圍內，非熱塑性聚醯亞胺層 23 的厚度 T2 例如設為 2 μm 以上且 25 μm 以下的範圍內。該情況下，就控制聚醯亞胺絕緣層 20 整體的熱膨脹係數來抑制翹曲的觀點而言，較佳為將非熱塑性聚醯亞胺層 23 的厚度 T2 相對於聚醯亞胺絕緣層 20 的合計厚度 T3 的比率 (T2/T3) 設為例如 50% 以上，更佳為設為 80% 以上。

【0027】 條件 (b): 相對於金屬層 10 的厚度比為 0.1 以上且 0.5 以下的範圍內。

若相對於金屬層 10 的厚度比 (聚醯亞胺絕緣層 20 的厚度/金屬層 10 的厚度) 未滿 0.1，則聚醯亞胺絕緣層 20 的不與金屬層 10 接觸的露出面的表面粗糙度變大，另外機械強度下降。另一方

面，若相對於金屬層 10 的厚度比超過 0.5，則容易產生翹曲，另外作為元件基板的柔性下降，有生產性惡化的傾向。

【0028】 條件 (c)：

熱膨脹係數為 25 ppm/K 以下。

若熱膨脹係數超過 25 ppm/K，則柔性電子元件用覆金屬積層板 30 容易發生翹曲。再者，於聚醯亞胺絕緣層 20 包含多層的情況下，亦只要聚醯亞胺絕緣層 20 整體而言的熱膨脹係數為所述範圍內即可。

另外，關於具有不與金屬層 10 接觸的露出面的聚醯亞胺層（以下，有時表述為「最表面聚醯亞胺層」），亦較佳為設為熱膨脹係數為 25 ppm/K 以下的低膨脹性的聚醯亞胺層。藉由將最表面聚醯亞胺層設為低膨脹性的聚醯亞胺層，可有效果地抑制柔性電子元件用覆金屬積層板 30 的翹曲。低膨脹性聚醯亞胺層構成非熱塑性聚醯亞胺層，高膨脹性聚醯亞胺層構成熱塑性聚醯亞胺層。此處，低膨脹性的聚醯亞胺層是指熱膨脹係數為 25 ppm/K 以下、較佳為 20 ppm/K 以下、更佳為 15 ppm/K 以下、進而佳為 12 ppm/K 以下的聚醯亞胺層。另外，高熱膨脹性的聚醯亞胺層是指熱膨脹係數較佳為 35 ppm/K 以上、更佳為 35 ppm/K 以上且 80 ppm/K 以下的範圍內的聚醯亞胺層。再者，於圖 1 中，聚醯亞胺絕緣層 20 為最表面聚醯亞胺層，於圖 2 中，非熱塑性聚醯亞胺層 23 為最表面聚醯亞胺層。最表面聚醯亞胺層的熱膨脹係數能夠藉由以下方面來控制，即，其材質由非熱塑性聚醯亞胺構成，並且作為形成

方法，採用將聚醯亞胺前驅物的溶液塗佈於金屬層 10 上的流延法，並控制塗佈、乾燥、醯亞胺化的各條件。

此處，最表面聚醯亞胺層的熱膨脹係數重要的理由在於，例如，如圖 2 所示，即便於熱塑性聚醯亞胺層 21 介於金屬層 10 與最表面聚醯亞胺層（非熱塑性聚醯亞胺層 23）之間的情況下，熱塑性聚醯亞胺層 21 的熱膨脹係數對翹曲造成的影響亦小。即，原因在於，金屬層 10 與最表面聚醯亞胺層之間的熱膨脹係數的關係對於翹曲的發生及抑制而言為支配因素。就該觀點而言，金屬層 10 的熱膨脹係數 CTE_M 與最表面聚醯亞胺層的熱膨脹係數 CTE_P 較佳為滿足以下關係。

$$|CTE_P - CTE_M| \leq \pm 10 \text{ ppm/K} \quad \dots (1)$$

【0029】 條件 (d)：

濕度膨脹係數為 30 ppm/%RH 以下。

一般而言，聚醯亞胺於分子內包含很多極性基，吸濕性高，因此若聚醯亞胺絕緣層 20 因環境濕度的變動而伸縮，則會成為翹曲的原因。因此，本實施方式中，使用濕度膨脹係數為 30 ppm/%RH 以下、較佳為 15 ppm/%RH 以下的聚醯亞胺。於聚醯亞胺絕緣層 20 包含多層的情況下，只要聚醯亞胺絕緣層 20 整體而言的濕度膨脹係數為 30 ppm/%RH 以下即可。關於用於將聚醯亞胺絕緣層 20 的濕度膨脹係數抑制為 30 ppm/%RH 以下的聚醯亞胺的具體結

構，將在後面敘述。再者，濕度膨脹係數可藉由後述實施例中所示的方法及條件進行測定。

【0030】 條件 (e)：

不與金屬層 10 接觸的露出面的算術平均粗糙度 (Ra) 為 1.0 nm 以下。

於聚醯亞胺絕緣層 20 中，不與金屬層 10 接觸的露出面是形成有機 EL 元件等元件的面 (元件形成面 S)，因此要求與玻璃基板同等的平滑性。因此，不與金屬層 10 接觸的露出面的算術平均粗糙度 (Ra) 需要為 1.0 nm 以下，較佳為 0.6 nm 以下，更佳為 0.4 nm 以下。再者，於圖 1 中，聚醯亞胺絕緣層 20 的表面為元件形成面 S，於圖 2 中，非熱塑性聚醯亞胺層 23 的表面為元件形成面 S。

元件形成面 S 的算術平均粗糙度 (Ra) 能夠藉由以下方面來控制，即，由非熱塑性聚醯亞胺構成具有不與金屬層 10 接觸的露出面的聚醯亞胺層 (最表面聚醯亞胺層)，並且作為其形成方法，採用將聚醯亞胺前驅物的溶液塗佈於金屬層 10 上的流延法，並控制塗佈、乾燥、醯亞胺化的各條件。

【0031】 條件 (f)：

構成具有不與金屬層 10 接觸的露出面的聚醯亞胺層的聚醯亞胺為非熱塑性。

藉由由非熱塑性聚醯亞胺構成具有不與金屬層 10 接觸的露出面的聚醯亞胺層 (最表面聚醯亞胺層)，熱膨脹係數的控制變得

容易，翹曲得到抑制。另外，藉由由非熱塑性聚醯亞胺形成最表面聚醯亞胺層，能夠減小作為不與金屬層 10 接觸的露出面的元件形成面 S 的算術平均粗糙度 (Ra)，確保平滑性。關於最表面聚醯亞胺層所使用的非熱塑性聚醯亞胺的具體結構，將在後面敘述。

【0032】 就取得作為絕緣樹脂層而所需的強度與柔性的平衡的觀點而言，聚醯亞胺絕緣層 20 的拉伸彈性係數較佳為 3 GPa 以上且 15 GPa 以下的範圍內，更佳為 5 GPa 以上且 12 GPa 以下的範圍內。若聚醯亞胺絕緣層 20 的拉伸彈性係數未滿 3 GPa，則機械強度不充分。另一方面，若聚醯亞胺絕緣層 20 的拉伸彈性係數超過 15 GPa，則絕緣樹脂層變脆，有柔性下降的傾向。

【0033】 聚醯亞胺絕緣層 20 的拉伸彈性係數相對於金屬層 10 的拉伸彈性係數之比（聚醯亞胺絕緣層 20 的拉伸彈性係數/金屬層 10 的拉伸彈性係數）較佳為 1/70 以上且 1/10 以下的範圍內。藉由為此種範圍內，可抑制翹曲、確保柔性，故適合作為電子元件基板。

【0034】 接下來，對用於構成聚醯亞胺絕緣層 20 的非熱塑性聚醯亞胺及熱塑性聚醯亞胺進行說明。再者，所謂「非熱塑性聚醯亞胺」，一般是即便進行加熱亦不會顯示出軟化、接著性的聚醯亞胺，本發明中是指使用動態黏彈性測定裝置（動態機械分析儀（Dynamic Mechanical Analyzer, DMA））測定出的 30°C 下的儲存彈性係數為 1.0×10^9 Pa 以上、350°C 下的儲存彈性係數為 1.0×10^8 Pa 以上的聚醯亞胺。另外，所謂「熱塑性聚醯亞胺」，一般是可明確

地確認玻璃轉移溫度（ T_g ）的聚醯亞胺，本發明中是指使用 DMA 測定出的 30°C 下的儲存彈性係數為 1.0×10^9 Pa 以上、350°C 下的儲存彈性係數未滿 1.0×10^8 Pa 的聚醯亞胺。

【0035】 非熱塑性聚醯亞胺：

構成非熱塑性聚醯亞胺層 23 的非熱塑性聚醯亞胺為包含四羧酸殘基及二胺殘基者。再者，本發明中，所謂四羧酸殘基表示由四羧酸二酐所衍生的四價基，所謂二胺殘基表示由二胺化合物所衍生的二價基。非熱塑性聚醯亞胺較佳為包含由芳香族四羧酸二酐所衍生的芳香族四羧酸殘基及由芳香族二胺所衍生的芳香族二胺殘基。

【0036】 （四羧酸殘基）

非熱塑性聚醯亞胺較佳為含有由 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐（3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride，BPDA）及 1,4-伸苯基雙(偏苯三甲酸單酯)二酐（1,4-phenylene bis(trimellitic acid monoester)dianhydride，TAHQ）中的至少一種所衍生的四羧酸殘基以及由均苯四甲酸二酐（pyromellitic dianhydride，PMDA）及 2,3,6,7-萘四羧酸二酐（2,3,6,7-naphthalene tetracarboxylic dianhydride，NTCDA）中的至少一種所衍生的四羧酸殘基作為四羧酸殘基。

