(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 115551713 B
(45)授权公告日 2025.03.21

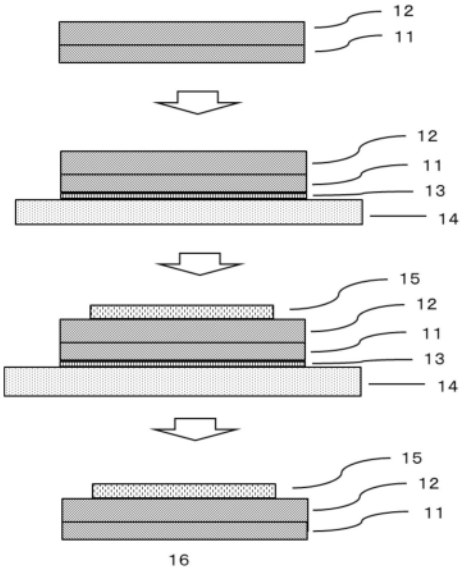
(21)申请号 202180034225.7
(22)申请日 2021.05.25
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115551713 A
(43)申请公布日 2022.12.30
(30)优先权数据
2020-094845 2020.05.29 JP
2020-186386 2020.11.09 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.11.09
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/019786 2021.05.25
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/241570 JA 2021.12.02
(73)专利权人 东洋纺株式会社
地址 日本国大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号
(72)发明人 奥山哲雄 中村诚 水口传一朗 米虫治美 涌井洋行 德田桂也
(74)专利代理机构 上海华诚知识产权代理有限公司 31300
专利代理师 汤国华
(51)Int.Cl.
B32B 27/34(2006.01)
B32B 17/10(2006.01)
C08L 79/08(2006.01)
G09F 9/00(2006.01)
H05B 33/02(2006.01)
H05B 33/10(2006.01)
H10K 50/10(2023.01)
(56)对比文件
JP 2013226784 A,2013.11.07
CN 106471065 A,2017.03.01
KR 102097431 B1,2020.04.07
审查员 胡娟
权利要求书2页 说明书32页 附图4页

(54)发明名称

包含透明高耐热膜的层叠体

(57)摘要

提供一种透明高耐热膜和无机基板的层叠体,具有充分的耐热性,且由于透明高耐热膜与无机基板的粘合力适当减弱,能够在无机基板上进行各种工序,随后与无机基板机械剥离。一种层叠体,其为透明高耐热膜与无机基板的实质不使用粘合剂的层叠体,所述透明高耐热膜与所述无机基板的剥离强度为0.3N/cm以下,所述透明高耐热膜的CTE为50ppm/K以下。

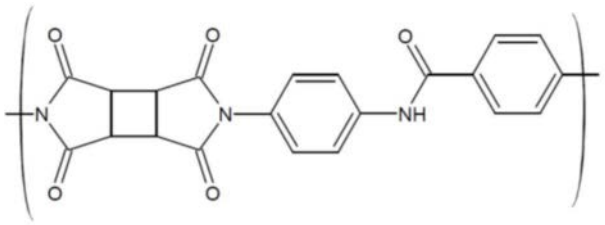


CN 115551713 B

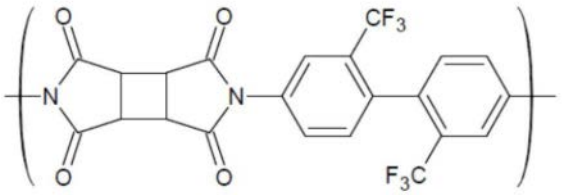
1.一种层叠体,其为透明高耐热膜与无机基板的实质上不使用粘合剂的层叠体,

所述透明高耐热膜与所述无机基板的剥离强度在整个面中为0.3N/cm以下,所述透明高耐热膜的CTE为50ppm/K以下,

所述透明高耐热膜为2层以上的层叠结构,与所述无机基板接触的第1透明高耐热膜层含有式1的结构和/或式2的结构,



式1



式2

2.根据权利要求1所述的层叠体,其特征在于,第1透明高耐热膜层与第2透明高耐热膜层的界面的交混厚度为800nm以下,所述第1透明高耐热膜层与所述无机基板接触,所述第2透明高耐热膜层不与无机基板接触而与所述第1透明高耐热膜层相邻。

3.根据权利要求1或2所述的层叠体,其特征在于,与所述无机基板接触的第1透明高耐热膜层单独的CTE为20ppm/K以下。

4.根据权利要求1或2所述的层叠体,其特征在于,与所述无机基板接触的第1透明高耐热膜层为透明聚酰亚胺。

5.根据权利要求1或2所述的层叠体,其特征在于,不与所述无机基板接触的第2透明高耐热膜层的至少1层为透明聚酰亚胺。

6.根据权利要求1或2所述的层叠体,所述透明高耐热膜的总透光率为75%以上。

7.根据权利要求1或2所述的层叠体,所述透明高耐热膜的总透光率为75%以上,与所述无机基板接触的第1透明高耐热膜层单独的CTE为20ppm/K以下。

8.根据权利要求1或2所述的层叠体,所述透明高耐热膜的黄度指数为10以下。

9.根据权利要求1或2所述的层叠体,所述透明高耐热膜的黄度指数为10以下,与所述无机基板接触的第1透明高耐热膜层单独的CTE为20ppm/K以下。

10.根据权利要求1或2所述的层叠体,所述层叠结构为物性不同的材料形成2层结构的膜。

11.根据权利要求1或2所述的层叠体,所述透明高耐热膜的黄度指数为10以下,与所述无机基板接触的第1透明高耐热膜层单独的CTE为20ppm/K以下,所述层叠结构为物性不同的材料形成2层结构的膜。

12.根据权利要求1或2所述的层叠体,与所述无机基板接触的第1透明高耐热膜层,其与不与所述无机基板接触的第2透明高耐热膜层的CTE差为40ppm/K以下。

13.根据权利要求1或2所述的层叠体,所述透明高耐热膜的黄度指数为10以下,与所述

无机基板接触的第1透明高耐热膜层单独的CTE为20ppm/K以下;与所述无机基板接触的第1透明高耐热膜层,其与不与所述无机基板接触的第2透明高耐热膜层的CTE差为40ppm/K以下;所述层叠结构为物性不同的材料形成2层结构的膜。

14.根据权利要求1或2所述的层叠体,所述透明高耐热膜的黄度指数为10以下,与所述无机基板接触的第1透明高耐热膜层,其与不与所述无机基板接触的第2透明高耐热膜层的CTE差为40ppm/K以下;所述层叠结构为物性不同的材料形成2层结构的膜。

15.根据权利要求1或2所述的层叠体,所述无机基板的长边为300mm以上。

16.根据权利要求1或2所述的层叠体,在氮气气氛下以300℃以上热处理1小时后的剥离强度为0.3N/cm以下。

17.一种带有电子元器件的膜的制造方法,在权利要求1～16任一项所述的层叠体的透明高耐热膜上形成电子元器件,然后从无机基板上剥离。

包含透明高耐热膜的层叠体

技术领域

[0001] 本发明涉及一种含有透明高耐热膜的层叠体。

背景技术

[0002] 近年,对间隔搭载多个设备而成,兼具柔性和伸缩性的片材的需求不断提高。这样的片材可例如设想能够安装在如身体这样的曲面上使用。另外,也设想用于具有弯折部的电子元器件和可卷取的电子元器件上。这些片材若为透明的,则有望具备以显示器用途为中心的多种使用方法,因而备受研究。

[0003] 专利文献1中,公开了一种制造能够薄型/轻量/柔性化,没有由热应力而开裂和剥离的问题,尺寸稳定性等优异的有机EL装置时使用的支撑基材用聚酰亚胺膜的制造方法。其为在基础基板上,涂布聚酰亚胺或聚酰亚胺前驱体的树脂溶液以使聚酰亚胺膜的厚度为50μm以下,完成加热处理,在基础基板上形成聚酰亚胺膜,从基础基板上分离聚酰亚胺膜的显示装置支撑基材用聚酰亚胺膜的制造方法,聚酰亚胺膜在440nm～780nm的波长区域的透过率为80%以上,同时,在400nm的透过率为80%以下,为了分离聚酰亚胺膜和基础基板,透过基础基板在聚酰亚胺膜的底面上照射激光,制造显示装置支撑基材用聚酰亚胺膜的方法。

[0004] 另外,专利文献2中,作为在无机层和聚酰亚胺膜层之间具有硅烷偶联层的层叠体,将具有更高水准的耐热性、柔性的聚酰亚胺的膜和选自玻璃板、陶瓷板、硅晶片、金属中的一种的无机层层叠而成的耐热性和绝缘性优异的层叠体,在用于制造电子元器件、光学功能部件、电子部件等使用时极其有意义。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 【专利文献1】日本特开2018-132768号公报

[0008] 【专利文献2】日本专利5304490号

发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 但是,专利文献1中那样所述的线路基板的制造方法中,需要透过基础基板,在聚酰亚胺膜的底面正面上照射激光,生产性差。特别是,大面积时激光加工需要高度的精度,难以大量生产。另外,由于随着激光加工会产生污点(smear),这种污点会变成颗粒并导致设备发生故障,也会成为配线断线的原因。另外,专利文献2中所述的层叠体,无机层和聚酰亚胺膜的180度剥离强度强至1N/cm以上,在聚酰亚胺膜层上形成设备,然后难以机械剥离该形成有设备的聚酰亚胺膜。

[0011] 本发明是鉴于上述课题而产生的,其目的在于,提供了一种能够大量生产的设备连接体的制造方法,在透明高耐热膜上形成设备后,由于该透明高耐热膜与无机基板的剥离非常容易,容易制造带有电子元器件的膜。另外,本发明提供一种用于制作该设备的透明

高耐热性膜和无机基板的层叠体。

[0012] 本发明人等就透明高耐热膜上的设备的制造进行了深入的研究。其结果是发现若采用下述构成物,在透明高耐热膜上容易制造设备,能够大量生产,实现了本发明。即,本发明所涉及的层叠体由以下构成组成。

[0013] 一种层叠体,其为透明高耐热膜与无机基板的实质上不使用粘合剂的层叠体,

[0014] 所述透明高耐热膜与所述无机基板的剥离强度为0.3N/cm以下,所述透明高耐热膜的CTE为50ppm/K以下。

[0015] 所述透明高耐热膜为2层以上的层叠结构,与所述无机基板接触的第1透明高耐热膜层与不与无机基板接触的与所述第1透明高耐热膜层相邻的第2透明高耐热膜层的界面的交混厚度优选为800nm以下。

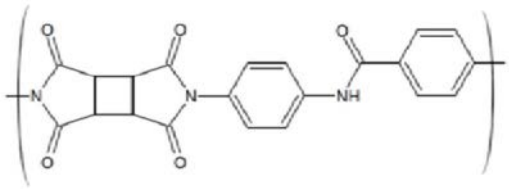
[0016] 所述透明高耐热膜为2层以上的层叠结构,与所述无机基板接触的第1透明高耐热膜层单独的CTE优选为20ppm/K以下。

[0017] 所述透明高耐热膜为2层以上的层叠结构,与所述无机基板接触的第1透明高耐热膜层优选为透明聚酰亚胺。

[0018] 所述透明高耐热膜为2层以上的层叠结构,不予所述无机基板接触的第2透明高耐热膜层的至少1层优选为透明聚酰亚胺。

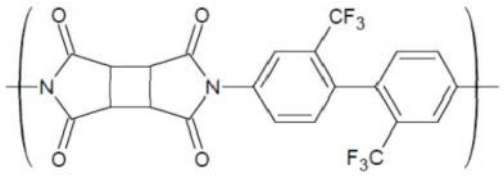
[0019] 所述透明高耐热膜为2层以上的层叠结构,与所述无机基板接触的第1透明高耐热膜层优选包含式1的结构和/或式2的结构。

[0020] 【化1】

[0021] 

式1

[0022] 【化2】

[0023] 

式2

[0024] 所述无机基板的长边优选为300mm以上。

[0025] 一种带有电子元器件的膜的制造方法,在所述层叠体的透明高耐热膜上形成电子元器件,然后从无机基板上剥离。

[0026] 发明的效果

[0027] 根据本发明,能够提供一种设备连接体的制造方法,其由于设备形成后透明高耐热膜与无机基板的剥离非常容易,容易制造带有电子元器件的膜,可大量生产。另外,能够提供一种该透明高耐热膜与无机基板的层叠体。

附图说明

[0028] 【图1】说明本专利相关的硅烷偶联剂涂布方法的示意图。

[0029] 【图2】说明本专利相关的带有电子元器件的膜的制造方法的示意截面图例。

[0030] 【图3】说明本专利相关的带有电子元器件的膜的制造方法的其他示意截面图例。

[0031] 【图4】说明本专利相关的透明高耐热膜和无机基板的层叠体的翘曲的测定的示意截面图例。

[0032] 符号说明

[0033] 1 流量计

[0034] 2 气体导入口

[0035] 3 化学液体罐(硅烷偶联剂槽)

[0036] 4 温水槽(水浴加热)

[0037] 5 加热器

[0038] 6 加工室(腔室)

[0039] 7 基材

[0040] 8 排气口

[0041] 11 第1透明高耐热膜层

[0042] 12 第2透明高耐热膜层

[0043] 13 硅烷偶联剂层

[0044] 14 无机基板

[0045] 15 电子元器件

[0046] 16 带有电子元器件的膜

[0047] 17 层叠体

[0048] 18 台板

具体实施方式

[0049] 以下,就本发明的实施方式进行说明。

[0050] ＜透明高耐热膜＞

[0051] 本说明书中的透明高耐热膜,优选为熔点为250℃以上、更优选为300℃以上、进一步优选为400℃以上的膜。另外,优选由玻璃化转变温度为200℃以上、更优选为320℃以上、进一步优选为380℃以上的高分子制作的膜。以下,为了避免复杂简称为高分子。本说明书中,熔点以及玻璃化转变温度,是通过差示量热法分析(DSC)求得的。需要说明的是,熔点为大于500℃时,可通过目测观察该温度下加热时的热变形行为来判断是否达到熔点。

[0052] 另外,作为透明性,优选总透光率为75%以上之物。更优选为80%以上、进一步优选为85%以上、更进一步优选为87%以上、特别优选为88%以上。所述透明高耐热膜的总透光率的总透光率的上限没有特别限定,为了用作带有电子元器件的膜(以下,也称为柔性电子元器件)优选为98%以下、更优选为97%以下。

[0053] 作为所述透明高耐热膜(以下,也简称为高分子膜),可以例示,聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺、氟化聚酰亚胺之类的聚酰亚胺系树脂(例如,芳香族聚酰亚胺树脂、脂环族聚酰亚胺树脂);聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚2,6-萘二甲酸乙二醇酯之类的共聚聚酯(例如,全芳族聚酯、半芳族聚酯);聚甲基丙烯酸甲酯所代表的共聚(甲基)丙烯酸酯;聚碳酸酯;聚酰胺;聚砜;聚醚砜;聚醚酮;醋酸纤维素;硝酸纤维素;芳香族聚酰胺;聚氯乙烯;多酚;聚芳酯;聚缩醛;改性聚苯醚;聚苯硫醚;聚苯醚;

聚苯乙烯;聚苯并恶唑;聚苯并噻唑;聚苯并咪唑;环状聚烯烃;液晶聚合物等膜。另外,也可以例示这些由玻璃填料、玻璃纤维等增强之物。

[0054] 但是,由于所述高分子膜是以用于伴随着250℃以上的热处理的流程为前提,例示的高分子膜中能够实际使用之物有限。所述高分子膜中优选为使用所谓超级工程塑料而成的膜,更具体是,可以例举芳香族聚酰亚胺膜、脂环族聚酰亚胺膜、芳香族酰胺膜、芳香族酰胺酰亚胺膜、酰胺酰亚胺膜、芳香族苯并恶唑膜、芳香族苯并噻唑膜、芳香族苯并咪唑膜、环状聚烯烃、液晶聚合物等。

