



(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 202319442 A

(43)公開日：中華民國 112 (2023) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：111123597

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 06 月 24 日

(51)Int. Cl. : C08G73/10 (2006.01) C08G77/455 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01) H05K1/03 (2006.01)

(30)優先權：2021/06/29 日本 2021-107531

(71)申請人：日商東洋紡股份有限公司 (日本) TOYOBO CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：橫山正幸 YOKOYAMA, MASAYUKI (JP)；德田桂也 TOKUDA, KAYA (JP)；奧山哲雄 OKUYAMA, TETSUO (JP)；前田鄉司 MAEDA, SATOSHI (JP)；涌井洋行 WAKUI, HIROYUKI (JP)；渡邊直樹 WATANABE, NAOKI (JP)

(74)代理人：王彥評

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：11 共 104 頁

(54)名稱

聚醯胺酸、聚醯亞胺、及其用途

(57)摘要

本發明之課題係提供一種作為用以製造維持其他主要特性的同時韌性經改善之聚醯亞胺膜的原料等有用的聚醯胺酸及其用途。

本發明之解決手段係一種聚醯胺酸，其係至少羧酸類、二胺類與具有二羧酸酐基之矽倍半氧烷化合物 A 的共聚合反應物，其中前述矽倍半氧烷化合物 A 為下述 a1 與 a2 的縮合物 B 之硫醇基與具有包含乙烯基等之反應性基的二羧酸酐 C 的前述反應性基反應而成。

通式： $R^1Si(OR^2)_3$ 表示的含硫醇基之三烷氧基矽烷類 a1

(式中， R^1 表示碳數 1～8 的脂肪族烴基等的至少一個氫被取代為硫醇基的有機基； R^2 相互獨立地表示氫原子、碳數 1～8 的脂肪族烴基等)；

不具有硫醇基之三烷氧基矽烷類 a2。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

聚醯胺酸、聚醯亞胺、及其用途

【中文】

本發明之課題係提供一種作為用以製造維持其他主要特性的同時韌性經改善之聚醯亞胺膜的原料等有用的聚醯胺酸及其用途。

本發明之解決手段係一種聚醯胺酸，其係至少羧酸類、二胺類與具有二羧酸酐基之矽倍半氧烷化合物 A 的共聚合反應物，其中前述矽倍半氧烷化合物 A 為下述 a1 與 a2 的縮合物 B 之硫醇基與具有包含乙烯基等之反應性基的二羧酸酐 C 的前述反應性基反應而成。

通式： $R^1Si(OR^2)_3$ 表示的含硫醇基之三烷氧基矽烷類 a1

(式中， R^1 表示碳數 1~8 的脂肪族烴基等的至少一個氫被取代為硫醇基的有機基； R^2 相互獨立地表示氫原子、碳數 1~8 的脂肪族烴基等)；

不具有硫醇基的三烷氧基矽烷類 a2。

【指定代表圖】

無。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

聚醯胺酸、聚醯亞胺、及其用途

【技術領域】

【0001】本發明係關於包含新穎的矽倍半氧烷(silsesquioxane)化合物作為共聚成分的聚醯胺酸、將此進行醯亞胺化而成的聚醯亞胺及其用途，作為該用途，可列舉例如：聚醯亞胺膜、其積層體、可撓式電子元件(flexible electronic device)等。

【先前技術】

【0002】聚醯亞胺膜具有優良的耐熱性、良好的機械特性而且作為可撓性材料而被廣泛用於電氣及電子領域。然而，一般的聚醯亞胺膜會著色成黃褐色，故無法應用於顯示裝置等的需要透光的部分。

【0003】另一方面，顯示裝置邁向薄型化、輕量化，並進一步要求可撓化。因此逐漸嘗試將基板材料從玻璃基板替換成可撓性高分子膜基板。然而，著色的聚醯亞胺膜，無法用作藉由開啟/關閉透光來進行顯示的液晶顯示器之基板材料，僅能應用於顯示裝置的驅動電路所搭載的TAB、COF等周邊電路、以及反射型顯示方式或是自發光型顯示裝置中的背面側等極少一部分。

【0004】因為這樣的背景，而朝向開發無色透明之聚醯亞胺膜。使用聚醯亞胺膜作為可撓式電子電路基板的情況，除了無色透明性、低線膨脹率(CTE)、低遲滯(Rth)以外，必須對於彎折具有耐性以及電路形成時

的高溫條件下保持機械強度，因此要求高的彈性係數、機械強度以及高的玻璃轉移溫度(Tg)。

【0005】作為代表例，有人嘗試開發使用了氟化聚醯亞胺樹脂以及半脂環式或全脂環式聚醯亞胺樹脂等無色透明聚醯亞胺膜(專利文獻 1~3)。此等的膜著色少，且具有透明性，但機械強度增加不如著色的聚醯亞胺膜，又在工業生產以及預設暴露於高溫之用途的情況中，會發生熱分解或氧化反應等，並不一定能保持無色性、透明性。

【0006】從此觀點來看，有人提出了一邊噴射規定了氧含量的氣體一邊進行加熱處理的方法(專利文獻 4)，但氧濃度小於 18%的環境，其製造成本高，工業生產極為困難。

【0007】又，作為進一步提升有機材料特性的手段，具有所謂的有機-無機混成化技術，其係藉由將有機材料與無機材料複合化而賦予無機材料的特性、即高的耐熱性、耐化學藥品性、高的表面硬度等。例如，已知藉由將透明聚醯亞胺與二氧化矽奈米粒子複合化，可維持透明性並且改善 CTE 及 Rth、Tg。然而隨著二氧化矽奈米粒子的混合量增加，具有膜變得硬脆、機械強度降低的課題。

【0008】另一方面，在以 $\text{RSiO}_{3/2}$ 表示的矽倍半氧烷中，藉由使 R 具有可與有機材料反應的取代基，可輕易地提供有機-無機混成硬化物，因此正邁向實用化的研究(例如專利文獻 5)。已嘗試藉由將具有柔軟性的矽倍

半氧烷與聚醯亞胺複合化來提高耐熱性及加工性。已知藉由聚醯亞胺的醯亞胺部與矽倍半氧烷的電荷移動相互作用，會使熱分解溫度提升(非專利文獻 1)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【 0009 】

[專利文獻 1] 日本特開平 11-106508 號公報

[專利文獻 2] 日本特開 2002-146021 號公報

[專利文獻 3] 日本特開 2002-348374 號公報

[專利文獻 4] WO2008/146637 號公報

[專利文獻 5] 日本專利第 3653976 號公報

[非專利文獻]

【 0010 】

[非專利文獻 1]Thermochimica Acta 2004, 417, pp.133-142

[非專利文獻 2]European Polymer Journal 2011, 47 (6)、 pp. 1328-1337

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【 0011 】 然而，具有柔軟性的矽倍半氧烷結構使得聚醯亞胺的剛性降低，因此矽倍半氧烷複合聚醯亞胺通常具有呈現比較低的彈性係數及低 T_g 這樣的問題(非專利文獻 2)。

【 0012 】 如上所述，製造具有低的線膨脹係數與高的耐熱性且機械強度高的無色透明聚醯亞胺膜是非常困

難。半脂環式或全脂環式的聚醯亞胺中，若增加具有脂環式結構的單體成分，無色透明性雖提升，但機械強度降低而難以生產作為薄膜。另一方面，若導入芳香族的單體，雖韌性提升而薄膜的機械特性有所改善，但變得容易著色，無色透明性降低。藉由導入折射率與樹脂成分相近的填充物(無機成分)，耐熱性與無色透明性改善，而且線膨脹係數降低，加工適性改善，但樹脂物性變得硬脆，機械特性降低。

【0013】因此，耐熱性、機械特性等實用特性與無色性(透明性或白色性)為權衡關係，特別期望出現一種維持其他主要特性的同時韌性經改善的聚醯亞胺膜之製造方法。

【0014】於是，本發明之目的在於提供一種可用作製造維持其他主要特性的同時韌性經改善的聚醯亞胺膜之原料等的聚醯胺酸。又，本發明之另一目的在於提供一種包含這種聚醯胺酸的聚醯胺酸組成物、及將該聚醯胺酸進行醯亞胺化而成的聚醯亞胺。

【0015】再者，本發明之另一目的在於提供一種維持其他主要特性的同時韌性經改善的聚醯亞胺膜、其積層體、以及使用了聚醯亞胺膜的可撓式電子元件、以及其製造方法。

[用以解決課題之手段]

【0016】本案發明人等為了解決上述課題而深入研究，結果發現包含藉由與硫醇基的反應而導入二羧酸酐基的新穎矽倍半氧烷化合物作為共聚合成分的聚醯胺酸

可達成上述目的，進而完成了本發明。

【0017】亦即，本發明包含以下的內容。

【0018】[1] 一種聚醯胺酸，其係至少羧酸類、二胺類與具有二羧酸酐基之矽倍半氧烷化合物 A 的共聚合反應物，其中，

前述矽倍半氧烷化合物 A 係由下述 a1 與 a2 之縮合物 B 的硫醇基與二羧酸酐 C 的反應性基反應而成；

通式： $R^1Si(OR^2)_3$ 表示的含硫醇基之三烷氧基矽烷類 a1；

(式中， R^1 表示碳數 1~8 的脂肪族烴基、碳數 4~8 的脂環式烴基或碳數 6~8 的芳香族烴基的至少一個氫被取代為硫醇基的有機基， R^2 相互獨立地表示氫原子、碳數 1~8 的脂肪族烴基、碳數 4~8 的脂環式烴基或碳數 6~8 的芳香族烴基)

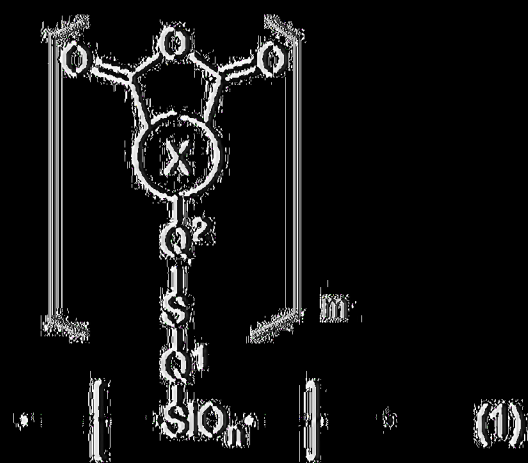
不具有硫醇基的三烷氧基矽烷類 a2；

該二羧酸酐 C 的反應性基係選自乙烯基、烯基、環烯基、炔基及醯氯基之中的至少一種反應性基。

【0019】[2] 一種聚醯胺酸，其係至少羧酸類、二胺類與具有二羧酸酐基之矽倍半氧烷化合物 A 的共聚合反應物，其中，

前述矽倍半氧烷化合物 A 具有下述通式(1)及(2)表示的結構單元。

【0020】

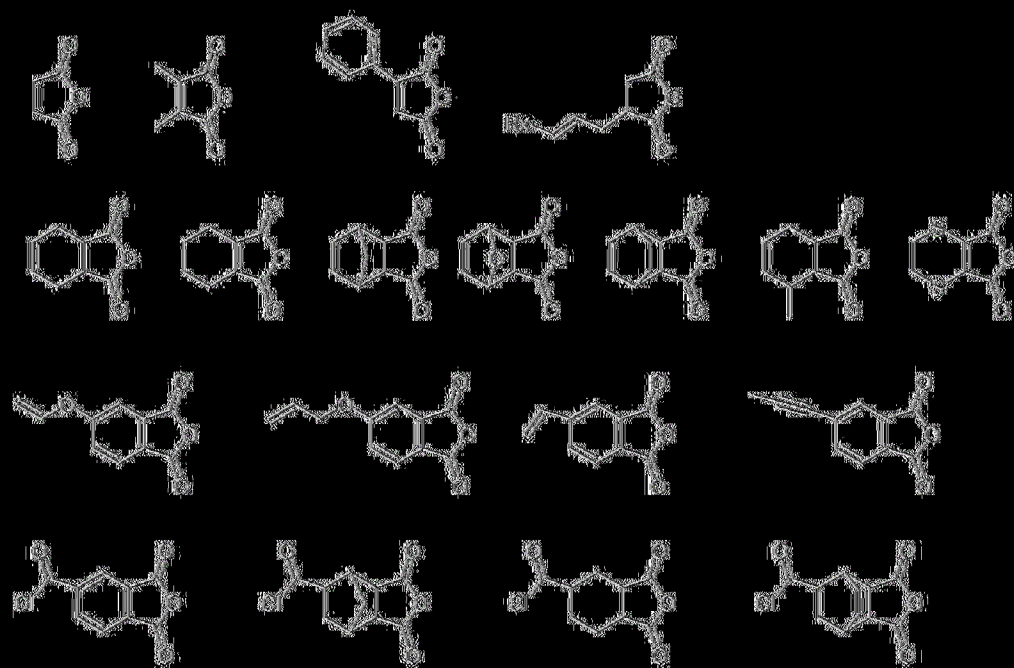


[(0021)] (式中， Q^1 表示碳數 1~8 的脂肪族烴基、碳數 4~8 的脂環式烴基或碳數 6~8 的芳香族烴基， Q^2 為單鍵、碳數 1~8 的烴基、碳數 1~8 的烴基中的一個以上之碳原子被氧所取代的有機基或羧基， X 為碳-碳鍵或碳數 4~10 的脂肪族環、碳數 6~10 的芳香族環、或是構成此等之碳的一部分被氧或硫所取代的雜環；與此等鍵結之氧的一個以上亦可被烴基所取代； $1.0 < m < 2.0$ ； $1.4 < n < 1.6$)。



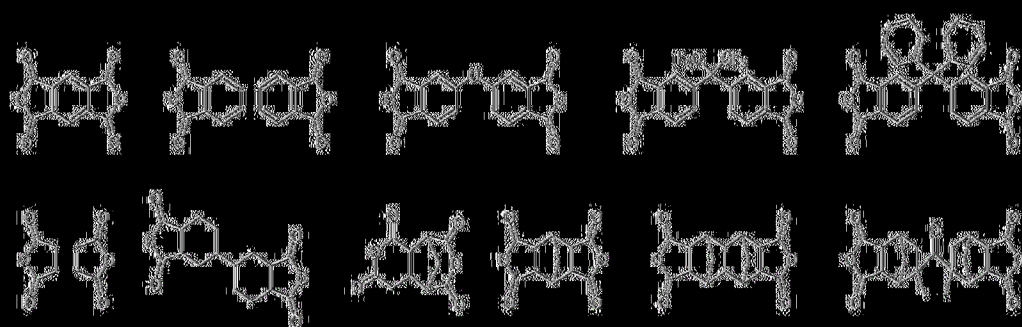
[(0022)] (式中， Q^3 表示碳數 1~8 的脂肪族烴基、碳數 4~8 的脂環式烴基或碳數 6~8 的芳香族烴基； $1.4 < n < 1.6$)。

[3] 如[1]或[2]之聚醯胺酸，其中前述矽倍半氧烷化合物 A 中的前述三烷氧基矽烷類 a2 之莫耳比([a2 的莫耳數]/[a1 的莫耳數+a2 的莫耳數])或通式(2)表示的結構單元之莫耳比([結構單元(2)]/[結構單元(1)+結構單元

$$|(0024)|$$


[(0026)] [6] 如[1]至[5]中任一项之聚酰胺酸, 其中

前述羧酸類係選自下述化學式表示的一種以上之化合物。



[7] 如[1]至[6]中任一項之聚醯胺酸，其中前述二胺類包含 4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯(TFMB)或 4,4'-二胺基苯甲醯胺苯(DABA)。

[0027] [8] 一種聚醯胺酸組成物，其包含如[1]至[7]中任一項之聚醯胺酸與溶劑。

[0028] [9] 一種聚醯亞胺，其係由如[1]至[7]中任一項之聚醯胺酸進行醯亞胺化而成。

[0029] [10] 一種聚醯亞胺膜，其包含如[9]之聚醯亞胺。

[0030] [11] 如[10]之聚醯亞胺膜，其線膨脹係數為 40ppm/K 以下、-20ppm/K 以上。

[0031] [12] 如[10]或[11]之聚醯亞胺膜，其在拉伸試驗中的抗張積(tensile product)為 1,000MPa·%以上、10,000MPa·%以下。

[0032] [13] 一種積層體，其包含如[10]至[12]中任一項之聚醯亞胺膜與無機基板。

[0033] [14] 一種可撓式電子元件的製造方法，其包含：

在如[13]之積層體的聚醯亞胺膜面上形成電子元件的步驟；及

將前述無機基板剝離的步驟。

【0034】[15]一種可撓式電子元件，其包含如[10]至[12]中任一項之聚醯亞胺膜與形成於該聚醯亞胺膜上的電子元件。

[發明之效果]

【0035】根據本發明，可提供一種可作為用以製造維持其他主要特性的同時韌性經改善的聚醯亞胺膜之原料等的聚醯胺酸。又，可提供一種包含上述聚醯胺酸的聚醯胺酸組成物、及將該聚醯胺酸進行醯亞胺化而成的聚醯亞胺。

【0036】再者，根據本發明，可提供一種維持其他主要特性的同時韌性經改善的聚醯亞胺膜、其積層體、以及使用了聚醯亞胺膜的可撓式電子元件及其製造方法。

【圖式簡單說明】

【0037】

圖 1 係顯示合成例 2-1 中所使用的 SQ109(PGMEA 溶液)的 ^1H NMR(CDCl_3)光譜的圖。

圖 2 係顯示 PGMEA 的 ^1H NMR(CDCl_3)光譜的圖。另外， $\delta=2.2$ 係來自用以清洗器具之丙酮的峰值。

圖 3 係顯示合成例 2-1 中所使用的降莖烯酸酐的 ^1H NMR(CDCl_3)光譜的圖。另外， $\delta=2.2$ 係來自用以清洗器具之丙酮的峰值。

圖 4 係顯示合成例 2-1 中的反應後之反應混合物的 $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ 光譜的圖。

圖 5 係顯示合成例 2-2 中所得之具有酸酐基之矽倍半氧烷 SQ2 的 $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ 光譜的圖。

圖 6 係顯示合成例 2-3 中所得之具有酸酐基之矽倍半氧烷 SQ3 的 $^1\text{H NMR}(\text{DMSO}-d_6)$ 光譜的圖。

圖 7 係顯示合成例 2-4 中所得之具有酸酐基之矽倍半氧烷 SQ4 的 $^1\text{H NMR}(\text{DMSO}-d_6)$ 光譜的圖。

圖 8 係顯示合成例 2-5 中所得之具有酸酐基之矽倍半氧烷 SQ5 的 $^1\text{H NMR}(\text{DMSO}-d_6)$ 光譜的圖。

圖 9 係顯示合成例 2-6 中所得之具有酸酐基之矽倍半氧烷 SQ6 的 $^1\text{H NMR}(\text{DMSO}-d_6)$ 光譜的圖。

圖 10 係顯示合成例 2-7 中所得之具有酸酐基之矽倍半氧烷 SQ7 的 $^1\text{H NMR}(\text{DMSO}-d_6)$ 光譜的圖。

圖 11 係顯示合成例 2-8 中所得之具有酸酐基之矽倍半氧烷 SQ8 的 $^1\text{H NMR}(\text{DMSO}-d_6)$ 光譜的圖。

【實施方式】

[用以實施發明的形態]

【0038】以下詳細說明本發明，但此等僅為本發明的一態樣，本發明不限於此等內容。

【0039】本發明的聚醯胺酸係至少羧酸類、二胺類與具有二羧酸酐基之矽倍半氧烷化合物 A 的共聚合反應物。以下對於此等進行說明。

【0040】

<具有二羧酸酐基之矽倍半氧烷化合物 A>

新穎的矽倍半氧烷化合物 A 係具有二羧酸酐基(以下有時亦僅稱為「酸酐基」)的矽倍半氧烷化合物，其係由作為含硫醇基之矽倍半氧烷化合物的縮合物 B 之硫醇基與具有選自乙烯基、烯基、環烯基、炔基及醯氨基之中的至少一種反應性基的二羧酸酐 C 之前述反應性基反應而成的矽倍半氧烷化合物。

【0041】縮合物 B 係下述 a1 與 a2 的縮合物 B：

通式： $R^1Si(OR^2)_3$ 表示的含硫醇基之三烷氧基矽烷類 a1；

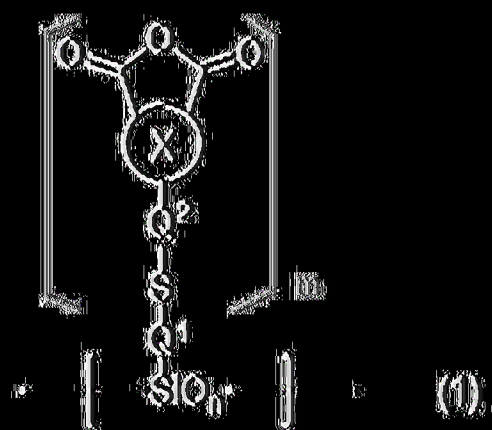
(式中， R^1 表示碳數 1～8 的脂肪族烴基、碳數 4～8 的脂環式烴基或碳數 6～8 的芳香族烴基的至少一個氫被取代為硫醇基的有機基， R^2 相互獨立地表示氫原子、碳數 1～8 的脂肪族烴基、碳數 4～8 的脂環式烴基或碳數 6～8 的芳香族烴基)；

不具有硫醇基之三烷氧基矽烷類 a2。

【0042】此處，含硫醇基之三烷氧基矽烷類 a1 與三烷氧基矽烷類 a2 中皆存在 3 個反應性的烷氧基，因此所得之物的結構成為 3 維的複雜結構，故以化學式特定其整體結構並不實際。因此以製法限定 (product by process) 的形式來特定物之發明。

【0043】然而，作為 2 個重複單元，可部分地特定出結構。亦即，新穎的矽倍半氧烷化合物 A 較佳係具有下述通式(1)及(2)表示的結構單元。

【0044】



[(0045)] (式中， Q^1 表示碳數 1~8 的脂肪族烴基、碳數 4~8 的脂環式烴基或碳數 6~8 的芳香族烴基， Q^2 為單鍵、碳數 1~8 的烴基、碳數 1~8 的烴基中的一個以上之碳原子被氧所取代的有機基或羰基， X 為碳-碳鍵或是碳數 4~10 的脂肪族環、碳數 6~10 的芳香族環或構成此等之碳的一部分被氧或硫所取代的雜環；與此等鍵結之氧的一個以上亦可被烴基所取代； $1.0 < m < 2.0$ ； $1.4 < n < 1.6$)。



[(0046)] (式中， Q^3 表示碳數 1~8 的脂肪族烴基、碳數 4~8 的脂環式烴基或碳數 6~8 的芳香族烴基； $1.4 < n < 1.6$)。

另一態樣中，新穎的矽倍半氧烷化合物 A 不限於以上述製法限定所進行的物之特定，亦可特定為具有下述通式(1)及(2)表示之結構單元作為 2 個重複單元者。

[(0047)] 新穎的矽倍半氧烷化合物 A，例如可較佳

地依序包含下述步驟的製造方法製造。

【0048】第 1 步驟，使用酸性觸媒使下述 a1、a2 與水進行水解反應而得到反應混合物 x：

通式： $R^1Si(OR^2)_3$ 表示的含硫醇基之三烷氧基矽烷類 a1(式中， R^1 表示碳數 1~8 的脂肪族烴基、碳數 4~8 的脂環式烴基或碳數 6~8 的芳香族烴基的至少一個氫被取代為硫醇基的有機基； R^2 相互獨立地表示氫原子、碳數 1~8 的脂肪族烴基、碳數 4~8 的脂環式烴基或碳數 6~8 的芳香族烴基)；

不具有硫醇基之三烷氧基矽烷類 a2；

第 2 步驟，從前述反應混合物 x 去除前述酸性觸媒，得到反應混合物 y；

第 3 步驟，將包含鹼性觸媒的極性溶劑與前述反應混合物 y 混合並使其縮合，藉此得到具有硫醇基之縮合物 B；及

第 4 步驟，使前述縮合物 B 與具有選自乙烯基、烯基、環烯基、炔基及醯氯基之中的至少一種反應性基的二羧酸酐 C 反應。

【0049】又，亦可藉由使市售的含硫醇基之矽倍半氧烷化合物(縮合物 B)與具有選自乙烯基、烯基、環烯基、炔基及醯氯基之中的至少一種反應性基的二羧酸酐 C 反應而獲得。

【0050】

<縮合物 B(含硫醇基之矽倍半氧烷化合物)>

縮合物 B 係含硫醇基之三烷氧基矽烷類 a1 與不具

有硫醇基的三烷氧基矽烷類 a_2 的縮合物。作為縮合物 B，例如可使用有機/無機混成樹脂 Compoceran SQ(商品名稱：SQ107 或 SQ109，荒川化學工業股份有限公司)。或可使用以包含上述第 1 步驟～第 3 步驟的方法所合成的縮合物 B。