【0037】 由 BPDA 所衍生的四羧酸殘基（以下，亦稱為「BPDA 殘基」）及由 TAHQ 所衍生的四羧酸殘基（以下，亦稱為「TAHQ 殘基」）容易形成聚合物的有序結構，可藉由抑制分子的運動而使

吸濕性下降。BPDA 殘基可賦予作為聚醯亞胺前驅物的聚醯胺酸的凝膠膜的自我支撐性，但另一方面，有使醯亞胺化後的熱膨脹係數（coefficient of thermal expansion，CTE）增大，並且降低玻璃轉移溫度而使耐熱性下降的傾向。

【0038】 另外，由均苯四甲酸二酐所衍生的四羧酸殘基（以下，亦稱為「PMDA 殘基」）及由 2,3,6,7-萘四羧酸二酐所衍生的四羧酸殘基（以下，亦稱為「NTCDA 殘基」）具有剛直性，因此是提高面內配向性、將 CTE 抑制得低，並且承擔控制玻璃轉移溫度的作用的殘基。另一方面，PMDA 殘基由於分子量小，因此若其量變得過多，則聚合物的醯亞胺基濃度變高，極性基增加而吸濕性增加。另外，NTCDA 殘基有因剛直性高的萘骨架而膜容易變脆，使彈性係數增大的傾向。

【0039】 就以上觀點而言，構成非熱塑性聚醯亞胺層 23 的非熱塑性聚醯亞胺中，相對於全部四羧酸殘基的 100 莫耳份，BPDA 殘基及 TAHQ 殘基中的至少一種以及 PMDA 殘基及 NTCDA 殘基中的至少一種的合計可為 80 莫耳份以上，較佳為 90 莫耳份以上。

【0040】 PMDA 及 NTCDA 具有剛直骨架，因此與其他一般的酸酐成分相比，能夠控制聚醯亞胺中的分子的面內配向性，具有抑制熱膨脹係數（CTE）及提高玻璃轉移溫度（T_g）的效果。另外，與 PMDA 相比，BPDA 及 TAHQ 的分子量大，因此藉由裝入比率的增加，醯亞胺基濃度下降，藉此對吸濕率的下降具有效果。另一方面，若 BPDA 及 TAHQ 的裝入比率增加，則聚醯亞胺中的分

子的面內配向性下降，導致 CTE 的增加。就此種觀點而言，相對於原料的全部酸酐成分的 100 莫耳份，PMDA 及 NTCDA 的合計裝入量較佳為 40 莫耳份以上。若相對於原料的全部酸酐成分的 100 莫耳份，PMDA 及 NTCDA 的合計裝入量未滿 40 莫耳份，則分子的面內配向性下降，低 CTE 化變得困難，另外 Tg 的下降所引起的加熱時的膜的耐熱性或尺寸穩定性下降。

【0041】 另外，BPDA 及 TAHQ 對由分子運動的抑制或醯亞胺基濃度的降低所引起的吸濕率下降具有效果，但會使作為醯亞胺化後的聚醯亞胺膜的 CTE 增大。就此種觀點而言，相對於原料的全部酸酐成分的 100 莫耳份，BPDA 及 TAHQ 的合計裝入量較佳為不超過 60 莫耳份，更佳為 20 莫耳份～50 莫耳份的範圍內。

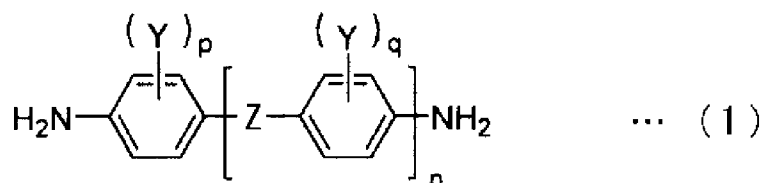
【0042】 作為構成非熱塑性聚醯亞胺層 23 的非熱塑性聚醯亞胺中所含的所述 BPDA 殘基、TAHQ 殘基、PMDA 殘基、NTCDA 殘基以外的四羧酸殘基，例如可列舉由 3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸二酐、4,4'-氧基二鄰苯二甲酸酐、2,3',3,4'-聯苯四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,3,3',4'-二苯甲酮四羧酸二酐或 3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,3',3,4'-二苯基醚四羧酸二酐、雙(2,3-二羧基苯基)醚二酐、3,3'',4,4''-對三聯苯四羧酸二酐、2,3,3'',4''-對三聯苯四羧酸二酐或 2,2'',3,3''-對三聯苯四羧酸二酐、2,2-雙(2,3-二羧基苯基)-丙烷二酐或 2,2-雙(3,4-二羧基苯基)-丙烷二酐、雙(2,3-二羧基苯基)甲烷二酐或雙(3,4-二羧基苯基)甲烷二酐、雙(2,3-二羧基苯基)砒二酐或雙(3,4-二羧基苯基)砒二酐、1,1-雙(2,3-二羧基苯基)

乙烷二酐或 1,1-雙(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、1,2,7,8-菲-四羧酸二酐、1,2,6,7-菲-四羧酸二酐或 1,2,9,10-菲-四羧酸二酐、2,3,6,7-蒽四羧酸二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)四氟丙烷二酐、2,3,5,6-環己烷二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、4,8-二甲基-1,2,3,5,6,7-六氫萘-1,2,5,6-四羧酸二酐、2,6-二氯萘-1,4,5,8-四羧酸二酐或 2,7-二氯萘-1,4,5,8-四羧酸二酐、2,3,6,7- (或 1,4,5,8-) 四氯萘-1,4,5,8- (或 2,3,6,7-) 四羧酸二酐、2,3,8,9-芘-四羧酸二酐、3,4,9,10-芘-四羧酸二酐、4,5,10,11-芘-四羧酸二酐或 5,6,11,12-芘-四羧酸二酐、環戊烷-1,2,3,4-四羧酸二酐、吡嗪-2,3,5,6-四羧酸二酐、吡咯啉-2,3,4,5-四羧酸二酐、噻吩-2,3,4,5-四羧酸二酐、4,4'-雙(2,3-二羧基苯氧基)二苯基甲烷二酐、乙二醇雙偏苯三酸酐等芳香族四羧酸二酐所衍生的四羧酸殘基。

【0043】 (二胺殘基)

作為構成非熱塑性聚醯亞胺層 23 的非熱塑性聚醯亞胺中所含的二胺殘基，較佳為由通式 (1) 所表示的二胺化合物所衍生的二胺殘基。

【0044】 [化 1]



【0045】 式(1)中，連結基 Z 表示單鍵、-COO-或-NHCO-，Y 獨立地表示鹵素原子或者可經苯基取代的碳數 1~3 的一價烴基或碳數 1~3 的烷氧基、或烯基，n 表示 0~2 的整數，p 及 q 獨立地表示 0~4 的整數。此處，所謂「獨立地」是指所述式(1)中，多個取代基 Y、進而整數 p、q 可相同亦可不同。再者，所述式(1)中，末端的兩個胺基中的氫原子可經取代，例如亦可為-NR₂R₃(此處，R₂、R₃ 獨立地表示烷基等任意的取代基)。

【0046】 通式(1)所表示的二胺化合物(以下，有時表述為「二胺(1)」)是具有一個至三個苯環的芳香族二胺。二胺(1)具有剛直結構，因此具有對聚合物整體賦予有序結構的作用。因此，可獲得透氣性低、低吸濕性的聚醯亞胺，可減少分子鏈內部的水分。此處，作為連結基 Z，較佳為單鍵。

【0047】 作為二胺(1)，例如可列舉：1,4-二胺基苯(p-PDA；對苯二胺(p-phenylenediamine))、2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯(2,2'-dimethyl-4,4'-diaminobiphenyl, m-TB)、2,2'-二乙基-4,4'-二胺基聯苯(2,2'-diethyl-4,4'-diaminobiphenyl, m-EB)、2,2'-二乙氧基-4,4'-二胺基聯苯(2,2'-diethoxy-4,4'-diaminobiphenyl, m-EOB)、2,2'-二丙氧基-4,4'-二胺基聯苯(2,2'-dipropoxy-4,4'-diaminobiphenyl, m-POB)、2,2'-正丙基-4,4'-二胺基聯苯(2,2'-n-propyl-4,4'-diaminobiphenyl, m-NPB)、2,2'-二乙烯基-4,4'-二胺基聯苯(2,2'-divinyl-4,4'-diaminobiphenyl, VAB)、4,4'-二胺基聯苯、4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯

(4,4'-diamino-2,2'-bis(trifluoromethyl)biphenyl, TFMB)、4-胺基苯基-4'-胺基苯甲酸酯(4-aminophenyl-4'-aminobenzoate, APAB)、4,4'-二胺基-2'-甲氧基苯甲醯苯胺(4,4'-diamino-2'-methoxybenzanilide, MABA)等。

【0048】 構成非熱塑性聚醯亞胺層 23 的非熱塑性聚醯亞胺可相對於全部二胺殘基的 100 莫耳份而含有較佳為 20 莫耳份以上、更佳為 50 莫耳份以上由二胺 (1) 所衍生的二胺殘基。藉由以所述範圍內的量使用二胺 (1)，利用源自單體的剛直結構而容易對聚合物整體形成有序結構，容易獲得透氣性低、低吸濕性的非熱塑性聚醯亞胺。