[0055] 以下就所述高分子膜的一例的聚酰亚胺系树脂膜(有时也称为聚酰亚胺膜)进行详细说明。通常聚酰亚胺系树脂膜是通过将在溶剂中以二胺类和四羧酸类反应得到的聚酰胺酸(聚酰亚胺前驱体)溶液,涂布于聚酰亚胺膜制作用支撑体上,干燥成为生膜(green film)(以下称为“前驱体膜”或“聚酰胺酸膜”),进一步聚酰亚胺膜制作用支撑体或从该支撑体剥离的状态下将生膜高温热处理进行脱水闭环反应得到。在此,生膜是指含有溶剂的、具有自支撑性的聚酰胺酸的膜。生膜的溶剂含量只要具有自支撑性就没有特别限定,优选为1质量%以上、更优选为5质量%以上、进一步优选为10质量%以上、更进一步优选为20质量%以上、特别优选为30质量%以上。另外,优选为80质量%以下、更优选为70质量%以下、进一步优选为60质量%以下、特别优选为50质量%以下。

[0056] 聚酰胺酸(聚酰亚胺前驱体)溶液的涂布,例如,可以适当使用旋涂、刮涂、涂布器(applicator)、逗号涂布机、丝网印刷方法、狭缝涂布、反向涂布、浸涂、帘式涂布、狭缝模头涂布等目前公知的溶液涂布手段。由于涂布聚酰胺酸溶液制作膜的方法中材料选择的宽度较广,容易找到易剥离的优选材料因此容易进行研究,另一方面必须控制酰亚胺化反应。与此相对,不伴随酰亚胺化反应的膜的制膜,由于具有制膜容易的优点,所以必须适当相应使用。

[0057] 本发明中聚酰亚胺膜是主链上具有酰亚胺键的高分子膜,优选为聚酰亚胺膜、聚酰胺酰亚胺膜,更优选为聚酰亚胺膜。另外,也优选聚酰胺膜。

[0058] 通常,聚酰亚胺膜如上所述,通过将在溶剂中使二胺类和四羧酸类反应得到的聚酰胺酸(聚酰亚胺前驱体)溶液,涂布于聚酰亚胺膜制作用支撑体上,干燥形成生膜,进一步在聚酰亚胺膜制作用支撑体上或从该支撑体剥离的状态下将生膜高温热处理进行脱水闭环反应得到。另外,作为其他方法,将通过在溶剂中进行二胺类和四羧酸类的脱水闭环反应得到的聚酰亚胺溶液涂布于聚酰亚胺膜制作用支撑体上,干燥,形成例如包含1~50质量%溶剂的聚酰亚胺膜,进一步聚酰亚胺膜制作用支撑体上,或从该支撑体上剥离的状态下将包含1~50质量%溶剂的聚酰亚胺膜高温处理使其干燥得到。

[0059] 通常,聚酰胺酰亚胺薄膜是通过将溶剂中使二异氰酸酯类和三羧酸类反应得到的聚酰胺酰亚胺溶液,涂布于聚酰胺酰亚胺膜制作用支撑体上,干燥形成例如包含1~50质量%溶剂的聚酰胺酰亚胺膜,进一步在聚酰胺酰亚胺制作用支撑体上或者从该支撑体上剥离的状态下将包含1~50质量%溶剂的聚酰胺酰亚胺膜高温处理使其干燥得到。

[0060] 另外,通常,聚酰胺膜是通过将溶剂中使二胺类和而羧酸类反应得到的聚酰胺溶液涂布于聚酰胺膜制作用支撑体上,干燥形成例如包含1~50质量%溶剂的聚酰胺膜,进一步在聚酰胺制作用支撑体上,或者从该支撑体上剥离的状态下将包含1~50质量%溶剂的聚酰胺膜高温处理使其干燥得到。

[0061] 作为所述四羧酸类、三羧酸类、二羧酸类,能够使用聚酰亚胺合成、聚酰胺酰亚胺合成、聚酰胺合成中通常使用的芳香族四羧酸类(包含其酸酐)、脂肪族四羧酸类(包含其酸酐)、脂环族四羧酸类(包含其酸酐)、芳香族三羧酸类(包含其酸酐)、脂肪族三羧酸类(包含其酸酐)、脂环族三羧酸类(包含其酸酐)、芳香族二羧酸类、脂肪族二羧酸类、脂环族二羧酸类等。其中,优选芳香族四羧酸酐类、脂肪族四羧酸酐类,从耐热性的观点出发更优选芳香族四羧酸酐类,从透光性的观点出发更优选脂环族四羧酸类。四羧酸类为酸酐时,分子内的酸酐结构可以是1个、也可以是2个,优选为具有2个酸酐结构之物(二酐)。四羧酸类、三羧酸类、二羧酸类可以单独使用,也可以并用二种以上。

[0062] 本发明为了得到无色透明性高的聚酰亚胺,作为芳香族四羧酸类,可以例举4,4'-(2,2-六氟亚异丙基)二邻苯二甲酸、4,4'-氧基二邻苯二甲酸、双(1,3-二氧亚基-1,3-二氢-2-苯并呋喃-5-羧酸)1,4-亚苯基、双(1,3-二氧亚基-1,3-二氢-2-苯并呋喃-5-基)苯-1,4-二羧酯、4,4'-[4,4'-(3-氧亚基-1,3-二氢-2-苯并呋喃-1,1-二基)双(苯-1,4-二基氧基)]二苯-1,2-二羧酸、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸、4,4'-[(3-氧亚基-1,3-二氢-2-苯并呋喃-1,1-二基)双(甲苯-2,5-二基氧基)]二苯-1,2-二羧酸、4,4'-[(3-氧亚基-1,3-二氢-2-苯并呋喃-1,1-二基)双(1,4-二甲苯-2,5-二基氧基)]二苯-1,2-二羧酸、4,4'-[4,4'-(3-氧亚基-1,3-二氢-2-苯并呋喃-1,1-二基)双(4-异丙基-甲苯-2,5-二基氧基)]二苯-1,2-二羧酸、4,4'-[4,4'-(3-氧亚基-1,3-二氢-2-苯并呋喃-1,1-二基)双(萘-1,4-二基氧基)]二苯-1,2-二羧酸、4,4'-[4,4'-(3H-2,1-苯并氧硫杂戊环(benzoxathiol)-1,1-二氧化物-3,3-二基)双(苯-1,4-二基氧基)]二苯-1,2-二羧酸、4,4'-二苯甲酮四羧酸、4,4'-[(3H-2,1-苯并氧硫杂戊环-1,1-二氧化物-3,3-二基)双(甲苯-2,5-二基氧基)]二苯-1,2-二羧酸、4,4'-[(3H-2,1-苯并氧硫杂戊环-1,1-二氧化物-3,3-二基)双(1,4-二甲苯-2,5-二基氧基)]二苯-1,2-二羧酸、4,4'-[4,4'-(3H-2,1-苯并氧硫杂戊环-1,1-二氧化物-3,3-二基)双(4-异丙基-甲苯-2,5-二基氧基)]二苯-1,2-二羧酸、4,4'-[4,4'-(3H-2,1-苯并氧硫杂戊环-1,1-二氧化物-3,3-二基)双(萘-1,4-二基氧基)]二苯-1,2-二羧酸、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸、3,3',4,4'-二苯砜四羧酸、3,3',4,4'-联苯基四羧酸、2,3,3',4'-联苯基四羧酸、2,2',3,3'-联苯基四甲酸、2,2'-二苯氧基-4,4',5,5'-联苯四甲酸、均苯四酸、4,4'-[螺(呫吨-9,9'-芴)-2,6-二基双(氧基羰基)]二邻苯二甲酸,4,4'-[螺(呫吨-9,9'-芴)-3,6-二基双(氧羰基)]二邻苯二甲酸等四羧酸以及这些的酸酐。这些之中,具有2个酸酐结构的二酐是合适的,特别是,优选4,4'-(2,2-六氟亚异丙基)二邻苯二甲酸二酐、4,4'-氧基二邻苯二甲酸二酐。另外,芳香族四羧酸类可以单独使用,也可以并用两种以上。芳香族四羧酸类,在重视耐热性的情况下,例如,优选为总四羧酸类的50质量%以上、更优选为60质量%以上、进一步优选为70质量%以上、还进一步优选为80质量%以上。

[0063] 作为脂环族四羧酸类,可举出1,2,3,4-环丁烷四羧酸,1,2,3,4-环戊烷四羧酸,1,2,3,4-环己烷四羧酸,1,2,4,5-环己烷四羧酸,3,3',4,4'-双环己基四羧酸,双环[2,2,1]庚烷-2,3,5,6-四羧酸、双环[2,2,2]辛烷-2,3,5,6-四羧酸、双环[2,2,2]辛-7-烯基-2,3,5,6-四羧酸、四氢蒽-2,3,6,7-四羧酸、十四氢-1,4:5,8:9,10-三甲桥蒽(trimethanoanthracene)-2,3,6,7-四羧酸、十氢萘-2,3,6,7-四羧酸、十氢-1,4:5,8-二甲桥萘(dimethanonaphthalene)-2,3,6,7-四羧酸、十氢-1,4-乙桥-5,8-甲桥萘

(methanonaphthalene)-2,3,6,7-四羧酸、降冰片烷-2-螺-α-环戊酮-α'-螺-2″-降冰片烷-5,5″,6,6″-四羧酸(别名“降冰片烷-2-螺-2'-环戊酮-5'-螺-2″-降冰片烷-5,5″,6,6″-四羧酸”)、甲基降冰片烷-2-螺-α-环戊酮-α'-螺-2″-(甲基降冰片烷)-5,5″,6,6″-四羧酸、降冰片烷-2-螺-α-环己酮-α'-螺-2″-降冰片烷-5,5″,6,6″-四羧酸(别名“降冰片烷-2-螺-2'-环己酮-6'-螺-2″-降冰片烷-5,5″,6,6″-四羧酸”)、甲基降冰片烷-2-螺-α-环己酮-α'-螺-2″-(甲基降冰片烷)-5,5″,6,6″-四羧酸、降冰片烷-2-螺-α-环丙酮-α'-螺-2″-降冰片烷-5,5″,6,6″-四羧酸、降冰片烷-2-螺-α-环丁酮-α'-螺-2″-降冰片烷-5,5″,6,6″-四羧酸、降冰片烷-2-螺-α-环庚酮-α'-螺-2″-降冰片烷-5,5″,6,6″-四羧酸、降冰片烷-2-螺-α-环辛酮-α'-螺-2″-降冰片烷-5,5″,6,6″-四羧酸、降冰片烷-2-螺-α-环壬酮-α'-螺-2″-降冰片烷-5,5″,6,6″-四羧酸、降冰片烷-2-螺-α-环癸酮-α'-螺-2″-降冰片烷-5,5″,6,6″-四羧酸、降冰片烷-2-螺-α-环十一酮-α'-螺-2″-降冰片烷-5,5″,6,6″-四羧酸、降冰片烷-2-螺-α-环十二酮-α'-螺-2″-降冰片烷-5,5″,6,6″-四羧酸、降冰片烷-2-螺-α-环十三酮-α'-螺-2″-降冰片烷-5,5″,6,6″-四羧酸、降冰片烷-2-螺-α-环十四酮-α'-螺-2″-降冰片烷-5,5″,6,6″-四羧酸、降冰片烷-2-螺-α-环十五酮-α'-螺-2″-降冰片烷-5,5″,6,6″-四羧酸、降冰片烷-2-螺-α-(甲基环戊酮)-α'-螺-2″-降冰片烷-5,5″,6,6″-四羧酸、降冰片烷-2-螺-α-(甲基环己酮)-α'-螺-2″-降冰片烷-5,5″,6,6″-四羧酸等四羧酸等四羧酸以及这些酸酐。这些之中,优选具有2个酸酐结构的二酐,特别是,优选1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-环己烷四羧酸二酐、1,2,4,5-环己烷四羧酸二酐,更优选1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐、1,2,4,5-环己烷四羧酸二酐,进一步优选1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐。需要说明的是,这些可以单独使用,也可以并用两种以上。脂环族四羧酸类的共聚量,在重视透明性的情况下,例如,优选为总四羧酸类的50质量%以上、更优选为60质量%以上、进一步优选为70质量%以上、还进一步优选为80质量%以上。

[0064] 作为三羧酸类,可以例举偏苯三酸、1,2,5-萘三羧酸、二苯醚-3,3',4'-三羧酸、二苯砜-3,3',4'-三羧酸等芳香族三羧酸,或六氢偏苯三酸等上述芳香族三羧酸的氢化物,乙二醇双偏苯三酸酯、丙二醇双偏苯三酸酯、1,4-丁二醇双偏苯三酸酯、聚乙二醇双偏苯三酸酯等亚烷基二醇偏苯三酸酯以及这些的单酐、酯化物。这些中,优选具有1个酸酐结构的单酐,特别是,优选偏苯三羧酸酐、六氢偏苯三羧酸酐。此外,这些可以单独使用,也可以组合多个进行使用。

[0065] 作为二羧酸类,可以例举,对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、萘二甲酸、4,4'-氧基二苯甲酸等芳香族二羧酸、或1,6-环己二甲酸等上述芳香族二羧酸的氢化物,乙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、2-甲基丁二酸以及这些的酰氯或酯化物等。这些中,优选芳香族二羧酸及其氢化物,特别是,优选对苯二甲酸、1,6-环己二甲酸、4,4'-氧基二苯甲酸。此外,二羧酸类可以单独使用,可以组合多个进行使用。

[0066] 本发明中,作为用于得到无色透明性高的聚酰亚胺的二胺类或异氰酸酯类,没有特别限制,可以使用聚酰亚胺合成、聚酰胺酰亚胺合成、聚酰胺合成中通常使用的芳香族二胺类、脂肪族二胺类、脂环族二胺类、芳香族二异氰酸酯类、脂肪族二异氰酸酯类、脂环族二异氰酸酯类等。从耐热性的观点出发,优选芳香族二胺类,从透明性的观点出发,优选脂环族二胺类。另外,若使用具有苯并恶唑结构的芳香族二胺类,具有高耐热性的同时,也能展

现高弹性模量、低热收缩性、低线膨胀系数。二胺类以及异氰酸酯类,可以单独使用,也可以并用两种以上。

[0067] 作为芳香族二胺类,例如,可以例举2,2'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、1,4-双[2-(4-氨基苯基)-2-丙基]苯、1,4-双(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)苯、2,2'-二(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、4,4'-双(3-氨基苯氧基)联苯、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]酮、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]硫醚、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]砜、2,2-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、间苯二胺、邻苯二胺、对苯二胺、间氨基苄胺、对氨基苄胺、4-氨基-N-(4-氨基苯基)苯甲酰胺、3,3'-二氨基二苯基醚、3,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基二苯基醚、2,2'-三氟甲基-4,4'-二氨基二苯醚、3,3'-二氨基二苯基硫醚、3,4'-二氨基二苯基硫醚、4,4'-二氨基二苯基硫醚、3,3'-二氨基二苯亚砜、3,4'-二氨基二苯亚砜、4,4'-二氨基二苯亚砜、3,3'-二氨基二苯砜、3,4'-二氨基二苯砜、4,4'-二氨基二苯砜、3,3'-二氨基二苯甲酮、3,4'-二氨基二苯甲酮、4,4'-二氨基二苯甲酮、3,3'-二氨基二苯基甲烷、3,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基甲烷、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]甲烷、1,1-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]乙烷、1,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]乙烷、1,1-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、1,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、1,3-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、1,1-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丁烷、1,3-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丁烷、1,4-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丁烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丁烷、2,3-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丁烷、2-[4-(4-氨基苯氧基)苯基]-2-[4-(4-氨基苯氧基)-3-甲基苯基]丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)-3-甲基苯基]丙烷、2-[4-(4-氨基苯氧基)苯基]-2-[4-(4-氨基苯氧基)-3,5-二甲基苯基]丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)-3,5-二甲基苯基]丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、1,4-双(3-氨基苯氧基)苯、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]酮、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]硫醚、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]亚砜、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]砜、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]醚、双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]醚、1,3-双[4-(4-氨基苯氧基)苯甲酰]苯、1,3-双[4-(3-氨基苯氧基)苯甲酰]苯、1,4-双[4-(3-氨基苯氧基)苯甲酰]苯、4,4'-双[(3-氨基苯氧基)苯甲酰]苯、1,1-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]丙烷、1,3-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]丙烷、3,4'-二氨基二苯基硫醚、2,2-双[3-(3-氨基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]甲烷、1,1-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]乙烷、1,2-双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]乙烷、双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]亚砜、4,4'-双[3-(4-氨基苯氧基)苯甲酰]二苯基醚、4,4'-双[3-(3-氨基苯氧基)苯甲酰]二苯基醚、4,4'-双[4-(4-氨基-α,α-二甲基苄基)苯氧基]二苯甲酮、4,4'-双[4-(4-氨基-α,α-二甲基苄基)苯氧基]二苯砜、双[4-{4-(4-氨基苯氧基)苯氧基}苯基]砜、1,4-双[4-(4-氨基苯氧基)苯氧基-α,α-二甲基苄基]苯、1,3-双[4-(4-氨基苯氧基)苯氧基-α,α-二甲基苄基]苯、1,3-双[4-(4-氨基-6-三氟甲基苯氧基)-α,α-二甲基苄基]苯、1,3-双[4-(4-氨基-6-氟苯氧基)-α,α-二甲基苄基]苯、1,3-双[4-(4-氨基-6-甲基苯氧基)-α,α-二甲基苄基]苯、1,3-双[4-(4-氨基-6-氰基苯氧基)-α,α-二甲基苄基]苯、3,3'-二氨基-4,4'-二苯氧基二苯甲酮、4,4'-二氨基-5,5'-二苯氧基二苯甲酮、3,4'-二氨基-4,5'-二苯氧基二苯甲酮、3,3'-二氨基-4-苯氧基二苯甲酮、4,4'-二氨基-5-