【0051】

<第 1 步驟>

第 1 步驟係使用酸性觸媒使通式： $R^1Si(OR^2)_3$ 表示的含硫醇基之三烷氧基矽烷類 a_1 、不具有硫醇基的三烷氧基矽烷類 a_2 與水進行水解反應而得到反應混合物 x 的步驟。

【0052】(式中， R^1 表示碳數 1～8 的脂肪族烴基、碳數 4～8 的脂環式烴基或碳數 6～8 的芳香族烴基的至少一個氫被取代為硫醇基的有機基； R^2 相互獨立地表示氫原子、碳數 1～8 的脂肪族烴基、碳數 4～8 的脂環式烴基或碳數 6～8 的芳香族烴基)。

此處，「碳數 1～8」等的碳數之限定係表示含取代基之有機基整體的碳數。

更詳細而言，上述通式中， R^1 表示具有直鏈、或分支鏈或是脂肪族環的碳數 1～8 之烴基、或是亦可具有烴基的碳數 6～8 之芳香族烴基的至少一個氫被取代為硫醇基的有機基。作為 R^1 ，從可賦予高分子鏈柔軟性的觀點來看，較佳為直鏈烴基，從提高耐熱性的觀點來看，較佳為脂環式烴基或芳香族烴基。

【0053】 R^2 相互獨立地表示氫原子、具有直鏈、或

分支鏈或是脂肪族環的碳數 1~8 之烴基、或是亦可具有烴基的碳數 6~8 之芳香族烴基。作為 R^2 ，從水解反應之反應性的觀點來看，較佳為碳數 1~4 的烷基。特佳為甲基或乙基。

【0054】作為含硫醇基之三烷氧基矽烷類 a1(以下稱為成分(a1))的具體例，可列舉：3-巰基丙基三甲氧基矽烷、3-巰基丙基三乙氧基矽烷、3-巰基丙基三丙氧基矽烷、3-巰基丙基三丁氧基矽烷、1,4-二巰基-2-(三甲氧基矽基)丁烷、1,4-二巰基-2-(三乙氧基矽基)丁烷、1,4-二巰基-2-(三丙氧基矽基)丁烷、1,4-二巰基-2-(三丁氧基矽基)丁烷、2-巰基甲基-3-巰基丙基三甲氧基矽烷、2-巰基甲基-3-巰基丙基三乙氧基矽烷、2-巰基甲基-3-巰基丙基三丙氧基矽烷、2-巰基甲基-3-巰基丙基三丁氧基矽烷、1,2-二巰基乙基三甲氧基矽烷、1,2-二巰基乙基三乙氧基矽烷、1,2-二巰基乙基三丙氧基矽烷、1,2-二巰基乙基三丁氧基矽烷等，該例示化合物可單獨使用任一者，或適當組合使用。該例示化合物之中，3-巰基丙基三甲氧基矽烷因為水解反應的反應性高且容易取得而特佳。

【0055】作為不具有硫醇基之三烷氧基矽烷類 a2(以下稱為成分(a2))，可列舉通式： $R^3Si(OR^2)_3$ 表示的化合物。(式中， R^3 表示碳數 1~8 的脂肪族烴基、碳數 4~8 的脂環式烴基或碳數 6~8 的芳香族烴基； R^2 相互獨立地表示氫原子、碳數 1~8 的脂肪族烴基、碳數 4~8 的脂環式烴基或碳數 6~8 的芳香族烴基)。

更詳細而言， R^3 表示具有直鏈、或分支鏈或是脂肪族環的碳數 1~8 的烴基、或是亦可聚有烴基的碳數 6~8 之芳香族烴基。 R^2 如同針對成分(a1)所說明之內容，但可與成分(a1)中的 R^2 相同亦可不同。

【0056】作為成分(a2)的具體例，可使用甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷等。成分(a2)可單獨使用任一者，或將 2 種以上組合使用。藉由使用此等，可調整硫醇基的量，故可調整最終所得之聚醯亞胺的交聯度，或是提高聚醯亞胺中的無機成分之比例。

【0057】烷氧基矽烷類中的三烷氧基矽烷類 a2 之莫耳比($[a2 \text{ 的莫耳數}]/[a1 \text{ 的莫耳數} + a2 \text{ 的莫耳數}]$)較佳為 0.1 以上 0.7 以下，更佳為 0.2 以上 0.7 以下。此莫耳比越大，每一分子所包含的硫醇基量越少，值越小，硫醇基量越大。藉由使其在此範圍內，所得之聚醯亞胺鏈會適度交聯，關於物性的改善效果亦為充分。

【0058】作為含硫醇基之矽倍半氧烷的縮合物 B，可使用成分(a1)與成分(a2)並將此等水解後使其進行縮合而獲得。第 1 步驟中，藉由水解反應，成分(a1)及成分(a2)所包含的烷氧基成為矽醇基，並副生成醇。

【0059】水解反應所需之水的量，作為莫耳比($[用於水解反應之水的莫耳數]/[成分(a1)與成分(a2)所包含的各烷氧基的總莫耳數]$)，較佳為 0.4~10。此莫耳比在 0.4 以上且小於 0.5 的情況，所得之含硫醇基之矽倍

半氧烷中會殘留部分的烷氧基，但可提升對於無機材料的密合性。又，0.5~10 的情況，所得之含硫醇基之矽倍半氧烷中實質上未殘留烷氧基，容易製作厚膜硬化物。

【0060】另外，除了成分(a1)與成分(a2)以外，在無損本發明之效果的範圍(例如 50 莫耳%以下)內，亦可進一步使用二烷氧基矽烷類及/或四烷氧基矽烷類。

【0061】作為用於水解反應的觸媒，可任意使用以往習知能發揮作為水解觸媒之功能的酸性觸媒。然而，因為在水解反應後必須實質上去除酸觸媒，故較佳為容易去除者。這樣的觸媒可列舉：因沸點低而能夠以減壓去除的甲酸、可以過濾等方法輕易去除的固態酸觸媒。

【0062】作為固態酸觸媒，可列舉：陽離子交換樹脂、活性白土、碳系固態酸等。其中，陽離子交換樹脂其觸媒活性高且易取得而較佳。作為陽離子交換樹脂，可使用強酸型陽離子交換樹脂、弱酸型陽離子交換樹脂。作為強酸型離子交換樹脂，可列舉：Diaion SK 系列、同系列的 UBK 系列、同系列的 PK 系列、同系列的 HPK25/PCP 系列(皆為三菱化學股份有限公司製商品名稱)、Amberlite IR120B、同系列的 IR124、同系列的 200CT、同系列的 252、Anberjet 1020、同系列的 1024、同系列的 1060、同系列的 1220、Amberlyst 15DRY、同系列的 15JWET、同系列的 16WET、同系列的 31WET、同系列的 35WET(皆為奧璐佳璫(Organo)股份有限公司製商品名稱)等；作為弱酸型離子交換樹

脂，可列舉：Diaion WK 系列、同系列的 WK40(皆為三菱化學股份有限公司製商品名稱)、Amberlite FPC3500、同系列的 IRC76(皆為奧璐佳璫股份有限公司製商品名稱)等。可根據反應速度及副反應的抑制等而任意選擇所使用之離子交換樹脂的型態，但從反應性來看，特佳為強酸性離子交換樹脂。

【0063】酸觸媒的添加量，相對於成分(a1)及成分(a2)共 100 質量份，較佳為 0.1～25 質量份，更佳為 1～10 質量份。若為 25 質量份以下，則在後續步驟中容易去除，有在經濟上為有利之傾向。另一方面，若為 0.1 質量份以上，則可使反應適當進行而有反應時間不會過長的傾向。

【0064】反應溫度、時間可因應成分(a1)及成分(a2)的反應性任意設定，通常為 0～100℃左右，較佳為 20～60℃，1 分鐘～2 小時左右。該水解反應，可在溶劑的存在下或不存在下進行，但較佳係不使用溶劑。使用溶劑的情況，溶劑的種類並無特別限定，可選擇使用一種以上的任意溶劑，但較佳係使用與後述縮合反應中所使用之溶劑相同者。

【0065】

<第 2 步驟>

第 2 步驟係從前述反應混合物 x 去除前述酸性觸媒而得到反應混合物 y 的步驟。亦即，第 1 步驟中的水解反應結束後，必須從系統內實質上去除酸觸媒。未去除的情況，在後述縮合反應中反應並未進行、矽醇基未完

全消耗、由於異常高分子量化故系統凝膠化，因而無法得到目的之含硫醇基之矽倍半氧烷(縮合物 B)。

【0066】去除酸性觸媒的方法，可因應所使用之觸媒適當選自習知的各種方法。例如，如前所述，在使用甲酸的情況中，藉由減壓去除固態酸觸媒的情況，可在縮合反應結束後藉由過濾等的方法輕易去除。

【0067】又，亦可在水解反應結束，從系統內去除酸觸媒後、在去除酸觸媒的同時，藉由減壓等方法去除副生成的醇及多餘的水。又，亦可在去除後以用於縮合反應的溶劑進行稀釋，而在後續縮合反應中容易添加水解反應物。

【0068】

<第 3 步驟>

第 3 步驟係將包含鹼性觸媒的極性溶劑與前述反應混合物 y 混合並使其縮合，藉此得到具有硫醇基之縮合物 B 的步驟。縮合反應中，前述矽醇基之間會副生成水，又矽醇基與烷氧基之間會副生成醇，而形成矽氧烷鍵。縮合反應中，可任意使用以往習知的能發揮作為脫水縮合觸媒之功能的鹼性觸媒。

【0069】作為鹼性觸媒，較佳為鹼性高者，作為具體例，可列舉：氫氧化鈉(NaOH)、氫氧化鉀(KOH)、氫氧化鈣(Ca(OH)₂)等的鹼鹽類、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一-7-烯、1,5-二氮雜雙環[4.3.0]壬-5-烯等有機胺類、氫氧化四甲銨、氫氧化四丁銨等氫氧化銨類等。該例示化合物可單獨使用任一者或適當組合使用。該例示化合物

之中，氫氧化四甲銨因為觸媒活性高且容易取得而特佳。又，將此等鹼性觸媒作為水溶液使用的情況，在縮合反應的步驟中亦會進行水解反應，故需要預先僅減少鹼性觸媒所含之水量等以適當調整水解時所使用的水量。

【0070】鹼性觸媒的添加量，相對於成分(a1)及成分(a2)共 100 質量份，較佳為 0.01~5 質量份，更佳為 0.1~2 質量份。若鹼性觸媒的添加量在 5 質量份以下，則有下述傾向：使用所得之含硫醇基之矽倍半氧烷(縮合物 B)所製作的硬化物不易著色，在去除觸媒時，進行去除之步驟變得容易。另一方面，若在 0.01 質量份以上，則可使反應適當進行，而有反應時間不會太長的傾向。

【0071】反應溫度可因應成分(a1)及成分(a2)的反應性分別任意設定，通常為 40~150℃左右，較佳為 60~100℃左右。縮合反應較佳係在極性溶劑的存在下進行，從所得之矽倍半氧烷化合物 A 及其共聚物之醯胺酸溶液的穩定性及所得之膜的品質的觀點來看，更佳係不含甲苯等非極性溶劑。

【0072】作為極性溶劑，較佳為與水呈現相容性的極性溶劑，特佳為二醇醚類。又，二醇醚類之中，特佳為二烷基二醇醚系的溶劑。作為與水呈現相容性的二烷基二醇醚系溶劑，可列舉：乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、二乙二醇甲基乙醚、二乙二醇二乙醚等。又，亦可使用丙二醇單甲醚乙酸酯

(PGMEA)、二丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯等二醇醚乙酸酯系溶劑。

【0073】又，縮合反應可以下述方法進行：對於設定為反應溫度且添加了脫水縮合觸媒的極性溶劑依序添加包含由水解反應而得之水解物的溶液。添加的方法可從習知的各種方法適當選擇。添加所需之時間可因應成分(a1)及成分(a2)的反應性分別任意設定，但通常為30分鐘～12小時左右。

【0074】以上述方法進行縮合反應時，較佳係進行反應至未反應之矽醇基實質上消失為止。殘留未反應之矽醇基的情況，所得之含硫醇基之矽倍半氧烷(縮合物B)及包含縮合物B的組成物之保管穩定性降低或耐熱性降低，因而不佳。

【0075】又，較佳係進行至未反應的烷氧基的總莫耳比([未反應的烷氧基的總莫耳數]/[成分(a1)及成分(a2)所包含的各烷氧基的總莫耳數])成為0.2以下，更佳係實質上為0。此莫耳比超過0且在0.2以下的情況，所得之含硫醇基之矽倍半氧烷(縮合物B)中會殘留部分烷氧基，從對於無機材料之密合性提升的觀點來看較佳。從實質上未殘留烷氧基而容易製作厚膜硬化物的觀點、以及所得之含硫醇基之矽倍半氧烷(縮合物B)中所包含的籠型結構成為最大而硬化物之耐熱性提升的觀點來看，特佳係使莫耳比為0。又非0的情況，有所得之縮合物B中所包含的無規型矽倍半氧烷的量變多、縮合物B的分子量(Mw)變大的傾向。

【0076】該縮合反應，較佳係以溶劑稀釋至成分(a1)與成分(a2)的總濃度成為 2~80 質量%左右之後進行，更佳為 15~75 質量%。若使用具有比由縮合反應而生成之水及醇的沸點更高之沸點的溶劑，則可從反應系中將該等餾去，因而較佳。該濃度為 2 質量%以上的情況，所得之硬化性組成物所包含的含硫醇基之矽倍半氧烷(縮合物 B)成為充分的量，因而較佳。80 質量%以下的情況，反應中不易凝膠化，而有生成之縮合物 B 的分子量適當的傾向。

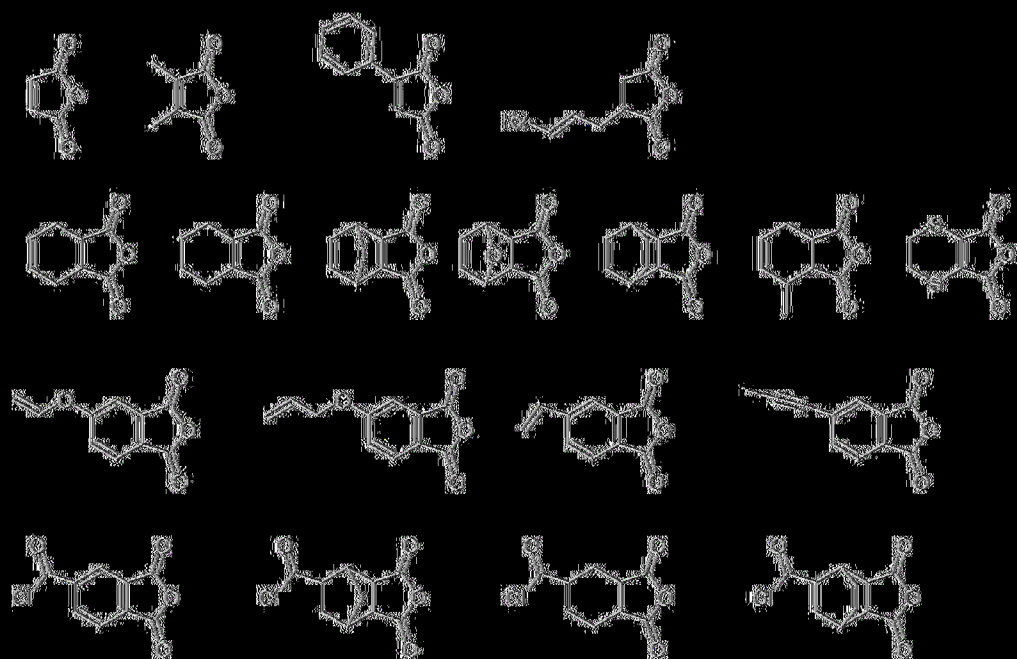
【0077】該縮合反應結束後，若將已使用之觸媒去除，則含硫醇基之矽倍半氧烷(縮合物 B)及包含縮合物 B 而成的聚醯亞胺之穩定性提升，因而較佳。去除方法可因應所使用之觸媒而適當選自習知的各種方法。例如，使用了氫氧化四甲銨的情況，在縮合反應結束後，可藉由以陽離子交換樹脂吸附、去除等方法將其去除。

<第 4 步驟>

第 4 步驟係使前述縮合物 B 與具有選自乙烯基、烯基、環烯基、炔基及醯氨基之中的至少一種反應性基的二羧酸酐 C 反應的步驟。

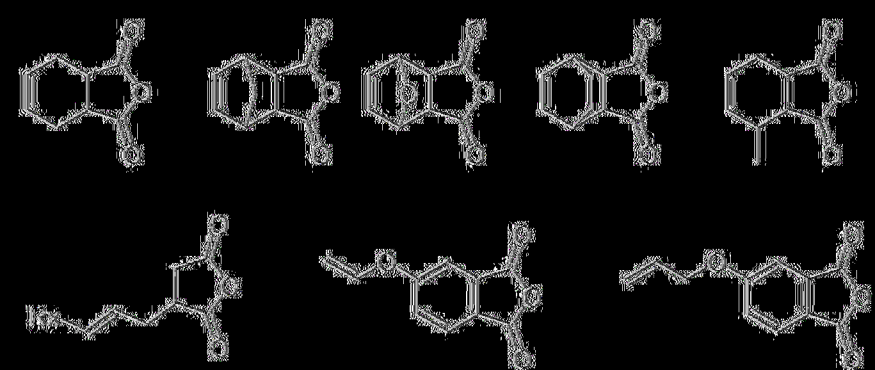
【0078】作為二羧酸酐 C(以下稱為成分(C))，係使用具有可與硫醇基反應之官能基的二羧酸酐。例如，可使用具有乙烯基、丙烯酸基、甲基丙烯酸基、烯丙基、烯基、環烯基、炔基或醯氨基的二羧酸酐。再佳可使用具有乙烯基、烯基、環烯基、炔基或醯氨基的二羧酸酐。作為二羧酸酐 C，特別期望為下述結構。

[(0019)]



此等之中，下述化合物與具有鹼氨基的化合物，因為反應性高而特佳。另外，使用反應性低之二羧酸酐 C 的情況，僅以 UV 光難以使反應完全進行，因此較佳係併用氧及氯化鐵等氧化觸媒。

[(0080)]



又，二羧酸酐 C 之中，具有芳香環結構的鄰苯二甲酸酐化合物，從提高所得之聚鹼亞胺的耐熱性的觀點及可抑制高溫條件下之黃變的觀點來看較佳，結構中具有

脂環式結構的馬來酸酐及環己烷二甲酸酐，從可提高無色透明性的觀點來看較佳。

【0081】就含硫醇基之矽倍半氧烷(縮合物 B)與二羧酸酐 C 的反應而言，可利用硫醇-烯反應或是硫醇基與醯氨基之間的反應。

【0082】已知在硫醇-烯反應的情況中，根據碳-碳雙鍵的種類以及自由基聚合起始劑的有無，反應機構有所不同。亦即，使用具有自由基聚合性低之乙烯基、烯丙基的化合物作為成分(C)的情況中，僅進行烯-硫醇反應，縮合物 B 中的硫醇基與成分(C)中的碳-碳雙鍵幾乎是以 1：1(莫耳比)反應而較佳。另一方面，使用具有自由基聚合性高之丙烯酸基、甲基丙烯酸基的化合物作為成分(C)的情況中，併用自由基聚合起始劑的情況，尤其是成分(C)中的碳-碳雙鍵之聚合反應亦一併進行，縮合物 B 中的硫醇基與成分(C)中的碳-碳雙鍵以 1：1～100(莫耳比)左右反應，故可能無法充分得到發明效果。從上述的觀點來看，使用具有自由基聚合性低之乙烯基、烯丙基的成分(C)的情況中，較佳係以莫耳比([縮合物 B 所包含的硫醇基的莫耳數]/[成分(C)所包含的碳-碳雙鍵的莫耳數])成為 0.9～2.5 的方式進行摻合，更佳為 1.0。此莫耳比為 0.9 以上的情況，在紫外線硬化後不易殘留碳-碳雙鍵，有耐候性提升的傾向。又，2.5 以下的情況，硬化物的交聯密度充分，有提升耐熱性的傾向。

【0083】作為硫醇-烯反應的起始劑，可使用紫外光

源或有機材料、無機材料、氧。作為紫外光源，例如可使用高壓汞燈、鹵素燈、氙氣燈或紫外 LED。

【0084】作為可使用之起始劑，並無特別限定，可任意選擇以往習知的光陽離子起始劑、光自由基起始劑、氧化劑等。作為光陽離子起始劑，可列舉：屬於因照射紫外線而產生酸之化合物的銻鹽、碘鎘鹽、茂金屬化合物、苯偶姻甲苯磺酸酯(benzoin tosylate)等，作為此等的市售產品，例如具有 CYRACURE UVI-6970、同系列的 UVI-6974、同系列的 UVI-6990(皆為美國 Union Carbide 公司製商品名稱)、Irgacure 264(BASF 公司製)、CIT-1682(日本曹達股份有限公司製)等。光陽離子聚合起始劑的使用量，相對於該組成物 100 質量份，通常為 10 質量份左右以下，較佳為 1~5 質量份。

【0085】作為光自由基起始劑，可列舉：Darocur 1173、Irgacure 651、Irgacure 184、Irgacure 907(皆為 BASF 公司製商品名稱)、二苯基酮等，其相對於該組成物 100 質量份為 5 質量份左右以下，較佳為 0.1~2 質量份。又，藉由添加氧化鐵或氯化鐵等氧化劑可促進反應。然而，要求高耐熱性、透明性的基材膜用途中，期望不使用光反應起始劑或光敏劑而是使用紫外光源或氧使其反應。

【0086】硫醇基與醯氯基之間的反應的情況，較佳係添加具有與矽倍半氧烷(縮合物 B)的硫醇基量及矽醇基量的和相等之當量以上的醯氯基的二羧酸酐。若具有醯氯基的二羧酸酐之添加量少，則副生成的鹽酸成為觸

媒，矽醇基彼此會發生縮合，故有容易凝膠化的傾向，如果是二羧酸酐的添加量多的話，則會容易減少此弊病。另外，此情況中，未反應的醯氯基有時會與聚醯胺酸共聚合而生成聚醯胺醯亞胺。

【0087】又，硫醇基與醯氯基之間的反應的情況，會產生鹽酸作為副生成物，故亦可添加鹼作為 pH 調整劑。作為鹼，可使用有機鹼、三級胺及無機鹼。有機鹼的例子，可列舉：N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二乙基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、咪唑、N-甲基己內醯胺、咪唑、N,N-二甲基苯胺及 N,N-二乙基苯胺。三級胺的例子，可列舉：吡啶、柯林鹼、二甲吡啶及三乙胺。無機鹼的例子，可列舉：氫氧化鉀、氫氧化鈉、碳酸鉀、碳酸鈉、碳酸氫鉀及碳酸氫鈉。然而，要求高耐熱性、透明性的基材膜用途中，期望使用揮發性的鹼使其反應。藉由添加鹼或將溶液加熱來去除鹽酸，可抑制因矽倍半氧烷的過剩反應所造成的凝膠化。

【0088】作為反應中使用的溶劑，可列舉如下。苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二乙基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、咪唑、N-甲基己內醯胺、二甲基亞砷、二乙基亞砷、二甲基砷、二乙基砷、六甲基磺醯胺、甲酚、苯酚、二甲苯酚、二乙二醇二甲醚(二甘醇二甲醚)、三乙二醇二甲醚(三甘醇二甲

醚)、四甘醇二甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)、二噁烷、四氫呋喃及 γ -丁內酯。亦可將此等的至少 2 個混合使用。尤其若考量生產性及膜的光學特性，作為有機溶劑的主成分，較佳係使用 N,N-二甲基乙醯胺或 N-甲基-2-吡咯啉酮或 γ -丁內酯。又，在聚醯亞胺系樹脂或其前驅物不會析出的程度之內，亦可與此等的有機溶劑一併使用甲苯、二甲苯等不良溶劑。

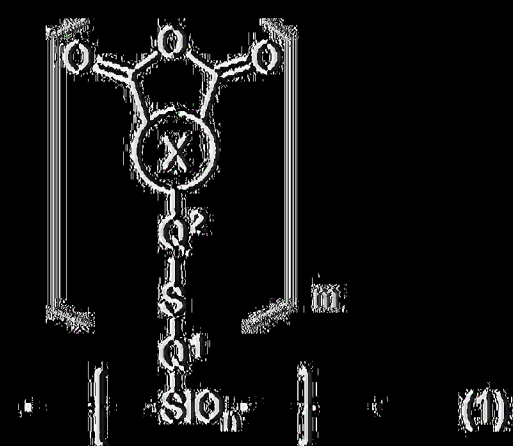
[(0089)] 第 4 步驟中所得之具有酸酐基之矽倍半氧烷化合物 A，可將反應後的溶液直接使用，但亦可將異物、膠狀物過濾或是將溶劑餾除以作為粉末使用。

[(0090)]