【0049】 作為構成非熱塑性聚醯亞胺層 23 的非熱塑性聚醯亞胺中所含的其他二胺殘基，例如可列舉由 2,2-雙-[4-(3-胺基苯氧基)苯基]丙烷、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]砵、雙[4-(3-胺基苯氧基)]聯苯、雙[1-(3-胺基苯氧基)]聯苯、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]甲烷、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]醚、雙[4-(3-胺基苯氧基)]二苯甲酮、9,9-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]芴、2,2-雙-[4-(4-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-雙-[4-(3-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、4,4'-亞甲基二-鄰甲苯胺、4,4'-亞甲基二-2,6-二甲苯胺、4,4'-亞甲基-2,6-二乙基苯胺、3,3'-二胺基二苯基乙烷、3,3'-二胺基聯苯、3,3'-二甲氧基聯苯胺、3,3''-二胺基-對三聯苯、4,4'-[1,4-伸苯基雙(1-甲基亞乙基)]雙苯胺、4,4'-[1,3-伸苯基雙(1-甲基亞乙基)]雙苯胺、雙(對胺基環己基)甲烷、雙(對-β-胺基-第三

丁基苯基)醚、雙(對-β-甲基-δ-胺基戊基)苯、對-雙(2-甲基-4-胺基戊基)苯、對-雙(1,1-二甲基-5-胺基戊基)苯、1,5-二胺基萘、2,6-二胺基萘、2,4-雙(β-胺基-第三丁基)甲苯、2,4-二胺基甲苯、間二甲苯-2,5-二胺、對二甲苯-2,5-二胺、間二甲苯二胺、對二甲苯二胺、2,6-二胺基吡啶、2,5-二胺基吡啶、2,5-二胺基-1,3,4-噁二唑、哌嗪、2'-甲氧基-4,4'-二胺基苯甲醯苯胺、4,4'-二胺基苯甲醯苯胺、1,3-雙[2-(4-胺基苯基)-2-丙基]苯、6-胺基-2-(4-胺基苯氧基)苯並噁唑、4,4'-二胺基二苯基醚等芳香族二胺化合物所衍生的二胺殘基、由二聚酸的兩個末端羧酸基取代為一級胺基甲基或胺基而成的二聚酸型二胺等脂肪族二胺化合物所衍生的二胺殘基。

【0050】 非熱塑性聚醯亞胺中，藉由選定所述四羧酸殘基及二胺殘基的種類、或者應用兩種以上的四羧酸殘基或二胺殘基時的各自的莫耳比，可控制熱膨脹係數、儲存彈性係數、拉伸彈性係數等。另外，非熱塑性聚醯亞胺中，於具有多個聚醯亞胺的結構單元的情況下，可以嵌段的形式存在，亦可無規存在，但較佳為無規存在。

【0051】 再者，藉由將非熱塑性聚醯亞胺中所含的四羧酸殘基及二胺殘基均設為芳香族基，可提高聚醯亞胺膜於高溫環境下的尺寸精度，因此較佳。

【0052】 非熱塑性聚醯亞胺的醯亞胺基濃度較佳為 33%以下，更佳為 32%以下。此處，「醯亞胺基濃度」是指聚醯亞胺中的醯亞胺基部（-(CO)₂-N-）的分子量除以聚醯亞胺的結構整體的分子量而

得的值。若醯亞胺基濃度超過 33%，則樹脂自身的分子量減小，並且因極性基的增加而吸濕性增加。藉由選擇所述酸酐與二胺化合物的組合而控制非熱塑性聚醯亞胺中的分子的配向性，藉此抑制伴隨醯亞胺基濃度降低的 CTE 的增加，確保低吸濕性。

【0053】 非熱塑性聚醯亞胺的重量平均分子量例如較佳為 10,000~400,000 的範圍內，更佳為 50,000~350,000 的範圍內。若重量平均分子量未滿 10,000，則有膜的強度下降而容易脆化的傾向。另一方面，若重量平均分子量超過 400,000，則有黏度過度增加而於塗敷作業時容易產生膜厚度不均、條紋等不良情況的傾向。

【0054】 就耐熱性的觀點而言，非熱塑性聚醯亞胺層 23 的玻璃轉移溫度 (T_g) 較佳為 280°C 以上。

【0055】 另外，構成非熱塑性聚醯亞胺層 23 的非熱塑性聚醯亞胺中，作為任意成分，可適當調配例如塑化劑、環氧樹脂等其他硬化樹脂成分、硬化劑、硬化促進劑、偶合劑、填充劑、溶劑、阻燃劑等。

【0056】 熱塑性聚醯亞胺：

熱塑性聚醯亞胺層 21 介於金屬層 10 與非熱塑性聚醯亞胺層 23 之間而作為接著層發揮功能，因此較佳為具有優異的接著性。構成熱塑性聚醯亞胺層 21 的熱塑性聚醯亞胺為包含四羧酸殘基及二胺殘基者，較佳為包含由芳香族四羧酸二酐所衍生的芳香族四羧酸殘基及由芳香族二胺所衍生的芳香族二胺殘基。

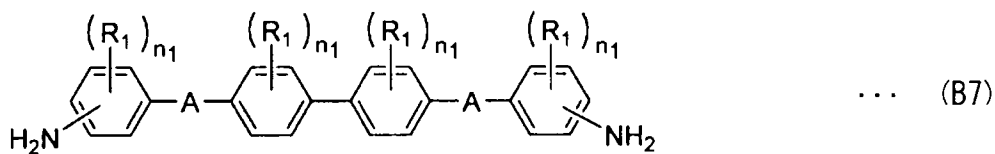
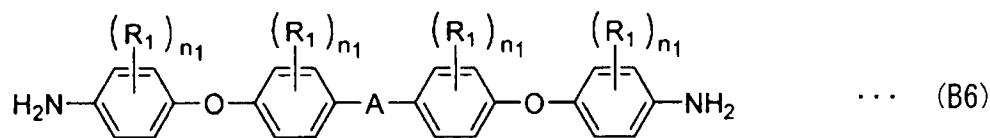
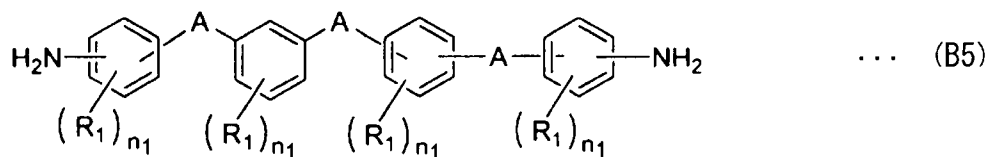
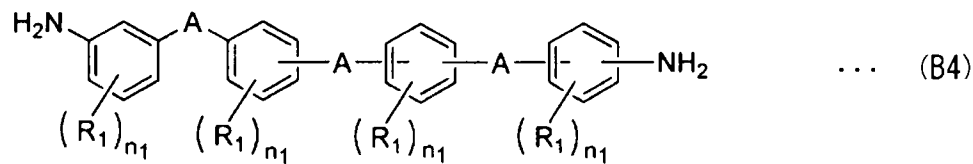
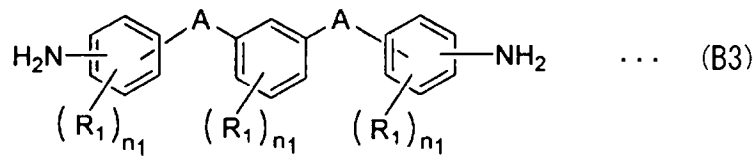
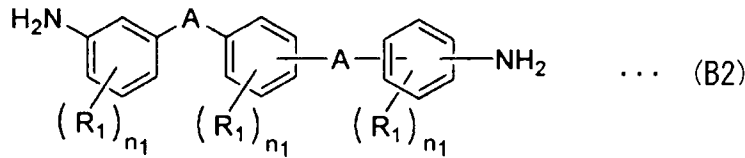
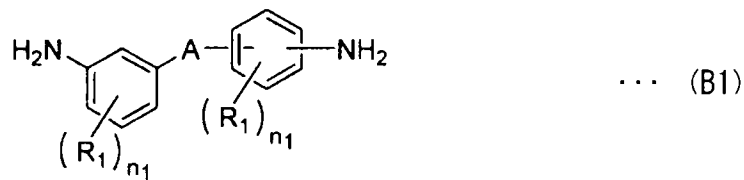
【0057】（四羧酸殘基）

作為構成熱塑性聚醯亞胺層 21 的熱塑性聚醯亞胺中使用的四羧酸殘基，可使用與作為構成所述非熱塑性聚醯亞胺層 23 的非熱塑性聚醯亞胺中的四羧酸殘基而例示者相同者。

【0058】（二胺殘基）

作為構成熱塑性聚醯亞胺層 21 的熱塑性聚醯亞胺中所含的二胺殘基，較佳為由通式（B1）～通式（B7）所表示的二胺化合物所衍生的二胺殘基。

【0059】 [化 2]



【0060】 式 (B1) ~ 式 (B7) 中， R_1 獨立地表示碳數 1~6 的一價烴基或烷氧基，連結基 A 獨立地表示選自 -O-、-S-、-CO-、-SO-、-SO₂-、-COO-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-NH- 或 -CONH- 中的二價基， n_1 獨立地表示 0~4 的整數。其中，自式 (B3) 中去除與式 (B2) 重覆者，自式 (B5) 中去除與式 (B4) 重覆者。此處，所謂「獨

立地」是指所述式(B1)~式(B7)內的一個或兩個以上中，多個連結基A、多個 R_1 或多個 n_1 可相同亦可不同。再者，所述式(B1)~式(B7)中，末端的兩個胺基中的氫原子可經取代，例如亦可為 $-NR_3R_4$ （此處， R_3 、 R_4 獨立地表示烷基等任意的取代基）。

【0061】 式(B1)所表示的二胺（以下，有時表述為「二胺(B1)」）是具有兩個苯環的芳香族二胺。認為該二胺(B1)藉由直接鍵結於至少一個苯環上的胺基與二價連結基A處於間位，聚醯亞胺分子鏈所具有的自由度增加而具有高彎曲性，有助於聚醯亞胺分子鏈的柔軟性的提高。因此，藉由使用二胺(B1)，聚醯亞胺的熱塑性提高。此處，作為連結基A，較佳為 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 。