苯氧基二苯甲酮、3,4'-二氨基-4-苯氧基二苯甲酮、3,4'-二氨基-5'-苯氧基二苯甲酮、3,3'-二氨基-4,4'-二联苯氧基二苯甲酮、4,4'-二氨基-5,5'-二联苯氧基二苯甲酮、3,4'-二氨基-4,5'-二联苯氧基二苯甲酮、3,3'-二氨基-4-联苯氧基二苯甲酮、4,4'-二氨基-5-联苯氧基二苯甲酮、3,4'-二氨基-4-联苯氧基二苯甲酮、3,4'-二氨基-5'-联苯氧基二苯甲酮、1,3-双(3-氨基-4-苯氧基苯甲酰)苯、1,4-双(3-氨基-4-苯氧基苯甲酰)苯、1,3-双(4-氨基-5-苯氧基苯甲酰)苯、1,4-双(4-氨基-5-苯氧基苯甲酰)苯、1,3-双(3-氨基-4-联苯氧基苯甲酰)苯、1,4-双(3-氨基-4-联苯氧基苯甲酰)苯、1,3-双(4-氨基-5-联苯氧基苯甲酰)苯、1,4-双(4-氨基-5-联苯氧基苯甲酰)苯、2,6-双[4-(4-氨基-α,α-二甲基苄基)苯氧基]苄腈、4,4'-[9H-芴-9,9-二基]双苯胺(别名9,9-双(4-氨基苯基)芴)、螺(呫吨-9,9'-芴)-2,6-二基双(氧基羰基)]双苯胺、4,4'-[螺(呫吨-9,9'-芴)-2,6-二基双(氧基羰基)]双苯胺、4,4'-[螺(呫吨-9,9'-芴)-3,6-二基双(氧基羰基)]双苯胺等。此外,上述芳香族二胺的芳香环上的氢原子的一部分或全部可以被卤素原子、碳原子数为1～3的烷基或烷氧基、或氰基取代,进一步上述碳原子数为1～3的烷基或烷氧基的氢原子的一部分或全部也可以被卤素原子取代。另外,作为具有所述苯并恶唑结构的芳香族二胺类,没有特别限定,例如可举出5-氨基-2-(对氨基苯基)苯并恶唑、6-氨基-2-(对氨基苯基)苯并恶唑、5-氨基-2-(间氨基苯基)苯并恶唑,6-氨基-2-(间氨基苯基)苯并恶唑、2,2'-对亚苯基双(5-氨基苯并恶唑)、2,2'-对亚苯基双(6-氨基苯并恶唑)、1-(5-氨基苯并恶唑)-4-(6-氨基苯并恶唑)苯、2,6-(4,4'-二氨基二苯基)苯并[1,2-d:5,4-d']双恶唑、2,6-(4,4'-二氨基二苯基)苯并[1,2-d:4,5-d']双恶唑、2,6-(3,4'-二氨基二苯基)苯并[1,2-d:5,4-d']双恶唑、2,6-(3,4'-二氨基二苯基)苯并[1,2-d:4,5-d']双恶唑、2,6-(3,3'-二氨基二苯基)苯并[1,2-d:5,4-d']双恶唑、2,6-(3,3'-二氨基二苯基)苯并[1,2-d:4,5-d']双恶唑等。这些之中,特别优选2,2'-二(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯、4-氨基-N-(4-氨基苯基)苯甲酰胺、4,4'-二氨基二苯砜、3,3'-二氨基二苯甲酮。另外,芳香族二胺类は可以单独使用,也可以组合多个进行使用。

[0068] 作为脂环族二胺类,例如,可以例举,1,4-环己二胺、1,4-二氨基-2-甲基环己烷、1,4-二氨基-2-乙基环己烷、1,4-二氨基-2-正丙基环己烷、1,4-二氨基-2-异丙基环己烷、1,4-二氨基-2-正丁基环己烷、1,4-二氨基-2-异丁基环己烷、1,4-二氨基-2-仲丁基环己烷、1,4-二氨基-2-叔丁基环己烷、4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基环己胺)等。这些之中,特别是,优选1,4-环己二胺、1,4-二氨基-2-甲基环己烷,更优选1,4-环己二胺。另外,脂环族二胺类可以单独使用,也可以组合多个进行使用。

[0069] 作为二异氰酸酯类,例如,可以例举二苯甲烷-2,4'-二异氰酸酯、3,2'-或3,3'-或4,2'-或4,3'-或5,2'-或5,3'-或6,2'-或6,3'-二甲基二苯甲烷-2,4'-二异氰酸酯、3,2'-或3,3'-或4,2'-或4,3'-或5,2'-或5,3'-或6,2'-或6,3'-二乙基二苯甲烷-2,4'-二异氰酸酯、3,2'-或3,3'-或4,2'-或4,3'-或5,2'-或5,3'-或6,2'-或6,3'-二甲氧基二苯甲烷-2,4'-二异氰酸酯、二苯甲烷-4,4'-二异氰酸酯、二苯甲烷-3,3'-二异氰酸酯、二苯甲烷-3,4'-二异氰酸酯、二苯醚-4,4'-二异氰酸酯、二苯甲酮-4,4'-二异氰酸酯、二苯砜-4,4'-二异氰酸酯、甲苯-2,4-二异氰酸酯、甲苯-2,6-二异氰酸酯、间二甲苯二异氰酸酯、对二甲苯二异氰酸酯、萘-2,6-二异氰酸酯、4,4'-(2,2双(4-苯氧基苯基)丙烷)二异氰酸酯、3,3'-或2,2'-二甲基联苯-4,4'-二异氰酸酯、3,3'-或2,2'-二乙基联苯-4,4'-二异氰酸酯、3,3'-

二甲氧基联苯-4,4'-二异氰酸酯、3,3'-二乙氧基联苯-4,4'-二异氰酸酯等芳香族二异氰酸酯类以及选自这些中任一项的氢化二异氰酸酯(例如,异佛尔酮二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、1,3-环己烷二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯)等。这些之中,从低吸湿性、尺寸稳定性、价格以及聚合性的点出发,优选二苯甲烷-4,4'-二异氰酸酯、甲苯-2,4-二异氰酸酯、甲苯-2,6-二异氰酸酯、3,3'-二甲基联苯-4,4'-二异氰酸酯和萘-2,6-二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯。另外,二异氰酸酯类可以单独使用,也可以组合多个进行使用。

[0070] 本发明的透明高耐热膜可以是单层结构,也可以是2层以上的层叠结构。基于透明高耐热膜的物理强度以及与无机基板的易剥离性,优选2层以上的层叠结构、3层以上的层叠结构也可以。需要说明的是,本说明书中,透明高耐热膜为2层以上的层叠结构时的物性(黄度指数、总透光率、雾度等),除非另有规定,是指透明高耐热膜整体的值。

[0071] 本发明中的透明高耐热膜的黄度指数(以下也称为"黄色指数"或"YI")优选为10以下、更优选为7以下、进一步优选为5以下、更进一步优选为3以下。所述透明高耐热膜的黄度指数的下限没有特别限定,为了用作柔性电子元器件优选为0.1以上、更优选为0.2以上、进一步优选为0.3以上。

[0072] 本发明中透明高耐热膜的波长400nm时的透光率优选为70%以上、更优选为72%以上、进一步优选为75%以上、更进一步优选为80%以上。所述透明高耐热膜的波长400nm的透光率的上限没有特别限定,为了用作柔性电子元器件优选为99%以下、更优选为98%以下、进一步优选为97%以下。

[0073] 本发明中透明高耐热膜的总透光率优选为75%以上、更优选为85%以上、进一步优选为87%以上、更进一步优选为88%以上。所述透明高耐热膜的总透光率的上限没有特别限定,为了用作柔性电子元器件优选为98%以下、更优选为97%以下。

[0074] 本发明中透明高耐热膜的雾度优选为1.0以下、更优选为0.8以下、进一步优选为0.5以下、更进一步优选为0.3以下。

[0075] 本发明中透明高耐热膜的厚度方向相位差(Rth)优选为500nm以下、更优选为300nm以下、进一步优选为200nm以下、更进一步优选为100nm以下。所述透明高耐热膜的Rth的下限没有特别限定,为了用作柔性电子元器件优选为0.1nm以上、更优选为0.5nm以上。

[0076] 本发明中透明高耐热膜的厚度优选为5μm以上、更优选为8μm以上、进一步优选为15μm以上、更进一步优选为20μm以上。所述透明高耐热膜的厚度的上限没有特别限定,为了用作柔性电子元器件优选为200μm以下、更优选为150μm以下、进一步优选为90μm以下。过薄的话制膜时,难以传送,过厚则用辊传送等变得困难。

[0077] 需要说明的是,本发明表示的线膨胀系数(CTE)的聚酰亚胺膜,聚酰亚胺膜的成膜过程中,也可通过拉伸来实现。所述拉伸操作,是将聚酰亚胺溶液涂布于聚酰亚胺膜制作用支撑体上,干燥形成包含1~50质量%溶剂的聚酰亚胺膜,进一步聚酰亚胺膜制作用支撑体上、或者是从该支撑体上剥离的状态,将包含1~50质量%溶剂的聚酰亚胺膜高温处理干燥的过程中,通过在MD方向上以1.5倍~4.0倍、TD方向上以1.4倍~3.0倍拉伸来实现。此时,聚酰亚胺膜制作用支撑体上使用未拉伸的热可塑性高分子膜,同时拉伸热可塑性高分子膜和聚酰亚胺膜后,通过从热可塑性高分子膜上剥离拉伸后的聚酰亚胺膜,可防止特别是MD方向的拉伸时聚酰亚胺膜中产生损伤,能够得到更高品级无色透明性高的聚酰亚胺膜。

[0078] 所述透明高耐热膜的30℃～300℃之间的平均线膨胀系数(CTE)为50ppm/K以下。优选为45ppm/K以下、更优选为40ppm/K以下、进一步优选为30ppm/K以下、特别优选为20ppm/K以下。另外,优选为-5ppm/K以上、更优选为-3ppm/K以上、进一步优选为1ppm/K以上。若CTE在所述范围,能够保证与通常的支撑体(无机基板)的线膨胀系数差小,即使被用于加热工艺也能剥离透明高耐热膜和无机基板,能够防止与每个支撑体翘曲。在此,CTE是表示相对于温度的可逆的伸缩的因子。需要说明的是,所述透明高耐热膜的CTE是指,透明高耐热膜的机械方向(MD方向)的CTE以及宽度方向(TD方向)的CTE的平均值。所述透明高耐热膜的CTE的测定方法为实施例所述的方法。

[0079] 所述透明高耐热膜可以含有填料。作为填料,没有特别限定,可以例举二氧化硅、碳、陶瓷等,其中优选为二氧化硅。这些填料可以单独使用、也可以并用2种以上。通过添加填料,能够在透明高耐热膜表面赋予凸起,由此透明高耐热膜表面的滑动性变高。另外,通过添加填料,也能抑制透明高耐热膜的CTE以及Rth较低。填料的平均粒径优选为1nm以上、更优选为5nm以上、进一步优选为10nm以上、特别优选为30nm以上。另外,优选为1μm以下、更优选为500nm以下、进一步优选为100nm以下。

[0080] 透明高耐热膜中填料的含量,优选为根据填料的平均粒径调节。填料的粒径为30nm以上时,优选为0.01～5质量%、更优选为0.02～3质量%、进一步优选为0.05～2质量%、特别优选为0.1～1质量%。另一方面,平均粒径为小于30nm时,优选为1～50质量%、更优选为3～40质量%、进一步优选为5～30质量%、特别优选为10～20质量%。通过将含量调节为上述范围,不会损失透明高耐热膜的透明性,能够确保透明高耐热膜表面的滑动性高,进一步可将透明高耐热膜的CTE以及Rth抑制为较低。

[0081] 作为透明高耐热膜中添加填料的方法,没有特别限定,可以例举,在制作上述聚酰胺酸(聚酰亚胺前驱体)溶液、聚酰亚胺溶液、聚酰胺酰亚胺溶液、聚酰胺溶液时或制作后,以粉末添加的方法,以填料/溶剂的形态(悬浊液)添加的方法等,其中特别是,优选以悬浊液添加的方法。作为悬浊液没有特别限定,可以例举以平均粒径10nm二氧化硅20质量%的浓度,分散于N,N-二甲基乙酰胺(DMAC)中的悬浊液(例如,日产化学工业制“Snowtex(注册商标)DMAC-ST”、平均粒径80nm的二氧化硅以20质量%的浓度分散于N,N-二甲基乙酰胺(DMAC)中的悬浊液(例如,日产化学工业制“Snowtex(注册商标)DMAC-ST-ZL”)等。

[0082] 另外,透明高耐热膜为具有2层以上的层叠结构时,由于各层单独的CTE的差不同会成为翘曲的原因而不理想。为此与无机基板接触的第1透明高耐热膜层和不与所述无机基板接触的与所述第1透明高耐热膜相邻的第2透明高耐热膜层的CTE差优选为40ppm/K以下、更优选为30ppm/K以下、进一步优选为15ppm/K以下。特别是,所述第2透明高耐热膜之中,膜厚最厚的层优选在所述范围内。另外,若透明高耐热膜为延膜厚方向对称结构,不容易产生翘曲,因而优选。

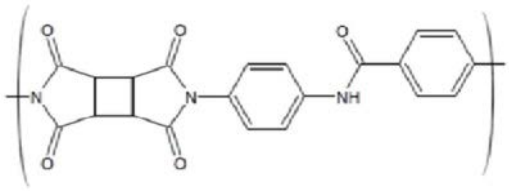
[0083] 所述第1透明高耐热膜单独的CTE优选为20ppm/K以下。由于与无机基板的CTE差变小,更优选为15ppm/K以下、进一步优选为10ppm/K以下。另外,对下限没有限定,为了用作柔性电子元器件优选为-10ppm/K以上、更优选为-5ppm/K以上、进一步优选为1ppm/K以上。第1透明高耐热膜的CTE,是指透明高耐热膜的机械方向(MD方向)的CTE以及宽度方向(TD方向)的CTE的平均值,测定方法为实施例所述的方法。