<具有酸酐基之矽倍半氧烷化合物 A 的結構>

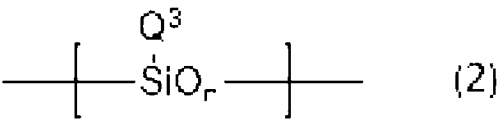
可以上述方式獲得的矽倍半氧烷化合物 A，較佳係具有下述通式(1)及(2)表示的結構單元，更佳係僅具有通式(1)及(2)表示的結構單元。

[(0091)]



[(0092)] (式中， Q^1 表示碳數 1~8 的脂肪族烴基、碳數 4~8 的脂環式烴基或碳數 6~8 的芳香族烴基； Q^2

為單鍵、碳數 1～8 的烴基、碳數 1～8 的烴基中的一個以上之碳原子被氧所取代的有機基或羰基，X 為碳-碳鍵、或是碳數 4～10 的脂肪族環、碳數 6～10 的芳香族環或構成此等之碳的一部分被氧或硫所取代的雜環；與此等鍵結之氫的一個以上亦可被烴基所取代； $1.0 \leq m \leq 2.0$ ； $1.4 \leq n \leq 1.6$)。



【0093】(式中， Q^3 表示碳數 1～8 的脂肪族烴基、碳數 4～8 的脂環式烴基或碳數 6～8 的芳香族烴基； $1.4 \leq n \leq 1.6$)。

更詳細而言，通式(1)中的 Q^1 表示具有直鏈、或分支鏈或是脂肪族環的碳數 1～8 的烴基或亦可具有烴基的碳數 6～8 的芳香族烴基。作為 Q^1 ，從可賦予高分子鏈柔軟性的觀點來看，較佳為直鏈烴基，從提高耐熱性的觀點來看，較佳為脂環式烴基或芳香族烴基。

【0094】作為 Q^1 的具體例，可列舉：例示為含硫醇基之三烷氧基矽烷類 a1 的化合物之 Si 原子與 S 原子所鍵結的烴基或芳香族烴基。

【0095】 Q^2 為具有單鍵、直鏈或分支鏈的碳數 1～8 的烴基、其碳原子的一個以上被氧所取代的含氧烴基或羰基。作為 Q^2 ，從可賦予高分子鏈柔軟性的觀點來看，較佳為直鏈烴基，從提高耐熱性的觀點來看，較佳為單鍵或脂環式烴基、芳香族烴基。

【0096】X 為碳-碳鍵、或是碳數 4~10 的脂肪族環、碳數 6~10 的芳香族環或構成此等之碳的一部分被氧或硫所取代的雜環；與此等鍵結之氫的一個以上亦可被烴基所取代。作為 X，從可賦予高分子鏈柔軟性的觀點來看，較佳為碳-碳鍵，從提高耐熱性的觀點來看，較佳為單鍵、脂環式烴基、芳香族烴基。尤其是 X 為芳香族烴基的情況，從耐熱性變高的同時可抑制高溫條件下的變色的觀點來看較佳。

【0097】作為 Q^2 及 X 的具體例，可列舉：例示為二羧酸酐 C 的化合物的反應殘基之中，將二羧酸酐基去除後的部分。另外，X 為構成脂肪族環或芳香族環之碳的一部分被氧或硫所取代的雜環時的例子表示為下述化學式。



【0098】關於 m，係 $1.0 \leq m \leq 2.0$ ，從立體障礙小而二羧酸酐基的反應性提高的觀點來看，m 較佳為 1。m 為 $1.0 < m < 2.0$ (亦即整數以外)的情況，作為成分(a1)，係併用具有 1 個硫醇基者與具有 2 個硫醇基者。

【0099】關於 n，係 $1.4 \leq n \leq 1.6$ ，從形成更均勻的 3 維結構的觀點來看，n 較佳為 1.5。假設 n 為 1.5 以外的情況，其意思是原料中不僅有三烷氧基矽烷，亦容許少量地混入二烷氧基矽烷及四烷氧基矽烷。

【0100】又，通式(2)中的 Q^3 表示具有直鏈、或分支

鏈、或是脂肪族環的碳數 1~8 的烴基或亦可具有烴基的碳數 6~8 的芳香族烴基。作為 Q^3 ，從抑制結晶化、提升耐熱性的觀點來看，較佳為短鏈及分支鏈烴基或芳香族烴基。作為 Q^3 的具體例，可列舉：例示為三烷氧基矽烷類 a2 的化合物之 Si 原子上所鍵結之烴基或芳香族烴基。

【0101】具有通式(1)及(2)表示之結構單元的矽倍半氧烷化合物 A 中，通式(2)表示的結構單元之莫耳比([結構單元(2)]/[結構單元(1)+結構單元(2)])較佳為 0.1 以上 0.7 以下，更佳為 0.2 以上 0.7 以下。此莫耳比越大，每一分子所包含的硫醚基或硫酯基量越少，值越小則硫醚基或硫酯基量越大。藉由使其在此範圍內，所得之聚醯亞胺鏈會適度交聯，故物性的改善效果亦為充分。

【0102】矽倍半氧烷化合物 A 每一分子中的酸酐基數(官能基數)較佳為 2~10，更佳為 2.5~6。若官能基數在此範圍內，則所得之聚醯亞胺鏈會適度交聯，故物性的改善效果亦為充分。

【0103】矽倍半氧烷化合物 A 的分子量較佳為 400~5000，更佳為 600~3000。若分子量在此範圍內，則所得之聚醯亞胺不易發生不均勻化，容易得到均勻的交聯結構。

【0104】通式(1)及(2)雖容易得到無規鍵結者，但藉由兩者規則鍵結，可形成籠型(包含雙層型)或部分開放之籠型、梯型的矽倍半氧烷化合物。

【0105】作為得到這種結構之矽倍半氧烷化合物 A

的方法，可列舉：在縮合物 **B**(含硫醇基之矽倍半氧烷化合物)的階段，預先得到籠型或部分開放之籠型、梯型的矽倍半氧烷化合物的方法、或是使用具有這種結構的市售含硫醇基之矽倍半氧烷化合物的方法。

【0106】縮合物 **B** 可藉由二烷基矽烷二醇的脫水縮合或二烷基矽烷二醇與二烷基二氯矽烷的脫氯化氫反應而合成。藉由調整所使用之觸媒、溶劑或基質濃度，可提高特定結構的生成比例。藉由再結晶、溶劑清洗及管柱分離等方法將所得之生成物精製，可分離出特定結構。方法並無特別限定，例如可採用下述文獻等之中記載的方法：總說文獻((1)「聚矽氧廣泛應用領域與技術動向」，小野義昭著，化學工業日報公司；(2)「矽的科學」，松本信雄著，電子資訊通信學會；(3)「聚矽氧的最新應用技術」，熊田誠、和田正監修，CMC 出版；(4)「矽化合物的選定與最佳利用技術」，技術資訊協會編；(5)「21 世紀的有機矽科學」，玉尾皓平監修，CMC 出版；(6)「矽倍半氧烷材料的化學與應用展開」，伊藤真樹監修，CMC 出版)。屬於籠型結構之一種的 T^H_8 ，可藉由例如在氯化鐵存在下使三氯矽烷水解來合成(Bull. Chem. Soc. Jpn., 73, 215(2000))。以 T^H_8 作為起始物質，進一步對其實施化學修飾，藉此可合成各種衍生物。例如，藉由 T^H_8 的氫矽基化導入有機基的情況，在鉑觸媒的存在下，藉由使烯基化合物反應而導入有機基。若使 T^H_8 與氯反應，得到 T^{Cl}_8 ，若進一步使原甲酸甲酯(methyl orthoformate)反應，則可導入甲氧

基。屬於雙層結構的 $T^{Ph}_4T^{Ph}_3(ONa)_3$ ，若在氫氧化鈉存在下使三甲氧基(苯基)矽烷水解，則可大致定量地生成。作為合成具有梯型結構之縮合物 B 的方法，可列舉：在三氯(苯基)矽烷水解後，以氫氧化鉀作為觸媒而進行鹼平衡化反應而合成的方法(Chem.Rev., 95, 1409 (1995))、以及藉由使用了相關移動觸媒的三氯(苯基)矽烷之水解聚縮合進行合成的方法(矽化學協會誌，(8)，16(1997))。

【0107】另外，作為具有酸酐基之矽倍半氧烷化合物 A，在後述實施例中，主要係使用具有無規型結構者，藉此可製造維持其他主要特性的同時韌性經改善的聚醯亞胺膜。其詳細理由尚不明確，但據認為是因為較柔軟(相較於無機填充物等)的矽倍半氧烷骨架成為微小區域，而容易允許作為母材的聚醯亞胺之變形。因此認為不限於使用具有無規型結構之矽倍半氧烷化合物 A 的情況，使用具有上述其他結構的矽倍半氧烷化合物 A 的情況亦可得到相同的效果。

【0108】

<聚醯胺酸>

本發明的聚醯胺酸，係至少由上述具有酸酐基之矽倍半氧烷化合物 A 與羧酸類與二胺類的共聚合反應物。

【0109】尤其是使用具有超過 2 個酸酐基之矽倍半氧烷化合物作為矽倍半氧烷化合物 A 的情況，作為共聚成分，可在聚醯亞胺中形成交聯結構。

【0110】關於聚醯亞胺，一般而言，耐熱性、機械

特性等實用特性與無色性(透明性或白色性)為權衡關係，因此特別期望出現一種製造維持其他主要特性的同時韌性經改善的聚醯亞胺膜的方法。

【0111】藉由使用以矽倍半氧烷化合物 A 作為共聚成分的聚醯胺酸，可製造維持其他主要特性的同時韌性經改善的聚醯亞胺膜，故本發明的聚醯胺酸作為其原料等特別有用。聚醯亞胺膜可藉由例如包含下述步驟的方法獲得：在溶液中合成聚醯胺酸的步驟、將聚醯胺酸溶液薄膜化的步驟、將聚醯胺酸進行醯亞胺化的步驟。

【0112】

<聚醯胺酸的合成>

聚醯胺酸的合成，例如，可在溶劑中，使至少羧酸類、二胺類與具有二羧酸酐基之矽倍半氧烷化合物 A 反應而進行。亦即，作為矽倍半氧烷化合物 A 以外的單體成分，至少可使用羧酸類與二胺類。

【0113】作為羧酸類，並無特別限制，可使用一般用於聚醯亞胺合成、聚醯胺醯亞胺合成、聚醯胺合成的脂環式四羧酸酐、芳香族四羧酸酐及三羧酸類及二羧酸類等。從耐熱性的觀點來看，較佳為芳香族類，從透明性的觀點來看，較佳為脂環式類。此等可單獨使用，亦可併用兩種以上。

【0114】作為本發明中的脂環式四羧酸酐，可列舉：1,2,3,4-環丁烷四甲酸、1,2,3,4-環戊烷四甲酸、1,2,3,4-環己烷四甲酸、1,2,4,5-環己烷四甲酸、3,3',4,4'-雙環己基四甲酸、雙環[2,2,1]庚烷-2,3,5,6-

四甲酸、雙環[2,2,2]辛烷-2,3,5,6-四甲酸、雙環[2,2,2]辛-7-烯-2,3,5,6-四甲酸、四氫蒽-2,3,6,7-四甲酸、十四氫-1,4:5,8:9,10-三甲橋蒽(trimethanoanthracene)-2,3,6,7-四甲酸、十氫萘-2,3,6,7-四甲酸、十氫-1,4:5,8-二甲橋萘(dimethanonaphthalene)-2,3,6,7-四甲酸、十氫-1,4-橋亞乙基-5,8-甲橋萘-2,3,6,7-四甲酸、降茚烷-2-螺- α -環戊酮- α' -螺-2''-降茚烷-5,5'',6,6''-四甲酸(別名「降茚烷-2-螺-2'-環戊酮-5'-螺-2''-降茚烷-5,5'',6,6''-四甲酸」)、甲基降茚烷-2-螺- α -環戊酮- α' -螺-2''-(甲基降茚烷)-5,5'',6,6''-四甲酸、降茚烷-2-螺- α -環己酮- α' -螺-2''-降茚烷-5,5'',6,6''-四甲酸(別名「降茚烷-2-螺-2'-環己酮-6'-螺-2''-降茚烷-5,5'',6,6''-四甲酸」)、甲基降茚烷-2-螺- α -環己酮- α' -螺-2''-(甲基降茚烷)-5,5'',6,6''-四甲酸、降茚烷-2-螺- α -環丙酮- α' -螺-2''-降茚烷-5,5'',6,6''-四甲酸、降茚烷-2-螺- α -環丁酮- α' -螺-2''-降茚烷-5,5'',6,6''-四甲酸、降茚烷-2-螺- α -環庚酮- α' -螺-2''-降茚烷-5,5'',6,6''-四甲酸、降茚烷-2-螺- α -環辛酮- α' -螺-2''-降茚烷-5,5'',6,6''-四甲酸、降茚烷-2-螺- α -環壬酮- α' -螺-2''-降茚烷-5,5'',6,6''-四甲酸、降茚烷-2-螺- α -環癸酮- α' -螺-2''-降茚烷-5,5'',6,6''-四甲酸、降茚烷-2-螺- α -環十一酮- α' -螺-2''-降茚烷-5,5'',6,6''-四甲酸、降茚烷-2-螺- α -環十二酮- α' -螺-2''-降茚烷-5,5'',6,6''-四甲酸、降茚烷-2-螺- α -環十三酮- α' -螺-2''-降茚烷-5,5'',6,6''-四甲酸、降茚烷-2-螺- α -環十四酮- α' -螺-2''-降茚烷-5,5'',6,6''-四甲酸、降茚烷-2-螺- α -環十五酮- α' -螺-2''-降

茨烷-5,5'',6,6''-四甲酸、降茨烷-2-螺- α -(甲基環戊酮)- α' -螺-2''-降茨烷-5,5'',6,6''-四甲酸、降茨烷-2-螺- α -(甲基環己酮)- α' -螺-2''-降茨烷-5,5'',6,6''-四甲酸等的四羧酸及此等的酸酐。此等之中，宜為具有 2 個酸酐結構的二酐，尤其較佳為 1,2,3,4-環丁烷四甲酸二酐、1,2,3,4-環己烷四甲酸二酐、1,2,4,5-環己烷四甲酸二酐，更佳為 1,2,3,4-環丁烷四甲酸二酐、1,2,4,5-環己烷四甲酸二酐，再佳為 1,2,3,4-環丁烷四甲酸二酐。另外，此等可單獨使用，亦可併用兩種以上。

【0115】作為本發明中的芳香族四羧酸酐，可列舉：4,4'-(2,2-六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸、4,4'-氧基二鄰苯二甲酸、雙(1,3-二側氧基-1,3-二氫-2-苯并呋喃-5-羧酸)1,4-伸苯基、雙(1,3-二側氧基-1,3-二氫-2-苯并呋喃-5-基)苯-1,4-二甲酸酯、4,4'-[4,4'-(3-側氧-1,3-二氫-2-苯并呋喃-1,1-二基)雙(苯-1,4-二基氧基)]二苯-1,2-二甲酸、3,3',4,4'-二苯基酮四甲酸、4,4'-[(3-側氧-1,3-二氫-2-苯并呋喃-1,1-二基)雙(甲苯-2,5-二基氧基)]二苯-1,2-二甲酸、4,4'-[(3-側氧-1,3-二氫-2-苯并呋喃-1,1-二基)雙(1,4-二甲苯-2,5-二基氧基)]二苯-1,2-二甲酸、4,4'-[4,4'-(3-側氧-1,3-二氫-2-苯并呋喃-1,1-二基)雙(4-異丙基-甲苯-2,5-二基氧基)]二苯-1,2-二甲酸、4,4'-[4,4'-(3-側氧-1,3-二氫-2-苯并呋喃-1,1-二基)雙(萘-1,4-二基氧基)]二苯-1,2-二甲酸、4,4'-[4,4'-(3H-2,1-苯并氧硫醇-1,1-二氧化物-3,3-二基)雙(苯-1,4-二基氧基)]二苯-1,2-二甲酸、4,4'-二苯基酮四甲酸、4,4'-[(3H-2,1-苯并

氧硫醇-1,1-二氧化物-3,3-二基)雙(甲苯-2,5-二基氧基)]二苯-1,2-二甲酸、4,4'-[(3H-2,1-苯并氧硫醇-1,1-二氧化物-3,3-二基)雙(1,4-二甲苯-2,5-二基氧基)]二苯-1,2-二甲酸、4,4'-[4,4'-(3H-2,1-苯并氧硫醇-1,1-二氧化物-3,3-二基)雙(4-異丙基-甲苯-2,5-二基氧基)]二苯-1,2-二甲酸、4,4'-[4,4'-(3H-2,1-苯并氧硫醇-1,1-二氧化物-3,3-二基)雙(萘-1,4-二基氧基)]二苯-1,2-二甲酸、3,3',4,4'-二苯基酮四甲酸、3,3',4,4'-二苯基酮四甲酸、3,3',4,4'-二苯砒四甲酸、3,3',4,4'-聯苯四甲酸、2,3,3',4'-聯苯四甲酸、苯均四酸、4,4'-[螺(二苯并呋喃-9,9'-第)-2,6-二基雙(氧基羰基)]二鄰苯二甲酸、4,4'-[螺(二苯并呋喃-9,9'-第)-3,6-二基雙(氧基羰基)]二鄰苯二甲酸等的四羧酸及此等的酸酐。另外，芳香族四羧酸類可單獨使用，亦可併用兩種以上。

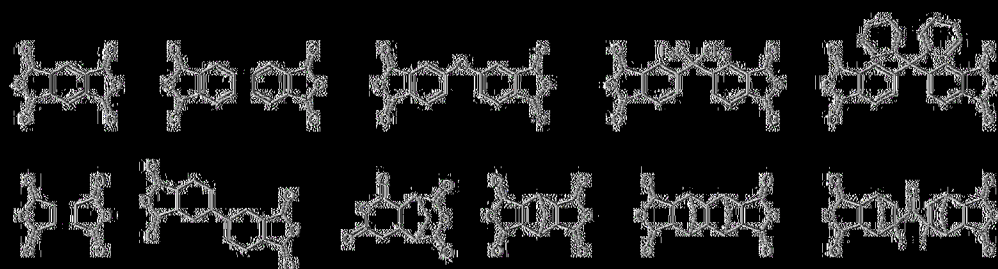
【0116】作為三羧酸類，可列舉：苯偏三酸、1,2,5-萘三甲酸、二苯醚-3,3',4'-三甲酸、二苯砒-3,3',4'-三甲酸等芳香族三羧酸或六氫苯偏三酸等上述芳香族三羧酸之氫化物、乙二醇雙偏苯三酸酯、丙二醇雙偏苯三酸酯、1,4-丁二醇雙偏苯三酸酯、聚乙二醇雙偏苯三酸酯等的烷二醇雙偏苯三酸酯及此等的單酐、酯化物。此等之中，宜為具有一個酸酐結構的單酐，特佳為苯偏三酸酐、六氫苯偏三酸酐。又，此等可單獨使用，亦可組合多種使用。

【0117】作為二羧酸類，可列舉：對苯二甲酸、間苯二甲酸、鄰苯二甲酸、萘二甲酸、4,4'-氧基二苯甲酸

等芳香族二羧酸或 1,6-環己烷二甲酸等上述芳香族二羧酸之氯化物、乙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一烷酸、十二烷酸、2-甲基丁酸及此等的鹽或酯化物等。此等之中，宜為芳香族二羧酸及其氯化物，特佳為對苯二甲酸、1,6-環己烷二甲酸、4,4'-氧基二苯甲酸。又，二羧酸類可單獨使用亦可組合多種使用。

〔0118〕作為羧酸類，特佳係選自下述之化學式表示的一種以上的化合物。

〔0119〕



〔0120〕作為本發明中的二胺類，並無特別限制，可使用一般用於聚醯亞胺合成、聚醯胺醯亞胺合成、聚醯胺合成的芳香族二胺類、脂肪族二胺類、脂環式二胺類。從耐熱性的觀點來看，較佳為芳香族二胺類，從透明性的觀點來看，較佳為脂環式二胺。二胺類可單獨使用，亦可併用兩種以上。

〔0121〕作為芳香族二胺類，可列舉例如：2,2'-(2,2-甲基-4,4'-二胺基聯苯-1,4-雙[2-(4-胺基苯基)-2-丙基]苯-1,4-雙(4-胺基-2,2,2-三氟甲基苯氧基)苯、2,2'-(2,2-三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、

4,4'-雙(3-胺基苯氧基)聯苯、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]酮、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]硫醚、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]砒、2,2-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、間苯二胺、鄰苯二胺、對苯二胺、間胺基苳胺、對胺基苳胺、4-胺基-N-(4-胺基苯基)苯甲醯胺、3,3'-二胺基二苯醚、3,4'-二胺基二苯醚、4,4'-二胺基二苯醚、2,2'-三氟甲基-4,4'-二胺基二苯醚、3,3'-二胺基二苯硫醚、3,4'-二胺基二苯硫醚、4,4'-二胺基二苯硫醚、3,3'-二胺基二苯基亞砒、3,4'-二胺基二苯基亞砒、4,4'-二胺基二苯基亞砒、3,3'-二胺基二苯砒、3,4'-二胺基二苯砒、4,4'-二胺基二苯砒、3,3'-二胺基二苯基酮、3,4'-二胺基二苯基酮、4,4'-二胺基二苯基酮、3,3'-二胺基二苯基甲烷、3,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基甲烷、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]甲烷、1,1-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]乙烷、1,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]乙烷、1,1-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、1,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、1,3-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、1,1-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丁烷、1,3-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丁烷、1,4-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丁烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丁烷、2,3-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丁烷、2-[4-(4-胺基苯氧基)苯基]-2-[4-(4-胺基苯氧基)-3-甲基苯基]丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)-3-甲基苯基]丙烷、2-[4-(4-胺基苯氧基)苯基]-2-[4-(4-胺基苯氧基)-

3,5-二甲基苄基]丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)-3,5-二
 甲基苄基]丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苄基]-
 1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、1,4-雙(3-胺基苯氧基)苯、1,3-雙
 (3-胺基苯氧基)苯、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、4,4'-雙
 (4-胺基苯氧基)聯苯、雙[4-(4-胺基苯氧基)苄基]酮、雙
 [4-(4-胺基苯氧基)苄基]硫醚、雙[4-(4-胺基苯氧基)苄
 基]亞砒、雙[4-(4-胺基苯氧基)苄基]砒、雙[4-(3-胺基
 苯氧基)苄基]醚、雙[4-(4-胺基苯氧基)苄基]醚、1,3-雙[4-
 (4-胺基苯氧基)苄甲醯基]苯、1,3-雙[4-(3-胺基苯氧基)
 苄甲醯基]苯、1,4-雙[4-(3-胺基苯氧基)苄甲醯基]苯、
 4,4'-雙[(3-胺基苯氧基)苄甲醯基]苯、1,1-雙[4-(3-胺
 基苯氧基)苄基]丙烷、1,3-雙[4-(3-胺基苯氧基)苄基]丙
 烷、3,4'-二胺基二苯硫醚、2,2-雙[3-(3-胺基苯氧基)苄
 基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、雙[4-(3-胺基苯氧基)苄基]甲
 烷、1,1-雙[4-(3-胺基苯氧基)苄基]乙烷、1,2-雙[4-(3-
 胺基苯氧基)苄基]乙烷、雙[4-(3-胺基苯氧基)苄基]亞砒、
 4,4'-雙[3-(4-胺基苯氧基)苄甲醯基]二苯醚、4,4'-雙[3-
 (3-胺基苯氧基)苄甲醯基]二苯醚、4,4'-雙[4-(4-胺基-
 α,α -二甲基苄基)苯氧基]二苯基酮、4,4'-雙[4-(4-胺基-
 α,α -二甲基苄基)苯氧基]二苯砒、雙[4-{4-(4-胺基苯
 氧基)苯氧基}苄基]砒、1,4-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯氧基-
 α,α -二甲基苄基]苯、1,3-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯氧基-
 α,α -二甲基苄基]苯、1,3-雙[4-(4-胺基-6-三氟甲基苯
 氧基)- α,α -二甲基苄基]苯、1,3-雙[4-(4-胺基-6-氟苯
 氧基)- α,α -二甲基苄基]苯、1,3-雙[4-(4-胺基-6-甲基
 苯氧基)-