【0062】 作為二胺(B1)，例如可列舉：3,3'-二胺基二苯基甲烷、3,3'-二胺基二苯基丙烷、3,3'-二胺基二苯基硫醚、3,3'-二胺基二苯基砜、3,3'-二胺基二苯基醚、3,4'-二胺基二苯基醚、3,4'-二胺基二苯基甲烷、3,4'-二胺基二苯基丙烷、3,4'-二胺基二苯基硫醚、3,3'-二胺基二苯甲酮、(3,3'-雙胺基)二苯基胺等。

【0063】 式(B2)所表示的二胺（以下，有時表述為「二胺(B2)」）是具有三個苯環的芳香族二胺。認為該二胺(B2)藉由直接鍵結於至少一個苯環上的胺基與二價連結基A處於間位，聚醯亞胺分子鏈所具有的自由度增加而具有高彎曲性，有助於聚醯亞胺分子鏈的柔軟性的提高。因此，藉由使用二胺(B2)，聚醯亞胺的熱塑性提高。此處，作為連結基A，較佳為 $-O-$ 。

【0064】 作為二胺 (B2)，例如可列舉：1,4-雙(3-胺基苯氧基)苯、3-[4-(4-胺基苯氧基)苯氧基]苯胺、3-[3-(4-胺基苯氧基)苯氧基]苯胺等。

【0065】 式 (B3) 所表示的二胺 (以下，有時表述為「二胺 (B3)」) 是具有三個苯環的芳香族二胺。認為該二胺 (B3) 藉由直接鍵結於一個苯環上的兩個二價連結基 A 彼此處於間位，聚醯亞胺分子鏈所具有的自由度增加而具有高彎曲性，有助於聚醯亞胺分子鏈的柔軟性的提高。因此，藉由使用二胺 (B3)，聚醯亞胺的熱塑性提高。此處，作為連結基 A，較佳為-O-。

【0066】 作為二胺 (B3)，例如可列舉：1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯 (1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene, TPE-R)、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯 (1,3-bis(3-aminophenoxy)benzene, APB)、4,4'-[2-甲基-(1,3-伸苯基)雙氧基]雙苯胺、4,4'-[4-甲基-(1,3-伸苯基)雙氧基]雙苯胺、4,4'-[5-甲基-(1,3-伸苯基)雙氧基]雙苯胺等。

【0067】 式 (B4) 所表示的二胺 (以下，有時表述為「二胺 (B4)」) 是具有四個苯環的芳香族二胺。認為該二胺 (B4) 藉由直接鍵結於至少一個苯環上的胺基與二價連結基 A 處於間位，而具有高彎曲性，有助於聚醯亞胺分子鏈的柔軟性的提高。因此，藉由使用二胺 (B4)，聚醯亞胺的熱塑性提高。此處，作為連結基 A，較佳為-O-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-SO₂-、-CO-、-CONH-。

【0068】 作為二胺 (B4)，可列舉：雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]甲烷、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]丙烷、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]醚、

雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]砜、雙[4-(3-胺基苯氧基)]二苯甲酮、雙[4,4'-(3-胺基苯氧基)]苯甲醯苯胺等。

【0069】 式(B5)所表示的二胺(以下,有時表述為「二胺(B5)」)是具有四個苯環的芳香族二胺。認為該二胺(B5)藉由直接鍵結於至少一個苯環上的兩個二價連結基 A 彼此處於間位,聚醯亞胺分子鏈所具有的自由度增加而具有高彎曲性,有助於聚醯亞胺分子鏈的柔軟性的提高。因此,藉由使用二胺(B5),聚醯亞胺的熱塑性提高。此處,作為連結基 A,較佳為-O-。

【0070】 作為二胺(B5),可列舉 4-[3-[4-(4-胺基苯氧基)苯氧基]苯氧基]苯胺、4,4'-[氧基雙(3,1-仲苯氧基)]雙苯胺等。

【0071】 式(B6)所表示的二胺(以下,有時表述為「二胺(B6)」)是具有四個苯環的芳香族二胺。認為該二胺(B6)藉由具有至少兩個醚鍵而具有高彎曲性,有助於聚醯亞胺分子鏈的柔軟性的提高。因此,藉由使用二胺(B6),聚醯亞胺的熱塑性提高。此處,作為連結基 A,較佳為-C(CH₃)₂-、-O-、-SO₂-、-CO-。

【0072】 作為二胺(B6),例如可列舉:2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷(2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane, BAPP)、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]醚(bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]ether, BAPE)、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]砜(bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]sulfone, BAPS)、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]酮(bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]ketone, BAPK)等。

【0073】 式(B7)所表示的二胺(以下,有時表述為「二胺(B7)」)是具有四個苯環的芳香族二胺。該二胺(B7)於二苯基骨架的兩側分別具有彎曲性高的二價連結基 A,因此認為有助於聚醯亞胺分子鏈的柔軟性的提高。因此,藉由使用二胺(B7),聚醯亞胺的熱塑性提高。此處,作為連結基 A,較佳為-O-。

【0074】 作為二胺(B7),例如可列舉雙[4-(3-胺基苯氧基)]聯苯、雙[4-(4-胺基苯氧基)]聯苯等。

【0075】 構成熱塑性聚醯亞胺層 21 的熱塑性聚醯亞胺可相對於全部二胺殘基的 100 莫耳份,於 60 莫耳份以上、較佳為 60 莫耳份以上且 100 莫耳份以下的範圍內、更佳為 70 莫耳份以上且 100 莫耳份以下的範圍內含有由選自二胺(B1)~二胺(B7)中的至少一種二胺化合物所衍生的二胺殘基。二胺(B1)~二胺(B7)含有具有彎曲性的分子結構,因此藉由以所述範圍內的量來使用選自該些化合物中的至少一種二胺化合物,可提高聚醯亞胺分子鏈的柔軟性,且賦予熱塑性。若相對於全部二胺成分的 100 莫耳份,原料中的二胺(B1)~二胺(B7)的合計量未滿 60 莫耳份,則聚醯亞胺樹脂的柔軟性不足而無法獲得充分的熱塑性。

【0076】 另外,作為構成熱塑性聚醯亞胺層 21 的熱塑性聚醯亞胺中所含的二胺殘基,亦較佳為由通式(1)所表示的二胺化合物所衍生的二胺殘基。關於式(1)所表示的二胺化合物[二胺(1)],如非熱塑性聚醯亞胺的說明中所述般。二胺(1)具有剛直結構,且具有對聚合物整體賦予有序結構的作用,因此可藉由抑制分子

的運動而使吸濕性下降。進而，藉由用作熱塑性聚醯亞胺的原料，可獲得透氣性低、長期耐熱接著性優異的聚醯亞胺。

【0077】 構成熱塑性聚醯亞胺層 21 的熱塑性聚醯亞胺可於較佳為 1 莫耳份以上且 40 莫耳份以下的範圍內、更佳為 5 莫耳份以上且 30 莫耳份以下的範圍內含有由二胺 (1) 所衍生的二胺殘基。藉由以所述範圍內的量來使用二胺 (1)，利用源自單體的剛直結構而對聚合物整體形成有序結構，因此可獲得為熱塑性同時透氣性及吸濕性低、長期耐熱接著性優異的聚醯亞胺。

【0078】 構成熱塑性聚醯亞胺層 21 的熱塑性聚醯亞胺可於不損及發明的效果的範圍內包含由二胺 (1)、二胺 (B1) ~ 二胺 (B7) 以外的二胺化合物所衍生的二胺殘基。

【0079】 熱塑性聚醯亞胺中，藉由選定所述四羧酸殘基及二胺殘基的種類、或者應用兩種以上的四羧酸殘基或二胺殘基時的各自的莫耳比，可控制熱膨脹係數、拉伸彈性係數、玻璃轉移溫度等。另外，熱塑性聚醯亞胺中，於具有多個聚醯亞胺的結構單元的情況下，可以嵌段的形式存在，亦可無規存在，但較佳為無規存在。

【0080】 再者，藉由將熱塑性聚醯亞胺中所含的四羧酸殘基及二胺殘基均設為芳香族基，可提高聚醯亞胺膜於高溫環境下的尺寸精度。

【0081】 熱塑性聚醯亞胺的醯亞胺基濃度較佳為 33% 以下，更佳為 32% 以下。此處，「醯亞胺基濃度」是指聚醯亞胺中的醯亞胺基部 (-(CO)₂-N-) 的分子量除以聚醯亞胺的結構整體的分子量而得

的值。若醯亞胺基濃度超過 33%，則樹脂自身的分子量減小，並且因極性基的增加而吸濕性增加。藉由選擇所述二胺化合物的組合而控制熱塑性聚醯亞胺中的分子的配向性，藉此抑制伴隨醯亞胺基濃度降低的 CTE 的增加，確保低吸濕性。

【0082】 熱塑性聚醯亞胺的重量平均分子量例如較佳為 10,000～400,000 的範圍內，更佳為 50,000～350,000 的範圍內。若重量平均分子量未滿 10,000，則有膜的強度下降而容易脆化的傾向。另一方面，若重量平均分子量超過 400,000，則有黏度過度增加而於塗敷作業時容易發生膜厚度不均、條紋等不良情況的傾向。