[0084] 所述第1透明高耐热膜优选为透明聚酰亚胺。另外,所述第2透明高耐热膜进一步

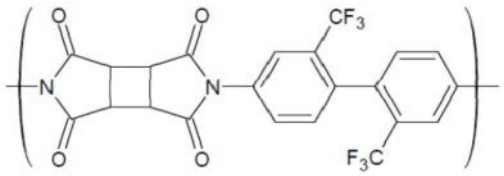
具有多个层叠结构时,优选第2透明高耐热膜的至少1层为透明聚酰亚胺,第2透明高耐热膜之中,优选膜厚最厚的层为透明聚酰亚胺。进一步优选为第2透明高耐热聚酰亚胺的全部层为透明聚酰亚胺。

[0085] 与所述无机基板接触的第1透明高耐热膜层,优选含有具有下述式1和/或下述式2结构的聚酰亚胺。第1透明高耐热膜层之中,具有式1以及式2结构的聚酰亚胺的总量优选为70质量%以上、更优选为80质量%以上、进一步优选为90质量%以上、特别优选为95质量%以上、也可为100质量%。若含有具有式1和/或式2结构的聚酰亚胺在所述范围内,第1透明高耐热膜能够展现优异的CTE。

[0086] 【化1】

[0087]  式1

[0088] 【化2】

[0089]  式2

[0090] 所述透明高耐热膜的30℃～500℃之间的热收缩率,优选为±0.9%、进一步优选为±0.6%。热收缩率表示为相对于温度的非可逆的伸缩因子。

[0091] 所述透明高耐热膜的拉伸断裂强度,优选为60MPa以上、更优选为120MPa以上、进一步优选为240MPa以上。拉伸断裂强度的上限没有特别限定,事实上小于1000MPa左右。所述拉伸断裂强度为60MPa以上,能够防止从无机基板上剥离时所述透明高耐热膜的断裂。需要说明的是,所述透明高耐热膜的拉伸断裂强度是指,透明高耐热膜的机械方向(MD方向)的拉伸断裂强度以及宽度方向(TD方向)的拉伸断裂强度的平均值。所述透明高耐热膜的拉伸断裂强度的测定方法为根据实施例所述的方法。此外,使用浇铸涂布器在玻璃基板上涂布之后制作时,也在浇铸涂布器涂布中将平行方向与垂直方向的正交2个方向分别当作(MD方向)、(TD方向)。以下拉伸断裂伸长率,拉伸弹性模量也相同。

[0092] 所述透明高耐热膜的拉伸断裂伸长率优选为1%以上、更优选为5%以上、进一步优选为20%以上。所述拉伸断裂伸长率若为1%以上,操作性优异。需要说明的是,所述透明高耐热膜的拉伸断裂伸长率是指,透明高耐热膜的机械方向(MD方向)的拉伸断裂伸长率以及宽度方向(TD方向)的拉伸断裂伸长率的平均值。所述透明高耐热膜的拉伸断裂伸长率的测定方法是根据实施例所述的方法。

[0093] 所述透明高耐热膜的拉伸弹性模量,优选为2GPa以上、更优选为3GPa以上、进一步优选为4GPa以上。所述拉伸弹性模量若为3GPa以上,从无机基板上剥离时的所述透明高耐热膜的拉伸形变较少、操作性优异。所述拉伸弹性模量优选为20GPa以下、更优选为12GPa以下、进一步优选为10GPa以下。所述拉伸弹性模量若为20GPa以下,所述透明高耐热膜能够作为柔性膜使用。需要说明的是,所述透明高耐热膜的拉伸弹性模量是指,高耐热膜的机械方向(MD方向)的拉伸弹性模量以及宽度方向(TD方向)的拉伸弹性模量的平均值。所述透明高

耐热膜的拉伸弹性模量的测定方法根据实施例中所述的方法。

[0094] 所述透明高耐热膜的厚度不均优选为20％以下、更优选为12％以下、进一步优选为7％以下、特别优选为4％以下。若厚度不均大于20％，有变得难以适用于狭小部的趋势。需要说明的是，透明高耐热膜的厚度不均，例如由接触式的膜厚计从被测定膜随机去除10个左右的位置测定膜厚，基于下述式求得。

[0095] 膜的厚度不均(％)

[0096] ＝100×(最大膜厚-最小膜厚)÷平均膜厚

[0097] 所述透明高耐热膜，在其制造时优选作为宽度为300mm以上、长度为10m以上的长条透明高耐热膜的卷取形态得到，更优选为在卷取芯上卷取的卷材状透明高耐热膜的形态。所述透明高耐热膜若被卷为卷材状，被卷成卷材状的透明高耐热膜这一形态的运输变得更容易。

[0098] 所述透明高耐热膜中，为了确保操控性以及生产性，优选向透明高耐热膜中添加•含有粒径为10～1000nm左右的润滑剂(粒子)0.03～3质量％左右，赋予透明高耐热膜表面微小的凹凸，确保滑动性。

[0099] 所述2层以上的层叠结构的透明高耐热膜中，特别是，优选与所述无机基板接触的第1透明高耐热膜层和与所述第1透明高耐热膜层相邻的第2透明高耐热膜层(以下，也称作“第2透明高耐热膜层”)的界面交混较少。若交混的厚度小，由于透明高耐热膜变得容易薄膜化，交混的厚度优选为800nm以下、更优选为500nm以下、进一步优选为200nm以下、更进一步优选为100nm以下、特别优选为50nm以下。若交混的厚度过大，交混可能产生在透明高耐热膜的最表面，变得难以薄膜化。下限没有特别限定，工业中为10nm以上即可、20nm以上也没有问题。

[0100] 形成交混少的层的方法没有特别限定，优选通过将第1透明高耐热膜层和第2透明高耐热膜层的2层同时以溶液制膜进行制作，制作第1透明高耐热膜层或第2透明高耐热膜层的任意1层，经过加热工序制作下一层。加热工序包含中途阶段、完成的两种。在加热工序完成后开始制作下一层，虽然能够制作交混较少之物，但较多情况下由于完成的膜表面已经失去反应性，表面上官能团少，2个层的粘合力弱，实际使用中会产生问题。因此，即使交混较少的情况，也优选产生10nm以上交混的界面。

[0101] 通过将物性不同的材料(树脂)形成2层结构的膜，能够制作兼具各种特性膜。进一步，通过使其层叠为厚度方向上对称的结构(例如，第1透明高耐热膜层/第2透明高耐热膜层/第1透明高耐热膜层)，能够形成膜全体的CTE的平衡变得良好，难以产生翘曲的膜。另外，通过使任意一层为紫外和红外吸收层，能够使具有分光特性的特征，以及通过由于折射率不同的层，控制光的入射出射等。

[0102] 作为制作2层以上的层构成的膜的手段，能够考虑以能够同时吐出2层的T模头同时涂布、涂布1层之后涂布下一层的逐次涂布、涂布1层进行干燥后涂布下一层的方法、1层的膜化结束后涂布下一层的方法、或者是通过加入热塑性层的加热层压板而多层化等各种方法，本专利中，可以适当地选取现有的各种涂布方法、多层化手法。

[0103] 所述第1透明高耐热膜的厚度优选为0.1μm以上。从不易受到交混的影响出发，更优选为0.4μm以上、进一步优选为1μm以上、更进一步优选为2μm以上、特别优选为3μm以上。另外，从透明高耐热膜整体的薄膜化的观点出发，优选为10μm以下、更优选为8μm以下、进一

步优选为5μm以下。

[0104] ＜无机基板＞

[0105] 作为所述无机基板,只要是能够作为无机物构成的基板使用的板状物即可,例如,可以例举,玻璃板、陶瓷板、半导体晶片、金属等作为主体之物,以及作为这些玻璃板、陶瓷板、半导体晶片、金属的复合物,将它们层叠而成的基板、分散有它们的基板、含有这些纤维的基板等。

[0106] 作为所述玻璃板,包括石英玻璃、高硅酸玻璃(96％二氧化硅)、钠钙玻璃、铅玻璃、铝硼硅酸盐玻璃、硼硅酸盐玻璃(Pyrex(注册商标))、硼硅酸盐玻璃(无碱)、硼硅酸盐玻璃(微片)、铝硅酸盐玻璃等。其中,线膨胀系数为5ppm/K以下的玻璃较理想,只要是市售品,则作为液晶用玻璃的康宁公司制的“Corning(注册商标)7059”、“Corning(注册商标)1737”、“EAGLE”、旭硝子公司制的“AN100”、日本电气硝子公司制的“OA10”、“OA11G”、SCHOTT公司制的“AF32”等较为理想。

[0107] 作为所述半导体晶片,没有特别限定,可以例举,硅晶片、锗、硅-锗、镓-砷、铝-镓-铟、氮-磷-砷-锑、SiC、InP(磷化铟)、InGaAs、GaInNAs、LT、LN、ZnO(氧化锌)、CdTe(碲化镉)、ZnSe(硒化锌)等的晶片。其中,优选使用的晶片为硅晶片,特别优选为8英寸以上尺寸的镜面研磨硅晶片。

[0108] 作为所述金属,包括W、Mo、Pt、Fe、Ni、Au之类的单一元素金属;因科耐尔合金(Inconel)、蒙乃尔合金(Monel)、尼蒙尼克合金(Nimonic)、碳铜、Fe-Ni系因瓦合金(Invar alloy)、超级因瓦合金之类的合金等。另外,还包括在上述金属上附加其他的金属层、陶瓷层而成的多层金属板。此时,若与附加层整体的CTE低,则在主金属层也可使用Cu、Al等。作为用作附加金属层的金属,只要是与高分子薄膜的密接性牢固的金属,具有无扩散、耐化学品性、耐热性良好等特性的金属,就没有限定,可以例举,Cr、Ni、TiN、含Mo的Cu等合适的例子。

[0109] 作为本发明中的陶瓷板,包含Al_2O_3、多铝红柱石(Mullite)、AlN、SiC、结晶化玻璃、堇青石(Cordierite)、锂辉石(Spodumene)、Pb-BSG+$CaZrO_3$+Al_2O_3、结晶化玻璃+Al_2O_3、结晶的Ca-BSG,BSG+石英、BSG+石英,BSG+Al_2O_3、Pb-BSG+Al_2O_3、玻璃-陶瓷、微晶玻璃材料(Zerodur material)等基板用陶瓷。

[0110] 所述无机基板的平面部分优选充分平坦。具体是,表面粗糙度的P-V值为50nm以下、更优选为20nm以下、进一步优选为5nm以下。由此,若更粗糙,透明高耐热膜层与无机基板的剥离强度会变得不充分。

[0111] 所述无机基板的厚度没有特别限定,从操作性的观点出发,优选为10mm以下的厚度、更优选为3mm以下、进一步优选为1.3mm以下。就厚度的下限没有特别限定,优选为0.07mm以上、更优选为0.15mm以上、进一步优选为0.3mm以上。若过薄则容易破损,操作变得困难。过厚的话会变重,操作变得困难。

[0112] ＜层叠体＞

[0113] 本发明的层叠体是所述透明高耐热膜与所述无机基板的实质上不使用粘合剂层叠而成的层叠体。透明高耐热膜为具有2层以上的层叠结构时,优选包含与无机基板接触的所述第1透明高耐热膜和所述不与无机基板接触的与所述第1透明高耐热膜层相邻的第2透明高耐热膜层。所述第2透明高耐热膜,进一步也可以具有多个层叠结构。另外,也可为层叠

体的厚度方向中,两端部为无机基板的结构(例如,无机基板/第1透明高耐热膜/第2透明高耐热膜/第1透明高耐热膜/无机基板)。此时,两端部中的透明高耐热膜和无机基板实质上不使用粘合剂。

[0114] 层叠体的形状没有特别限定,可以是正方形也可以是长方形。优选为长方形,长边的长度优选为300mm以上、更优选为500mm以上、进一步优选为1000mm以上。上限没有特别限定,优选工业中使用时,能够更换尺寸、材质的基板。20000mm以下即可,10000mm以下也没有问题。

[0115] 本发明的层叠体在300℃加热时的翘曲量优选为10mm以下。为了使耐热性变得良好,更优选为8mm以下、进一步优选为6mm以下。翘曲量的下限没有特别限定,工业中为0.01mm以上即可、0.1mm以上也没有问题。

[0116] <粘合剂>

[0117] 本发明的无机基板与透明高耐热膜之间实质上不介有粘合剂层。在此,本发明所述的粘合剂层是指Si(硅)成分的质量比小于10%(小于10质量%)之物。另外,实质上不使用(不介有)是指,无机基板和高耐热膜之间存在的粘合剂层的厚度优选为0.4μm以下、更优选为0.1μm以下、进一步优选为0.05μm以下、特别优选为0.03μm以下、最优选为0μm。

[0118] <硅烷偶联剂(SCA)>

[0119] 层叠体中,透明高耐热膜与无机基板之间优选具有硅烷偶联剂层。本发明中,硅烷偶联剂是指含有Si(硅)的成分10质量%以上的化合物。进一步优选结构中具有に烷氧基之物。另外,优选不加入甲基。通过使用硅烷偶联剂层,透明高耐热膜与无机基板的中间层能够变薄,加热中的脱气体成分变少,即使湿法中也难以溶出,即使发生溶出也只是微量这一效果。为了提升耐热性,硅烷偶联剂优选较多含有氧化硅成分,特别是优选具有400℃左右的温度下的耐热性。硅烷偶联剂层的厚度优选小于0.2μm。作为用作柔性电子元器件的范围,优选为100nm以下(0.1μm以下)、更优选为50nm以下、进一步优选为10nm。通常制作时,为0.10μm以下左右。另外,在优选尽可能减少硅烷偶联剂的工序中,也能够使用5nm以下。由于若为1nm以下,可能剥离强度降低或者出现一部分没有粘贴的部分,优选为1nm以上。

[0120] 本发明中硅烷偶联剂,没有特别限定,优选具有氨基或环氧基之物。作为硅烷偶联剂的具体例,可列举N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-三乙氧基甲硅烷基-N-(1,3-二甲基丁叉基)丙胺、2-(3,4-环氧环已基)乙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷乙烯基三氯硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环已基)乙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基、二乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、对苯乙烯基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(乙烯基苄基)-2-氨基乙基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷盐酸盐、3-脲基丙基三乙氧基硅烷、3-氯丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、双(三乙氧基甲硅烷基丙基)四硫醚、3-异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷、三-(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲

酸酯、氯甲基苯乙基三甲氧基硅烷、氯甲基三甲氧基硅烷等。这些之中作为优选之物，可以例举N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-三乙氧基甲硅烷基-N-(1,3-二甲基丁叉基)丙胺、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、氨基苯基三甲氧基硅烷、氨基苯乙基三甲氧基硅烷、氨基苯基氨基甲基苯乙基三甲氧基硅烷等。当工艺中要求耐热性时，优选将Si与氨基之间以芳香族连接而成的偶联剂。

[0121] 透明高耐热膜与所述无机基板的剥离强度需要为0.3N/cm以下。由此，在透明高耐热膜上形成设备后，该透明高耐热膜与无机基板的剥离变得非常容易。因此，能够制造大量生产的设备连接体，柔性电子元器件的制造变得容易。所述剥离强度，优选为0.25N/cm以下、更优选为0.2N/cm以下、进一步优选为0.15N/cm以下、特别优选为0.12N/cm以下。另外，优选为0.03N/cm以上。出于在透明高耐热膜上形成设备时层叠体不会剥离，更优选为0.06N/cm以上、进一步优选为0.08N/cm以上、特别优选为0.1N/cm以上。所述剥离强度，贴合透明高耐热膜和所述无机基板后，在大气氛围下以100℃热处理10分钟后的层叠体的值(初期剥离强度)。另外，优选将所述初期剥离强度测定时的层叠体进一步在氮气气氛下以300℃热处理1小时后的层叠体的剥离强度也为所述范围内(300℃加热处理后的剥离强度)。

