



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108779272 A

(43)申请公布日 2018.11.09

(21)申请号 201780014123.2

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

(22)申请日 2017.03.27

代理人 苗堃 金世煜

(30)优先权数据

10-2016-0042872 2016.04.07 KR

(51)Int.Cl.

C08J 5/18(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C08G 73/10(2006.01)

2018.08.29

C08L 79/08(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2017/003255 2017.03.27

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/176000 KO 2017.10.12

(71)申请人 株式会社LG化学

地址 韩国首尔

(72)发明人 洪彗智 金璟峻 朴珍永 朴灿晓

李珍昊

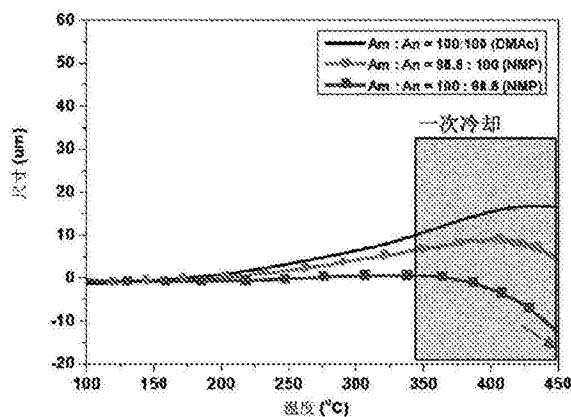
权利要求书2页 说明书11页 附图1页

(54)发明名称

改善了耐热性的聚酰亚胺膜及其制造方法

(57)摘要

本发明可以提供通过在制造聚酰亚胺前体时对酸二酐的量进行调节,从而即使在高温下也不会发生收缩的改善了热稳定性的聚酰亚胺的制造方法,通过这种制造方法制造的聚酰亚胺膜能够抑制在高温的热处理过程中在基板诱发残余应力而发生无机膜的裂纹、膜的翘曲等问题的情况。



1. 一种聚酰亚胺膜,其中,在从100℃一次升温至450℃后从450℃冷却至100℃时,热膨胀系数为正数。

2. 根据权利要求1所述的聚酰亚胺膜,其中,从400℃冷却至350℃时,热膨胀系数为正数。

3. 根据权利要求1所述的聚酰亚胺膜,其中,将一次升温后冷却的聚酰亚胺膜从100℃二次升温至520℃时,在350℃至450℃的热膨胀系数为正数。

4. 根据权利要求3所述的聚酰亚胺膜,其中,一次升温后冷却时测定的热膨胀系数与从100℃二次升温至520℃时测定的热膨胀系数之差在 $\pm 10.0\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 以内。

5. 根据权利要求1所述的聚酰亚胺膜,其中,一次升温时,在100℃至300℃的热膨胀系数为1至10ppm/℃。

6. 根据权利要求1所述的聚酰亚胺的制造方法,其中,一次升温后从450℃冷却至100℃时,热膨胀系数为0.5至8ppm/℃。

7. 根据权利要求3所述的聚酰亚胺膜,其中,从100℃二次升温至520℃时,热膨胀系数为1至13ppm/℃。

8. 一种聚酰亚胺膜的制造方法,其中,所述聚酰亚胺膜是权利要求1~7中任一项所述的聚酰亚胺膜,

所述聚酰亚胺的制造方法包括以下步骤:

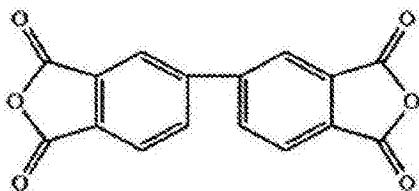
使化学式1的酸二酐和化学式2的二胺在聚合溶剂中进行反应而将聚酰胺酸进行聚合的步骤;

制造包含聚合的所述聚酰胺酸和溶剂的聚酰亚胺前体组合物的步骤;以及

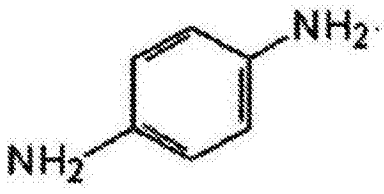
将所述聚酰亚胺前体组合物涂布在基板上并固化而制造聚酰亚胺膜的步骤,

其中,使所述化学式1的酸二酐相对于化学式2的二胺以相同含量或过量进行反应:

化学式1



化学式2



9. 根据权利要求8所述的聚酰亚胺膜的制造方法,其中,所述化学式1的酸二酐和化学式2的二胺的含量在1:0.99至1:0.95的范围进行调节,从而对最终制造的聚酰亚胺膜的热膨胀系数进行调节。

10. 根据权利要求8所述的聚酰亚胺膜的制造方法,其中,所述化学式1的酸二酐和化学式2的二胺的含量在1:0.99至1:0.98的范围进行调节,从而对最终制造的聚酰亚胺膜的热膨胀系数进行调节。