【0083】 構成熱塑性聚醯亞胺層 21 的熱塑性聚醯亞胺介於金屬層 10 與非熱塑性聚醯亞胺層 23 之間而作為接著層發揮功能，因此為了防止金屬元素向聚醯亞胺絕緣層 20 的擴散，最佳為完全醯亞胺化的結構。其中，聚醯亞胺的一部分亦可成為醯胺酸。其醯亞胺化率是使用傅立葉轉換紅外分光光度計（市售品：日本分光製造的 FT/IR620），並利用一次反射衰減全反射（Attenuated Total Reflectance，ATR）法測定聚醯亞胺薄膜的紅外線吸收光譜，藉此以 1015 cm^{-1} 附近的苯環吸收體為基準，根據 1780 cm^{-1} 的源自醯亞胺基的 C=O 伸縮的吸光度而算出。

【0084】 另外，熱塑性聚醯亞胺層 21 中使用的樹脂中，除了聚醯亞胺以外，作為任意成分，可適當調配例如塑化劑、環氧樹脂等其他硬化樹脂成分、硬化劑、硬化促進劑、無機填料、偶合劑、填充劑、溶劑、阻燃劑等。

【0085】（聚醯亞胺的合成）

構成聚醯亞胺絕緣層 20 的聚醯亞胺可藉由使所述酸酐與二胺於溶媒中反應且於生成前驅物樹脂後進行加熱閉環來製造。例如，使大致等莫耳的酸酐成分與二胺成分溶解於有機溶媒中，於 0°C~100°C 的範圍內的溫度下攪拌 30 分鐘~24 小時而進行聚合反應，藉此獲得作為聚醯亞胺的前驅物的聚醯胺酸。於反應時，以生成的前驅物於有機溶媒中處於 5 重量%~30 重量%的範圍內、較佳為 10 重量%~20 重量%的範圍內的方式溶解反應成分。作為聚合反應中使用的有機溶媒，例如可列舉：N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺（N,N-dimethyl acetamide, DMAc）、N-甲基-2-吡咯啉酮、2-丁酮、二甲基亞砷、硫酸二甲酯、環己酮、二噁烷、四氫呋喃、二甘醇二甲醚（diglyme）、三甘醇二甲醚等。亦可將該些溶媒併用使用兩種以上，進而亦能夠併用如二甲苯、甲苯般的芳香族烴。另外，作為此種有機溶媒的使用量，並無特別限制，但較佳為調整為如藉由聚合反應而獲得的聚醯胺酸溶液（聚醯亞胺前驅物溶液）的濃度成為 5 重量%~30 重量%左右般的使用量來使用。

【0086】 於聚醯亞胺的合成中，所述酸酐及二胺分別可僅使用其中一種，亦可併用使用兩種以上。藉由選定酸酐及二胺的種類、或者使用兩種以上的酸酐或二胺時的各自的莫耳比，可控制熱膨脹性、接著性、玻璃轉移溫度等。

【0087】 所合成的前驅物通常有利的是作為反應溶媒溶液使

用，但可視需要進行濃縮、稀釋或置換為其他有機溶媒。另外，前驅物一般而言溶媒可溶性優異，因此可有利地使用。使前驅物醯亞胺化的方法並無特別限制，例如可較佳地採用如下熱處理：於所述溶媒中在 80°C~400°C 的範圍內的溫度條件下用時 1 小時~24 小時進行加熱。

【0088】 具有以上結構的本實施方式的柔性電子元件用覆金屬積層板 30 當於 23°C、濕度 50% 的氣氛下，以 24 小時調濕後的 50 mm 見方的中央部的凸面接觸到平坦的面上的方式靜置，將四角的浮起量的最大值作為翹曲量時，翹曲量為 10 mm 以下。若翹曲量超過 10 mm，則處理性下降，並且變得難以於聚醯亞胺絕緣層 20 的元件形成面 S（不與金屬層 10 接觸的露出面）形成有機 EL 層。

【0089】 就確保阻氣性的觀點而言，本實施方式的柔性電子元件用覆金屬積層板 30 的水蒸氣透過率較佳為 10^{-6} g/(m²·day) 以下。

【0090】 [柔性電子元件用覆金屬積層板的製造方法]

本實施方式的柔性電子元件用覆金屬積層板 30 較佳為藉由所謂的流延法來形成聚醯亞胺絕緣層 20。流延法是將作為聚醯亞胺的前驅物的聚醯胺酸的樹脂溶液塗佈於作為金屬層 10 的原料的金屬箔上形成塗佈膜後，藉由熱處理來使其乾燥、硬化的方法。流延法中，聚醯亞胺絕緣層 20 的厚度、熱膨脹係數、濕度膨脹係數、聚醯亞胺絕緣層 20 的元件形成面 S 的平滑性、及與金屬層 10 的密接性的控制變得容易。

【0091】 於流延法中，塗佈膜可藉由將聚醯胺酸的樹脂溶液塗佈

於成為金屬層 10 的金屬箔上後進行乾燥來形成。該情況下，可於聚醯胺酸溶液之上依次塗佈包含不同構成成分的其他聚醯胺酸溶液來形成，另外，亦可塗佈兩次以上相同構成的聚醯胺酸溶液。另外，亦可藉由多層擠出而同時積層形成多層塗佈膜。另外，亦能夠將聚醯胺酸的塗佈膜暫時醯亞胺化而製成單層或多層的聚醯亞胺層後，進而於其上塗佈聚醯胺酸的樹脂溶液，進行醯亞胺化而形成聚醯亞胺絕緣層 20。塗佈的方法並無特別限制，例如能夠利用缺角輪、模具、刮刀、模唇等塗佈機進行塗佈。該情況下，不鏽鋼箔可使用切片狀、輥狀的不鏽鋼箔或者環形帶狀等形狀的不鏽鋼箔。為了獲得生產性，有效率的是設為輥狀或環形帶狀的形態，並設為能夠連續生產的形式。

【0092】 醯亞胺化的方法並無特別限制，例如可較佳地採用如下熱處理：於 80°C~400°C的範圍內的溫度條件下加熱 1 分鐘~60 分鐘的範圍內的時間。為了抑制金屬層 10 的氧化，較佳為低氧氣氛下的熱處理，具體而言，較佳為於氮氣或稀有氣體等惰性氣體氣氛下、氫氣等還原氣體氣氛下、或者真空中進行。藉由熱處理，塗佈膜中的聚醯胺酸進行醯亞胺化，形成聚醯亞胺。

【0093】 關於本實施方式的柔性電子元件用覆金屬積層板 30 的製造方法，列舉藉由流延法來製造金屬層 10 為不鏽鋼層的柔性電子元件用覆金屬積層板 30 的情況為例，更具體地進行說明。

【0094】 首先，準備不鏽鋼箔。然後，於該不鏽鋼箔上塗佈聚醯胺酸的樹脂溶液，並進行乾燥，藉此形成第一層塗佈膜。第一層

塗佈膜於圖 1 所示的形態中為非熱塑性聚醯亞胺的前驅物樹脂層，於圖 2 所示的形態中為熱塑性聚醯亞胺的前驅物樹脂層。圖 2 所示的形態中，於第一層塗佈膜上進一步塗佈聚醯胺酸的樹脂溶液，並進行乾燥，藉此形成第二層塗佈膜。該情況下，第二層塗佈膜為非熱塑性聚醯亞胺的前驅物樹脂層。根據需要，亦可在選擇聚醯胺酸的種類的同時，以相同方式依次形成第三層以後的塗佈膜。

其後，對單層或多層的前驅物樹脂層進行熱處理，對各前驅物樹脂層的聚醯胺酸進行醯亞胺化，藉此可製作於作為金屬層 10 的不鏽鋼層上積層有包含單層或多層的聚醯亞胺絕緣層 20 的柔性電子元件用覆金屬積層板 30。

【0095】 [柔性電子元件]

本發明的一實施方式的柔性電子元件具備所述柔性電子元件用覆金屬積層板 30。例如，於柔性電子元件為有機 EL 元件的情況下，雖省略圖示，但包括柔性電子元件用覆金屬積層板 30、以及積層於該柔性電子元件用覆金屬積層板 30 的聚醯亞胺絕緣層 20 的元件形成面 S（不與金屬層 10 接觸的露出面）且包含有機 EL 元件的層（有機 EL 層）。此處，關於有機 EL 層及其他構成，與一般的柔性有機 EL 元件相同。

[實施例]

【0096】 以下，基於實施例而具體地說明本發明的內容，但本發明並不限定於該些實施例的範圍。再者，於以下實施例中，只要

無特別說明，則各種測定、評價為利用下述者。

【0097】 [黏度的測定]

黏度是利用帶恆溫水槽的錐板式黏度計（東京計器（TOKIMEC）公司製造），於 25°C 下對合成例中獲得的聚醯胺酸溶液進行測定。

【0098】 [熱膨脹係數（CTE）的測定]

1) 聚醯亞胺膜的 CTE

使用熱機械分析儀（布魯克（Bruker）公司製造，商品名：4000SA），一邊對 3 mm×20 mm 的尺寸的聚醯亞胺膜施加 5.0 g 的負荷一邊以 10°C/分鐘的升溫速度自 30°C 升溫至 250°C，進而於該溫度下保持 10 分鐘後，以 5°C/分鐘的速度冷卻，求出自 250°C 至 100°C 的平均熱膨脹係數（熱膨脹係數，CTE）。

2) 金屬箔的 CTE

一邊利用熱機械分析（thermomechanical analysis）（TMA：裝置名 TMA/SS6100）裝置對 3 mm×15 mm 的尺寸的金屬箔施加 5.0 g 的負荷，一邊以一定的升溫速度（10°C/min）、降溫速度（10°C/min）在室溫至 300°C 的溫度範圍內升溫、降溫，進行拉伸試驗，根據伸長量相對於降溫時自 100°C 至 30°C 的溫度變化的變化而測定面方向熱膨脹係數（ppm/K）。

【0099】 [翹曲的測定]