[0122] 本发明的层叠体，例如，能够以以下的流程制作。首先用烷偶联剂处理无机基板的至少一个面，将硅烷偶联剂处理的面和透明高耐热膜重合，通过对两者加压层叠能够得到层叠体。另外，首先将透明高耐热膜的至少一个面用硅烷偶联剂处理，将硅烷偶联剂处理的面和无机基板重合，通过对两者加压层叠也能够得到层叠体。另外，透明高耐热膜为具有2层以上的层叠结构时，优选为将第1透明高耐热膜和无机基板重合。作为加压方法，可以例举在大气中以通常的按压或层压或者是在真空中按压或层压，为了得到整体稳定的粘合强度、大尺寸的层叠体(例如，大于200mm)优选大气中的层压。与之相对，若为200mm以下左右的小尺寸的层叠体则优选在真空中按压。真空度使用通常的油旋转泵即可，10Torr以下左右即可。作为优选的压力为1MPa～20MPa、更优选为3MPa～10MPa。若压力过高，基板可能会破损，压力过低，有时会出现没有密贴的部分。作为优选的温度90℃～300℃、更优选为100℃～250℃，若温度过高，会对膜造成伤害，温度过低，则附着力较弱。

[0123] ＜带有电子元器件的膜(柔性电子元器件)的制作＞

[0124] 若使用所述层叠体，能够使用现有的电子元器件制造用的设备、流程容易地制作柔性电子元器件。具体是，在层叠体的透明高耐热膜上形成电子元器件，通过从层叠体剥离透明高耐热膜，能够制作柔性电子元器件。

[0125] 本说明书中电子元器件是指，具有搭载电气线路的单面、双面或具有多层结构的线路基板，包括诸如晶体管、二极管等有源元件或电阻、电容器、电感器等无源设备的电子电路，还有感知压力、温度、光、湿度等的传感器元件，生物传感器元件，发光元件、液晶显示、电泳显示、自发光显示等的图像显示元件，无线、有线通信元件，运算元件，储存元件，MEMS元件，太阳能电池，薄膜晶体管等。

[0126] 另外，该配线基板中也包含作为贯通聚酰亚胺的电极的中介层(interposer)功能。通过大概贯通后，能够大幅省略剥离无机基板后制作贯通电极的步骤。贯通孔的制作中

使用已知的方法即可。例如,在透明高耐热膜中,通过UV纳米激光打穿贯通孔。然后,例如,通过应用用于双面印书配线板的通孔、或是多层印刷配线板中的通路孔中的惯例方法,向所述贯通孔中填满导电性金属,外加根据需要以金属形成配线图案的这些方法。透明高耐热膜,也可以如上述地设置贯通电极后,贴合于无机基板。也可以是无机基板与透明高耐热膜贴合后制作贯通电极的情况。也可以贯通透明高耐热膜将该处金属化,但也可从透明高耐热薄膜的单侧开孔,以不贯通相反侧的表面的状态,将该处金属化。

[0127] 本说明书的柔性电子元器件的制造方法中,在以上述方法制作的层叠体的透明高耐热膜上形成设备后将该透明高耐热膜从所述无机基板上剥离。

[0128] ＜从无机基板上剥离附有设备的透明高耐热膜＞

[0129] 作为将附有设备的透明高耐热膜从无机基板上剥离的方法,没有特别限定,能够采用使用镊子等从端部开始卷起的方法,在透明高耐热膜上切口,在切口部分的1条边上粘贴粘胶带后,从该胶带部分卷起的方法,将高耐热膜的切口部分的1边真空吸附后,从该部分卷起的方法等。需要说明的是,剥离时,高耐热膜的切口部分上若产生曲率小的弯曲,该部分的设备上会施加应力,可能会破坏设备,因此优选尽量在大曲率的状态下剥离。例如,优选一边用曲率大的辊卷取一边卷起,或者是使用将曲率大的辊置于剥离部分的方式构成的机械进行卷起。

[0130] 作为在所述透明高耐热膜中切口的方法,具有以刀具等切削工具切断透明高耐热膜的方法、通过激光与层叠体的相对扫描切断透明高耐热膜的方法、通过水刀与层叠体的相对扫描切断透明高耐热膜的方法、通过半导体芯片切割装置逐渐切入若干玻璃层为止的切断透明高耐热膜的方法等,对于方法没有特别限定。例如,在采用上述方法时,也能适当使用在切削工具上附加超声波、施加来回动作和上下动作等来提升切削性能等手法。

[0131] 另外,在剥离的部分预先粘贴其他增强基材,将增强基材整体剥离的方法也是有用的。当剥离的柔性电子元器件为显示设备的背板时,首先粘贴显示设备的前平面,在无机基板上一体化后将两者同时剥离,也能得到柔性显示设备。

[0132] 【实施例】

[0133] 以下,使用实施例就本发明进行详细的说明,但只要不超过本发明的要旨,本发明不仅限于以下的实施例。

[0134] 〔制造例1(聚酰亚胺溶液1的制造)〕

[0135] 在具有氮气导入管、迪安-斯塔克装置(Dean-Stark apparatus)、回流管、搅拌棒的反应容器内,一边导入氮气,一边加入19.86质量份的4,4'-二氨基二苯砜(4,4'-DDS)、4.97质量份的3,3'-二氨基二苯砜(3,3'-DDS)、80质量份的γ-丁内酯(GBL)。然后,在室温下加入31.02质量份的4,4'-氧基二邻苯二甲酸二酐(ODPA)、24质量份的GBL、13质量份的甲苯,升温直至内温160℃,在160℃下进行1小时加热回流,进行酰亚胺化。酰亚胺化结束后,升温直至180℃,边除去甲苯边继续反应。12小时反应后,从油浴中取出恢复室温,加入GBL至固体成分为20质量%浓度,得到比浓粘度0.70dl/g的聚酰亚胺溶液1(4,4'-DDS/3,3'-DDS//ODPA的摩尔比＝0.80/0.20//1.00)。

[0136] 〔制造例2(聚酰胺酸溶液2的制造)〕

[0137] 将具有氮气导入管、回流管、搅拌棒的反应容器内进行氮气置换后,加入32.02质量份的2,2'-双三氟甲基-4,4'-二氨基联苯(TFMB)、279.9质量份的N,N-二甲基乙酰胺

(DMAc)直至完全溶解,然后,将9.81质量份的1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐(CBDA)以及15.51质量份的4,4'-氧基二邻苯二甲酸二酐(ODPA)分别以固体形态分批添加后,在室温下搅拌24小时。然后,得到固体成分17质量%、比浓粘度3.60dl/g的聚酰胺酸溶液2(TFMB//CBDA/ODPA的摩尔比=1.00//0.50/0.50)。

[0138] 〔制造例3(聚酰胺酸溶液3的制造)〕

[0139] 将具有氮气导入管、回流管、搅拌棒的反应容器内进行氮气置换后,加入22.73质量份的4,4'-二氨基苯甲酰胺苯(DABAN)、201.1质量份的N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)和作为润滑剂的将胶体二氧化硅分散于二甲基乙酰胺形成的分散体(日产化学工业制"SNOWTEX(注册商标)DMAC-ST-ZL"),以使二氧化硅(润滑剂)为聚酰胺酸溶液中的聚合物固体成分总量中的0.4质量%),使其完全溶解,然后,将19.32质量份的1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐(CBDA)就这样以固体形态分批添加后,在室温下搅拌24小时。随后,加入173.1质量份的DMAc稀释,得到NV(固体成分)10质量%、比浓粘度3.10dl/g的聚酰胺酸溶液3(DABAN/CBDA的摩尔比=1.00/0.985)。

[0140] 〔制造例4(聚酰胺酸溶液4的制造)〕

[0141] 将具有氮气导入管、回流管、搅拌棒的反应容器内进行氮气置换后,加入32.02质量份的2,2'-双三氟甲基-4,4'-二氨基联苯(TFMB)、252.1质量份的N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)和作为润滑剂的将胶体二氧化硅分散于二甲基乙酰胺形成的分散体(日产化学工业制"SNOWTEX(注册商标)DMAC-ST-ZL"),以使二氧化硅(润滑剂)为聚酰胺酸溶液中的聚合物固体成分总量中的0.4质量%),使其完全溶解,然后,将19.61质量份的1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐(CBDA)就这样以固体形态分批添加后,在室温下搅拌24小时。随后,加入165.7质量份的DMAc稀释,得到NV11质量%、比浓粘度3.50dl/g的聚酰胺酸溶液4(TFMB/CBDA的摩尔比=1.00/1.00)。

[0142] 〔制造例5〕

[0143] 加入205.8质量份的1,4-双(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)苯(p-6FAPB)和1200质量份的N,N-二甲基乙酰胺并溶解后,一边冷却反应容器,一边将环丁烷四羧酸二酐(CBDA)93.8质量份以固体形态分批添加,在室温下搅拌12小时。随后,加入1.0质量份的4-甲基环己烷-1,2-二羧酸酐(MHHPA),搅拌4小时后,用N,N-甲基乙酰胺1000质量份稀释,得到比浓粘度5.28dl/g的聚酰胺酸溶液5(p-6FAPB//CBDA/MHHPA的摩尔比=0.480//0.478/0.0059)。

[0144] 〔制造例6(聚酰胺酸溶液6的制造)〕

[0145] 将具有氮气导入管、回流管、搅拌棒的反应容器内进行氮气置换后,22.0质量份的2,2'-双(三氟甲基)联苯胺(TFMB)、252.1质量份的N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)和作为润滑剂的将胶体二氧化硅分散于二甲基乙酰胺形成的分散体(日产化学工业制"SNOWTEX(注册商标)DMAC-ST-ZL"),以使二氧化硅(润滑剂)为聚酰胺酸溶液中的聚合物固体成分总量中的0.4质量%),使其完全溶解,然后,将22.0质量份的3,3',4,4'-联苯基四羧酸二酐(BPDA)以固体形态分批添加后,在室温下搅拌24小时。随后,加入165.7质量份的DMAc稀释,得到固体成分(NV)11质量%、比浓粘度3.5dl/g的聚酰胺酸溶液6(TFMB/BPDA的摩尔比=0.075/0.069)。

[0146] 〔制造例7(聚酰胺酸溶液7的制造)〕

[0147] 将具有氮气导入管、回流管、搅拌棒的反应容器内进行氮气置换后,加入22.00质量份的2,2'-双(三氟甲基)联苯胺(TFMB)、252.1质量份的N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)的作为润滑剂将胶体二氧化硅分散于二甲基乙酰胺形成的分散体(日产化学工业制"SNOWTEX(注册商标)DMAC-ST-ZL")和二氧化硅(润滑剂)为聚酰胺酸溶液中的聚合物固体成分总量中的0.4质量%),使其完全溶解,然后,将11.01质量份的3,3',4,4'-联苯基四羧酸二酐(BPDA)、10.98质量份の4,4'-氧基二邻苯二甲酸二酐(ODPA)以固体形态分批添加后,在室温下搅拌24小时。随后,加入165.7质量份的DMAc稀释,得到固体成分(NV)11质量%、比浓粘度3.5dl/g的聚酰胺酸溶液7(TFMB/ODPA/BPDA的摩尔比=0.068/0.035/0.037)。

[0148] 〔制造例8(聚酰胺酸溶液8的制造)〕

[0149] 将具有氮气导入管、回流管、搅拌棒的反应容器内进行氮气置换后,加入33.36质量份的2,2'-双三氟甲基-4,4'-二氨基联苯(TFMB)、336.31质量份的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),使其完全溶解,然后,9.81质量份的1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐(CBDA)、11.34质量份的3,3',4,4'-联苯基四羧酸二酐(BPDA)、4.85质量份的4,4'-氧基二邻苯二甲酸二酐(ODPA)分别以固体形态分批添加后,在室温下搅拌24小时。随后,得到固体成分15质量%、比浓粘度3.50dl/g的聚酰胺酸溶液8(TFMB//CBDA/BPDA/ODPA的摩尔比=1.00//0.48/0.37/0.15)。

[0150] 〔制造例9(聚酰胺酸溶液9的制造)〕

[0151] 将具有氮气导入管、回流管、搅拌棒的反应容器内进行氮气置换后,33.36质量份的2,2'-双(三氟甲基)联苯胺(TFMB)、270.37质量份のN-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)和将胶体二氧化硅分散于二甲基乙酰胺中形成的分散体(日产化学工业制"Snowtex(注册商标)DMAC-ST")以二氧化硅为聚酰胺酸溶液中的聚合物固体成分总量中的0.14质量%那样直至完全溶解,然后,9.81质量份的1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐(CBDA)、11.34质量份的3,3',4,4'-联苯基四羧酸二酐(BPDA)、4.85质量份的4,4'-氧基二邻苯二甲酸二酐(ODPA)就这样以固体形态分批添加后,在室温下搅拌24小时。随后,加入165.7质量份的DMAc稀释,得到固体成分18质量%、比浓粘度2.7dl/g的聚酰胺酸溶液9(TFMB//CBDA/BPDA/ODPA的摩尔比=1.00//0.48/0.37/0.15)。

[0152] 〔制造例10(聚酰胺酸溶液10的制造)〕

[0153] 将具有氮气导入管、回流管、搅拌棒的反应容器内进行氮气置换后,加入33.36质量份的2,2'-双三氟甲基-4,4'-二氨基联苯(TFMB)、336.31质量份的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)和作为润滑剂的将胶体二氧化硅分散于二甲基乙酰胺中形成的分散体(日产化学工业制"SNOWTEX(注册商标)DMAC-ST-ZL"),以使二氧化硅(润滑剂)为聚酰胺酸溶液中的聚合物固体成分总量中的0.3质量%,使其完全溶解,然后,将9.81质量份的1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐(CBDA)、11.34质量份的3,3',4,4'-联苯基四羧酸二酐(BPDA)、4.85质量份的4,4'-氧基二邻苯二甲酸二酐(ODPA)分别以固体形态分批添加后,在室温下搅拌24小时。随后,得到固体成分15质量%、比浓粘度3.50dl/g的聚酰胺酸溶液10(TFMB//CBDA/BPDA/ODPA的摩尔比=1.00//0.48/0.37/0.15)。

[0154] 〔制作例1(聚酰亚胺膜A和A2和A3的制作)〕

[0155] 使用逗号涂料器在聚对苯二甲酸乙二醇酯制膜A4100(东洋纺株式会社制)的无润滑材料的面上,涂布制造例3所得的聚酰胺酸溶液3,以使最终膜厚调整为3μm。将聚对苯二

甲酸乙二醇酯制膜A4100,通入热风炉内,对其进去卷取,此时在100℃下干燥10分钟。在卷取后,其被设置在逗号涂布机一侧,然后,然后在聚酰胺酸溶液3的干燥物上,涂布制造例1所得的聚酰亚胺溶液1,以使最终膜厚为15μm。将其在100℃下干燥10分钟。将干燥后得到自支撑性的聚酰胺酸膜从支撑体上剥离,通入具有配置有针的针板的针拉幅机,通过将针插入膜的端部进行把持,以膜不会断裂的方式,且不产生不必要的松弛的方式,调整针板间隔进行搬运,在200℃下3分钟、250℃下3分钟、300℃下6分钟的条件下加热,进行酰亚胺化反应。随后,耗时2分钟冷却至室温,将薄膜的两端的平面性不佳的部分以切割机切去,卷绕成卷材状,得到500m的宽450mm的聚酰亚胺膜A1。

[0156] 〔制作例2〕

[0157] 在聚对苯二甲酸乙二醇酯制膜A4100(东洋纺株式会社制)的无润滑材料的面上,使用逗号涂料器,涂布制造例3所得的聚酰胺酸溶液3,以使最终膜厚为3μm,然后,在聚酰胺酸溶液3上,用模头涂机涂布制造例1所得的聚酰亚胺溶液1以使最终膜厚为15μm。将其在110℃下干燥10分钟。将干燥后得到自支撑性的聚酰胺酸膜从作为支撑体的A4100膜上剥离,穿过具有配置有针的针板的针拉幅机,通过将针插入膜的端部进行把持,以膜不会断裂的方式,且不产生不必要的松弛的方式,调整针板间隔进行传送,在200℃下3分钟、250℃下3分钟、300℃下6分钟的条件下加热,进行酰亚胺化反应。随后,耗时2分钟冷却至室温,将薄膜的两端的平面性不佳的部分以切割机切去,卷绕成卷材状,得到500m的宽450mm的聚酰亚胺膜A2。