11. 根据权利要求8所述的聚酰亚胺制造方法,其中,所述聚酰亚胺前体组合物中包含的有机溶剂为吡咯烷酮系溶剂。

12. 一种柔性显示器用基板材料,其包含权利要求1~7中任一项所述的聚酰亚胺膜。

改善了耐热性的聚酰亚胺膜及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种改善了耐热性的聚酰亚胺及其制造方法。

[0002] 本申请主张基于2016年04月07日韩国专利申请第10-2016-0042872号的优先权，该韩国专利申请的文献中公开的全部内容作为本申请一部分而包含。

背景技术

[0003] 聚酰亚胺 (polyimide, PI) 是结晶度比较低或大部分具有非结晶性结构的高分子，是不仅具有容易合成、能够制作薄膜型膜且无需用于固化的交联基团的优点，而且具有透明性、刚性链结构带来的优异的耐热性和耐化学性、优异的机械物性、电性特性和尺寸稳定性的高分子材料，目前作为汽车、航空航天领域、柔性电路板、LCD用液晶取向膜、粘接及涂覆剂等的电气、电子材料而广泛使用。

[0004] 但是，即便聚酰亚胺是具有较高的热稳定性、机械物性、耐化学性和电性特性的高性能高分子材料，但也无法满足作为用于显示器领域的基本要素的无色透明的性质，并且还存在着需要进一步降低热膨胀系数的课题。例如杜邦公司销售的Kapton的热膨胀系数约为30ppm/°C左右，显示出低的热膨胀系数值，但这也无法达到塑料基板所要求的条件。因此，目前正在大量进行关于维持聚酰亚胺的基本特性且使光学特性和热历史变化最小化的研究。

[0005] 但是，为了用于显示器领域，目前持续要求开发具有更低的热膨胀系数、高溶解度、透明度和热稳定性的柔性显示器用聚酰胺-酰亚胺。

发明内容

[0006] 本发明要解决的课题是提供一种耐热性提高的聚酰亚胺的制造方法。

[0007] 本发明要解决的另一课题是提供一种由上述制造方法制造的聚酰亚胺膜。

[0008] 本发明要解决的另一课题是提供一种包含上述聚酰亚胺膜的柔性显示器。

[0009] 本发明为了解决上述的技术课题，

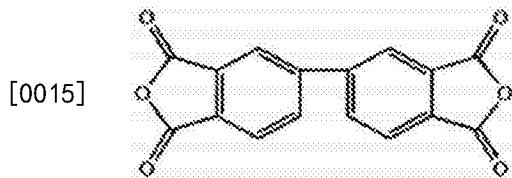
[0010] 提供一种聚酰亚胺膜，其中，在从100°C一次升温至450°C后从450°C冷却至100°C时，热膨胀系数为正数。

[0011] 另外，本发明提供一种聚酰亚胺制造方法，该聚酰亚胺的制造方法包括以下步骤：使化学式1的酸二酐和化学式2的二胺在聚合溶剂中进行反应而将聚酰胺酸进行聚合的步骤；

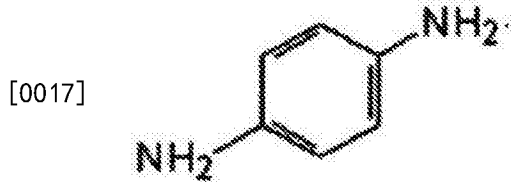
[0012] 制造包含聚合的上述聚酰胺酸和有机溶剂的聚酰亚胺前体组合物的步骤；以及

[0013] 将上述聚酰亚胺前体组合物涂布在基板上并固化而制造聚酰亚胺膜的步骤，其中，使上述化学式1的酸二酐相对于化学式2的二胺以相同含量或过量进行反应。

[0014] [化学式1]



[0016] [化学式2]



[0018] 为了解决本发明的另一课题,提供一种包含上述聚酰亚胺膜的柔性显示器。

[0019] 本发明可以提供通过在制造聚酰亚胺前体时对酸二酐的量进行调节,从而即使是在高温下也不会发生收缩的改善了热稳定性的聚酰亚胺的制造方法,通过这种制造方法制造的聚酰亚胺膜能够抑制在高温的热处理过程中在基板诱发残余应力而发生无机膜的裂纹、膜的翘起等问题的情况。

附图说明

[0020] 图1是表示根据一次冷却工序中的温度变化的尺寸变化的图表。

[0021] 图2是表示根据一次冷却工序后的二次升温工序中的温度变化的尺寸变化的图表。

具体实施方式

[0022] 本发明可以施加各种变换,可以具有各种实施例,将特定实施例例示于附图,并且在具体实施方式中进行详细说明。但是,这并不是将本发明限定于特定的实施方式,应理解为包括在本发明的思想和技术范围内所包含的全部变换、等价物以及代替物。在对本发明进行说明时,当判断为对相关公知技术的具体说明可能混淆本发明的主旨时,省略其详细说明。