關於翹曲，將 50 mm×50 mm 的尺寸的樣品於 23°C、濕度 50% 的氣氛下調濕 24 小時後，以樣品中央部的凸面接觸到平坦的面上

的方式靜置，測量樣品的四角自靜置面浮起的距離，將其最大值作為翹曲量。於翹曲量超過 10 mm 的情況下視為不良，於為 10 mm 以下的情況下視為良好。

【0100】 [玻璃轉移溫度 (T_g) 的測定]

利用動態熱機械分析裝置對聚醯亞胺膜 (10 mm×22.6 mm) 測定以 5°C/分鐘自 20°C升溫至 500°C時的動態黏彈性，求出玻璃轉移溫度 (Tanδ 極大值：°C)。

【0101】 [熱分解溫度 (Td5) 的測定]

利用精工(SEIKO)公司製造的熱重量分析(TG)裝置 TG/DTA (熱重分析-示差熱分析儀 (Thermogravimetry/differential thermal analyzer)) 6200，於氮氣氣氛下對 10 mg~20 mg 的重量的聚醯亞胺膜測定以一定的速度自 30°C升溫至 550°C時的重量變化，將 200°C下的重量設為零，將重量減少率為 5%時的溫度作為熱分解溫度 (Td5)。

【0102】 [表面粗糙度 (Ra 與 Rz) 的測定]

關於表面粗糙度，使用原子力顯微鏡 (atomic force microscope, AFM) (布魯克 AXS (Bruker AXS) 公司製造，商品名：戴莫生艾肯 (Dimension Icon) 型掃描探針顯微鏡 (Scanning Probe Microscope, SPM))、探針 (布魯克 AXS 公司製造，商品名：TESPA (NCHV)、前端曲率半徑 10 nm、彈簧常數 42 N/m)，於輕拍模式 (tapping mode) 下，在 1 μm×1 μm 的範圍內進行測定，求出算術平均粗糙度 (Ra) 及最大落差 (Rz)。

【0103】 [接著性的測定]

於「翹曲的測定」時，於為了製備樣品而切割為規定尺寸的過程中，聚醯亞胺絕緣層與金屬箔剝離者視為不良，不剝離的樣品視為良好。

【0104】 [吸濕率的測定]

將聚醯亞胺膜（4 cm×20 cm）於 120°C下乾燥 2 小時後，於 23°C/50%RH 的恆溫恆濕機中靜置 24 小時，根據其前後的重量變化，藉由下式而求出。

吸濕率（重量%）=[（吸濕後重量-乾燥後重量）/乾燥後重量]×100

【0105】 [吸濕膨脹係數（coefficient of hygroscopic expansion，CHE）的測定]

將聚醯亞胺膜於 120°C下乾燥 2 小時後，利用布魯克（BRUKER）製造的 TMA4000SA 濕度膨脹係數測定裝置，於 23°C/50%RH 的濕度條件下靜置 24 小時，求出濕度膨脹係數。

【0106】 [拉伸彈性係數的測定]

使用拉力萬能試驗機（奧安特（Orientec）股份有限公司製造，商品名：RTA-250），於拉伸速度 10 mm/min、溫度 23°C、相對濕度 50%RH 的環境下進行拉伸試驗，測定拉伸彈性係數。

【0107】 [水蒸氣透過率的測定]

使用莫萊斯柯 (Moresco) 製造的阻氣評價試驗機，藉由水汽傳送率 (water vapour transmission rate, WVTR) 方法進行測定。於測定面的直徑為 60 mm、40°C、90%RH、試驗差壓 1 atm 的條件下實施水蒸氣透過率的測定。此時，對於透過的水蒸氣的檢測，利用四極系質譜儀 (Quadrupole Mass Spectrometer, QMS) 來檢測氣體。

【0108】 實施例等中使用的略稱表示以下化合物。

PMDA：均苯四甲酸二酐

BPDA：3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐

m-TB：2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯

BAPP：2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷

MABA：4,4'-二胺基-2'-甲氧基苯甲醯苯胺

DAPE：4,4'-二胺基二苯基醚

TPE-R：1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯

DMAc：N,N-二甲基乙醯胺

【0109】 合成例 1～合成例 7

為了合成聚醯胺酸溶液 A～聚醯胺酸溶液 G，於氮氣氣流下，向 300 ml 的可分離燒瓶中加入作為溶劑的 DMAc，以達到表 1 所示的固體成分濃度，一邊進行 10 分鐘攪拌一邊使表 1 所示的二胺成分及酸酐成分於室溫下溶解。其後，將溶液於室溫下繼續攪拌 10 小時，進行聚合反應，製備聚醯胺酸的黏稠的溶液 A～溶液 G。

【0110】 [表 1]

	合成例						
	1	2	3	4	5	6	7
聚醯胺酸溶液	A	B	C	D	E	F	G
m-TB [g]	19.12	9.15	21.24		16.57		2.51
TPE-R [g]	2.92				2.53		15.73
MABA [g]				15.48			
DAPE [g]		7.04		8.01			
BAPP [g]			1.27			23.25	
PMDA [g]	17.18	16.81	21.01	21.52	14.89	11.90	5.07
BPDA [g]	5.79		1.49		5.02	0.84	12.69
DMAc [g]	255	267	255	255	261	264	264
合計[g]	300	300	300	300	300	300	300
黏度[cP]	17380	2992	7890	255	7260	921	1280
固體成分[重量%]	15	11	15	15	13	12	12

【0111】 [實施例 1]

於不鏽鋼箔 1 (SUS304, 厚度: 30 μm , 熱膨脹係數: 17 ppm/K, Ra: 5.12 nm, Rz: 43.3 nm) 上, 以硬化後的厚度成為 4.9 μm 的方式均勻地塗佈聚醯胺酸溶液 A 後, 於 120°C 下加熱乾燥, 去除溶媒。接著, 自 130°C 至 360°C 進行階段性的熱處理, 完成醯亞胺化, 製備覆金屬積層板 1a。

覆金屬積層板 1a 的接著性及翹曲良好, 聚醯亞胺絕緣層的不與不鏽鋼箔 1 接觸的露出面的 Ra 及 Rz 分別為 0.37 nm 及 4.4 nm。將該些結果示於表 2 中。

另外, 使用氯化鐵水溶液, 將覆金屬積層板 1a 的不鏽鋼箔 1 蝕刻去除, 製備聚醯亞胺膜 1a。聚醯亞胺膜 1a 的 CTE 為 5 ppm/K, Td5 為 517°C, Tg 為 365°C, CHE 為 9 ppm/%RH, 吸濕率為 0.91 wt%。將該些結果示於表 3 中。

【0112】 <作為柔性電子元件的評價>

於實施例 1 中製備的覆金屬積層板 1a 的聚醯亞胺絕緣層的表面形成薄膜電晶體，進而於其上依次形成電極、有機 EL 層及電極，並利用玻璃基板將該些氣密密封，製備柔性電子元件 1。將柔性電子元件 1 於 40°C/90%RH 的恆溫恆濕機中靜置 1000 小時，確認到柔性電子元件 1 的亮度的變化為 10%以內。

【0113】 <耐熱性的評價>

將實施例 1 中製備的覆金屬積層板 1a 於氮氣氣氛下自室溫升溫至 400°C，於 400°C 下保持 30 分鐘後，冷卻至室溫。於 400°C 下保持時的氧濃度為 50 ppm 以下。加熱及冷卻後的覆金屬積層板 1a 的接著性良好，另外，將覆金屬積層板 1a 切成 5 cm×5 cm 的尺寸的樣品的翹曲為 0.5 mm，良好。

【0114】 [實施例 2]

使用聚醯胺酸溶液 B，以硬化後的厚度成為 5 μm 的方式進行塗佈，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製備覆金屬積層板 2b 及聚醯亞胺膜 2b。

覆金屬積層板 2b 的接著性及翹曲良好，聚醯亞胺絕緣層的不與不鏽鋼箔 1 接觸的露出面的 Ra 及 Rz 分別為 0.34 nm 及 3.2 nm。將該些結果示於表 2 中。

另外，聚醯亞胺膜 2b 的 CTE 為 11.3 ppm/K，Td5 為 510°C，Tg 為 390°C，CHE 為 14 ppm/%RH，吸濕率為 1.2 wt%。將該些結果示於表 3 中。

【0115】 [實施例 3]

使用聚醯胺酸溶液 C，以硬化後的厚度成為 5 μm 的方式進行塗佈，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製備覆金屬積層板 3c 及聚醯亞胺膜 3c。

覆金屬積層板 3c 的接著性及翹曲良好，聚醯亞胺絕緣層的不與不鏽鋼箔 1 接觸的露出面的 Ra 及 Rz 分別為 0.39 nm 及 4.5 nm。將該些結果示於表 2 中。

另外，聚醯亞胺膜 3c 的 CTE 為 3 ppm/K，Td5 為 510°C，Tg 為 310°C，CHE 為 15 ppm/%RH，吸濕率為 1.3 wt%。將該些結果示於表 3 中。

【0116】 [實施例 4]

使用聚醯胺酸溶液 D，以硬化後的厚度成為 4.9 μm 的方式進行塗佈，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製備覆金屬積層板 4d 及聚醯亞胺膜 4d。

覆金屬積層板 4d 的接著性及翹曲良好，聚醯亞胺絕緣層的不與不鏽鋼箔 1 接觸的露出面的 Ra 及 Rz 分別為 0.32 nm 及 3.1 nm。將該些結果示於表 2 中。

另外，聚醯亞胺膜 4d 的 CTE 為 11.9 ppm/K，Td5 為 492°C，Tg 為 372°C，CHE 為 26 ppm/%RH，吸濕率為 1.6 wt%。將該些結果示於表 3 中。

【0117】 [實施例 5]