[0158] 〔制作例3〕

[0159] 对于聚酰亚胺膜A2的一部分,在聚对苯二甲酸乙二醇酯制膜A4100(东洋纺株式会社制)的无润滑材料的面上,用聚酰亚胺制的胶带临时固定开始端,在其上使用模头涂布机涂布制造例3所得的聚酰胺酸溶液3,以使最终膜厚为3μm。此时,聚酰亚胺膜A2的聚酰胺酸溶液3侧与聚对苯二甲酸乙二醇酯制膜A4100相接,对聚酰亚胺溶液1侧进行涂布。将聚酰亚胺膜A2的这些在90℃下干燥10分钟。干燥后剥离聚酰亚胺胶带而与聚对苯二甲酸乙二醇酯制膜A4100分离,通入具有配置有针的针板的针拉幅机,通过将针插入膜的端部进行把持,以膜不会断裂的方式,且不产生不必要的松弛的方式,调整针板间隔进行搬运,在200℃下3分钟、250℃下3分钟、300℃下6分钟的条件下加热,进行酰亚胺化反应。随后,耗时2分钟冷却至室温,将薄膜的两端的平面性不佳的部分以切割机切去,卷绕成卷材状,得到200m的宽400mm的聚酰亚胺膜A3。

[0160] 〔制作例4(聚酰亚胺膜B的制作)〕

[0161] 除了将制造例3所得的聚酰胺酸溶液3变更为制造例4所得的聚酰胺酸溶液4之外,与制作例1的聚酰亚胺膜A1同样操作,得到聚酰亚胺膜B。

[0162] 〔制作例5(聚酰亚胺膜C的制作)〕

[0163] 除了将制造例1所得的聚酰亚胺溶液1变更为制造例2所得的聚酰胺酸溶液2,并将最终膜厚调整为1μm之外,与制作例1的聚酰亚胺膜A1制作时同样操作,得到聚酰亚胺膜C。

[0164] 〔制作例6(聚酰亚胺膜D的制作)〕

[0165] 在聚对苯二甲酸乙二醇酯制膜A4100(东洋纺株式会社制)的无润滑材料的面上,使用逗号涂料器涂布制造例3所得的聚酰胺酸溶液3,以使最终膜厚调整为3μm。将其在90~110℃下干燥10分钟。在卷取后,其被设置在逗号涂布机一侧,然后,在聚酰胺酸溶液3的干

燥物上,涂布将制造例1所得的聚酰亚胺溶液1,以使最终膜厚为15μm。将其在90～110℃下干燥10分钟。在其被卷取后,设置在逗号涂布机一侧,然后,在聚酰胺酸溶液1的干燥物上涂布制造例3所得的聚酰亚胺溶液3,以使最终膜厚为3μm。将其在90～110℃下干燥10分钟。将干燥后得到自支撑性的聚酰胺酸膜从支撑体上剥离,通入具有配置有针的针板的针拉幅机,通过将针插入膜的端部进行把持,以膜不会断裂的方式,且不产生不必要的松弛的方式,调整针板间隔进行传送,在200℃下3分钟、250℃下3分钟、300℃下6分钟的条件下加热,进行酰亚胺化反应。随后,耗时2分钟冷却至室温,将薄膜的两端的平面性不佳的部分以切割机切去,卷绕成卷材状,得到500m宽450mm的聚酰亚胺膜D1。

[0166] 〔制作例7(聚酰亚胺膜D2的制作)〕

[0167] 除了调整涂布厚度以使聚酰亚胺溶液1的最终膜厚为19μm之外,与制作例6同样操作,得到聚酰亚胺膜D2。

[0168] 〔制作例8(聚酰亚胺膜E的制作)〕

[0169] 将制造例1所得的聚酰亚胺溶液1,使用浇铸涂布器,涂布于玻璃基板上,在氮气气氛下从室温加热至300℃在300℃下保持1小时,进行热酰亚胺化,得到聚酰亚胺膜/玻璃层叠体。然后将所得层叠体在水中浸渍后剥离,干燥得到膜厚15μm的聚酰亚胺膜E。

[0170] 〔制作例9(聚酰亚胺膜F的制作)〕

[0171] 除了将制造例1所得的聚酰亚胺溶液1变更为制造例2所得的聚酰胺酸溶液2之外,与制作例8同样操作,得到聚酰亚胺膜F。

[0172] 〔制作例10(聚酰亚胺膜G的制作)〕

[0173] 除了将聚酰胺酸溶液3变更为聚酰胺酸溶液2之外,与制作例1同样操作,得到聚酰亚胺膜G。

[0174] 〔制作例11(聚酰亚胺膜H的制作)〕

[0175] 除了将制造例1所得的聚酰亚胺溶液1变更为聚酰胺酸溶液3之外,与制作例8同样操作,得到聚酰亚胺膜H。

[0176] 〔制作例12(聚酰亚胺膜I的制作)〕

[0177] 除了将制造例1所得的聚酰亚胺溶液1变更为聚酰胺酸溶液4之外,与制作例8同样操作,得到聚酰亚胺膜I。

[0178] 〔制作例13(聚酰亚胺膜J的制作)〕

[0179] 除了将制造例1所得的聚酰亚胺溶液1变更为聚酰胺酸溶液2,将设计膜厚变更为25μm之外,与制作例8同样操作,得到聚酰亚胺膜J。

[0180] 〔制作例14(聚酰亚胺膜K的制作)〕

[0181] 除了将制造例1所得的聚酰亚胺溶液1变更为聚酰胺酸溶液5之外,与制作例8同样操作,得到聚酰亚胺膜K。

[0182] 〔制作例15(聚酰亚胺膜L的制作)〕

[0183] 除了将聚酰亚胺溶液1变更为聚酰胺酸溶液5之外,与制作例1的聚酰亚胺膜A同样操作,得到聚酰亚胺膜L。

[0184] 〔制作例16(聚酰亚胺膜M的制作)〕

[0185] 在聚对苯二甲酸乙二醇酯制膜A4100(东洋纺株式会社制)的无润滑材料的面上,使用逗号涂料器,涂布制造例6所得的聚酰胺酸溶液6,以最终膜厚调整为0.5μm。将聚对苯

二甲酸乙二醇酯制膜A4100,通入热风炉内对其进去卷取,此时在100℃下干燥10分钟。在卷取后,其被设置在逗号涂布机一侧,然后,在聚酰胺酸溶液6的干燥物上涂布制造例1所得的聚酰亚胺溶液1,以使最终膜厚为15μm。将其在100℃下干燥10分钟。将干燥后得到自支撑性的聚酰胺酸膜从支撑体上剥离,通入具有配置有针的针板的针拉幅机,通过将针插入膜的端部进行把持,以膜不会断裂的方式,且不产生不必要的松弛的方式,调整针板间隔进行传送,在200℃下3分钟、250℃下3分钟、300℃下6分钟的条件下加热,进行酰亚胺化反应。随后,耗时2分钟冷却至室温,将薄膜的两端的平面性不佳的部分以切割机切去,卷绕成卷材状,得到500m的宽450mm的聚酰亚胺膜M。

[0186] 〔制作例17(聚酰亚胺膜N的制作)〕

[0187] 除了将聚酰胺酸溶液6变更为聚酰胺酸溶液7之外,与制作例16同样操作得到聚酰亚胺膜N。

[0188] 〔制作例18(聚酰亚胺膜O的制作)〕

[0189] 在聚对苯二甲酸乙二醇酯制膜A4100(东洋纺株式会社制)的无润滑材料的面上,使用逗号涂料器,涂布制造例1所得的聚酰亚胺溶液1,以使最终膜厚为15μm,然后,在聚酰胺酸溶液1上,通过模头涂机涂布制造例3所得的聚酰亚胺溶液3,以使最终膜厚为0.5μm。将其在110℃下干燥10分钟。将干燥后得到自支撑性的聚酰胺酸膜从作为支撑体的A4100膜上剥离,通入具有配置有针的针板的针拉幅机,通过将针插入膜的端部进行把持,以膜不会断裂的方式,且不产生不必要的松弛的方式,调整针板间隔进行传送,在200℃下3分钟、250℃下3分钟、300℃下6分钟的条件下加热,进行酰亚胺化反应。随后,耗时2分钟冷却至室温,将薄膜的两端的平面性不佳的部分以切割机切去,卷绕成卷材状,得到500m的宽450mm的聚酰亚胺膜O。

[0190] 〔制作例19(聚酰亚胺膜P的制作)〕

[0191] 除了将聚酰胺酸溶液6变更为聚酰胺酸溶液3,聚酰亚胺溶液1变更为聚酰胺酸溶液8,将酰亚胺化反应的加热条件变更为200℃下3分钟、250℃下3分钟、300℃下3分钟、350℃下3分钟之外,与制作例16同样操作得到聚酰亚胺膜P。

[0192] 〔制作例20(聚酰亚胺膜Q的制作)〕

[0193] 除了将聚酰胺酸溶液6变更为聚酰胺酸溶液3,聚酰亚胺溶液1变更为聚酰胺酸溶液9,将酰亚胺化反应的加热条件变更为200℃下3分钟、250℃下3分钟、300℃下3分钟、350℃下3分钟之外,与制作例16同样操作得到聚酰亚胺膜Q。

[0194] 〔制作例21(聚酰亚胺膜R的制作)〕

[0195] 除了将聚酰亚胺溶液1变更为聚酰胺酸溶液9之外,与制作例16同样操作得到聚酰亚胺膜R。

[0196] 〔制作例22(聚酰亚胺膜S的制作)〕

[0197] 除了将聚酰亚胺溶液1变更为聚酰胺酸溶液8之外,与制作例8同样操作得到聚酰亚胺膜S。

[0198] 〔制作例23(聚酰亚胺膜T的制作)〕

[0199] 除了将聚酰亚胺溶液1变更为聚酰胺酸溶液9之外,与制作例8同样操作得到聚酰亚胺膜T。

[0200] 〔制作例24(聚酰亚胺膜U的制作)〕

[0201] 除了将聚酰胺酸溶液6变更为聚酰胺酸溶液10,聚酰亚胺溶液1变更为聚酰胺酸溶液8,将酰亚胺化反应的加热条件变更为200℃下3分钟、250℃下3分钟、300℃下3分钟、350℃下3分钟之外,与制作例16同样操作得到聚酰亚胺膜U。

[0202] <聚酰亚胺膜的厚度测定>

[0203] 聚酰亚胺膜A～U的厚度使用千分尺(FEINPRUF公司制,Millitron 1245D)测定。结果示于表1、2。

[0204] <聚酰亚胺膜的拉伸弹性模量、拉伸断裂强度以及拉伸断裂伸长率>

[0205] 将聚酰亚胺膜A～U以机械方向(MD方向)以及宽度方向(TD方向)分别切出100mm×10mm的长条状作为试验片。使用拉伸试验机(岛津制作所制、Autograph(R)设备名称AG-5000A),在拉伸速度50mm/分钟、卡盘(chuck)间距40mm的条件下,分别测定MD方向、TD方向上的拉伸弹性模量、拉伸断裂强度以及拉伸断裂伸长率。将结果示于表1、2。

[0206] <聚酰亚胺膜的线膨胀系数(CTE)>

[0207] 将聚酰亚胺膜A～U沿机械方向(MD方向)以及宽度方向(TD方向)下,以下述条件测定伸缩率,以如30℃～45℃、45℃～60℃的方式、15℃间隔测定伸缩率/温度,该测定进行至300℃为止,算出全部测定值的平均值作为CTE。将结果示于表1、2。

设备名	；	MAC Science 公司制 TMA4000S
样品长度	；	20mm
样品宽度	；	2mm

[0208]

升温开始温度	；	25℃
升温结束温度	；	300℃
升温速度	；	5℃/min
气氛	；	氩气

[0209] <聚酰亚胺膜的厚度方向相位差(Rth)>

[0210] 聚酰亚胺膜A～U的X轴方向的折射率nx、Y轴方向的折射率ny和Z轴方向的折射率nz,通过大塚电子公司制光学材料检查装置(型式RETS-100),在室温(20～25℃)、一波长550nm的光进行测定。检测出光轴,在进行相位超前-滞后校正后,延迟测定方法是通过旋转分析仪方法测量。在此,X轴、Y轴分别表示膜的平面方向中折射率最大的方向的折射率(nx)、膜的平面方向中Nx方向的垂直方向的折射率(ny)。然后,从X轴方向的折射率nx、Y轴方向的折射率ny、以及Z轴方向的折射率nz和膜的厚度(d),根据以下式,计算出Rth。将结果示于表1、2。

[0211] $Rth(nm)=|[nz-(nx+ny)/2]\times d|$

[0212] <聚酰亚胺膜的热收缩>

[0213] 在所述的聚酰亚胺膜的线膨胀系数(CTE)的测定时,在300℃升温后降温至80℃,将最初的升温中100℃的时间长度和降温中的100℃的时间长度之比的百分率作为热收缩率算出。将结果示于表1、2。

[0214] <层间交混测定>

[0215] 层层间的交混是通过SAICAS DN-20S型(DAIPLA WINTES公司),制作聚酰亚胺膜的

斜切削面。然后,将该斜切削面通过显微IRCary 620FTIR(安捷伦公司),通过使用锗结晶(入射角30°)的显微ATR法测定。由此,确认膜A2之外的膜的交混层为0.8μm(800nm)以下。另外,膜A2为1.5μm。

[0216]

【表1】

制作例			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
膜NO.			A1	A2	A3	B	C	D1	D2	E	F	G	H	I
使用的聚酰胺酸			1	1	1	1	2	1	1	1	2	1	3	4
			3	3	3	4	3	3	3	-	-	2	-	-
厚度		μm	17.7	18.2	21.1	16.1	15.6	21.5	16.2	23.1	15.5	18.7	16.8	13
拉伸断裂强度	MD	MPa	141	143	147	142	144	146	141	136	146	113	128	123
	TD		141	145	149	145	136	132	143	137	143	123	118	127
	平均		141	144	148	144	140	139	142	137	145	118	123	125
拉伸弹性模量	MD	GPa	3.5	3.4	3.4	3.5	3.4	3.4	3.6	3.2	3.4	3.3	4.3	4.4
	TD		3.3	3.6	3.7	3.4	3.5	3.5	3.5	3.3	3.5	2.9	4.1	4.3
	平均		3.4	3.5	3.6	3.4	3.5	3.5	3.5	3.3	3.5	3.1	4.2	4.4
拉伸断裂伸长率	MD	%	12.3	9.0	10.1	9.7	14.5	10.5	11.0	13.7	19.5	9.1	5.2	8.2
	TD		10.8	13.3	10.5	7.4	9.5	11.4	9.7	15.1	16.0	5.6	6.3	7.2
	平均		11.6	11.2	10.3	8.6	12.0	11.0	10.4	14.4	17.8	7.4	5.8	7.7
线膨胀系数(CTE)	MD	ppm/K	43.5	45.3	44.5	43.4	34.3	38.4	35.2	48.8	38.4	38.2	16.7	19.4
	TD		44.5	46.3	45.1	44.7	34.1	42.0	36.0	48.5	39.5	39.2	17.6	15.8
	平均		44.0	45.8	44.8	44.1	34.2	40.2	35.6	48.7	39.0	38.7	17.2	17.6
厚度方向相位差(Rth)		nm	247	249	255	179	278	256	244	52	78	50	1200	650
层的交混		nm	520	1530	420	670	650	590	710	-	-	630	-	-

[0217]