α,α -二甲基苄基]苯、1,3-雙[4-(4-胺基-6-氰基苯氧基)- α,α -二甲基苄基]苯、3,3'-二胺基-4,4'-二苯氧基二苯基酮、4,4'-二胺基-5,5'-二苯氧基二苯基酮、3,4'-二胺基-4,5'-二苯氧基二苯基酮、3,3'-二胺基-4-苯氧基二苯基酮、4,4'-二胺基-5-苯氧基二苯基酮、3,4'-二胺基-4-苯氧基二苯基酮、3,4'-二胺基-5'-苯氧基二苯基酮、3,3'-二胺基-4,4'-二聯苯氧基二苯基酮、4,4'-二胺基-5,5'-二聯苯氧基二苯基酮、3,4'-二胺基-4,5'-二聯苯氧基二苯基酮、3,3'-二胺基-4-聯苯氧基二苯基酮、4,4'-二胺基-5-聯苯氧基二苯基酮、3,4'-二胺基-4-聯苯氧基二苯基酮、3,4'-二胺基-5'-聯苯氧基二苯基酮、1,3-雙(3-胺基-4-苯氧基苯甲醯基)苯、1,4-雙(3-胺基-4-苯氧基苯甲醯基)苯、1,3-雙(4-胺基-5-苯氧基苯甲醯基)苯、1,4-雙(4-胺基-5-苯氧基苯甲醯基)苯、1,3-雙(3-胺基-4-聯苯氧基苯甲醯基)苯、1,4-雙(3-胺基-4-聯苯氧基苯甲醯基)苯、1,3-雙(4-胺基-5-聯苯氧基苯甲醯基)苯、1,4-雙(4-胺基-5-聯苯氧基苯甲醯基)苯、2,6-雙[4-(4-胺基- α,α -二甲基苄基)苯氧基]苯甲腈、4,4'-[9H-蒽-9,9-二基]雙苯胺(別名「9,9-雙(4-胺基苯基)蒽」)、螺(二苯并呖喃-9,9'-蒽)-2,6-二基雙(氧基羰基)]雙苯胺、4,4'-[螺(二苯并呖喃-9,9'-蒽)-2,6-二基雙(氧基羰基)]雙苯胺、4,4'-[螺(二苯并呖喃-9,9'-蒽)-3,6-二基雙(氧基羰基)]雙苯胺、5-胺基-2-(對胺基苯基)苯并呖唑、6-胺基-2-(對胺基苯基)苯并呖唑、5-胺基-2-(間胺基苯基)苯并呖唑、6-胺基-2-(間胺基苯基)苯并呖唑、2,2'-對伸苯基雙(5-胺基苯并呖

唑)、2,2'-對伸苯基雙(6-胺基苯并噁唑)、1-(5-胺基苯并噁唑)-4-(6-胺基苯并噁唑)苯、2,6-(4,4'-二胺基二苯基)苯并[1,2-d:5,4-d']雙噁唑、2,6-(4,4'-二胺基二苯基)苯并[1,2-d:4,5-d']雙噁唑、2,6-(3,4'-二胺基二苯基)苯并[1,2-d:5,4-d']雙噁唑、2,6-(3,4'-二胺基二苯基)苯并[1,2-d:4,5-d']雙噁唑、2,6-(3,3'-二胺基二苯基)苯并[1,2-d:5,4-d']雙噁唑、2,6-(3,3'-二胺基二苯基)苯并[1,2-d:4,5-d']雙噁唑等。又，上述芳香族二胺的芳香環上的氫原子之一部分或全部可由鹵素原子、碳數1~3的烷基或烷氧基或氰基取代，再者前述碳數1~3的烷基或烷氧基的氫原子之一部份或全部亦可由鹵素原子所取代。

【0122】作為脂環式二胺類，可列舉例如：1,4-二胺基環己烷、1,4-二胺基-2-甲基環己烷、1,4-二胺基-2-乙基環己烷、1,4-二胺基-2-正丙基環己烷、1,4-二胺基-2-異丙基環己烷、1,4-二胺基-2-正丁基環己烷、1,4-二胺基-2-異丁基環己烷、1,4-二胺基-2-二級丁基環己烷、1,4-二胺基-2-三級丁基環己烷、4,4'-亞甲基雙(2,6-二甲基環己胺)、9,10-雙(4-胺基苯基)腺嘌呤、2,4-雙(4-胺基苯基)環丁烷-1,3-二甲酸二甲酯等。

【0123】作為二胺類，尤其較佳為包含4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯(TFMB)或4,4'-二胺基苯甲醯胺苯(DABA)，更佳為4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯(TFMB)或4,4'-二胺基苯甲醯胺苯(DABA)。

【0124】以源自矽倍半氧烷化合物A的結構單元之2

價單體作為基準的莫耳含有率： $(nA/(nA+nD)) \times 100$ (此處， nA 為以源自前述矽倍半氧烷化合物 A 的結構單元之總莫耳數除以前述二羧酸酐基的總數再乘以 2 倍所得之數值， nD 為源自前述羧酸類的結構單元的莫耳數)較佳為 0.01~10.0 莫耳%。若矽倍半氧烷化合物 A 的上述莫耳含有率為 0.01 莫耳%以上，則可得到複合化的效果，若上述莫耳含有率為 10.0 莫耳%以下，則聚醯胺酸溶液不易發生凝膠化，容易得到經時穩定性。因此，上述莫耳含有率再佳為 0.1~5.0 莫耳%。

【0125】尤其是矽倍半氧烷化合物 A 每一分子中的酸酐基數為 2~5 的情況，上述莫耳含有率更佳為 0.1~10.0 莫耳%。又，矽倍半氧烷化合物 A 每一分子中的酸酐基數為 5~10 的情況，上述莫耳含有率更佳為 0.1~5.0 莫耳%。

【0126】作為聚醯胺酸的合成中所使用之溶劑，只要是可將聚醯胺酸與其單體溶解的溶劑，則可使用任意者，可列舉例如：非質子性溶劑、酚系溶劑、醚及二醇系溶劑等。

【0127】具體而言，作為非質子性溶劑，可列舉：N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮、N-甲基己內醯胺、1,3-二甲基咪唑啉酮、四甲基尿素等醯胺系溶劑； γ -丁內酯、 γ -戊內酯等的內酯系溶劑；六甲基磷醯胺、六甲基磷三醯胺等的含磷系醯胺系溶劑；二甲基砒、二甲基亞砒、環丁砒等的含硫系溶劑；環己酮、甲基環己酮等酮系溶劑；甲吡啶、吡啶等

3 級胺系溶劑；乙酸(2-甲氧基-1-甲基乙基)等酯系溶劑等。

【0128】作為酚系溶劑，可列舉：酚、鄰甲酚、間甲酚、對甲酚、2,3-二甲酚、2,4-二甲酚、2,5-二甲酚、2,6-二甲酚、3,4-二甲酚、3,5-二甲酚等。作為醚及二醇系溶劑，可列舉：1,2-二甲氧基乙烷、雙(2-甲氧基乙基)醚、1,2-雙(2-甲氧基乙氧基)乙烷、雙[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]醚、四氫呋喃、1,4-二噁烷等。

【0129】其中，從溶解性及塗膜形成性的觀點來看，作為溶劑，較佳為包含 N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N'-二甲基乙醯胺或 γ -丁內酯作為主成分。上述的溶劑可單獨使用或將 2 種以上混合使用。

【0130】作為合成時的條件，反應溫度較佳為 $-30\sim 200^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $20\sim 180^{\circ}\text{C}$ ，特佳為 $20\sim 100^{\circ}\text{C}$ 。在室溫($20\sim 25^{\circ}\text{C}$)或適當的反應溫度下持續攪拌，可將聚醯胺前驅物的黏度為固定的時間點當作反應的終點。上述反應一般可在 $3\sim 100$ 小時結束。

【0131】

<聚醯胺酸組成物>

本發明的聚醯胺酸組成物包含如上述的聚醯胺酸與溶劑。聚醯胺酸組成物中，亦可包含與合成時所使用之溶劑不同的溶劑，但從避免製造步驟繁瑣的觀點來看，較佳係含有合成時所使用的溶劑。因此，聚醯胺酸組成物所含有之溶劑的主成分較佳為 N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N'-二甲基乙醯胺或 γ -丁內酯。

【0132】作為聚醯胺酸的含量，從製膜時之膜厚的觀點來看，聚醯胺酸組成物中，較佳為 5～30 質量%，更佳為 10～20 質量%。若含量在此範圍內，則可得到操作優良之膜厚的薄膜。

【0133】聚醯胺酸組成物中亦可更包含接著性賦予劑、界面活性劑、調平劑、抗氧化劑、UV 吸收劑、化學醯亞胺化劑、著色劑等任意成分。又，亦可更包含聚醯亞胺膜可含有的填充物等。

【0134】

<聚醯亞胺>

本發明的聚醯亞胺，係以上所說明之聚醯胺酸進行醯亞胺化而成者。聚醯亞胺，例如可藉由將前述聚醯胺酸加熱而獲得。藉由加熱，聚醯胺酸的羧基分別脫水閉環，聚醯胺酸進行醯亞胺化而形成聚醯亞胺結構。

【0135】聚醯亞胺可藉由將聚醯胺酸在溶劑中加熱而獲得。將聚醯胺酸進行醯亞胺化時的加熱溫度，在溶劑中較佳為 150～220℃。

【0136】又，聚醯亞胺，如後所述，藉由將包含溶劑的聚醯胺酸組成物塗布於基材並加熱，可作為膜狀或薄膜狀的成形體而提供。將聚醯胺酸進行醯亞胺化時的加熱溫度，在溶劑經乾燥至一定程度的狀態下，較佳為 250～400℃。

【0137】又，亦可藉由化學醯亞胺化代替熱醯亞胺化來得到聚醯亞胺。此情況中，作為醯亞胺化促進劑，較佳係使用 3 級胺。作為 3 級胺，再佳為雜環式的 3 級

胺。雜環式之 3 級胺的較佳具體例，可列舉：吡啶、2,5-二乙基吡啶、甲吡啶、喹啉、異喹啉等。

【0138】

<聚醯亞胺膜>

本發明的聚醯亞胺膜包含如上所述的聚醯亞胺。聚醯亞胺膜由 2 層以上所構成的情況，只要至少 1 層包含本發明的聚醯亞胺即可。

【0139】聚醯亞胺膜例如可以下述方式獲得：藉由將聚醯胺酸溶液澆鑄於基板上並加熱以使溶劑揮發，形成厚度 1~100 μm 的均勻生胚膜，再對其進行醯亞胺化。作為藉由這樣的鑄造法形成膜的情況中所使用之基板，可列舉：高分子膜、玻璃板、矽橡膠板、金屬板等。

【0140】作為高分子膜，例如可使用聚對苯二甲酸乙二酯製膜 A4100(東洋紡股份有限公司製)。又，得到既定厚度之生胚膜時，可採用調整聚醯胺酸溶液之濃度的方法、調整塗布機之間距的方法、重複澆鑄並進行積層以成為目標膜厚的方法，藉此可製作目標膜厚的基板。再者，藉由對於所得之生胚膜進行熱處理以進行熱醯亞胺化，可得到聚醯亞胺膜。

【0141】聚醯亞胺膜為單層構成亦無妨，為 2 層以上的積層構成亦無妨。從聚醯亞胺膜的物理強度及與無機基板的易剝離性來看，較佳為 2 層以上的積層構成，3 層以上的積層構成亦無妨。另外，本說明書中，聚醯亞胺膜為 2 層以上之積層構成時的物性(黃色指數、總透

光率、霧度等)，若未特別說明，則係指聚醯亞胺膜整體的值。

【0142】聚醯亞胺膜的厚度較佳為 $5\mu\text{m}$ 以上，更佳為 $7\mu\text{m}$ 以上。前述聚醯亞胺膜之厚度的上限並無特別限制，但為了作為可撓式電子元件使用，較佳為 $200\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $90\mu\text{m}$ 以下，再佳為 $50\mu\text{m}$ 以下。若太薄則難以製膜、運送，若太厚則難以作為捲筒運送等。

【0143】本發明中的聚醯亞胺膜的總透光率較佳為 75% 以上，更佳為 85% 以上，再佳為 87% 以上，再更佳為 88% 以上。前述聚醯亞胺膜的總透光率之上限並無特別限制，為了作為可撓式電子元件使用，較佳為 98% 以下，更佳為 97% 以下。

【0144】本發明中的聚醯亞胺膜的霧度較佳為 1.0 以下，更佳為 0.8 以下，再佳為 0.5 以下，再更佳為 0.3 以下。

【0145】本發明中的聚醯亞胺膜的黃色指數(以下亦稱為「黃色指數」或「YI」)較佳為 20 以下，更佳為 15 以下，再佳為 10 以下，再更佳為 5 以下。前述聚醯亞胺膜的黃色指數的下限並無特別限制，但為了作為可撓式電子元件使用，較佳為 0.1 以上，更佳為 0.2 以上，再佳為 0.3 以上。

【0146】本發明中的聚醯亞胺膜的厚度方向相位差(Rth)較佳為 500nm 以下，更佳為 300nm 以下，再佳為 200nm 以下，再更佳為 100nm 以下。前述聚醯亞胺膜之 Rth 的下限並無特別限制，但為了作為可撓式電子元件

使用，較佳為 0.1nm 以上，更佳為 0.5nm 以上。

【0147】另外，展現本發明之線膨脹係數(CTE)的無色透明性高之聚醯亞胺膜，在聚醯亞胺膜的成膜過程中，即使進行延伸亦可實現。該延伸操作可藉由下述方法實現：將聚醯亞胺溶液塗布於聚醯亞胺膜製作用支撐體上並進行乾燥，成為包含 1~50 質量%之溶劑的聚醯亞胺膜，再於用以製作聚醯亞胺膜的支撐體上或是從該支撐體剝離的狀態下，對於包含 1~50 質量%之溶劑的聚醯亞胺膜進行高溫處理以使其乾燥的過程中，在 MD 方向上延伸 1.5 倍至 4.0 倍，在 TD 方向上延伸 1.4 倍至 3.0 倍。此時，使用未延伸的熱塑性高分子膜作為用以製作聚醯亞胺膜的支撐體，在將熱塑性高分子膜與聚醯亞胺膜同時延伸後，將延伸後的聚醯亞胺膜從熱塑性高分子膜剝離，藉此尤其可防止在 MD 方向上延伸時在聚醯亞胺膜上造成傷痕，可得到更高品質的無色透明性高之聚醯亞胺膜。

【0148】前述聚醯亞胺膜從 50℃至 200℃之間的平均線膨脹係數(CTE)較佳為 40ppm/K 以下。再佳為 35ppm/K 以下。又較佳為 -20ppm/K 以上，再佳為 -10ppm/K 以上。若 CTE 在前述範圍內，則可較小地保持與一般支撐體(無機基板)支線膨脹係數的差，即使對其實施加熱的製程，亦可避免聚醯亞胺膜與無機基板剝離或連同支撐體一起翹曲。此處 CTE 係對於溫度呈現可逆性伸縮的因子。另外，前述聚醯亞胺膜之 CTE 的測量方法係根據實施例記載的方法。

【0149】前述聚醯亞胺膜可含有填充物。作為填充物，並無特別限定，可列舉：二氧化矽、碳、陶瓷等，其中較佳為二氧化矽。此等填充物可單獨使用，亦可併用 2 種以上。藉由添加填充物，可賦予聚醯亞胺膜表面突起，藉此聚醯亞胺膜表面的平滑性變高。又，藉由添加填充物，可壓低聚醯亞胺膜的 CTE 及 Rth。填充物的平均粒徑較佳為 1nm 以上，更佳為 5nm 以上。又，較佳為 1μm 以下，更佳為 500nm 以下，再佳為 100nm 以下。

【0150】聚醯亞胺膜中的填充物之含量較佳係因應填充物的平均粒徑調整。填充物的粒徑為 30nm 以上的情況，較佳為 0.01~5 質量%，更佳為 0.01~3 質量%，再佳為 0.01~2 質量%，特佳為 0.01~1 質量%。另一方面，平均粒徑小於 30nm 的情況，較佳為 0.01~50 質量%，更佳為 0.01~40 質量%，再佳為 0.01~30 質量%，特佳為 0.01~20 質量%。藉由在上述範圍內調整含量，可在不損及聚醯亞胺膜之透明性的情況下，高度地保持聚醯亞胺膜表面的平滑性，而且可壓低聚醯亞胺膜的 CTE 及 Rth。

【0151】作為在聚醯亞胺膜中添加填充物的方法，並無特別限定，可列舉：在製作前述聚醯胺酸(聚醯亞胺前驅物)溶液時或製作之後以粉體進行添加的方法、以填充物/溶劑的形態(漿液)添加的方法等，其中特佳為以漿液添加的方法。作為漿液，並無特別限定，可列舉：平均粒徑 10nm 的二氧化矽以 20 質量%的濃度分散於 N,N-二甲基乙醯胺(DMAC)而成的漿液(例如，日產化

學工業製「Snowtex(註冊商標)DMAC-ST」、平均粒徑 80nm 的二氧化矽以 20 質量%的濃度分散於 N,N-二甲基乙醯胺 (DMAC)而成的漿液(例如，日產化學工業製「Snowtex(註冊商標)DMAC-ST-ZL」)、平均粒徑 10nm 的二氧化矽以 20 質量%的濃度分散於 N-甲基吡咯啉酮 (NMP)而成的漿液(例如，日產化學工業製「Snowtex(註冊商標)NMP-ST」等。

前述聚醯亞胺膜可含有著色劑。例如，藉由在淡黃色的聚醯亞胺膜中混合藍色的著色劑，可降低膜的 Y.I.。

作為著色劑，可列舉例如：有機顏料、無機顏料或染料，為了提升著色膜的耐熱性、可靠度及耐光性，較佳為有機顏料、無機顏料。

作為有機顏料，可列舉例如：吡咯并吡咯二酮 (diketopyrrolopyrrole)系顏料；偶氮、雙偶氮、多偶氮等偶氮系顏料；銅酞青、鹵化銅酞青、無金屬酞青等酞青系顏料；胺基蒽醌、二胺基二蒽醌、蒽嘧啶、黃土酮、蒽嵌蒽醌 (anthanthrone)、陰丹士林、皮蒽酮、紫蒽酮等蒽醌系顏料；喹吖酮系顏料；二喹吖系顏料；紫環酮 (perinone)系顏料；茈系顏料；硫靛系顏料；異吡啶系顏料；異吡啶酮系顏料；喹啉黃 (quinophthalone)系顏料；士林 (threne)系顏料；金屬錯合物系顏料等。

作為無機顏料，可列舉例如：氧化鈦、鋅華、硫化鋅、鉛白、碳酸鈣、沉澱性硫酸鋇、白碳、氧化鋁白、

高嶺石黏土、滑石、皂土、黑色氧化鐵、鎘紅、紅丹、鉬紅、鉬橙、鉬朱紅、黃鉛、鎘黃、黃色氧化鐵、噻唑黃(titan yellow)、氧化鉻、鉻綠、鈦鈷綠、鈷綠、鈷鉻綠、維多利亞綠、群青、普魯士藍、鈷藍、天藍、鈷矽藍、鈷鋅矽藍、錳紫、鈷紫等。

作為染料，可列舉例如：偶氮染料、蒽醌染料、縮合多環芳香族羰基染料、靛藍染料、碳陽離子染料、酞青染料、次甲基染料、聚次甲基染料等。

【0152】前述聚醯亞胺膜的拉伸破裂強度較佳為 60MPa 以上，更佳為 120MPa 以上，再佳為 160MPa 以上。拉伸破裂強度的上限並無特別限制，但事實上小於 1000MPa 左右。若前述拉伸破裂強度在 60MPa 以上，則從無機基板剝離時，可防止前述聚醯亞胺膜破裂。另外，前述聚醯亞胺膜的拉伸破裂強度的測量方法，係根據實施例記載的方法。另外，使用澆鑄塗抹機(casting applicator)塗布於玻璃基板上再進行製作的情況中，將澆鑄塗抹機塗布中平行方向與垂直方向的正交兩方向分別設為(MD 方向)、(TD 方向)。以下拉伸破裂伸度、拉伸彈性係數亦相同。

【0153】前述聚醯亞胺膜的拉伸破裂伸度較佳為 1% 以上，更佳為 5% 以上，再佳為 10% 以上。若前述拉伸破裂伸度在 5% 以上，則操作性優良。另外，前述聚醯亞胺膜的拉伸破裂伸度的測量方法係根據實施例記載之方法。

【0154】前述聚醯亞胺膜的拉伸彈性係數較佳為

2GPa 以上，更佳為 3GPa 以上，再佳為 4GPa 以上。前述拉伸彈性係數若在 3GPa 以上，則在從無機基板剝離時，前述聚醯亞胺膜的拉伸變形少，操作性優良。前述拉伸彈性係數較佳為 20GPa 以下，更佳為 12GPa 以下，再佳為 10GPa 以下。若前述拉伸彈性係數在 20GPa 以下，則前述聚醯亞胺膜可作為可撓性膜使用。另外，前述聚醯亞胺膜的拉伸彈性係數的測量方法係根據實施例記載的方法。

【0155】前述聚醯亞胺膜，其拉伸彈性係數維持在一定程度的同時韌性提升，因此相較於以往的聚醯亞胺膜，作為拉伸強度與伸度之乘積的抗張積有所改善。亦即，本發明的聚醯亞胺膜在拉伸試驗中的抗張積較佳為 1,000MPa·% 以上，更佳為 1,200MPa·% 以上。上限並未特別設定，但從薄膜之操作性的觀點來看，拉伸試驗中的抗張積較佳為 10,000MPa·% 以下。

【0156】前述聚醯亞胺膜，較佳係其製造時作成寬度 300mm 以上、長度 10m 以上的長條聚醯亞胺膜而能夠以捲繞的形態得到，更佳係捲繞在芯上之捲筒狀的聚醯亞胺膜之形態。若將前述聚醯亞胺膜捲繞成捲筒狀，則容易以捲繞成捲筒狀的聚醯亞胺膜這樣的形態運送。

【0157】前述聚醯亞胺膜中，為了確保處理性及生產性，較佳係在聚醯亞胺膜中添加/含有 0.03~3 質量% 左右的粒徑 10~1000nm 左右的滑材(粒子)，賦予聚醯亞胺膜表面微細的凹凸以確保平滑性。

【0158】又，聚醯亞胺膜具有 2 層以上之積層構成

時，若各層單獨之 CTE 的差不同，則會成為翹曲的原因，因而不佳。因此與無機基板接觸之第 1 聚醯亞胺膜層和不與前述無機基板接觸而是與前述第 1 聚醯亞胺膜層鄰接的第 2 聚醯亞胺膜層的 CTE 差較佳為 40ppm/K 以下，更佳為 30ppm/K 以下，再佳為 15ppm/K 以下。特別是前述第 2 聚醯亞胺膜之中，膜厚最厚的層較佳係在前述範圍內。又，若聚醯亞胺膜在膜厚方向上成為對稱結構則不易發生翹曲而較佳。

【0159】前述 2 層以上的積層構成之聚醯亞胺膜中，特別是與前述無機基板接觸的第 1 聚醯亞胺膜層和與前述第 1 聚醯亞胺膜層鄰接的第 2 聚醯亞胺膜層(以下亦僅稱為「第 2 聚醯亞胺膜層」)之界面的混合厚度只要小於第 1 聚醯亞胺膜層的單層厚度與第 2 聚醯亞胺膜層的單層厚度的和即可，並未特別限定，較佳為第 1 聚醯亞胺膜層之單層厚度與第 2 聚醯亞胺膜層之單層厚度的和的 99% 以下，更佳為 80% 以下，再佳為 50% 以下。又，關於下限並未特別限定，工業上只要在 10nm 以上則無問題，在 20nm 以上亦無妨。又，各層的功能明顯不同，在必須不互相抵消而充分發揮各功能的情況中，較佳係將混合區域在各層中所占的比例壓在 50% 以下，更佳係壓在 30% 以下，再佳係壓在 10% 以下。

【0160】形成混合少之層的手段並無特別限定，相較於同時以溶液製膜製作第 1 聚醯亞胺膜層與第 2 聚醯亞胺膜層的 2 層，較佳係先製作第 1 聚醯亞胺膜層或第 2 聚醯亞胺膜層任一層，經過加熱步驟後再製作下一

層。加熱步驟包含中途階段、結束之情況兩者。加熱步驟結束再製作下一層雖可形成混合少者，但完成的薄膜表面大多已失去反應性，表面上的官能基少，可能導至 2 個層的接著力弱而在實用上發生問題。因此，即使在混合少的情況中，亦期望是發生 10nm 以上混合的界面。

【0161】藉由使物性不同的材料(樹脂)形成 2 層構成的膜，亦可製作同時具有各種特性的膜。再者，藉由積層為在厚度方向上對稱的結構(例如，第 1 聚醯亞胺膜層/第 2 聚醯亞胺膜層/第 1 聚醯亞胺膜層)，膜整體的 CTE 的平衡變得良好，可形成不易發生翹曲的膜。又，據認為藉由將任一層作為可吸收紫外光或紅外光的層，可使其在分光特性上具有特徵，並且可藉由折射率不同的層來控制光的射入與射出。又，藉由在第 1 聚醯亞胺膜層中添加滑劑，膜整體的光學物性及熱物性可保持與第 2 聚醯亞胺膜層類似的特性，並且可提升膜的平滑性。此情況中，第 1 聚醯亞胺膜層與第 2 聚醯亞胺膜層的高分子組成可相同亦可不同。

【0162】作為製作 2 層以上的層構成之膜的手段，考量了藉由可同時吐出 2 層以上的 T 字模所進行的同時塗布、塗布 1 層後再塗布下一層的逐次塗布、塗布 1 層後進行乾燥再塗布下一層的方法、結束 1 層的薄膜化之後再塗布下一層的方法、或是藉由加入熱塑性的層而以加熱疊層進行多層化等各種方法，本專利中可適當採用既有的各種塗布方法、多層化手法。