使用聚醯胺酸溶液 E，以硬化後的厚度成為 3.2 μm 的方式進

行塗佈，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製備覆金屬積層板 5e 及聚醯亞胺膜 5e。

覆金屬積層板 5e 的接著性及翹曲良好，聚醯亞胺絕緣層的不與不鏽鋼箔 1 接觸的露出面的 Ra 及 Rz 分別為 0.5 nm 及 5.2 nm。將該些結果示於表 2 中。

另外，聚醯亞胺膜 5e 的 CTE 為 2 ppm/K，Td5 為 517°C，Tg 為 365°C，CHE 為 9 ppm/%RH，吸濕率為 0.9 wt%。將該些結果示於表 3 中。

【0118】 [實施例 6]

使用不鏽鋼箔 2 (SUS304，厚度：50 μm ，熱膨脹係數：17 ppm/K，Ra：9.8 nm，Rz：72.2 nm) 來代替不鏽鋼箔 1，且使用聚醯胺酸溶液 B 來代替聚醯胺酸溶液 A，以硬化後的厚度成為 6.3 μm 的方式進行塗佈，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製備覆金屬積層板 6b 及聚醯亞胺膜 6b。

覆金屬積層板 6b 的接著性及翹曲良好，聚醯亞胺絕緣層的不與不鏽鋼箔 2 接觸的露出面的 Ra 及 Rz 分別為 0.34 nm 及 4.2 nm。將該些結果示於表 2 中。

另外，聚醯亞胺膜 6b 的 CTE 為 6.1 ppm/K，Td5 為 510°C，Tg 為 513°C，CHE 為 14 ppm/%RH，吸濕率為 1.2 wt%。將該些結果示於表 3 中。

【0119】 比較例 1

使用聚醯胺酸溶液 F，以硬化後的厚度成為 5.5 μm 的方式進

行塗佈，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製備覆金屬積層板 f 及聚醯亞胺膜 f。

覆金屬積層板 f 的接著性良好，但翹曲不良。另外，聚醯亞胺絕緣層的不與不鏽鋼箔 1 接觸的露出面的 Ra 及 Rz 分別為 0.5 nm 及 4.6 nm。將該些結果示於表 2 中。

另外，聚醯亞胺膜 f 的 CTE 為 56 ppm/K，Td5 為 511°C，Tg 為 310°C，CHE 為 7 ppm/%RH，吸濕率為 0.2 wt%。將該些結果示於表 3 中。

【0120】 比較例 2

使用聚醯胺酸溶液 G，以硬化後的厚度成為 4.7 μm 的方式進行塗佈，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製備覆金屬積層板 g 及聚醯亞胺膜 g。

覆金屬積層板 g 的接著性良好，但翹曲不良。另外，聚醯亞胺絕緣層的不與不鏽鋼箔 1 接觸的露出面的 Ra 及 Rz 分別為 0.68 nm 及 7.8 nm。將該些結果示於表 2 中。

另外，聚醯亞胺膜 g 的 CTE 為 51 ppm/K，Td5 為 511°C，Tg 為 215°C，CHE 為 8 ppm/%RH，吸濕率為 0.3 wt%。將該些結果示於表 3 中。

【0121】 [表 2]

		覆金屬積層板									
		種類	不鏽鋼箔				聚醯亞胺絕緣層			評價	
			厚度 [μm]	聚醯亞胺積層側		厚度 [μm]	表層面側		接著性	翹曲	
				Ra [nm]	Rz [nm]		Ra [nm]	Rz [nm]			
實施例	1	1a	30	5.12	43.3	4.9	0.37	4.4	良好	良好	
	2	2b	30	5.12	43.3	5	0.34	3.2	良好	良好	
	3	3c	30	5.12	43.3	5	0.39	4.5	良好	良好	
	4	4d	30	5.12	43.3	4.9	0.32	3.1	良好	良好	
	5	5e	30	5.12	43.3	3.2	0.5	5.2	良好	良好	
	6	6b	50	9.8	72.2	6.3	0.34	4.2	良好	良好	
比較例	1	f	30	5.12	43.3	5.5	0.5	4.6	良好	不良	
	2	g	30	5.12	43.3	4.7	0.68	7.8	良好	不良	

【0122】 [表 3]

		聚醯亞胺膜						
		種類	厚度 [μm]	CTE [ppm/K]	Td5 [$^{\circ}\text{C}$]	Tg [$^{\circ}\text{C}$]	CHE [ppm/%RH]	吸濕率 [wt%]
實施例	1	1a	4.9	5	517	365	9	0.91
	2	2b	5	11.3	510	390	14	1.2
	3	3c	5	3	510	310	15	1.3
	4	4d	4.9	11.9	492	372	26	1.6
	5	5e	3.2	2	517	365	9	0.9
	6	6b	6.3	6.1	510	513	14	1.2
比較例	1	f	5.5	56	511	310	7	0.2
	2	g	4.7	51	511	215	8	0.3

【0123】 [實施例 7]

於不鏽鋼箔 1 上，以硬化後的厚度成為 1.5 μm 的方式均勻地塗佈聚醯胺酸溶液 F 後，於 120 $^{\circ}\text{C}$ 下加熱乾燥，去除溶媒。接著，以硬化後的厚度成為 3.2 μm 的方式均勻地塗佈聚醯胺酸溶液 A 後，自 130 $^{\circ}\text{C}$ 至 360 $^{\circ}\text{C}$ 進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化，製備覆金屬積層板 7。覆金屬積層板 7 的接著性及翹曲良好，聚醯亞胺絕緣層的不與不鏽鋼箔 1 接觸的露出面的 Ra 及 Rz 分別為 0.38 nm

及 3.2 nm。

另外，以與實施例 1 相同的方式進行蝕刻去除，製備聚醯亞胺膜 7。聚醯亞胺膜 7 的 CTE 為 20 ppm/K，CHE 為 8 ppm/%RH。

【0124】 [實施例 8]

於不鏽鋼箔 1 上，以硬化後的厚度成為 2.2 μm 的方式均勻地塗佈聚醯胺酸溶液 B 後，於 120°C 下加熱乾燥，去除溶媒。接著，以硬化後的厚度成為 3.2 μm 的方式均勻地塗佈聚醯胺酸溶液 A 後，自 130°C 至 360°C 進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化，製備覆金屬積層板 8。

覆金屬積層板 8 的接著性及翹曲良好，聚醯亞胺絕緣層的不與不鏽鋼箔 1 接觸的露出面的 Ra 及 Rz 分別為 0.39 nm 及 3.8 nm。

另外，以與實施例 1 相同的方式進行蝕刻去除，製備聚醯亞胺膜 8。聚醯亞胺膜 8 的 CTE 為 7 ppm/K，CHE 為 11 ppm/%RH。

【0125】 [實施例 9]

使用不鏽鋼箔 3 (SUS444，厚度：25 μm ，熱膨脹係數：11 ppm/K，拉伸彈性係數：215 GPa，Ra：5.58 nm，Rz：36.4 nm) 來代替不鏽鋼箔 1，以聚醯胺酸溶液 A 的硬化後的厚度成為 6.0 μm 的方式進行塗佈，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製備覆金屬積層板 9a 及聚醯亞胺膜 9a。

覆金屬積層板 9a 的接著性及翹曲良好，聚醯亞胺絕緣層的不與不鏽鋼箔 3 接觸的露出面的 Ra 及 Rz 分別為 0.31 nm 及 3.2 nm。將該些結果示於表 4 中。

另外，聚醯亞胺膜 9a 的 CTE 為 -1.6 ppm/K ， T_{d5} 為 517°C ， T_g 為 365°C ，CHE 為 9 ppm/\%RH ，吸濕率為 0.91 wt\% ，拉伸彈性係數為 10.5 GPa 。將該些結果示於表 5 中。

【0126】 [實施例 10]

使用不鏽鋼箔 3 來代替不鏽鋼箔 1，且使用聚醯胺酸溶液 B 來代替聚醯胺酸溶液 A，以硬化後的厚度成為 $6.0 \text{ }\mu\text{m}$ 的方式進行塗佈，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製備覆金屬積層板 10b 及聚醯亞胺膜 10b。

覆金屬積層板 10b 的接著性及翹曲良好，聚醯亞胺絕緣層的不與不鏽鋼箔 3 接觸的露出面的 Ra 及 Rz 分別為 0.25 nm 及 2.1 nm 。將該些結果示於表 4 中。

另外，聚醯亞胺膜 10b 的 CTE 為 6.4 ppm/K ， T_{d5} 為 510°C ， T_g 為 390°C ，CHE 為 14 ppm/\%RH ，吸濕率為 1.2 wt\% ，拉伸彈性係數為 8.5 GPa 。將該些結果示於表 5 中。

【0127】 [實施例 11]

使用鈦箔 1 (TR270C，厚度： $50 \text{ }\mu\text{m}$ ，熱膨脹係數： 11 ppm/K ，拉伸彈性係數： 113 GPa ，Ra： 9.71 nm ，Rz： 97.5 nm) 來代替不鏽鋼箔 1，以硬化後的厚度成為 $6.0 \text{ }\mu\text{m}$ 的方式塗佈聚醯胺酸溶液 A，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製備覆金屬積層板 11a 及聚醯亞胺膜 11a。

覆金屬積層板 11a 的接著性及翹曲良好，聚醯亞胺絕緣層的不與鈦箔 1 接觸的露出面的 Ra 及 Rz 分別為 0.24 nm 及 2.5 nm 。

將該些結果示於表 4 中。

另外，聚醯亞胺膜 11a 的 CTE 為 -1.6 ppm/K，Td5 為 517°C，Tg 為 365°C，CHE 為 9 ppm/%RH，吸濕率為 0.91 wt%，拉伸彈性係數為 10.5 GPa。將該些結果示於表 5 中。

【0128】 [實施例 12]