【表2】

制作例			13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
膜NO.			J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U
使用的聚酰胺酸			2	5	5	1	1	3	8	9	9	8	9	8
			-	-	3	6	7	1	3	3	6	-	-	10
厚度		μm	24.8	14.7	17.8	15.2	15.7	18.1	16.1	17.3	17.8	15.1	15.7	17.6
拉伸断裂强度	MD	MPa	114	168	146	144	142	142	151	175	215	155	221	156
	TD		114	165	147	143	144	141	153	176	213	151	219	160
	平均		114	167	147	144	143	142	152	177	214	153	220	158
拉伸弹性模量	MD	GPa	3.7	3.2	3.3	4.5	4.1	3.4	4.6	6.1	5.7	4.4	6.2	4.1
	TD		2.6	3.3	3.5	4.8	4.5	3.3	4.8	6.4	6.0	4.2	6.0	4.3
	平均		3.2	3.3	3.4	4.7	4.3	3.4	4.7	6.3	5.9	4.3	6.1	4.2
拉伸断裂伸长率	MD	%	5.7	97.0	10.0	12.3	13.1	12.4	12.5	4.2	5.5	12.8	5.8	13.9
	TD		4.9	96.0	13.0	12.5	11.1	12.1	11.3	4.1	5.4	12.5	5.7	12.9
	平均		5.3	96.5	11.5	12.4	12.1	12.3	11.9	4.1	5.5	12.7	5.8	13.4
线膨胀系数（CTE）	MD	ppm/K	37.4	57.3	52.4	38.5	38.4	43.2	37.3	28.5	30.1	37.9	28.8	39.1
	TD		38.0	58.2	51.7	38.3	38.3	44.5	35.1	27.9	29.7	37.1	28.6	37.9
	平均		37.7	57.8	52.1	38.4	38.4	43.9	36.7	28.2	29.9	37.5	28.7	38.5
厚度方向相位差（Rth）		nm	125	23	488	62	59	1258	334	191	185	289	145	252
层的交混		nm	-	-	590	230	180	180	250	180	240	-	-	250

[0218] (实施例1)

[0219] 向玻璃基板涂布硅烷偶联剂的方法,使用图1中所示的实验装置进行。图1,是向玻璃基板涂布硅烷偶联剂的实验装置的示意图。使用玻璃基板1(裁切为100mm×100mm的尺寸,厚度0.7mm的OA11G玻璃(NEG公司制))。另外,玻璃基板1是使用通过纯水清洗、干燥后用UV/O3照射器(LAN科技制SKR1102N—03)照射1分钟照射干燥清洗的基板。向容量1L的化学品罐中加入3-氨基丙基三甲氧基硅烷(硅烷偶联剂信越化学KBM903)150g,在其外侧用水域加热至43℃。随后将产生的蒸汽与干燥空气一同送入腔室。气体流量为25L/min、基板温度为42℃。干燥空气的温度为23℃、湿度为1.2%RH。由于排气口与负压排气口相连,通过差压计确认到腔室具有10Pa左右的负压。所得的硅烷偶联剂层的厚度,如表3所示。

[0220] 然后,在所述硅烷偶联剂层上,粘贴聚酰亚胺膜A1(70mm×70mm尺寸),得到层叠体,此时贴合面为聚酰胺酸溶液3形成的聚酰亚胺面。贴合时使用MCK公司制的层压机,贴合条件为,压缩空气的压力:0.6MPa、温度:22℃、湿度:55%RH、层压板速度:50mm/sec。该层叠体的测定结果如表3所示。

[0221] (实施例2)

[0222] 除了将使用的透明高耐热膜从膜A1变更为膜B之外,与实施例1同样操作得到层叠体。此时粘贴面为由聚酰胺酸溶液4形成的聚酰亚胺面。该层叠体的测定结果、使用基板和涂布方法如表3所示。

[0223] (实施例3)

[0224] 除了将使用的透明高耐热膜从膜A1变更为膜C之外,与实施例1同样操作得到层叠体。此时粘贴面为由聚酰胺酸溶液3形成的聚酰亚胺面。该层叠体的测定结果、使用基板和涂布方法如表3所示。

[0225] (实施例4)

[0226] 除了将使用的透明高耐热膜从膜A1变更为膜D1之外,与实施例1同样操作得到层叠体。此时粘贴面为由聚酰胺酸溶液3形成的聚酰亚胺面。该层叠体的测定结果、使用基板和涂布方法如表3所示。

[0227] (实施例5)

[0228] 除了将使用的透明高耐热膜从膜A1变更为膜D2之外,与实施例1同样操作得到层叠体。此时粘贴面为由聚酰胺酸溶液3形成的聚酰亚胺面。该层叠体的测定结果、使用基板和涂布方法如表3所示。

[0229] (实施例6)

[0230] 除了将硅烷偶联剂的涂布方法变更为以下之外,与实施例1同样操作得到层叠体。该涂布方法,将玻璃基板1(裁切为100mm×100mm的尺寸,厚度0.7mm的OA11G玻璃(NEG公司制))设置于旋涂机(JAPAN CREATE公司制、MSC—500S)。向所述玻璃基板1上滴下异丙醇(IPA),以500rpm使其旋转而扩展至玻璃基板全面,使其干燥后,将硅烷偶联剂3-氨基丙基三甲氧基硅烷(信越化学KBM903)的1%IPA溶液滴加至玻璃上,以2000rpm使其旋转,将硅烷偶联剂稀释液甩干并干燥。滴下后30秒后停止旋转。通过以上,在玻璃基板上形成硅烷偶联剂层。该层叠体的测定结果如表3所示。

[0231] (实施例7)

[0232] 除了将使用的透明高耐热膜从膜D2变更为膜A1之外,以实施例6同样地得到层叠体。此时粘贴面为由聚酰胺酸溶液3形成的聚酰亚胺面。该层叠体的测定结果如表4所示。

[0233] (实施例8)

[0234] 为了涂布SCA,实施例1中将玻璃基板1放入图1的装置,改为将玻璃基板1上以胶带固定膜A1而成的制品放入图1的装置,在膜A1上涂布SCA之后,从玻璃基板1上剥离,将SCA涂布面与不同于此时使用的玻璃基板的其他玻璃基板1的玻璃侧接触,进行粘贴,除此之外以实施例1同样操作,得到层叠体。另外玻璃基板是使用纯水清洗、干燥后用UV/O_3照射器(LAN科技制SKR1102N－03)1分钟照射,干燥清洗的基板。此时粘贴面为由聚酰胺酸溶液3形成的聚酰亚胺面。该层叠体的测定结果如表4所示。

[0235] (实施例9)

[0236] 除了将使用的透明高耐热膜从膜A1变更为膜A3和以图1的装置的SCA涂布时间变为5分钟之外,与实施例3同样操作得到层叠体。此时粘贴面为最后涂布的由聚酰胺酸溶液3形成的聚酰亚胺面。该层叠体的测定结果如表4所示。

[0237] (实施例10)

[0238] 除了将使用的透明高耐热性膜从膜D2变更为膜A3之外,与实施例5同样操作得到层叠体。此时粘贴面为最后涂布的由聚酰胺酸溶液3形成的聚酰亚胺面。所得层叠体的评价如表4所示。

[0239] (实施例11)

[0240] 除了将使用的透明高耐热性膜从膜D2变更为膜A2之外,与实施例5同样操作得到层叠体。所得层叠体的评价如表4所示。

[0241] (实施例12)

[0242] 将基板从玻璃基板1变更为玻璃基板2(730×920mm)。为此,将硅烷偶联剂的涂布从层压机变更为大型装置,除此之外,与实施例5同样操作得到层叠体。此时粘贴面为由聚酰胺酸溶液3形成的聚酰亚胺面。该层叠体的测定结果如表4所示。

[0243] (实施例13)

[0244] 除了将基板从玻璃基板1变更为硅片(试片级8英寸晶片)的四分之一之外,与实施例3同样操作得到层叠体。该层叠体的测定结果如表4所示。

[0245] (实施例14)

[0246] 除了将使用的透明耐热性膜变更为膜M之外,与实施例1同样地实施。将使用了聚酰胺溶液6的面作为玻璃基材中的粘贴面。该层叠体的测定结果如表5所示。

[0247] (实施例15)

[0248] 除了将使用的透明耐热性膜变更为膜N之外,与实施例1同样地实施。将使用了聚酰胺溶液7的面作为玻璃基材中的粘贴面7。该层叠体的测定结果如表5所示。

[0249] (实施例16)

[0250] 除了将使用的透明耐热性膜变更为膜O之外,与实施例1同样地实施。将使用了聚酰胺溶液3的面作为玻璃基材中的粘贴面3。该层叠体的测定结果如表5所示。

[0251] (实施例17)

[0252] 除了将使用的透明耐热性膜变更为膜P之外,与实施例1同样地实施。将使用了聚酰胺溶液3的面作为玻璃基材中的粘贴面3。该层叠体的测定结果如表5所示。

[0253] (实施例18)

[0254] 除了将使用的透明耐热性膜变更为膜Q之外,与实施例1同样地实施。将使用了聚

酰胺溶液3的面作为玻璃基材中的粘贴面。该层叠体的测定结果如表5所示。

[0255] (实施例19)

[0256] 除了将使用的透明耐热性膜变更为膜R之外,与实施例1同样地实施。将使用了聚酰胺溶液6的面作为玻璃基材中的粘贴面。该层叠体的测定结果如表5所示。

[0257] (实施例20)

[0258] 除了将使用的透明耐热性膜变更为膜U之外,与实施例1同样地实施。将使用了聚酰胺溶液10的面作为玻璃基材中的粘贴面。该层叠体的测定结果如表5所示。

[0259] (线路制作例1)

[0260] 将上述得到的各膜切成50cm宽的卷材的尺寸,在具有卷材开卷/卷取部的连续式的真空装置中以如下条件进行等离子处理。

[0261] 等离子处理条件是在氧气中,以频率13.56MHz、功率150W、气体压力0.7Pa的条件,处理时的温度为25℃、处理时间为5分钟。然后,以频率13.56MHz、功率500W、气体压力0.7Pa的条件、使用镍-铬(15质量%)合金的靶材、在氩气气氛下通过RF溅镀法,以10Å/秒的速率形成厚度120Å的镍-铬合金被膜(下底层),然后,以150Å/秒的速率蒸镀铜,形成厚度0.25μm的铜薄膜,在真空中卷取。就这样形成单面金属化膜。在该膜的金属层侧,通过波长355nm的纳米激光,调节时间,开出非贯通的孔。

[0262] 将所得附有单面金属薄膜包含非贯通孔的膜,使用辊对辊方式的纵形连续式电镀装置,使用硫酸铜镀浴,形成厚度3μm的增厚铜镀层(增厚层),得到作为目标的金属化聚酰亚胺膜。将所得金属化聚酰亚胺膜,分切为成宽48mm、形成链齿轮孔(sprocket hole)后,在非电解镀后以最大厚度6μm的方式进行双面通孔镀。然后,将光阻:FR－200、SHIPLEY公司制,涂布·干燥后,以玻璃光掩模进行紧贴曝光,进一步在1.2质量%KOH水溶液中显影。然后,以含有HCl与过氧化氢的氯化铜的蚀刻液,以40℃、2kgf/cm^{2}的喷雾压力来蚀刻,制作膜间附有接续用电极的透明耐热性膜。其后,与实施例同样操作,制作与无机基板的层叠体。

[0263] (比较例1)

[0264] 除了将使用的透明高耐热性膜从膜A1变更为膜E之外,与实施例1同样操作得到层叠体。此时粘贴面为涂布聚酰胺酸溶液时与支撑体相接的聚酰亚胺面。所得层叠体的评价如表6所示。

[0265] (比较例2)

[0266] 除了将使用的透明高耐热性膜从膜A1变更为膜E之外,与实施例7同样操作得到层叠体。此时粘贴面为涂布聚酰胺酸溶液时与支撑体相接的聚酰亚胺面。所得层叠体的评价如表6所示。

[0267] (比较例3)

[0268] 除了将使用的透明高耐热性膜从膜A1变更为膜F之外,与实施例1同样操作得到层叠体。此时粘贴面为涂布聚酰胺酸溶液时与支撑体相接的聚酰亚胺面。所得层叠体的评价如表6所示。

[0269] (比较例4)

[0270] 除了将使用的透明高耐热性膜从膜A1变更为膜G之外,与实施例5同样操作得到层叠体。此时粘贴面为由聚酰胺酸溶液2形成的聚酰亚胺面。所得层叠体的评价如表6所示。

[0271] (比较例5)

[0272] 除了将使用的透明高耐热性膜从膜A1变更为膜K之外,与实施例5同样操作得到层叠体。此时粘贴面为涂布聚酰胺酸溶液时与支撑体相接的聚酰亚胺面。所得层叠体的评价如表6所示。

[0273] (比较例6)

[0274] 除了将使用的透明高耐热性膜从膜A1变更为膜L之外,与实施例5同样操作得到层叠体。此时粘贴面为由聚酰胺酸溶液3形成的聚酰亚胺面。所得层叠体的评价如表6所示。

[0275] <90°初期剥离强度的测定>

[0276] 将制作上述层叠体所得的层叠体,在大气气氛下,以100℃热处理10分钟。然后,测定无机基板(玻璃基板、或硅晶片)和聚酰亚胺膜之间的90°初期剥离强度。将结果示于表2~表6。

[0277] 90°初期剥离强度的测定条件如下所述。

[0278] 以相对于无机基板90°的角度剥离膜。

[0279] 测定5次,测定平均值。

测定装置	;	岛津制作所公司制 Autograph AG-IS
测定温度	;	室温(25℃)

[0280]

剥离速度	;	100mm/min
气氛	;	大气
测定样品宽	;	2.5cm

[0281] <300℃加热1小时后的90°剥离强度的测定>

[0282] 将制作上述层叠体所得的层叠体,在大气气氛下,以100℃热处理10分钟。进一步,在氮气环境下以300℃加热1小时。然后,测定无机基板与聚酰亚胺薄膜之间的90°剥离强度。结果示于表2~表6。300℃加热1小时后的90°在剥离强度的测定条件与90°初期剥离强度的相同。

[0283] <聚酰亚胺膜的雾度>

[0284] 使用雾度计(NDH5000、日本电色公司制),测定聚酰亚胺膜的雾度。作为光源使用D65灯。另外,进行3次相同的测定,采用其算术平均值。

[0285] 结果示于表2~6。

[0286] <聚酰亚胺膜的总透光率>

[0287] 使用雾度计(NDH5000、日本电色公司制),测定聚酰亚胺膜的总透光率(TT)。作为光源使用D65灯。另外,进行3次相同的测定,采用其算术平均值。

[0288] 结果示于表2~6。

[0289] <聚酰亚胺膜的色度>

[0290] 测定黄色指数。使用色度仪(ZE6000、日本电色社制)以及C2光源,基于ASTM D1925,测定膜的三刺激值XYZ值,根据下述式算出黄度指数(YI)。另外,进行3次相同的测定,采用其算术平均值。

[0291] $YI=100\times(1.28X-1.06Z)/Y$

[0292] 结果示于表2~6。

[0293] <透明高耐热膜与无机基板的层叠体的翘曲>

[0294] 作为透明高耐热膜与无机基板的层叠体的翘曲(μm),是指进行下述特定的热处理的前后的层叠体,相对于平面方向的厚度方向的变形程度,具体地,如图4所示,将100mm×100mm的试验片,室温下将试验片在台板(surface plate)上以凹状静置,将四个角距平面的距离(h1rt、h2rt、h3rt、h4rt:单位mm)的平均值作为原翘曲量(mm),在300℃下加热处理1小时后,在平面上将试验片以凹状静置,四个角距平面的距离(h1、h2、h3、h4:单位mm)的平均值作为翘曲量(mm),将其与原翘曲量的差作为300℃下的翘曲量。测定值为10次的平均值。