【 0163 】**<積層體>**

本發明的積層體包含上述聚醯亞胺膜與無機基板。前述積層體中，聚醯亞胺膜由 2 層以上所構成的情況，只要至少 1 層含有本發明的聚醯亞胺即可。又，除了聚醯亞胺膜之外，亦可積層聚醯亞胺膜以外的透明高耐熱膜。

【 0164 】 作為透明高耐熱膜，可列舉：PET、PEN、PVC、丙烯酸、聚苯乙烯、聚碳酸酯等。透明高耐熱膜可用於聚醯亞胺膜的任一側。

【 0165 】 聚醯亞胺膜與無機基板之間亦可更包含矽烷偶合劑層、接著劑層、黏著劑層等。又，聚醯亞胺膜的表面上亦可含有配線層、導電膜層、金屬層等。

【 0166 】**<無機基板>**

作為前述無機基板，只要是可作為包含無機物之基板使用的板狀物即可，可列舉例如：以玻璃板、陶瓷板、半導體晶圓、金屬等為主體者，及作為此等玻璃板、陶瓷板、半導體晶圓、金屬的複合體，係將此等積層而成者、其中分散有此等者、其中含有此等之纖維者等。

【 0167 】 作為前述玻璃板，包含石英玻璃、高矽酸玻璃(96%二氧化矽)、鈉鈣玻璃、鉛玻璃、鋁硼矽酸玻璃、硼矽酸玻璃(PYREX(註冊商標))、硼矽酸玻璃(無鹼)、硼酸玻璃(microsheet)、鋁矽酸鹽玻璃等。此等

之中，期望為線膨脹係數 5ppm/K 以下者，若為市售產品，則期望為作為液晶用玻璃的 Corning 公司製的「Corning(註冊商標)7059」及「Corning(註冊商標)1737」、「EAGLE」、旭硝子公司製的「AN100」、日本電氣硝子公司製的「OA10、OA11G」、SCHOTT 公司製的「AF32」等。

【0168】作為前述半導體晶圓，並無特別限定，可列舉：矽晶圓、鍺、矽-鍺、鎵-砷、鋁-鎵-銦、氮-磷-砷-銻、SiC、InP(銦磷)、InGaAs、GaInNAs、LT、LN、ZnO(氧化鋅)或 CdTe(碲化鋅)、ZnSe(硒化鋅)等晶圓。其中，使用之晶圓較佳為矽晶圓，特佳為尺寸 8 英寸以上的鏡面研磨矽晶圓。

【0169】作為前述金屬，包含 W、Mo、Pt、Fe、Ni、Au 之類的單一元素金屬、以及英高鎳、蒙鎳合金(monel)、鎳蒙合金(nimonic)、碳銅、Fe-Ni 系恆範合金、超恆範合金之類的合金等。又，此等金屬亦包含加成了其他金屬層、陶瓷層而成的多層金屬板。此情況中，若與附加層的整體線膨脹係數(CTE)低，則亦可將 Cu、Al 等用於主金屬層。作為附加金屬層使用的金屬，只要可使與高耐熱膜的密合性穩固且具有不會擴散、耐化學藥品性及耐熱性良好等特性則無限定，可列舉：含有 Cr、Ni、TiN、Mo 的 Cu 等作為合適的例子。

【0170】作為本發明中的陶瓷板，包含 Al₂O₃、莫來石(Mullite)、AlN、SiC、結晶化玻璃、堇青石(Cordierite)、鋰輝石(Spodumene)、Pb-

BSG+CaZrO₃+Al₂O₃ 、 Crystallized glass+Al₂O₃ 、 Crystallized Ca-BSG 、 BSG+Quartz 、 BSG+ Quartz, BSG+Al₂O₃ 、 Pb-BSG+Al₂O₃ 、 玻璃 - 陶瓷 (Glass-ceramic) 、 微晶玻璃 (ZERODUR) 材料等基板用陶瓷。

【0171】 前述無機基板的平面部分宜充分平坦。具體而言，表面粗糙度的 P-V 值較佳為 50nm 以下，更佳為 20nm 以下，再佳為 5nm 以下。若比其粗糙，則可能導致聚醯亞胺膜層與無機基板的剝離強度不充分。

【0172】 前述無機基板的厚度並無特別限制，但從操作性的觀點來看，較佳為 10mm 以下的厚度，更佳為 3mm 以下，再佳為 1.3mm 以下。關於厚度的下限並無特別限制，但較佳為 0.07mm 以上，更佳為 0.15mm 以上，再佳為 0.3mm 以上。若太薄則容易破損而難以操作。又若太厚則變重而難以操作。

【0173】

<積層體的形成>

作為本發明的積層體，較佳係實質上不使用接著劑而將前述聚醯亞胺膜與前述無機基板積層而成者。聚醯亞胺膜具有 2 層以上之積層構成時，較佳係含有與無機基板接觸的前述第 1 聚醯亞胺膜和不與前述無機基板接觸而是與前述第 1 聚醯亞胺膜層鄰接的第 2 聚醯亞胺膜層者。前述第 2 聚醯亞胺膜亦可進一步具有多層積層構成。又，在積層體的厚度方向上，兩端部為無機基板的構成(例如，無機基板/第 1 聚醯亞胺膜/第 2 聚醯亞胺膜/第 1 聚醯亞胺膜/無機基板)亦無妨。此情況中，兩端部

中的聚醯亞胺膜與無機基板實質上未使用接著劑。

【0174】積層體的形成係在製作聚醯亞胺膜後與無機基板積層的方法、或是將聚醯亞胺膜直接或隔著其他層形成於無機基板上的方法中之任一者。隔著其他層形成時，較佳係使矽烷偶合劑層等的易剝離層介於其之間。又，為了控制在適當的剝離力，亦可對於無機基板進行表面處理。

【0175】積層體的形狀並無特別限定，可為正方形，為長方形亦無妨。較佳為長方形，長邊的長度較佳為 300mm 以上，更佳為 500mm 以上，再佳為 1000mm 以上。上限並無特別限定，期望可替換工業上使用的尺寸、材質之基板。只要在 20000mm 以下即為充分，10000mm 以下亦無妨。

【0176】本發明的積層體，300℃加熱時的翹曲量較佳為 10mm 以下。為了使耐熱性良好，更佳為 8mm 以下，再佳為 6mm 以下。翹曲量的下限並無特別限定，工業上只要在 0.01mm 以上即為充分，0.1mm 以上亦無妨。

【0177】

<接著劑>

無機基板與聚醯亞胺膜之間較佳係實質上未隔著接著劑層。此處本發明中所述的接著劑層，係指以質量比計使 Si(矽)的成分小於 10%(小於 10 質量%)者。又，實質上未使用(未隔著)，係指介於無機基板與聚醯亞胺膜之間的接著劑層之厚度較佳為 0.4 μ m 以下，更佳為

0.1 μm 以下，再佳為 0.05 μm 以下，特佳為 0.03 μm 以下，最佳為 0 μm 。

【0178】

<矽烷偶合劑(SCA)>

積層體中，較佳係在聚醯亞胺膜與無機基板之間具有矽烷偶合劑的層。在本發明中，所謂的矽烷偶合劑係指含有 10 質量%以上之 Si(矽)成分的化合物。再佳為結構中具有烷氧基者。又，期望不具有甲基。藉由使用矽烷偶合劑層，可使聚醯亞胺膜與無機基板的中間層變薄，因此可呈現下述效果：在加熱中的排氣成分少，在濕式製程中亦不易溶出，即使發生溶出亦僅有微量。矽烷偶合劑中，為了提升耐熱性，較佳係大量含有氧化矽成分，特佳為具有 400℃左右之溫度的耐熱性者。矽烷偶合劑層的厚度較佳係小於 0.2 μm 。作為用作可撓式電子元件的範圍，較佳為 100nm 以下(0.1 μm 以下)，更期望為 50nm 以下，再期望為 10nm。若以一般方法製作，則在 0.10 μm 以下左右。又，在期望矽烷偶合劑極少的製程中，亦可以 5nm 以下使用。若在 1nm 以下，則有導致剝離強度降低或出現局部未附著之部分的疑慮，故期望為 1nm 以上。

【0179】本發明中的矽烷偶合劑並未特別限定，較佳為具有胺基或環氧基者。作為矽烷偶合劑的具體例，可列舉：N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-胺基丙基三甲

氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-三乙氧基矽基-N-(1,3-二甲基亞丁基)丙胺、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、乙烯基三氯矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、對苯乙烯基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(乙烯基苄基)-2-胺基乙基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷鹽酸鹽、3-醯脲丙基三乙氧基矽烷、3-氯丙基三甲氧基矽烷、3-巰基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-巰基丙基三甲氧基矽烷、雙(三乙氧基矽基丙基)四硫醚、3-異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷、參-(3-三甲氧基矽基丙基)三聚異氰酸酯、氯甲基苯乙基三甲氧基矽烷、氯甲基三甲氧基矽烷等。其中作為較佳者，可列舉：N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-三乙氧基矽基-N-(1,3-二甲基亞丁基)丙胺、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧

基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、胺基苯基三甲氧基矽烷、胺基苯乙基三甲氧基矽烷、胺基苯胺基甲基苯乙基三甲氧基矽烷等。製程中要求耐熱性時，期望是以芳香族將 Si 與胺基等之間連結者。

【0180】聚醯亞胺膜與前述無機基板的剝離強度必須在 0.3N/cm 以下。藉此，在聚醯亞胺膜上形成元件之後，該聚醯亞胺膜與無機基板的剝離變得非常容易。因此，可製造能夠大量生產的元件連結體，容易製造可撓式電子元件。前述剝離強度較佳為 0.25N/cm 以下，更佳為 0.2N/cm 以下，再佳為 0.15N/cm 以下，特佳為 0.12N/cm 以下。又，較佳為 0.03N/cm 以上。從在聚醯亞胺膜上形成元件時積層體不會剝離來看，更佳為 0.06N/cm 以上，再佳為 0.08N/cm 以上，特佳為 0.1N/cm 以上。前述剝離強度，係在將聚醯亞胺膜與前述無機基板貼合後，在大氣環境下於 100°C 熱處理 10 分鐘之後的積層體的值(初始剝離強度)。又，在氮氣環境下對於前述初始剝離強度測量時的積層體進一步於 300°C 進行熱處理 1 小時後的積層體，其剝離強度亦較佳係在前述範圍內(300°C 加熱處理後剝離強度)。

【0181】本發明的積層體，例如可以下述程序製作。預先對於無機基板的至少一面進行矽烷偶合劑處理，將經過矽烷偶合劑處理的面與聚醯亞胺膜重合再對於兩者加壓以進行積層，藉此可得到積層體。又，預先對於聚醯亞胺膜的至少一面進行矽烷偶合劑處理，將經

過矽烷偶合劑處理的面與無機基板重合再對於兩者加壓以進行積層，亦可得到積層體。又，聚醯亞胺膜具有 2 層以上之積層構成時，較佳係將第 1 聚醯亞胺膜重合於無機基板。作為加壓方法，可列舉：在大氣中的一般加壓或疊層、或是在真空中的加壓或疊層，為了全面性地得到穩定的剝離強度，期望係以大尺寸的積層體(例如超過 200mm)在大氣中進行疊層。相對於此，若是 200mm 以下左右的小尺寸積層體，則較佳為在真空中的加壓。真空度為一般油旋轉泵所形成的真空即為充分，只要在 10Torr 以下左右即為充分。作為較佳的壓力，係 1MPa 至 20MPa，再佳為 3MPa 至 10MPa。若壓力高，則有基板破損的疑慮，若壓力低則有可能出現未密合的部分。作為較佳的溫度，係從 90℃至 500℃，再佳係從 100℃至 400℃，若溫度高，可能會對薄膜造成損傷，若溫度低則可能導致密合力弱。

【0182】

<可撓式電子元件的製造方法>

本發明的可撓式電子元件的製造方法，包含在本發明之積層體的聚醯亞胺膜面上形成電子元件的步驟、以及將前述無機基板剝離的步驟。如此，可製造在聚醯亞胺膜面上形成有電子元件的可撓式電子元件。

【0183】因此，本發明的可撓式電子元件包含本發明的聚醯亞胺膜與形成於該聚醯亞胺膜上的電子元件。

【0184】若使用前述積層體，則可使用既有的電子元件製造用設備、製程輕易製作可撓式電子元件。具體

而言，藉由在積層體的聚醯亞胺膜上形成電子元件，從積層體連同聚醯亞胺膜一起剝離，藉此可製作可撓式電子元件。

【0185】本說明書中，所謂的電子元件，係指具有載持電氣配線的單面、雙面或多層結構的配線基板、包含電晶體、二極體等主動元件、電阻、電容器、電感器等被動元件的電子電路、其他如感測壓力、溫度、光、濕度等的感測器元件、生質感測器元件、發光元件、液晶顯示、電泳顯示、自發光顯示等的影像顯示元件、無線/有線通訊元件、演算元件、記憶元件、MEMS元件、太陽能電池、薄膜電晶體等。

【0186】又，該配線基板之中亦包含貫通聚醯亞胺的電極，其具有作為中介層的功能。藉由大致使其貫通，後續在將無機基板剝離之後，可大幅省略製作貫通電極的步驟。貫通孔的製作可使用已知的手法。例如，可藉由 UV 奈米雷射在聚醯亞胺膜中形成貫通孔。接著，例如具有下述手法：藉由應用在兩面印刷配線板的貫通孔或是多層印刷配線板中的通孔所使用的既定方法，在前述貫通孔中填滿導電性的金屬，此外再因應需求以金屬形成配線圖案。

【0187】在聚醯亞胺膜中，如上所述，可以在打開貫通電極之後貼合於無機基板上。也可以在將無機基板與聚醯亞胺膜貼合後製作貫通電極。可以在將聚醯亞胺膜貫通後使該處金屬化，但也可以從聚醯亞胺膜的單側開孔而在未貫通至相反側表面的狀態下使該處金屬化。

【 0188 】**<剝離無機基板的步驟>**

本發明的可撓式電子元件的製造方法，包含在積層體的聚醯亞胺膜面上形成電子元件之後，將前述無機基板剝離的步驟。在將前述無機基板剝離時，除了在聚醯亞胺膜與無機基板的界面進行剝離的情況以外，亦可將由 2 層以上構成之聚醯亞胺膜中的 1 層以上一起剝離，或是將前述無機基板與其他任意層一起剝離。

【 0189 】 在聚醯亞胺膜與無機基板的界面進行剝離的情況，亦即將附有元件的聚醯亞胺膜從無機基板剝離的方法並無特別限制，可採用以鑷子等從端部捲起的方法、在聚醯亞胺膜中形成切痕，在切痕部分的一邊貼上黏著膠帶後從該膠帶部分捲起的方法、將聚醯亞胺膜之切痕部分的 1 邊進行真空吸附後再從該部分捲起的方法等。另外，剝離時若在聚醯亞胺膜的切痕部分發生曲率小的捲曲，則應力會施加於該部分的元件，而有破壞元件的疑慮，故期望在曲率極大的狀態下剝離。例如期望一邊捲繞於曲率大的滾筒上一邊捲起，或是使用曲率大的滾筒位於剝離部分之構成的機器將其捲起。

【 0190 】 作為在前述聚醯亞胺膜上形成切痕的方法，具有：藉由刀具等切削工具將聚醯亞胺膜切斷的方法、使雷射與積層體相對掃描而藉此切斷聚醯亞胺膜的方法、使水刀與積層體相對掃描而藉此切斷聚醯亞胺膜的方法、藉由半導體晶片的切割裝置稍微切入至玻璃層並將聚醯亞胺膜切斷的方法等，但方法並無特別限定。

例如，在採用上述方法時，亦可適當採用對於切削具疊加超音波的手法、施予來回動作或上下動作等以提升切削性能等的手法。

【0191】又，在剝離部分上預先貼上其他補強基材，再連同補強基材一起剝離的方法亦為有用。剝離的可撓式電子元件為顯示元件的背板時，亦可預先貼上顯示元件的前板，在無機基板上一體化之後將兩者同時剝離而得到可撓性顯示元件。

【0192】又，在將無機基板與由 2 層以上構成之聚醯亞胺膜的一層以上一起剝離時，可預先將由 2 層以上構成的聚醯亞胺膜之界面的剝離力調整為小於與無機基板之界面的剝離力，並與前述方法同樣地進行剝離。聚醯亞胺膜之界面的剝離力調整，可根據各層聚醯亞胺的種類、以及在塗布上層時下層之醯亞胺化的程度來進行調整。

【0193】在將前述無機基板與其他任意層一起剝離時，預先設置與無機基板之密合力更高且與聚醯亞胺膜的剝離力經過調整的接著劑層等，並與前述方法同樣地進行剝離。

[實施例]

【0194】以下使用實施例詳細說明本發明，但本發明只要不超出其主旨，則不限於以下的實施例。另外，合成例、實施例中的各物性值等係以下述方法進行測量。

【0195】

<聚醯亞胺膜的厚度測量>

使用測微計 (Feinpruf 公司製，Miritoron1245D) 測量膜的厚度。又，進行三次相同的測量，採用其算術平均值。

【 0196】

<總透光率>

使用 HAZEMETER(NDH5000，日本電色公司製)測量膜的總透光率(TT)。作為光源，係使用 D65 lump。又，進行三次相同的測量，採用其算術平均值。

【 0197】

<霧度>

使用 HAZEMETER(NDH5000，日本電色公司製)測量膜的霧度。作為光源，係使用 D65 lump。又，進行三次相同的測量，採用其算術平均值。

【 0198】

<黃色指數>

使用色度計 (ZE6000，日本電色公司製)及 C2 光源，依照 ASTM D1925 測量薄膜的三刺激值 XYZ 值，以下式算出黃色指數(YI)。又，進行三次相同的測量，採用其算術平均值。

【 0199】 $YI=100 \times (1.28X - 1.06Z) / Y$

<玻璃轉移溫度(Tg)、線膨脹係數(CTE)>

使用 TMA(TMA4000S，BRUKER AXIS)進行測量。將膜裁切成寬度 15mm×長度 2mm 的短片，以夾頭間 10mm、載重 5gf 的條件設置於裝置。在氬氣環境下，以

20℃/分鐘的升溫速度升溫至 250℃後，以 5℃/分鐘的速度降溫至 30℃。之後，以 10℃/分鐘升溫至不會發生熱分解的溫度(Td1-20℃)。從降溫時的 200℃～50℃區間的斜率算出 CTE，將第 2 次升溫時的反曲點作為 Tg。

【 0200 】

<拉伸彈性係數、拉伸強度、伸度、抗張積>

使用 TENSILON(Autograph AG-IS，島津製作所)，如下述進行試驗。將薄膜裁切成塗布時之行進方向(MD 方向)上 5mm×長度 50mm 的短片狀，以此作為試片。以 Air Jaw 的夾頭夾持短片兩端 30mm，在室溫下，以拉伸速度 50mm/分鐘的條件，求出 MD 方向的拉伸彈性係數、破裂拉伸強度及破裂伸度。拉伸彈性係數係從應變-應力曲線的初始彈性斜率求出。測量係以各等級 N=5 進行，排除最大值及最小值，以 3 點的平均值作為數據。將破裂拉伸強度與破裂伸度的乘積作為抗張積。

【 0201 】

<具有酸酐基之矽倍半氧烷化合物的 ¹HNMR 測量>

使用各試料，以下述條件進行 ¹HNMR 測量。

裝置：Bruker BioSpin 公司製 DPX400(實施例 1～2)
或 Agilent 製 400MR(實施例 3～9)

溶劑：氘代氯仿(CDCl₃)(實施例 1～2)或氘代 DMSO(DMSO-d₆)(實施例 3～9)

試料濃度：3mg/1mL

測量溫度：室溫(24℃)

共振頻率：400MHz

累積次數：32 次

【0202】

[合成例 1-1：含硫醇基之矽倍半氧烷化合物 1 的合成]

在具備攪拌機、冷卻管、分水器、溫度計、滴液漏斗、氮氣吹入口的反應裝置中加入 3-巰基丙基三甲氧基矽烷 11.8g(60.0mmol)、甲基三甲氧基矽烷 2.72g(20.0mmol)([成分(a2)的莫耳數]/[成分(a1)與成分(a2)的總莫耳數]=0.25)、1.9g 的離子交換水([用於水解反應之水的莫耳數]/[成分(a1)、(a2)所包含之烷氧基的總莫耳數](莫耳比)=0.45)、1.0g 的陽離子交換樹脂，在室溫下使其進行水解反應 30 分鐘。反應後，將陽離子交換樹脂過濾後，將其以 5g 的乙二醇二甲醚(DMG)稀釋，得到水解物溶液。

【0203】然後在另一反應容器中加入 9g 的 DMG、0.05g 的氫氧化四甲銨的 25%水溶液，加熱至 80℃。此處花費 2 小時 30 分鐘滴入先前的水解物溶液。在滴入中，氫氧化四甲銨溶解，反應液變得澄清。滴入後再使其於 80℃反應 15 分鐘後，冷卻至 25℃。此處加入 0.5g 的陽離子交換樹脂，在室溫下攪拌 4 小時。攪拌中，氫氧化四甲銨被吸附，反應液變得澄清。藉由將陽離子交換樹脂濾除，得到含硫醇基之矽倍半氧烷(每一分子的平均硫醇基數=6 個)的溶液。添加甲苯，在減壓下加熱至 70℃，藉此將因水解而產生之甲醇與水、甲苯的一部分餾除。適當追加甲苯，以將最終固體成分濃度調整為 72%。

【 0204 】

[合成例 1-2：含硫醇基之矽倍半氧烷化合物 2 的合成]

使 3-巰基丙基三甲氧基矽烷為 8.83g(45.0mmol)、
 甲基三甲氧基矽烷為 5.44g(40.0mmol)([成分(a2)的莫耳數]/[成分(a1)與成分(a2)的總莫耳數]=0.47)、離子交換水為 2.0g([用於水解反應之水的莫耳數]/[成分(a1)、(a2)所包含的烷氧基的總莫耳數](莫耳比)=0.45)，除此之外，與合成例 1-1 同樣地進行合成。所得之含硫醇基之矽倍半氧烷每一分子的平均硫醇基數為 4.5 個，最終固體成分濃度為 72 質量%。

【 0205 】

[合成例 1-3：含硫醇基之矽倍半氧烷化合物 3 的合成]

使 3-巰基丙基三甲氧基矽烷為 4.91g(25.0mmol)、
 甲基三甲氧基矽烷為 6.81g(50.0mmol)([成分(a2)的莫耳數]/[成分(a1)與成分(a2)的總莫耳數]=0.67)、離子交換水為 1.8g([用於水解反應之水的莫耳數]/[成分(a1)、(a2)所包含的烷氧基的總莫耳數](莫耳比)=0.45)，除此之外，與合成例 1-1 同樣地合成。所得之含硫醇基之矽倍半氧烷每一分子的平均硫醇基數為 2.5 個，最終固體成分濃度為 72 質量%。

【 0206 】

[合成例 2-1：具有酸酐基之矽倍半氧烷 SQ1 的合成]

將下述含硫醇基之矽倍半氧烷溶液(荒川化學工業股份有限公司製，Compoceran SQ-109)10g(硫醇基量 16.7mmol)、降莖烯酸酐 2.74g(16.7mmol)置入反應容

器，一邊攪拌一邊照射紫外光(Spot Cure SP-11，USHIO公司製)20分鐘，藉此得到作為無色透明溶液的具有酸酐基之矽倍半氧烷 SQ1。藉由 NMR 及 IR 測量，確認硫醇基與降莖烯已反應。以 PTFE 過濾器(細孔徑 10 μ m)將所得之溶液過濾後，用於後述的聚醯胺酸溶液之合成(關於 SQ3~SQ9 亦相同)。

【0207】Compoceran SQ-109：甲基三甲氧基矽烷與 3-巰基丙基三甲氧基矽烷的縮合物，莫耳比(前者/(前者+後者))=2/8，溶劑 PGMEA，固體成分濃度 25 質量%。

【0208】另外，上述莫耳比及每一分子的平均硫醇基數係以下述方式算出。在 Compoceran SQ-109 的 ^1H NMR 測量中，從源自甲基的質子($\delta=0.0\sim 0.2$ 附近，3H)與源自丙基硫醇基的質子($\delta=0.2\sim 0.8$ 附近，2H)的積分比，算出甲基三甲氧基矽烷與 3-巰基丙基三甲氧基矽烷之莫耳比。每一分子的平均硫醇基數，係從上述硫醇基與甲基的比例、每一結構單元的分子量($\text{SiO}_{1.5}\text{Me}=67.1$ ， $\text{SiO}_{1.5}\text{C}_3\text{H}_6\text{SH}=127.2$)、溶液的硫醇基當量(600g/eq.)、固體成分濃度 25 質量%算出。