使用鈦箔 1 來代替不鏽鋼箔 1，且使用聚醯胺酸溶液 B 來代替聚醯胺酸溶液 A，以硬化後的厚度成為 6.0 μm 的方式進行塗佈，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製備覆金屬積層板 12b 及聚醯亞胺膜 12b。

覆金屬積層板 12b 的接著性及翹曲良好，聚醯亞胺絕緣層的不與鈦箔 1 接觸的露出面的 Ra 及 Rz 分別為 0.28 nm 及 3.7 nm。將該些結果示於表 4 中。

另外，聚醯亞胺膜 12b 的 CTE 為 6.4 ppm/K，Td5 為 510°C，Tg 為 390°C，CHE 為 14 ppm/%RH，吸濕率為 1.2 wt%，拉伸彈性係數為 8.5 GPa。將該些結果示於表 5 中。

【0129】 [表 4]

		覆金屬積層板									
		種類	不鏽鋼箔或鈦箔				聚醯亞胺絕緣層			評價	
			厚度 [μm]	聚醯亞胺積層側		厚度 [μm]	表層面側		接著性	翹曲	
				Ra [nm]	Rz [nm]		Ra [nm]	Rz [nm]			
實施例	9	9a	25	5.58	36.4	6	0.31	3.2	良好	良好	
	10	10b	25	5.58	36.4	6	0.25	2.1	良好	良好	
	11	11a	50	9.71	97.5	6	0.24	2.5	良好	良好	
	12	12b	50	9.71	97.5	6	0.28	3.7	良好	良好	

【0130】 [表 5]

		聚醯亞胺膜							
		種類	厚度 [μm]	CTE [ppm/K]	Td5 [$^{\circ}\text{C}$]	Tg [$^{\circ}\text{C}$]	CHE [ppm/%RH]	吸濕率 [wt%]	拉伸彈性係數 [GPa]
實 施 例	9	9a	6	-1.6	517	365	9	0.91	10.5
	10	10b	6	6.4	510	390	14	1.2	8.5
	11	11a	6	-1.6	517	365	9	0.91	10.5
	12	12b	6	6.4	510	390	14	1.2	8.5

【0131】 [實施例 13]

以聚醯胺酸溶液 A 的硬化後的厚度成為 12.2 μm 的方式進行塗佈，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製備覆金屬積層板 13a 及聚醯亞胺膜 13a。

覆金屬積層板 13a 的接著性及翹曲良好，聚醯亞胺絕緣層的不與不鏽鋼箔 1 接觸的露出面的 Ra 及 Rz 分別為 0.57 nm 及 9.4 nm。

另外，聚醯亞胺膜 13a 的 CTE 為 22 ppm/K，Td5 為 517 $^{\circ}\text{C}$ ，Tg 為 365 $^{\circ}\text{C}$ ，CHE 為 9 ppm/%RH，吸濕率為 0.91 wt%。

【0132】 <覆金屬積層板的水蒸氣阻隔性的效果的驗證>

(參考例 1)

將不鏽鋼箔 2 切割為 12 cm \times 12 cm，利用雷射對其中央部進行開孔加工，製備不鏽鋼箔 2'。不鏽鋼箔 2'的雷射入口側（上側）的表面的孔尺寸為直徑 9.1 μm ，雷射出口側（下側）的表面的孔尺寸為直徑 32.3 μm ，成為圓錐形的孔。不鏽鋼箔 2'的水蒸氣透過率為 6.5×10^{-3} g/ (m 2 ·day)。再者，於水蒸氣透過率的評價中，使

水蒸氣自不鏽鋼箔 2'的中央部的上側接觸。

【0133】 (參考實施例 1)

於參考例 1 中製備的不鏽鋼箔 2'的上側之上，以硬化後的厚度成為 5.0 μm 的方式均勻地塗佈聚醯胺酸溶液 A 後，於 120°C 下加熱乾燥，去除溶媒。接著，自 130°C 至 360°C 進行階段性的熱處理，完成醯亞胺化，製備覆金屬積層板 14a'。

對於覆金屬積層板 14a'，於 40°C、90%RH 的條件下，使水蒸氣自聚醯亞胺絕緣層側接觸，用時 4 天進行水蒸氣透過率的測定，但低於測定下限值 ($1.0 \times 10^{-7} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$)，確認到由聚醯亞胺絕緣層所產生的水蒸氣阻隔性的效果高。

【0134】 [實施例 14]

使用不鏽鋼箔 2 來代替不鏽鋼箔 1，以聚醯胺酸溶液 A 的硬化後的厚度成為 5.0 μm 的方式進行塗佈，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製備覆金屬積層板 14a 及聚醯亞胺膜 14a。

對於覆金屬積層板 14a，於 40°C、90%RH 的條件下，使水蒸氣自聚醯亞胺絕緣層側接觸，用時 4 天進行水蒸氣透過率的測定，但低於測定下限值 ($1.0 \times 10^{-7} \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{day})$)。

【0135】 以上，出於例示目的詳細說明了本發明的實施方式，但本發明不受所述實施方式制約。

【符號說明】

【0136】

10:金屬層

20:聚醯亞胺絕緣層

21:熱塑性聚醯亞胺層

23:非熱塑性聚醯亞胺層

30:柔性電子元件用覆金屬積層板

S:元件形成面

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種柔性電子元件用覆金屬積層板，包括金屬層及聚醯亞胺絕緣層，所述聚醯亞胺絕緣層積層於所述金屬層的單面且包含單層或多層聚醯亞胺層，所述柔性電子元件用覆金屬積層板的特徵在於，

所述聚醯亞胺絕緣層滿足下述條件（a）～條件（f）：

（a）厚度為 $3\ \mu\text{m}$ 以上且 $25\ \mu\text{m}$ 以下的範圍內；

（b）相對於所述金屬層的厚度比為 0.1 以上且 0.5 以下的範圍內；

（c）熱膨脹係數為 $25\ \text{ppm/K}$ 以下；

（d）濕度膨脹係數為 $30\ \text{ppm}/\%RH$ 以下；

（e）不與所述金屬層接觸的露出面的算術平均粗糙度（ Ra ）為 $1.0\ \text{nm}$ 以下；

（f）構成具有不與所述金屬層接觸的露出面的聚醯亞胺層的聚醯亞胺為非熱塑性，

其中所述聚醯亞胺絕緣層的拉伸彈性係數相對於所述金屬層的拉伸彈性係數之比為 $1/70$ 以上且 $1/10$ 以下的範圍內。

【請求項2】 如請求項 1 所述的柔性電子元件用覆金屬積層板，其中所述金屬層的熱膨脹係數為 $1\ \text{ppm/K}$ 以上且 $25\ \text{ppm/K}$ 以下的範圍內。

【請求項3】 如請求項 1 或請求項 2 所述的柔性電子元件用覆金屬積層板，其中所述金屬層的厚度為 $10\ \mu\text{m}$ 以上且 $50\ \mu\text{m}$ 以下的

範圍內。

【請求項4】 如請求項 1 或請求項 2 所述的柔性電子元件用覆金屬積層板，其中所述聚醯亞胺絕緣層為單層。

【請求項5】 如請求項 1 或請求項 2 所述的柔性電子元件用覆金屬積層板，其水蒸氣透過率為 10^{-6} g/ ($m^2 \cdot day$) 以下。

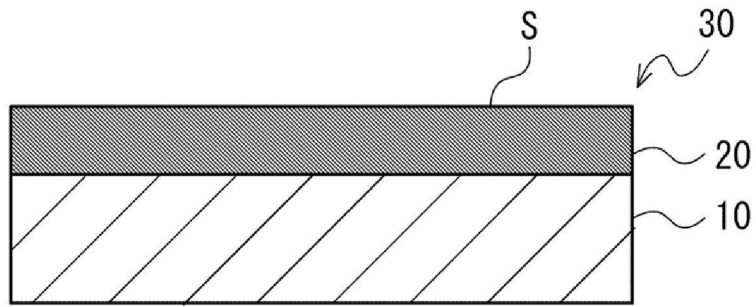
【請求項6】 如請求項 1 或請求項 2 所述的柔性電子元件用覆金屬積層板，其中當於 23°C、濕度 50%的氣氛下，以 24 小時調濕後的 50 mm 見方的中央部的凸面接觸到平坦的面上的方式靜置，將四角的浮起量的最大值作為翹曲量時，翹曲量為 10 mm 以下。

【請求項7】 一種柔性電子元件，包括：

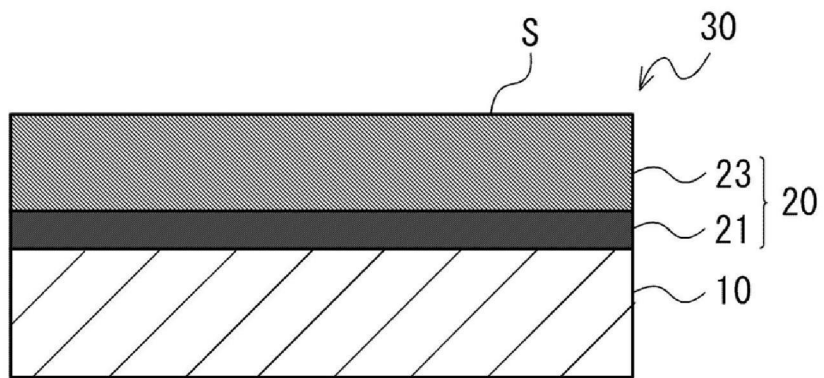
如請求項 1 至請求項 6 中任一項所述的柔性電子元件用覆金屬積層板；以及

有機電致發光層，積層於所述柔性電子元件用覆金屬積層板的所述聚醯亞胺絕緣層的不與所述金屬層接觸的露出面。

【發明圖式】



【圖1】



【圖2】