[0295] 但是,对于没有足够的10个样品的情况下,测定3个以上。具体是,根据下式算出。

[0296] 原翘曲量(μm)=(h1rt+h2rt+h3rt+h4rt)/4

[0297] 翘曲量(μm)=(h1+h2+h3+h4)/4

[0298] 300℃的翘曲量(μm)=翘曲量-原翘曲量

[0299] 结果示于表2~6。

[0300] 【表3】

[0301]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
膜	膜 A1	膜 B	膜 C	膜 D1	膜 D2	膜 D2
无机基板种类	玻璃 1	玻璃 1	玻璃 1	玻璃 1	玻璃 1	玻璃 1
SCA 涂布法	气相法	气相法	气相法	气相法	气相法	旋涂
SCA 涂布基材	玻璃 1	玻璃 1	玻璃 1	玻璃 1	玻璃 1	玻璃 1
SCA 涂布时间	5	7	5	5	10	0.5
初期剥离强度（N/cm）	0.09	0.08	0.15	0.09	0.19	0.08
300℃加热后剥离强度（N/cm）	0.12	0.18	0.12	0.09	0.13	0.12
雾度（初期）	0.3	0.5	0.9	0.3	0.7	0.5
雾度（300℃加热后）	0.5	0.6	0.8	0.8	0.9	0.9
总透光率（初期）	87.6	87.6	87.3	85.0	86.6	85.9
总透光率（300℃加热后）	86.9	85.0	85.3	84.1	85.7	85.7
色度（初期）	4.7	3.2	3.5	6.5	6.3	5.9
色度（300℃加热后）	5.6	5.9	6.7	7.5	7.2	6.7
翘曲（300℃加热后）（%）	2.7	3.6	2.8	3	4.6	2.5

[0302] 【表4】

[0303]

	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13
膜	膜 A1	膜 A1	膜 A3	膜 A3	膜 A2	膜 D2	膜 D2
无机基板种类	玻璃 1	玻璃 1	玻璃 1	玻璃 1	玻璃 1	玻璃 2	Si 晶片
SCA 涂布法	旋涂	气相法	气相法	气相法	气相法	气相法	气相法
SCA 涂布基材	玻璃 1	膜 A	膜 A3	玻璃 1	玻璃 1	玻璃 2	Si
SCA 涂布时间	0.5	10	5	10	10	5	10
初期剥离强度（N/cm）	0.10	0.10	0.09	0.1	0.09	0.14	0.16
300℃加热后剥离强度（N/cm）	0.14	0.12	0.1	0.14	0.27	0.15	0.08
雾度（初期）	0.6	0.7	0.5	1.0	0.7	0.8	0.5
雾度（300℃加热后）	0.5	0.8	1.2	0.9	0.9	0.7	0.6
总透光率（初期）	87.1	87.5	87.5	86.3	87.4	86.4	86.5
总透光率（300℃加热后）	84.8	85.9	86.4	84.2	87.3	86.3	85.9
色度（初期）	3.5	3.6	3.5	7.1	5.5	5.2	6.0
色度（300℃加热后）	5.0	5.1	4.2	7.5	8.4	7.4	7.6
翘曲（300℃加热后）	0.5	2.3	1.5	2.8	7.2	3.4	3.4

[0304] 【表5】

[0305]

	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20
膜	膜 M	膜 N	膜 O	膜 P	膜 Q	膜 R	膜 U
无机基板种类	玻璃 1	玻璃 1	玻璃 1	玻璃 1	玻璃 1	玻璃 1	玻璃 1
SCA 涂布法	气相法	气相法	气相法	气相法	气相法	气相法	气相法
SCA 涂布基材	玻璃 1	玻璃 1	玻璃 1	玻璃 1	玻璃 1	玻璃 1	玻璃 1
SCA 涂布时间	5	5	5	5	5	5	5
初期剥离强度（N/cm）	0.09	0.07	0.1	0.09	0.09	0.09	0.1
300℃加热后剥离强度（N/cm）	0.11	0.15	0.17	0.12	0.12	0.11	0.21
雾度（初期）	0.4	0.5	0.6	0.6	0.6	0.7	0.4
雾度（300℃加热后）	0.5	0.5	0.5	0.7	0.7	0.8	0.5
总透光率（初期）	86.2	87.1	88.1	88.1	87.2	86.1	89.1
总透光率（300℃加热后）	84.5	84.3	84.4	86.9	85.1	84.4	86.9
色度（初期）	3.3	3.7	3.4	3.9	4.1	3.5	3.3
色度（300℃加热后）	4.9	5.2	5.1	4.9	5.3	5.1	4.9
翘曲（300℃加热后）	2.7	2.9	0.7	0.5	0.4	0.4	2.1

[0306] 【表6】

[0307]

	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6
膜	膜 E	膜 E	膜 F	膜 G	膜 K	膜 L
无机基板种类	玻璃 1	玻璃 1	玻璃 1	玻璃 1	玻璃 1	玻璃 1
膜处理法	气相法	旋涂	气相法	气相法	气相法	气相法
SCA 涂布基材	玻璃 1	玻璃 1	玻璃 1	玻璃 1	玻璃 1	玻璃 1
SCA 涂布时间	5	0.5	5	10	10	10
初期剥离强度（N/cm）	0.82	0.90	1.60	0.77	1.9	1.2
300℃加热后剥离强度（N/cm）	2.9	2.5	4.7	3.4	4.1	6.1
雾度（初期）	0.3	0.3	0.2	0.6	0.4	0.6
雾度（300℃加热后）	0.4	0.4	0.4	0.6	0.5	0.6
总透光率（初期）	87	87	87	88	86	88
总透光率（300℃加热后）	86	85	84	86	85	86
色度（初期）	2.0	2.0	3.6	2.9	3.3	4.2
色度（300℃加热后）	6.3	5.8	5.4	6.2	5.5	5.0
翘曲（300℃加热后）	6.7	9.6	9.3	10.4	11.4	10.1

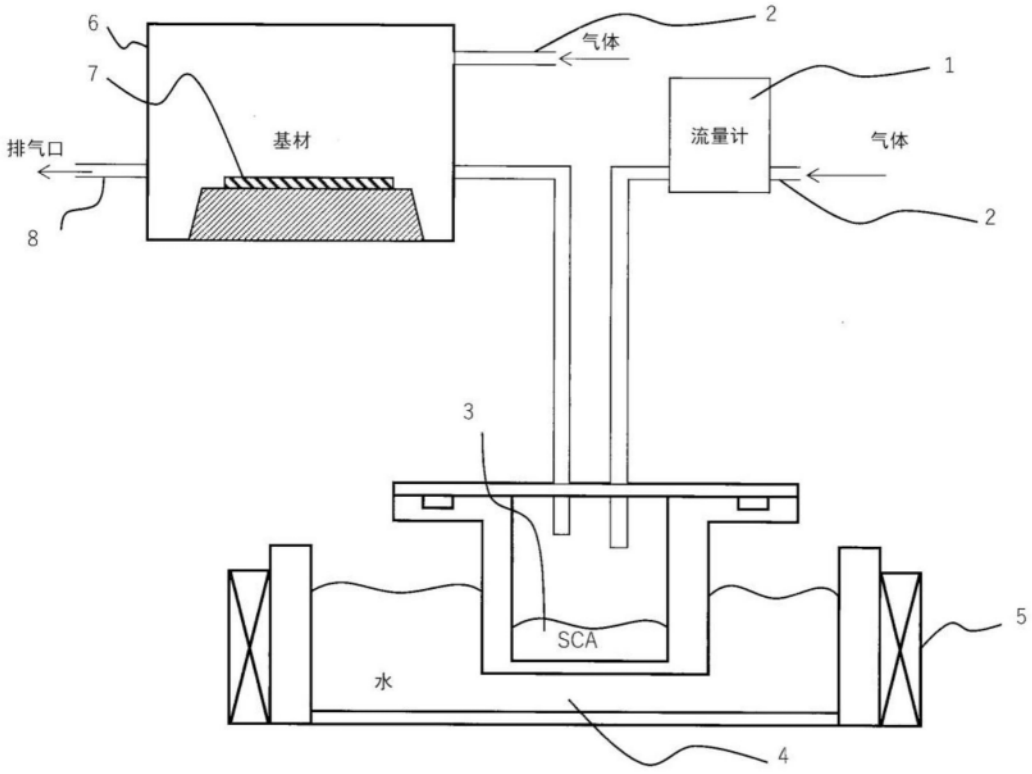


图1

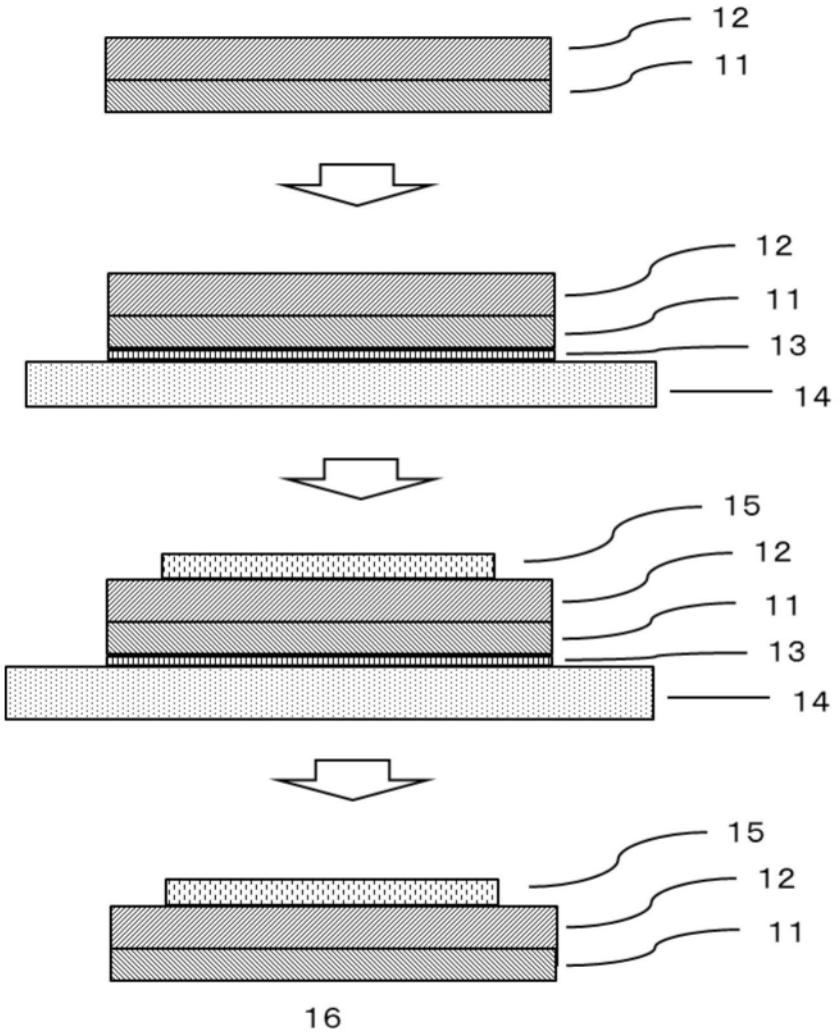


图2

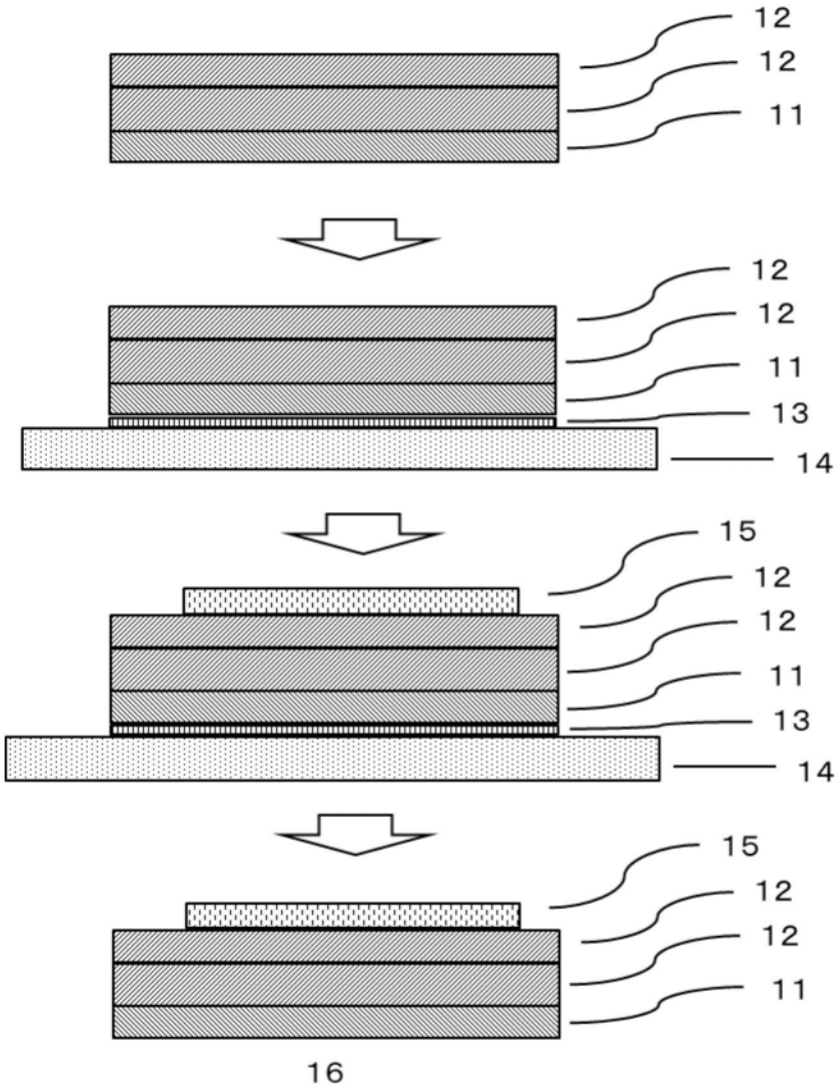


图3

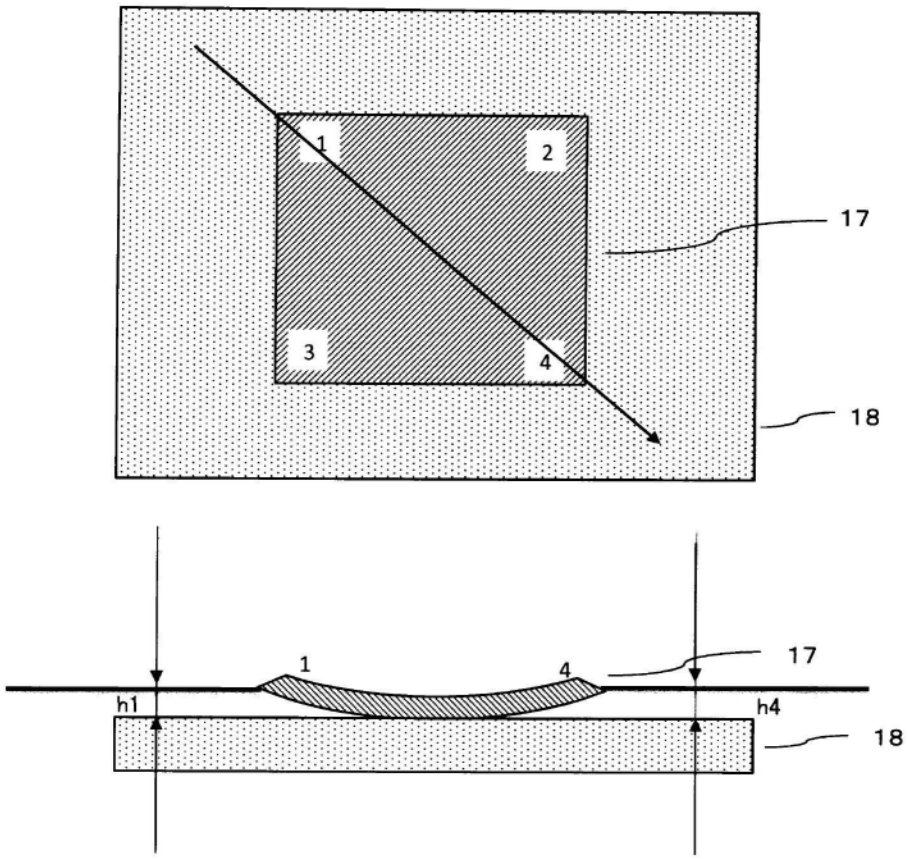


图4