【0209】作為參考，NMR 測量的結果顯示於圖 1~4。圖 1 中顯示 SQ-109(PGMEA 溶液)的 ^1H NMR(CDCl_3)光譜，圖 2 中顯示 PGMEA 的 ^1H NMR(CDCl_3)光譜，圖 3 中顯示降莖烯酸酐的 ^1H NMR(CDCl_3)光譜，圖 4 中顯示反應後之反應混合物的 ^1H NMR(CDCl_3)光譜。圖 4 中，源自降莖烯酸酐之雙鍵的峰值($\delta=6.3$ 等)消失，認為硫醇基與雙鍵的反應已進行。

【 0210】

[合成例 2-2：具有酸酐基之矽倍半氧烷 SQ2 的合成]

含硫醇基之矽倍半氧烷溶液(荒川化學工業股份有限公司製，Compoceran SQ-109)10g(硫醇基量 16.7mmol)、降莖烯酸酐 2.74g(16.7mmol)、氯化鐵(III)1mg 置入反應容器，攪拌 10 分鐘，藉此得到作為淡黃色溶液(黃色著色被認為係來自氯化鐵)的具有酸酐基之矽倍半氧烷 SQ2。藉由 NMR 及 IR 測量，確認硫醇基與降莖烯已反應。

【 0211】 作為參考，圖 5 中顯示反應後的反應混合物之 ^1H NMR(CDCl_3)光譜作為 NMR 測量的結果。圖 5 中，源自降莖烯酸酐之雙鍵的峰值($\delta=6.3$ 等)消失，認為硫醇基與雙鍵的反應已進行。

【 0212】

[合成例 2-3：具有酸酐基之矽倍半氧烷 SQ3 的合成]

將合成例 1-1 中所得之含硫醇基之矽倍半氧烷化合物 1 的溶液 20g(硫醇基量 97.0mmol)、降莖烯酸酐 15.9g(97.0mmol)、10.0g 的 PGMEA 置入反應容器，一邊攪拌一邊照射紫外光(Spot Cure SP-11，USHIO 公司製)20 分鐘，藉此得到作為無色透明溶液的具有酸酐基之矽倍半氧烷 SQ3。藉由 NMR 及 IR 測量，確認硫醇基與降莖烯已反應。

【 0213】

[合成例 2-4：具有酸酐基之矽倍半氧烷 SQ4 的合成]

將合成例 1-2 中所得之含硫醇基之矽倍半氧烷化合

物 2 的溶液 20g(硫醇基量 77.9mmol)、降莖烯酸酐 12.8g(77.9mmol)、10.0g 的 PGMEA 置入反應容器，一邊攪拌一邊照射紫外光(Spot Cure SP-11，USHIO 公司製)20 分鐘，藉此得到作為無色透明溶液的具有酸酐基之矽倍半氧烷 SQ4。藉由 NMR 及 IR 測量，確認硫醇基與降莖烯已反應。

【 0214】

[合成例 2-5：具有酸酐基之矽倍半氧烷 SQ5 的合成]

將合成例 1-3 中所得之含硫醇基之矽倍半氧烷化合物 3 的溶液 20g(硫醇基量 54.5mmol)、5-降莖烯-2,3-二甲酸酐 8.95g(54.5mmol)、10.0g 的 PGMEA 置入反應容器，一邊攪拌一邊照射紫外光(Spot Cure SP-11，USHIO 公司製)20 分鐘，藉此得到作為無色透明溶液的具有酸酐基之矽倍半氧烷 SQ5。藉由 NMR 及 IR 測量，確認硫醇基與 5-降莖烯-2,3-二甲酸酐已反應。

【 0215】

[合成例 2-6：具有酸酐基之矽倍半氧烷 SQ6 的合成]

將含硫醇基之三烷氧基矽烷溶液(荒川化學工業股份有限公司製，Compoceran SQ-109)6g(硫醇基量 10.0mmol)、烯丙基琥珀酸酐 1.40g(10.0mmol)置入反應容器，一邊攪拌一邊照射紫外光(Spot Cure SP-11，USHIO 公司製)20 分鐘，藉此得到作為無色透明溶液的具有酸酐基之矽倍半氧烷 SQ6。藉由 NMR 及 IR 測量，確認硫醇基與烯丙基琥珀酸酐已反應。

【 0216】

[合成例 2-7：具有酸酐基之矽倍半氧烷 SQ7 的合成]

將含硫醇基之三烷氧基矽烷溶液(荒川化學工業股份有限公司製，Compoceran SQ-109)6g(硫醇基量 10.0mmol)、外-3,6-環氧-1,2,3,6-四氫苯二甲酸酐 1.66g(10.0mmol)置入反應容器，一邊攪拌一邊照射紫外光(Spot Cure SP-11，USHIO 公司製)20 分鐘，藉此得到作為無色透明溶液的具有酸酐基之矽倍半氧烷 SQ7。藉由 NMR 及 IR 測量，確認硫醇基與外-3,6-環氧-1,2,3,6-四氫苯二甲酸酐已反應。

【0217】

[合成例 2-8：具有酸酐基之矽倍半氧烷 SQ8 的合成]

將含硫醇基之三烷氧基矽烷溶液(荒川化學工業股份有限公司製，Compoceran SQ-109)3g(硫醇基量 5.0mmol)、5,6-二氫-1,4-二噻烯-2,3-二甲酸酐(5,6-Dihydro-1,4-dithiin-2,3-dicarboxylic Anhydride)0.94g(5.0mmol)、 γ -丁內酯(5mL)置入反應容器，一邊攪拌一邊照射紫外光(Spot Cure SP-11，USHIO 公司製)20 分鐘，藉此得到作為無色透明溶液的具有酸酐基之矽倍半氧烷 SQ8。藉由 NMR 及 IR 測量，確認硫醇基與 5,6-二氫-1,4-二噻烯-2,3-二甲酸酐已反應。

【0218】

[合成例 2-9：具有酸酐基之矽倍半氧烷 SQ9 的合成]

將含硫醇基之三烷氧基矽烷溶液(荒川化學工業股份有限公司製，Compoceran SQ-109)6g(硫醇基量 10.0mmol)置入反應容器，一邊攪拌一邊緩慢添加氯化

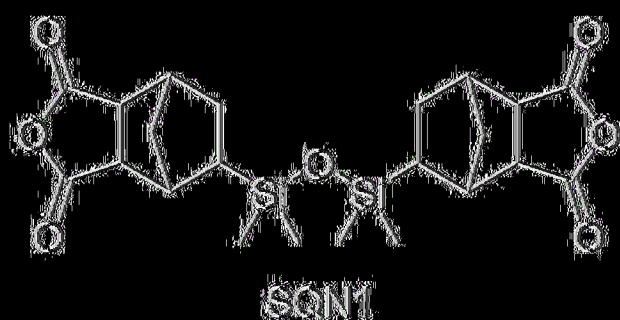
苯 偏 三 酸 酐 (trimellitic anhydride chloride) 2.10g (10.0mmol)。在室溫下攪拌 24 小時，藉此得到作為無色透明溶液的具有酸酐基之矽倍半氧烷 SQ9。藉由 NMR 及 IR 測量，確認硫醇基與酞氨基已反應。

[(0219)]

[比較合成例 2-1：末端二羧酸酐矽倍半氧烷 SQN1(不含硫醚部)的合成]

藉由國際公開 WO2010/095329A1 號公報的實施例 1 記載的方法，合成具有下述化學式表示之結構且不含硫醚部的矽倍半氧烷 SQN1。

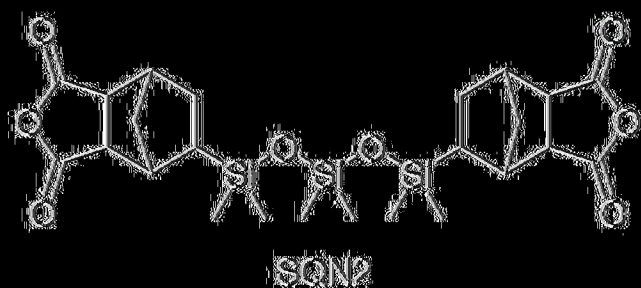
[(0220)]



[比較合成例 2-2：末端二羧酸酐矽倍半氧烷 SQN2(不含硫醚部)的合成]

藉由國際公開 WO2010/095329A1 號公報的實施例 2 記載的方法，合成具有下述化學式表示的結構且不含硫醚部的矽倍半氧烷 SQN2。

[(0221)]



[實施例 A：聚醯胺酸溶液 A 的合成]

一邊使氮氣通過具備氮氣導入管、攪拌槳的反應器，一邊加入 1,2,3,4-環丁烷四甲酸二酐 (CBDA，5.88g)、4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯 (TFMB，9.74g)、SQ1 溶液 (0.655g)，溶解於 N,N-二甲基乙醯胺 (DMAc，125.0g) 後，在 25℃ 下攪拌 24 小時，藉此得到聚醯胺酸溶液 A (CBDA/SQ1/TFMB 之莫耳比 = 0.985/0.015/1.00)。此處，SQ1 之莫耳比，係以酸酐基每 2 價為基準所算出的值，具體係以源自矽倍半氧烷化合物 A 的單元結構之總莫耳數除以前述二羧酸酐基的總數再乘以 2 倍所得的數值進行計算 (關於以下的莫耳比亦相同)。

[(0222)]

[實施例 B：聚醯胺酸溶液 B 的合成]

一邊使氮氣通過具備氮氣導入管、攪拌槳的反應器，一邊加入 1,2,3,4-環丁烷四甲酸二酐 (CBDA，5.88g)、4,4'-二胺基苯甲醯胺苯 (DABA，6.92g)、SQ1 溶液 (0.655g)，溶解於 N,N-二甲基乙醯胺 (DMAc，133.7g) 後，在 25℃ 下攪拌 24 小時，藉此得到聚醯胺酸

溶液 B(CBDA/SQ1/DABA 之莫耳比=0.985/0.015/1.00)。

【 0223 】

[實施例 Ca：聚醯胺酸溶液 Ca 的合成]

一邊使氮氣通過具備氮氣導入管、攪拌槳的反應器，一邊加入苯均四酸二酐(PMDA，3.27g)、4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯(TFMB，4.88g)、SQ1 溶液(0.328g)，溶解於 N,N-二甲基乙醯胺(DMAc，67.0g)後，在 25℃下攪拌 24 小時，藉此得到聚醯胺酸溶液 Ca(PMDA/SQ1/TFMB 之莫耳比=0.985/0.015/1.00)。

【 0224 】

[實施例 Cb：聚醯胺酸溶液 Cb 的合成]

一邊使氮氣通過具備氮氣導入管、攪拌槳的反應器，一邊加入苯均四酸二酐(PMDA，3.27g)、4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯(TFMB，4.90g)、SQ3 溶液(0.227g)，溶解於 N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP，66.0g)後，在 25℃下攪拌 24 小時，藉此得到聚醯胺酸溶液 Cb(PMDA/SQ3/TFMB 之莫耳比=0.98/0.02/1.00)。

【 0225 】

[實施例 Cc：聚醯胺酸溶液 Cc 的合成]

一邊使氮氣通過具備氮氣導入管、攪拌槳的反應器，一邊加入苯均四酸二酐(PMDA，3.27g)、4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯(TFMB，4.90g)、SQ4 溶液(0.258g)，溶解於 N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP，66.0g)後，在 25℃下攪拌 24 小時，藉此得到聚醯胺酸溶液 Cc(PMDA/SQ4/TFMB 之莫耳比=0.98/0.02/1.00)。

【 0226 】

[實施例 Cd：聚醯胺酸溶液 Cd 的合成]

一邊使氮氣通過具備氮氣導入管、攪拌槳的反應器，一邊加入苯均四酸二酐(PMDA，3.27g)、4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯(TFMB，4.90g)、SQ5 溶液(0.325g)，溶解於 N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP，66.0g)後，在 25℃下攪拌 24 小時，藉此得到聚醯胺酸溶液 Cd(PMDA/SQ5/TFMB 之莫耳比=0.98/0.02/1.00)。

【 0227 】

[實施例 Ce：聚醯胺酸溶液 Ce 的合成]

一邊使氮氣通過具備氮氣導入管、攪拌槳的反應器，一邊加入苯均四酸二酐(PMDA，3.27g)、4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯(TFMB，4.90g)、SQ9 溶液(0.354g)，溶解於 N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP，66.0g)後，在 25℃下攪拌 24 小時，藉此得到聚醯胺酸溶液 Ce(PMDA/SQ9/TFMB 之莫耳比=0.985/0.015/1.00)。

【 0228 】

[實施例 D：聚醯胺酸溶液 D 的合成]

一邊使氮氣通過具備氮氣導入管、攪拌槳的反應器，一邊加入苯均四酸二酐(PMDA，3.27g)、4,4'-二胺基苯甲醯胺苯(DABA，3.47g)、SQ1 溶液(0.328g)，溶解於 N,N-二甲基乙醯胺(DMAc，63.0g)後，在 25℃下攪拌 24 小時，藉此得到聚醯胺酸溶液 D(PMDA/SQ1/DABA 之莫耳比=0.985/0.015/1.00)。

【 0229 】

[比較例 A1：聚醯胺酸溶液 A1 的合成]

一邊使氮氣通過具備氮氣導入管、攪拌槳的反應器，一邊加入 1,2,3,4-環丁烷四甲酸二酐(CBDA，19.6g)、4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯(TFMB，32.3g)，溶解於 N,N-二甲基乙醯胺(DMAc，279.0g)後，在 25℃下攪拌 24 小時，藉此得到聚醯胺酸溶液 A1(CBDA/TFMB 之莫耳比=1.00/1.00)。

【 0230】

[比較例 B1：聚醯胺酸溶液 B1 的合成]

一邊使氮氣通過具備氮氣導入管、攪拌槳的反應器，一邊加入 1,2,3,4-環丁烷四甲酸二酐(CBDA，3.98g)、4,4'-二胺基苯甲醯胺苯(DABA，4.58g)，溶解於 N,N-二甲基乙醯胺(DMAc，76.0g)後，在 25℃下攪拌 24 小時，藉此得到聚醯胺酸溶液 B1(CBDA/DABA 之莫耳比=1.00/1.00)。

【 0231】

[實施例 B2：聚醯胺酸溶液 B2 的合成]

一邊使氮氣通過具備氮氣導入管、攪拌槳的反應器，一邊加入 1,2,3,4-環丁烷四甲酸二酐(CBDA，2.94g)、4,4'-二胺基苯甲醯胺苯(DABA，3.54g)、SQ1 溶液(1.00g)，溶解於 N,N-二甲基乙醯胺(DMAc，90g)後，在 25℃下攪拌 24 小時，藉此得到聚醯胺酸溶液 B2(CBDA/SQ1/DABA 之莫耳比=0.955/0.045/1.00)。

【 0232】

[比較例 B4：聚醯胺酸溶液 B4 的合成]

一邊使氮氣通過具備氮氣導入管、攪拌槳的反應器，一邊加入 1,2,3,4-環丁烷四甲酸二酐(CBDA，3.98g)、4,4'-二胺基苯甲醯胺苯(DABA，4.55g)，溶解於 N,N-二甲基乙醯胺(DMAc，76.0g)後，在 25℃下攪拌 24 小時。之後添加 SQ-109(0.546g)，再攪拌 24 小時，藉此得到聚醯胺酸溶液 B4(CBDA/DABA/SQ-109 之莫耳比=1.00/1.00/0.01)。

【 0233 】

[比較例 B5：聚醯胺酸溶液 B5 的合成]

一邊使氮氣通過具備氮氣導入管、攪拌槳的反應器，一邊加入 1,2,3,4-環丁烷四甲酸二酐(CBDA，3.98g)、4,4'-二胺基苯甲醯胺苯(DABA，4.55g)，溶解於 N,N-二甲基乙醯胺(DMAc，76.0g)後，在 25℃下攪拌 24 小時。之後添加 SQ-109(8.19g)，再攪拌 24 小時，藉此得到聚醯胺酸溶液 B5(CBDA/DABA/SQ-109 之莫耳比=1.00/1.00/0.15)。

【 0234 】

[比較例 B6：聚醯胺酸溶液 B6 的合成]

一邊使氮氣通過具備氮氣導入管、攪拌槳的反應器，一邊加入 1,2,3,4-環丁烷四甲酸二酐(CBDA，3.98g)、4,4'-二胺基苯甲醯胺苯(DABA，4.55g)，溶解於 N,N-二甲基乙醯胺(DMAc，76.0g)後，在 25℃下攪拌 24 小時。之後添加 SQ-109(27.3g)，再攪拌 24 小時，藉此得到聚醯胺酸溶液 B6(CBDA/DABA/SQ-109 之莫耳比=1.00/1.00/0.50)。

【 0235 】

[比較例 C1：聚醯胺酸溶液 C1 的合成]

一邊使氮氣通過具備氮氣導入管、攪拌槳的反應器，一邊加入苯均四酸二酐(PMDA，6.54g)、4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯(TFMB，9.61g)，溶解於 N,N-二甲基乙醯胺(DMAc，164.0g)後，在 25℃下攪拌 24 小時，藉此得到聚醯胺酸溶液 C1(PMDA/TFMB 之莫耳比=1.00/1.00)。

【 0236 】

[比較例 C2：聚醯胺酸溶液 C2 的合成]

一邊使氮氣通過具備氮氣導入管、攪拌槳的反應器，一邊加入苯均四酸二酐(PMDA，3.27g)、4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯(TFMB，4.85g)、SQN1(0.070g)，溶解於 N,N-二甲基乙醯胺(DMAc，67.0g)後，在 25℃下攪拌 24 小時，藉此得到聚醯胺酸溶液 C2(PMDA/SQN1/TFMB 之莫耳比=0.99/0.01/1.00)。

【 0237 】

[比較例 C3：聚醯胺酸溶液 C3 的合成]

一邊使氮氣通過具備氮氣導入管、攪拌槳的反應器，一邊加入苯均四酸二酐(PMDA，3.27g)、4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯(TFMB，4.85g)、SQN2(0.081g)，溶解於 N,N-二甲基乙醯胺(DMAc，67.0g)後，在 25℃下攪拌 24 小時，藉此得到聚醯胺酸溶液 C3(PMDA/SQN2/TFMB 之莫耳比=0.99/0.01/1.00)。

【 0238 】

[比較例 D1：聚醯胺酸溶液 D1 的合成]

一邊使氮氣通過具備氮氣導入管、攪拌槳的反應器，一邊加入苯均四酸二酐(PMDA，3.27g)、4,4'-二氨基苯甲醯胺苯(DABA，3.41g)，溶解於 N,N-二甲基乙醯胺(DMAc，63.0g)後，在 25℃下攪拌 24 小時，藉此得到聚醯胺酸溶液 D1(PMDA/DABA 之莫耳比=1.00/1.00)。

【0239】以下述方法將上述實施例及比較例中所得之聚醯胺酸溶液薄膜化，並測量光學特性、熱特性、機械特性。

【0240】

[實施例 1]

使用澆鑄塗抹機將聚醯胺酸溶液 A 塗布於聚酯膜(A4100，東洋紡產品)上，在氮氣環境下以 100℃×18 分鐘進行加熱。以裁刀將所得之生胚膜裁斷之後，從聚酯膜剝離，固定於模框。在氮氣環境下，一邊以 10℃/分鐘的速度階段性升溫，一邊以 200℃×10 分鐘、250℃×10 分鐘、300℃×10 分鐘、350℃×10 分鐘順序加熱，藉此進行熱性醯亞胺化。放冷後，從模框取出，藉此得到聚醯亞胺膜。

【0241】

[實施例 2～5]

在實施例 1 中，使用聚醯胺酸溶液 B、Ca～Ce、D、B2 代替聚醯胺酸溶液 A，除此之外，與實施例 1 同樣地操作，得到聚醯亞胺膜。此時所使用的成分與評價結果顯示於表 1。

【 0242 】

[比較例 1～9]

在實施例 1 中，使用聚醯胺酸溶液 A1、B1、B4、B5、B6、C1、C2、C3、D1 代替聚醯胺酸溶液 A，除此之外，與實施例 1 同樣地操作，得到聚醯亞胺膜。此時所使用的成分與評價結果顯示於表 1。

[表 1]

		實施例 1	實施例 2	實施例 3a	實施例 3b	實施例 3c	實施例 3d	實施例 3e	實施例 4	實施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9
聚醯胺酸溶液		A	B	Ca	Cb	Cc	Cd	Ce	D	B2	A1	B1	B4	B5	B6	C1	C2	C3	D1
酸成分 置入莫耳%	CBDA	98.5	98.5	-	-	-	-	-	-	95.5	100	100	100	100	100	-	-	-	-
	PMDA	-	-	98.5	98	98	98	98.5	98.5	-	-	-	-	-	-	100	99	99	100
二胺成分 置入莫耳%	TFMB	100	-	100	100	100	100	100	-	-	100	-	-	-	-	100	100	100	-
	DABA	-	100	-	-	-	-	-	100	100	-	100	100	100	100	-	-	-	100
矽倍半氧烷 置入莫耳%	SQ1	1.5	1.5	1.5					1.5	4.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	SQ3	-	-	-	2				-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	SQ4					2													
	SQ5						2												
	SQ9							1.5											
	SQ-109	-	-	-					-	-	-	-	1	15	50	-	-	-	-
	SQN1	-	-	-					-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-
	SQN2	-	-	-					-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-
溶液外觀 特別記載事項		-	-	-					-	有少量的 凝膠	-	-	-	白濁	白濁	-	-	-	-
薄膜厚度	μm	7	13	15	18	17	19	17	13	13	15	15	17	26	26	15	15	15	15
總透光率	%	90.3	86.2	87.4	83.4	85.2	83.8	86.2	61.3	86.0	89.8	86.2	85.9	68.7	36.2	87.2	87.0	87.1	66.7
霧度	%	0.3	0.4	0.2	0.3	0.3	0.3	2.2	0.3	0.4	0.3	0.3	0.4	5.8	78.2	0.3	0.3	0.3	0.2
黃色指數		1.8	5.7	7.0	18.7	14.7	17.2	9.4	102.8	8.0	3.2	6.1	7.0	48.1	131.1	9.2	9.0	9.0	90.8
Tg	°C	392	>450	>450	>450	>450	>450	>450	>450	>450	392	>450	>450	>450	>450	>450	>450	>450	>450
CTE	ppm/K	34	16	8	7	5	1	0	5	26	33	11	17	25	40	6	8	10	4
抗張積	MPa·%	1320	1337	1440	1701	1757	1000	1020	3465	1512	628	1266	664	無法 測量 (脆)	無法 測量 (脆)	948	660	645	2964
破裂強度	MPa	165	191	240	243	251	250	170	231	189	157	211	166			237	220	215	247
破裂伸度	%	8	7	6	7	7	4	6	15	8	4	6	4			4	3	3	12
拉伸彈性 係數	GPa	5.2	6.8	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.7	6.7	5.3	8.3	6.8			7.8	7.7	7.7	7.7

【0243】如表 1 所示，結構中含有 1 莫耳 % 之 SQ1 的聚醯亞胺膜(實施例 1、2、3a、4)，相較於除了不含 SQ1 之外包含相同組成的聚醯亞胺膜(比較例 1、2、6、9)，呈現了大致相同的總透光率、霧度、黃色指數、Tg、CTE，且可知抗張積增大。

【0244】若將實施例 2、比較例 3、比較例 4、比較例 5 進行比較，混合不具有酸酐基之 SQ-109 以代替末端具有酸酐基之 SQ1 的情況中，隨著添加量增加至 1%、15%、50%，觀察到聚醯胺酸溶液及聚醯亞胺膜的白濁。又，混合 SQ-109 的情況中，並未觀察到抗張積的增大，隨著添加量的增加，薄膜變脆。

【0245】若將實施例 3a~3e、比較例 6、比較例 7、比較例 8 進行比較，相較於比較例 6，實施例 3a~3e 的抗張積提升，但比較例 7、比較例 8 的抗張積與比較例 6 為相同程度。實施例 3a、比較例 7、比較例 8 皆係在結構中包含具有相同酸酐基(降莖烯酸酐)之矽倍半氧烷的聚醯亞胺，但實施例 3a 中所使用之 SQ1 係在酸酐基與矽倍半氧烷結構之間包含硫醚基，比較例 7 及比較例 8 中所使用之 SQN1 及 SQN2 不含硫醚基。此暗示了結構中包含硫醚基的矽倍半氧烷之共聚物有助於提升抗張積。

(應用例 1)

將使膠質二氧化矽分散於 NMP 而成的分散體(日產化學工業製「Snowtex(註冊商標)NMP-ST-ZL」)以膠質

二氧化矽(滑劑)量成為聚醯胺酸溶液中的高分子固體成分總量之 0.3 質量%的方式加入實施例 Ca 的溶液中以作為滑劑，在室溫下攪拌 24 小時。以此作為實施例 Ca2 溶液。

【0246】接著，使用點塗法將實施例 Ca2 的溶液以最終膜厚成為 $1.5\mu\text{m}$ 的方式塗布於聚對苯二甲酸乙二酯製薄膜 A4100(東洋紡股份有限公司製)的無滑材面上，然後藉由模塗機將實施例 Ca 溶液以最終膜厚成為 $22\mu\text{m}$ 的方式塗布於實施例 Ca2 溶液之上。將其於 110°C 乾燥 10 分鐘。將乾燥後得到自我支撐性的聚醯胺酸膜從作為支撐體的 A4100 膜剝離，使其通過具有配置了針之針板的針梳拉幅機，將薄膜端部插在針上以進行載持，以避免膜破裂且避免產生不必要之鬆弛的方式調整針板間隔並進行運送，以 200°C 3 分鐘、 250°C 3 分鐘、 300°C 3 分鐘、 400°C 3 分鐘的條件加熱，使其進行醯亞胺化反應。之後以 2 分鐘冷卻至室溫，以切割器切掉薄膜兩端平面性不佳的部分，捲成滾筒狀，得到 500m 的寬度 450mm 之聚醯亞胺膜 A1。

(應用例 2)

首先，將實施例 3a(PMDA/TFMB/SQ1)中所得之聚醯亞胺膜裁切成 $360\text{mm}\times 460\text{mm}$ 的長方形。接著使用 UV/O₃ 照射器(LAN technical 製 SKR1102N-03)進行 UV/O₃ 照射 3 分鐘以作為薄膜表面處理。此時 UV/O₃ 燈與薄膜的距離設為 30mm。

【0247】以噴塗機將作為矽烷偶合劑的 3-胺基丙基三甲氧基矽烷(信越化學工業公司製，KBM-903)塗布於顯示器用玻璃(370mm×470mm，厚度 0.7mm 的玻璃基板：日本電氣硝子公司製 OA10G)上。另外，玻璃基板係使用在以純水清洗並乾燥後藉由 UV/O₃ 照射器(LAN technical 製 SKR1102N-03)照射 1 分鐘以進行乾式清洗者。

【0248】接著，將塗有矽烷偶合劑的玻璃基板設置於配備有聚矽氧橡膠滾軸的輥層壓機，首先以滴管將 500ml 的純水以在基板整體上展開的方式滴在矽烷偶合劑塗布面上，以將基板潤濕。

【0249】將已進行前述表面處理的聚醯亞胺膜之表面處理面以與玻璃基板之矽烷偶合劑塗布面、亦即與經純水潤濕的面呈對向的方式重疊，從玻璃基板之一面的一邊開始，依序以旋轉輥一邊將聚醯亞胺膜與玻璃基板之間的純水擠出一邊進行加壓，將玻璃基板與聚醯亞胺膜疊層，得到暫時積層體。所使用的層壓機係 MCK 公司製的有效輥寬度 650mm 的層壓機，貼合條件為空氣源壓力：0.5MPa，疊層速度：50mm/秒，輥溫度：22℃，環境溫度 22 度，濕度 55%RH。

【0250】將所得之暫時積層體在潔淨烘箱中於 200℃ 進行加熱處理 10 分鐘，得到包含聚醯亞胺膜與玻璃基板的積層體。

【0251】以下述步驟在所得之積層體的聚醯亞胺膜

面上形成鎢膜(膜厚 75nm)，進一步在不接觸大氣的情況下積層形成氧化矽膜(膜厚 150nm)以作為絕緣膜。接著，以電漿 CVD 法形成作為基底絕緣膜的氧化氮化矽膜(膜厚 100nm)，進一步在不接觸大氣的情況下積層形成非晶矽膜(膜厚 54nm)。

【0252】使用所得之非晶矽膜製作 TFT 元件。首先，對於非晶矽膜進行圖案化而形成既定形狀的矽區域，適當進行閘極絕緣膜的形成、閘極電極的形成、對於活性區域摻雜而形成源極區域或汲極區域、層間絕緣膜的形成、源極電極及汲極電極的形成及活性化處理，製作 P 通道 TFT 陣列。

【0253】沿著 TFT 陣列外周向內 0.5mm 左右，以 UV-YAG 雷射將聚醯亞胺膜部燒斷，從斷開處的端部，使用薄剃刀狀的刀片以掀起的方式進行剝離，得到可撓性的 A3 尺寸之 TFT 陣列。以極微小的力即可進行剝離，而能夠在不損及 TFT 的情況下進行剝離。所得之可撓式 TFT 陣列，即使捲繞於 5mm ϕ 的圓棒上，亦未見性能劣化，維持了良好的特性。

[產業上利用之可能性]

【0254】如以上所述，本發明的聚醯亞胺膜，相較於不含矽倍半氧烷化合物的情況，顯示了一方面維持相同水準的光學特性、熱特性，一方面具有良好的機械特性。本發明的聚醯亞胺膜具有優良的光學特性、無色透明性且機械特性優良，並且展現較低的 CTE，因此在將

該薄膜貼合於玻璃等平面上且具有剛性之無機基板之後在薄膜上進行各種電子元件加工，最後再將其從無機基板剝離，藉此可製作可撓性電子元件。

【符號說明】

無。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種聚醯胺酸，其係至少羧酸類、二胺類與具有二羧酸酐基之矽倍半氧烷化合物 A 的共聚合反應物，其中，

該矽倍半氧烷化合物 A 係由下述 a1 與 a2 之縮合物 B 的硫醇基與二羧酸酐 C 的反應性基反應而成之矽倍半氧烷化合物 A；

通式： $R^1Si(OR^2)_3$ 表示的含硫醇基之三烷氧基矽烷類 a1

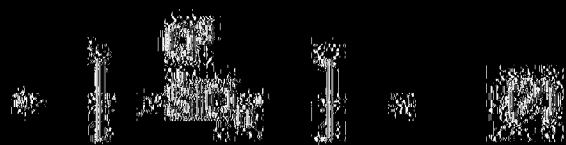
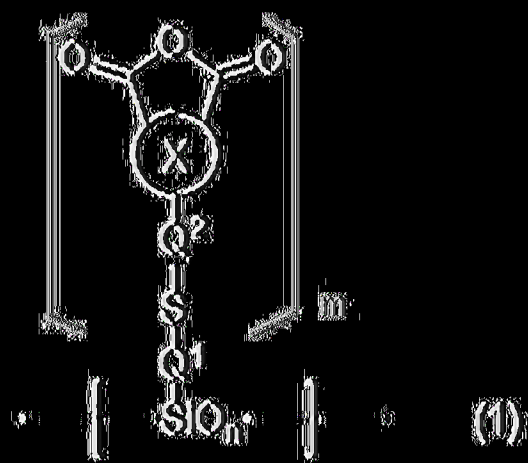
(式中， R^1 表示碳數 1~8 的脂肪族烴基、碳數 4~8 的脂環式烴基或碳數 6~8 的芳香族烴基的至少一個氫被取代為硫醇基的有機基， R^2 相互獨立地表示氫原子、碳數 1~8 的脂肪族烴基、碳數 4~8 的脂環式烴基或碳數 6~8 的芳香族烴基)；

不具有硫醇基之三烷氧基矽烷類 a2；

該二羧酸酐 C 之反應性基係選自乙烯基、烯基、環烯基、炔基及醯氯基之中的至少一種反應性基。

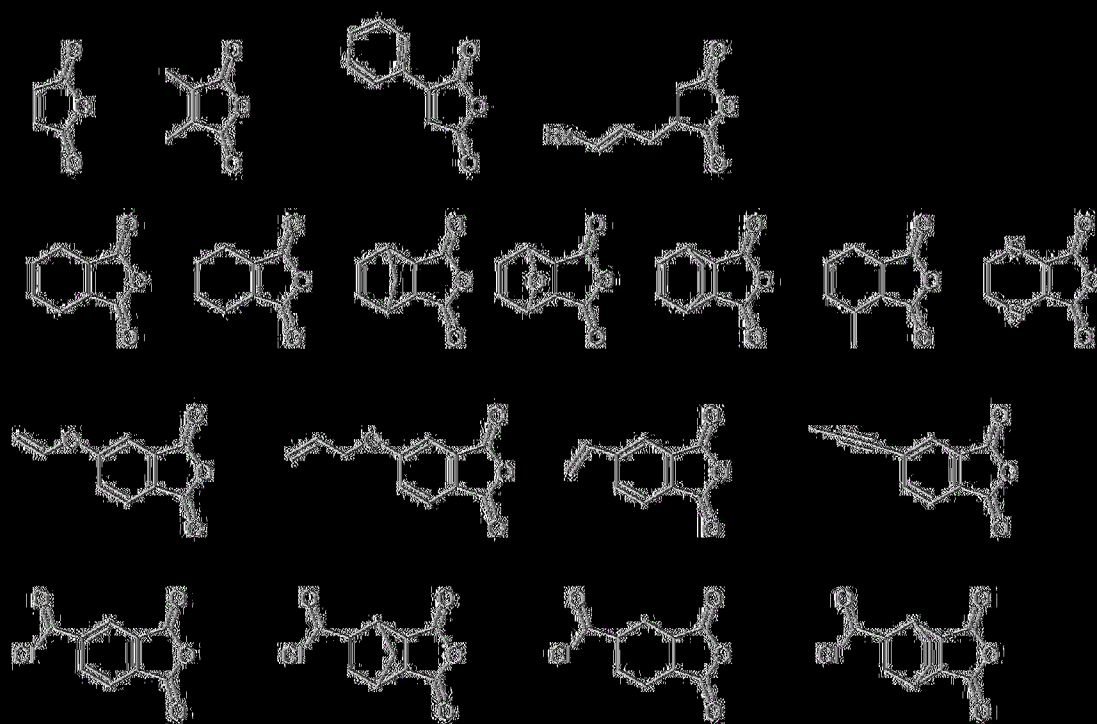
【請求項 2】一種聚醯胺酸，其係至少羧酸類、二胺類與具有二羧酸酐基之矽倍半氧烷化合物 A 的共聚合反應物，其中，

該矽倍半氧烷化合物 A 具有下述通式(1)及(2)表示的結構單元：



元(2)]為 0.1 以上 0.7 以下。

〔請求項 4〕如請求項 1 或 3 之聚醯胺酸，其中該二羧酸酐 C 為選自下述之化學式表示的化合物：

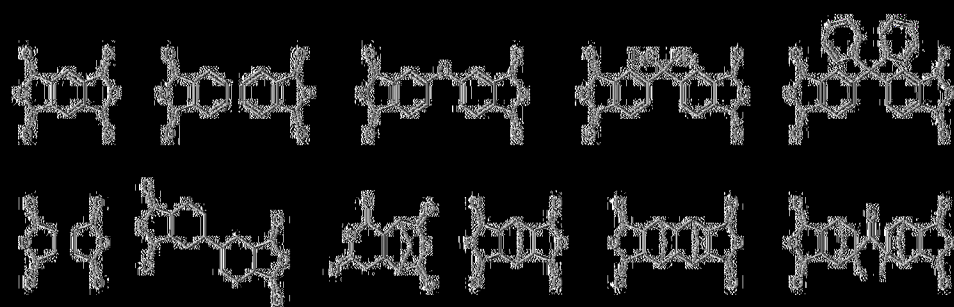


(式中， R_x 表示碳數 1~8 的脂肪族烴基、碳數 4~8 的脂環式烴基或碳數 6~8 的芳香族烴基)。

〔請求項 5〕如請求項 1 至 4 中任一項之聚醯胺酸，其中以源自該矽倍半氧烷化合物 A 之結構單元之 2 價單體作為基準的莫耳含有率： $(nA/(nA+nD)) \times 100$ (此處， nA 係以源自該矽倍半氧烷化合物 A 之結構單元的總莫耳數除以該二羧酸酐基之總數再乘以 2 倍而得到的數值； nD 係源自該羧酸類之結構單元的莫耳數)為 0.01~10.0 莫耳 %。

〔請求項 6〕如請求項 1 至 5 中任一項之聚醯胺酸，其中該羧酸類係選自下述之化學式表示的一種以上之化合

物：



〔請求項 7〕如請求項 1 至 6 中任一項之聚醯胺酸，其中該二胺類包含 4,4'-二胺基-2,2'-雙(三氟甲基)聯苯(TFMB)或 4,4'-二胺基苯甲醯胺苯(DABA)。

〔請求項 8〕一種聚醯胺酸組成物，其包含如請求項 1 至 7 中任一項之聚醯胺酸與溶劑。

〔請求項 9〕一種聚醯亞胺，其係由如請求項 1 至 7 中任一項之聚醯胺酸進行醯亞胺化而成。

〔請求項 10〕一種聚醯亞胺膜，其包含如請求項 9 之聚醯亞胺。

〔請求項 11〕如請求項 10 之聚醯亞胺膜，其線膨脹係數為 40ppm/K 以下、-20ppm/K 以上。

〔請求項 12〕如請求項 10 或 11 之聚醯亞胺膜，其在拉伸試驗中的抗張積為 1,000MPa・%以上、10,000MPa・%以下。

〔請求項 13〕一種積層體，其包含如請求項 10 至 12 中任一項之聚醯亞胺膜與無機基板。

〔請求項 14〕一種可撓式電子元件的製造方法，其包含：

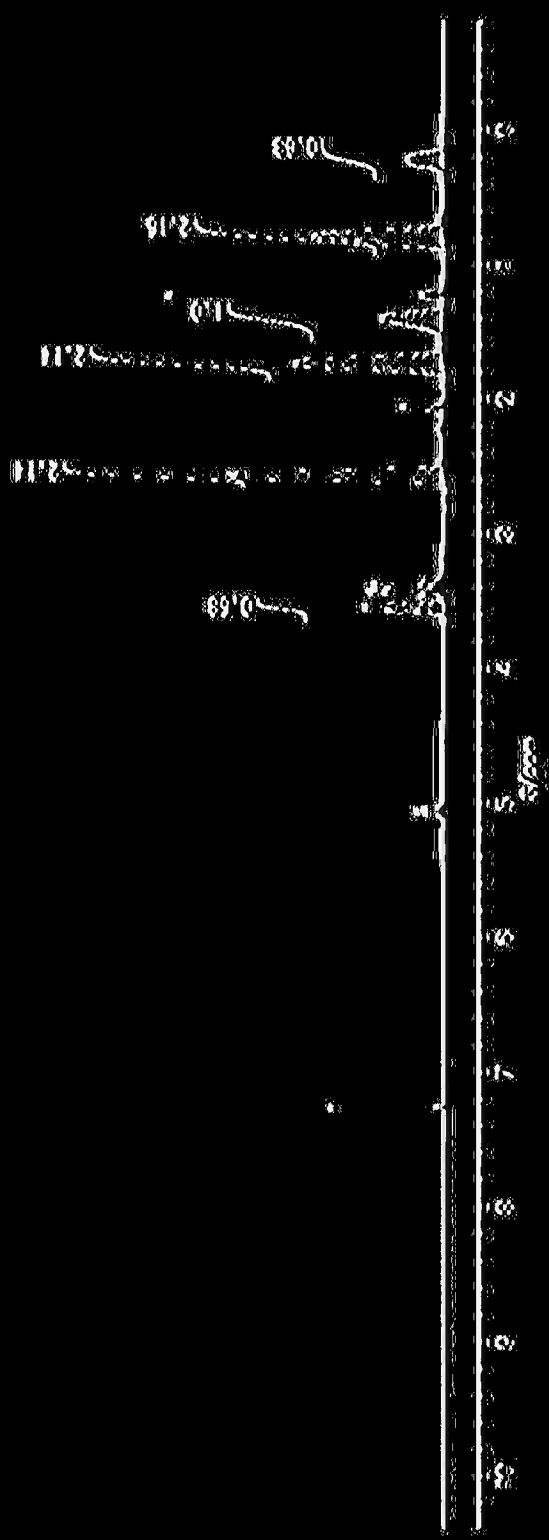
在如請求項 13 之積層體的聚醯亞胺膜面上形成電

子元件的步驟；及

將該無機基板剝離的步驟。

【請求項 15】一種可撓式電子元件，其包含如請求項 10 至 12 中任一項之聚醯亞胺膜與形成於該聚醯亞胺膜上的電子元件。

|(發明圖式)|



|(圖 1)|

• 662 •

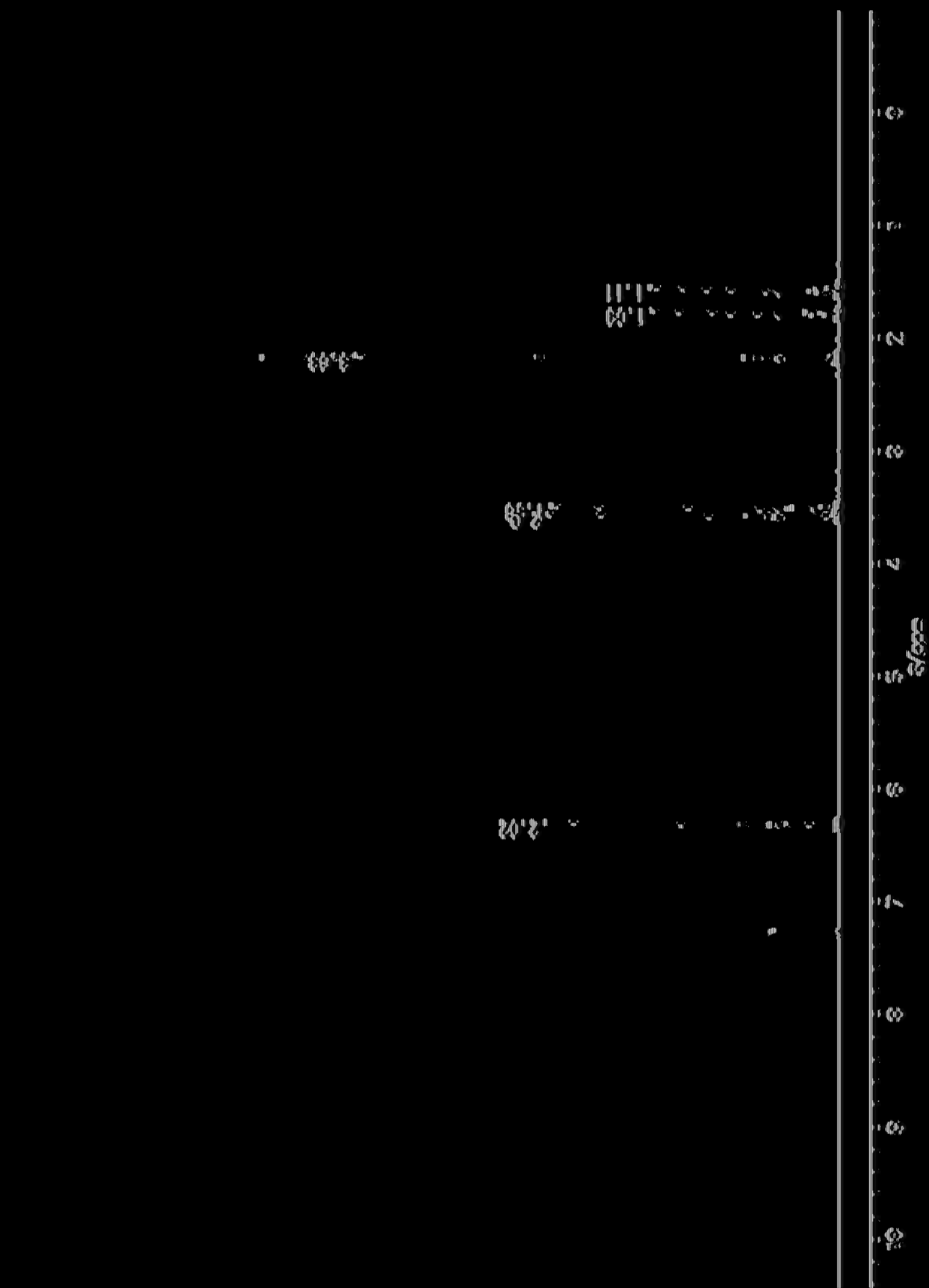
10'8"

0'8"

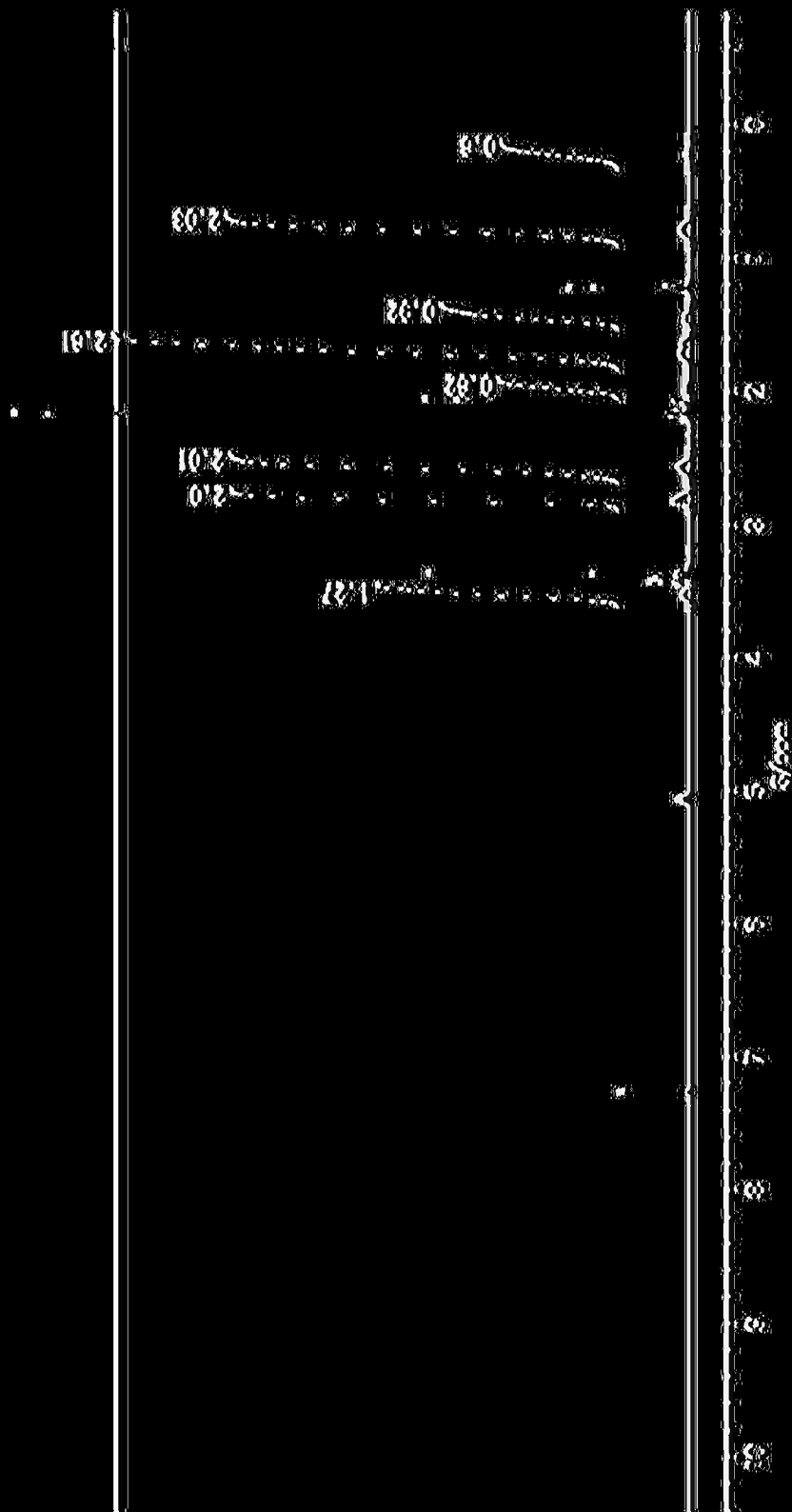
10'8"

11'1"

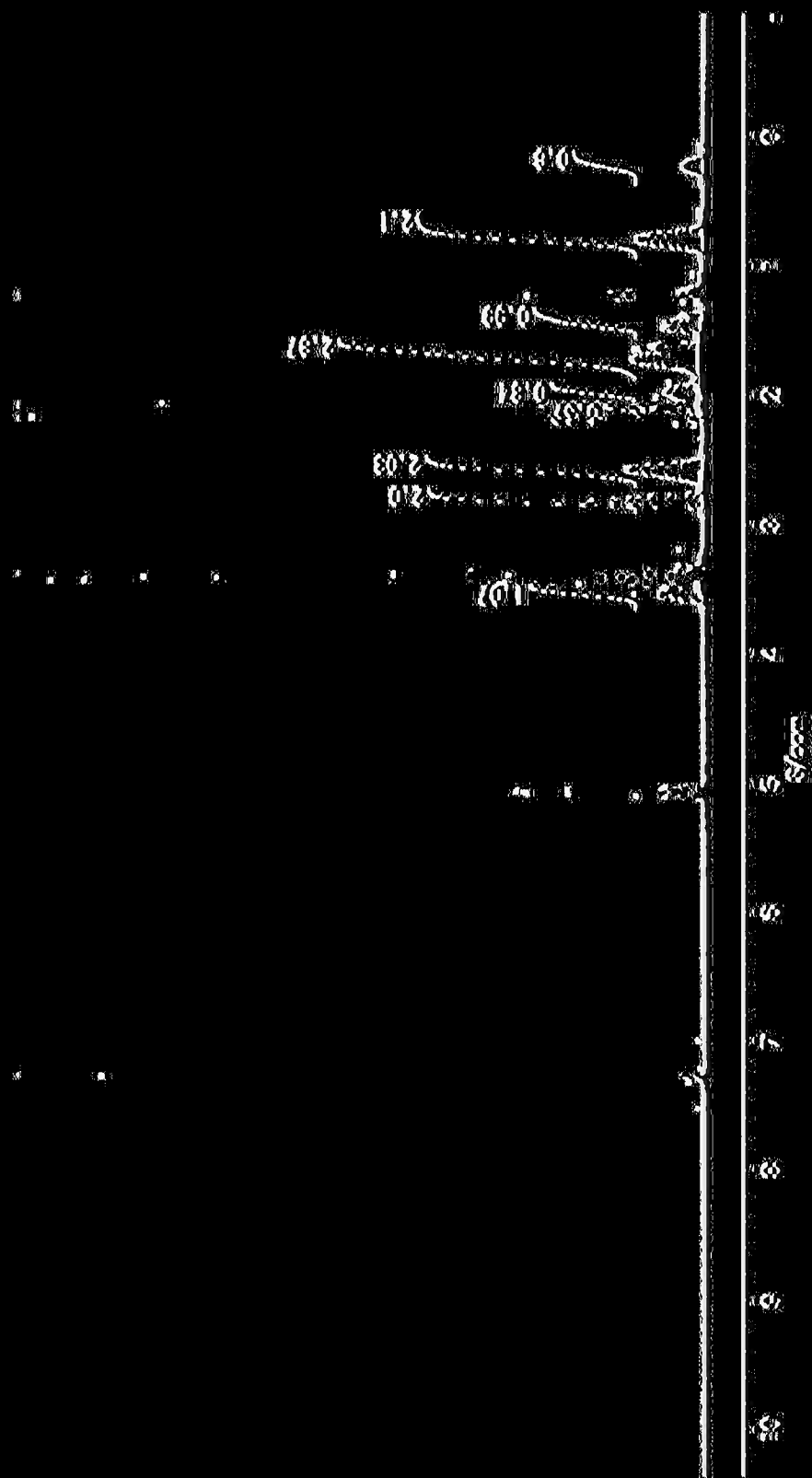
[(1/4) 2]



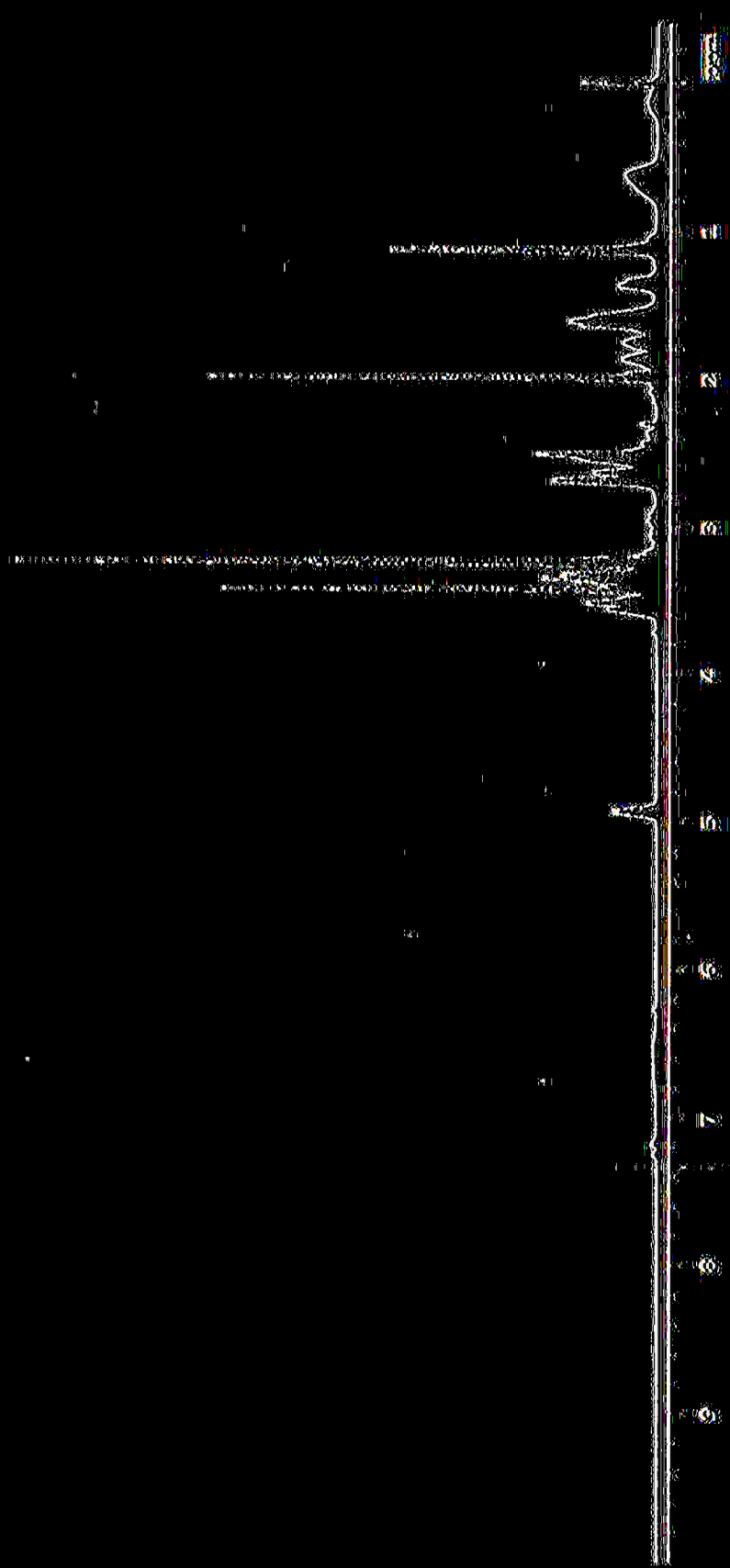
[(図] 3)



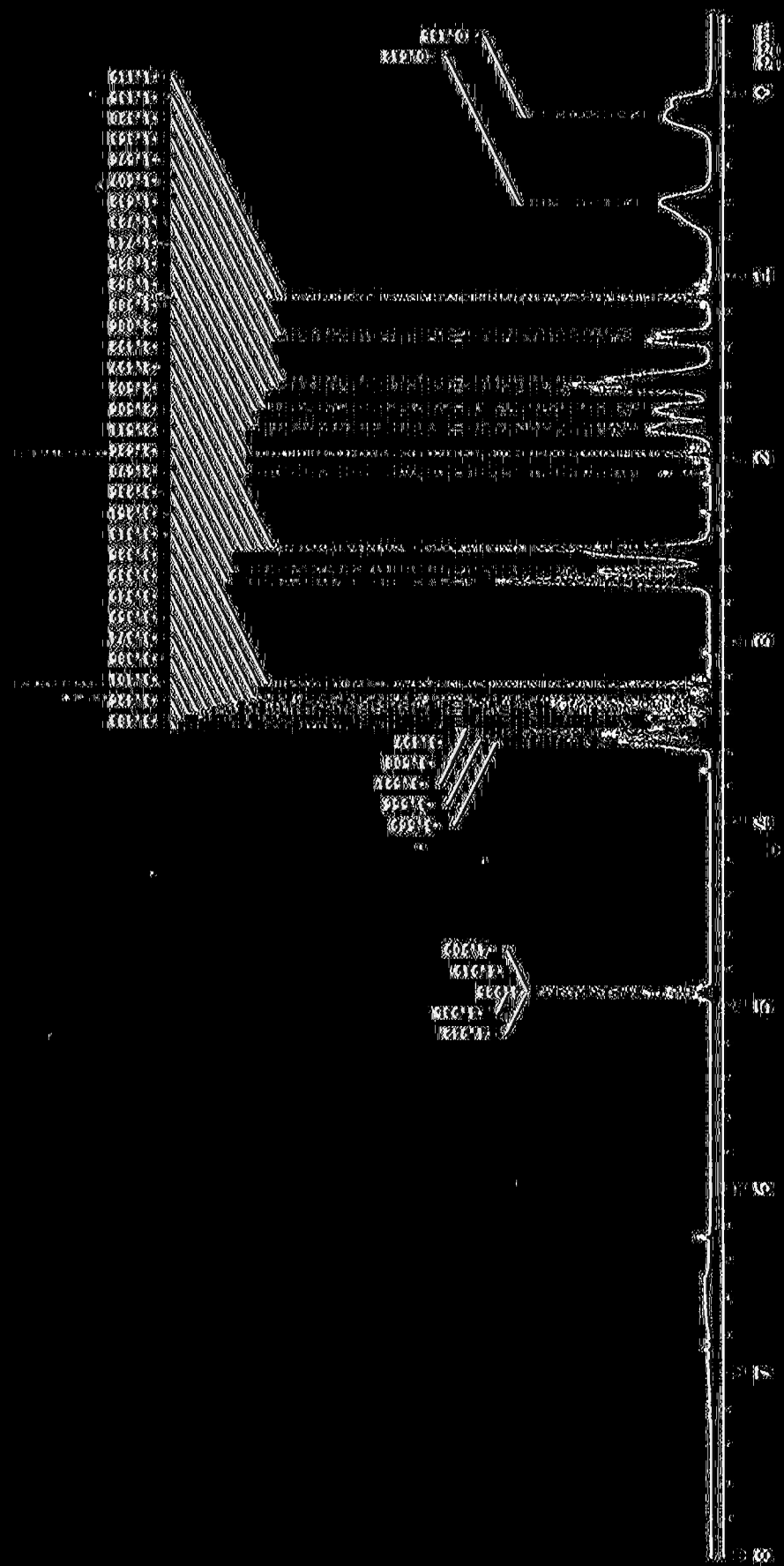
(4)



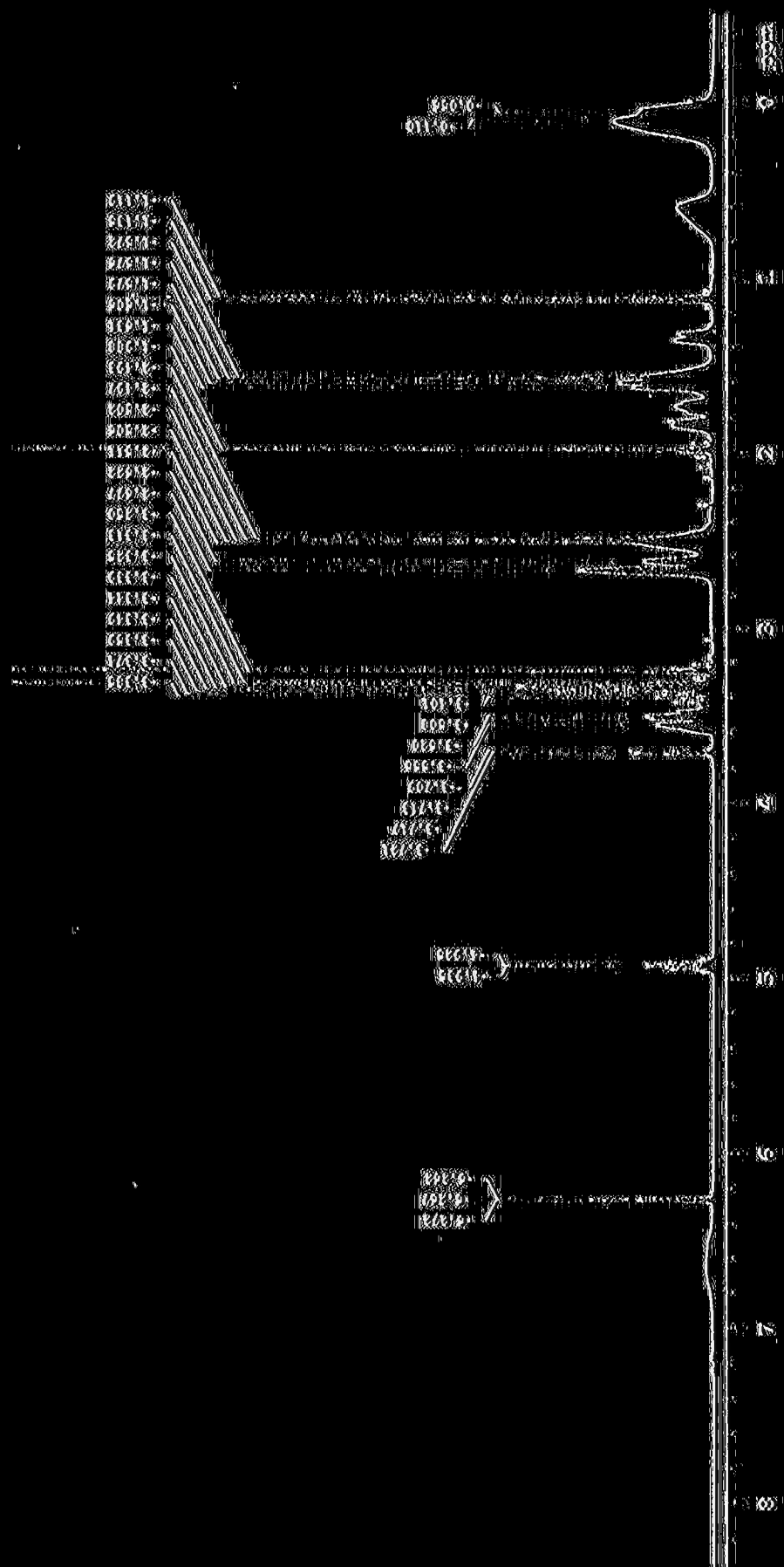
[(5)]



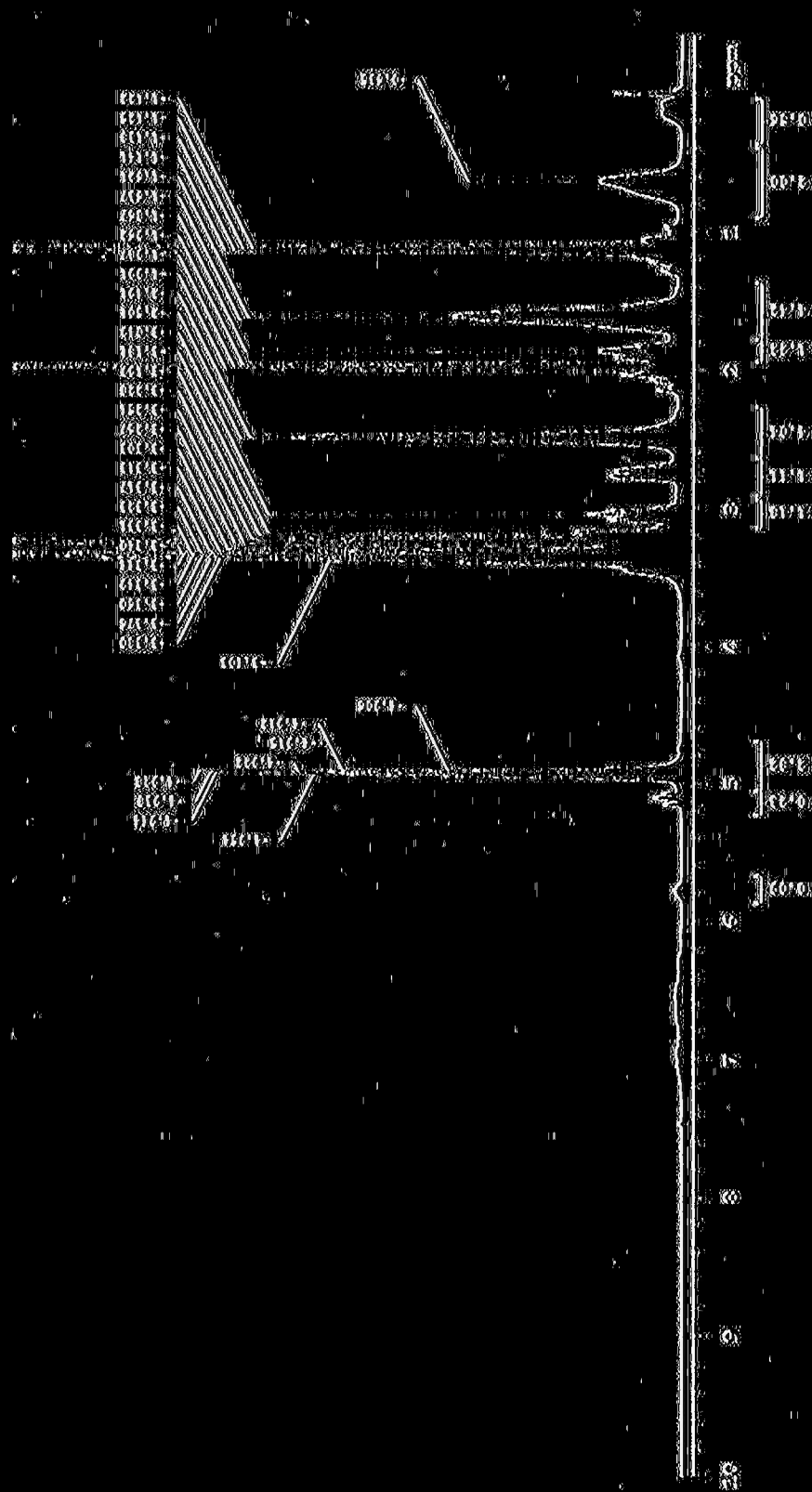
(6)



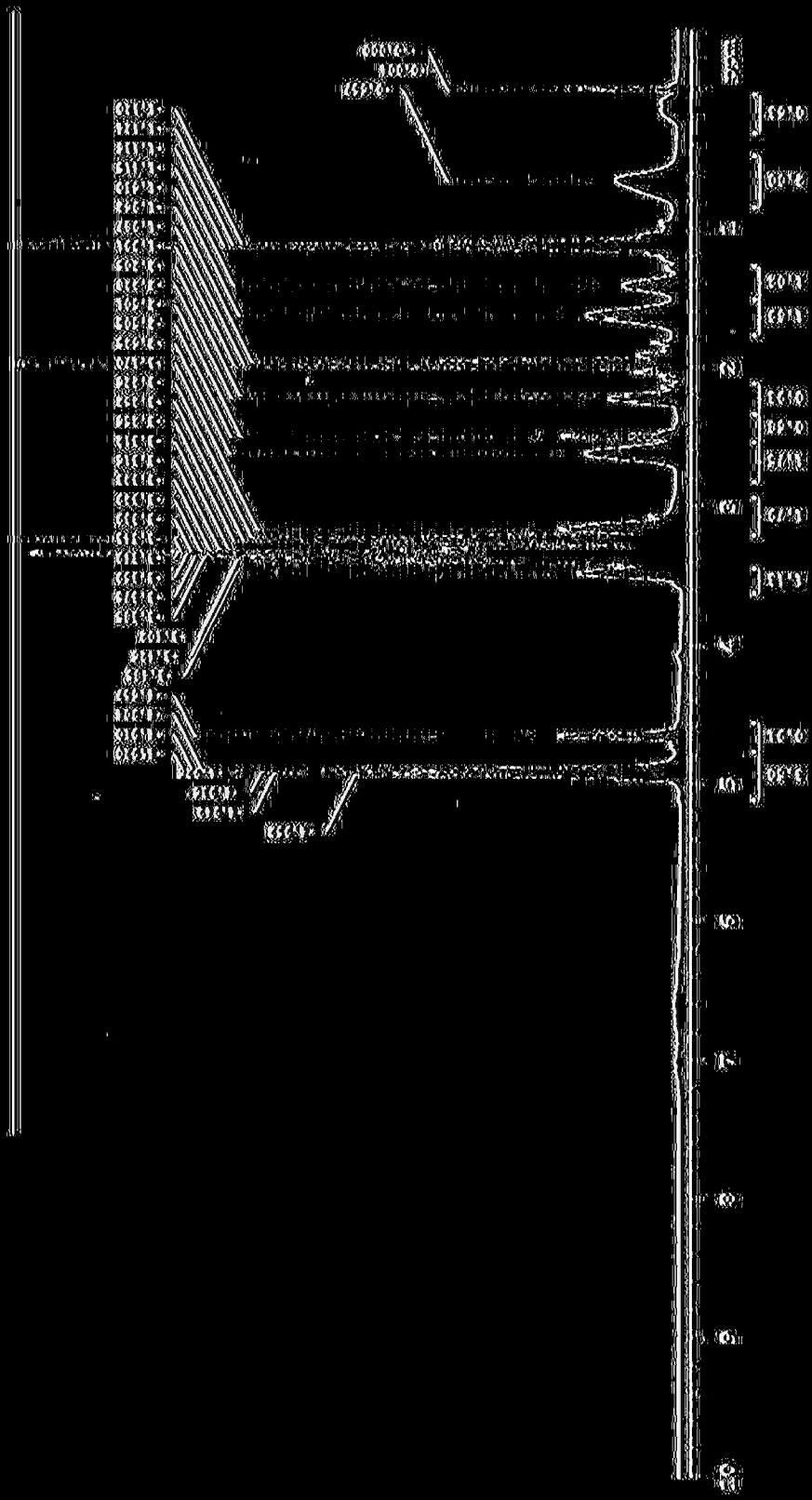
(10)



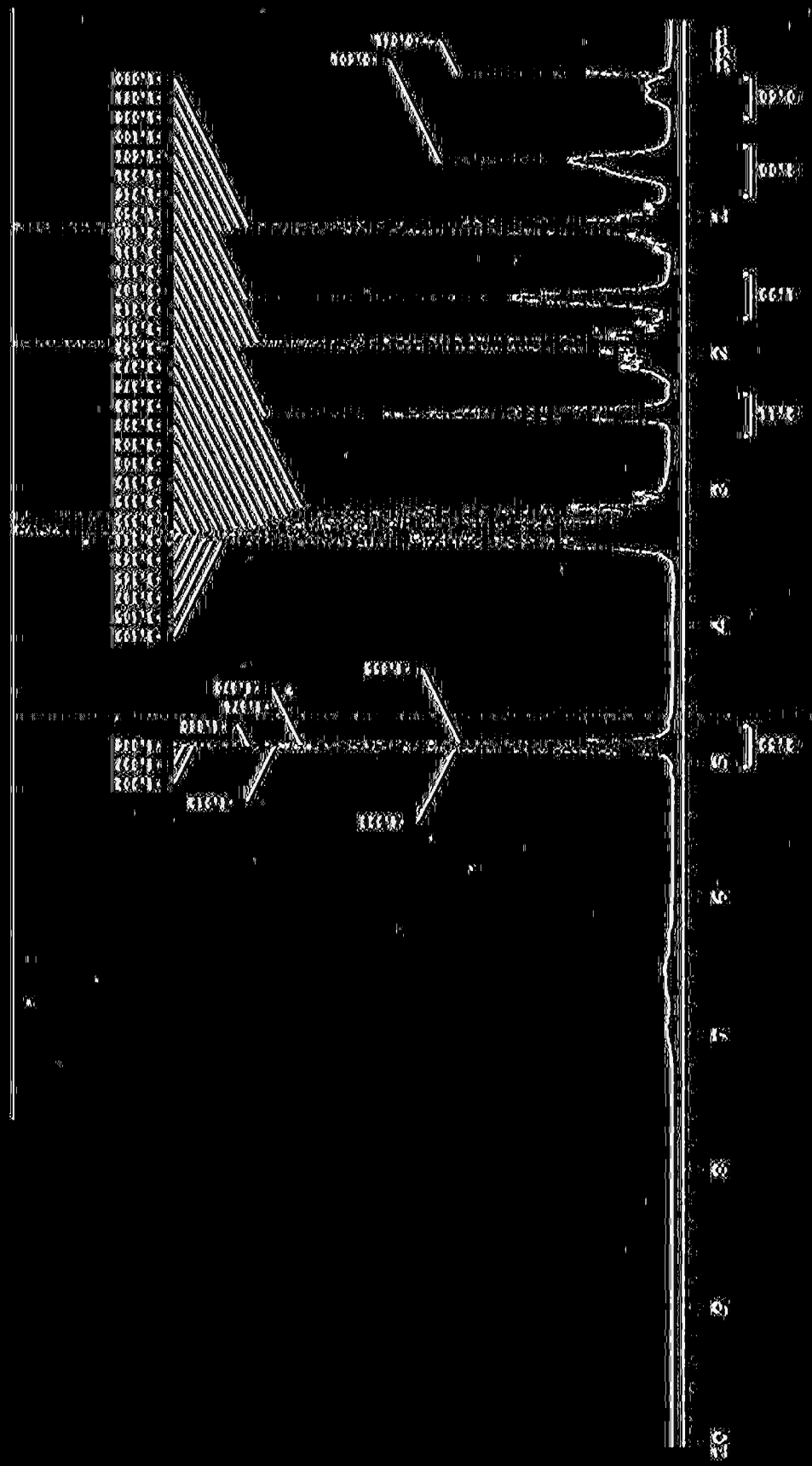
$\left(\begin{bmatrix} p & q \\ r & s \end{bmatrix} 8 \right)$



〔 図 9 〕



(10)



(11)