[0023] 在本说明书中,只要没有特别说明,则所有化合物或官能团可以为取代或未取代的化合物、或者取代或未取代的官能团。此处,“取代的”是指化合物或官能团所包含的至少一个氢被选自卤素原子、碳原子数1至10的烷基、卤代烷基、碳原子数3至30的环烷基、碳原子数6至30的芳基、羟基、碳原子数1至10的烷氧基、羧酸基、醛基、环氧基、氰基、硝基、氨基、磺酸基和它们的衍生物中的取代基替代。

[0024] 另外,在本说明书中,只要没有特别说明,“它们的组合”是指两个以上的官能团通过单键;双键;三键;碳原子数1至10的亚烷基(例如,亚甲基(-CH₂-)、亚乙基(-CH₂CH₂-)等);碳原子数1至10的氟代亚烷基(例如,氟代亚甲基(-CF₂-)、全氟亚乙基(-CF₂CF₂-)等);如N、O、P、S或Si之类的杂原子或包含其的官能团(例如,分子内包含羰基(-C=O-)、醚基(-O-)、酯基(-COO-)、-S-、-NH-或-N=N-等的杂亚烷基)之类的连接基团键合,或两个以上的官能团缩合、连接。

[0025] 由于柔性显示器基于自由的结构而具有轻且薄的特性和不碎的特性,因此市场需求增加。在实现这种柔性显示器时主要利用由耐热性优异的BPDA(3,3',4,4'-联苯四羧酸

二酐,3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic dianhydride)-PDA(苯二胺,phenylenediamine)构成的聚酰亚胺。

[0026] 一般情况下,在对基板用聚酰亚胺进行聚合时,在作为单体的二胺和酸二酐中将二胺以更过量的比率使用。但是,过量聚合二胺的基板在热处理过程中,诱发残余应力而可能引起如无机膜的裂纹、膜的翘曲等各种不良现象,过量聚合了二胺的聚酰亚胺虽然在粘度和分子量稳定性方面有利,但二胺过量的聚酰亚胺基板显示出高温下的CTE收缩的行为,存在在高温的热处理工序等中可能引起的问题。

[0027] 对此,本发明为了解决上述问题,提供一种在高温的工序中也不会发生收缩的聚酰亚胺的制造方法。

[0028] 为了解决上述课题,本发明提供:

[0029] 在从100℃一次升温至450℃后从450℃冷却至100℃时热膨胀系数为正数的聚酰亚胺膜。

[0030] 上述膜可以为从400℃冷却至350℃时热膨胀系数为正数的膜。

[0031] 另外,上述膜可以为将一次升温后冷却的聚酰亚胺膜从100℃二次升温至520℃时在350℃至450℃的热膨胀系数为正数的膜。

[0032] 另外,上述膜可以为一次升温后冷却时测定的热膨胀系数与从100℃二次升温至520℃时测定的热膨胀系数之差在±10ppm/℃以内的膜。

[0033] 另外,上述膜可以为一次升温时在100℃至300℃的热膨胀系数为1至10ppm/℃的膜。

[0034] 另外,上述膜可以为一次升温后从450℃冷却至100℃时热膨胀系数为0.5至8ppm/℃的膜。

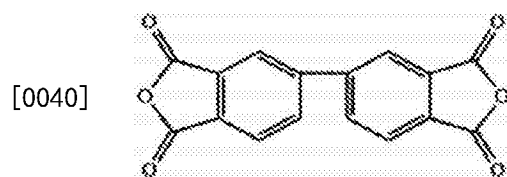
[0035] 另外,上述膜可以为从100℃二次升温至520℃时热膨胀系数为1至13ppm/℃的膜。

[0036] 本发明还提供一种聚酰亚胺制造方法,该聚酰亚胺的制造方法包括以下步骤:使化学式1的酸二酐和化学式2的二胺在聚合溶剂中进行反应而将聚酰胺酸进行聚合的步骤;

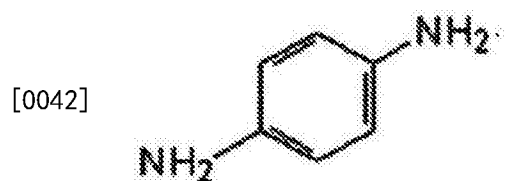
[0037] 制造包含聚合的上述聚酰胺酸和有机溶剂的聚酰亚胺前体组合物的步骤;以及

[0038] 将上述聚酰亚胺前体组合物涂布在基板上并固化而制造聚酰亚胺膜的步骤,其中,使上述化学式1的酸二酐相对于化学式2的二胺以相同含量或过量进行反应。

[0039] [化学式1]



[0041] [化学式2]



[0043] 本发明提供一种在现有的柔性用聚酰亚胺的制造方法中使化学式1的酸二酐与化学式2二胺反应而制造的聚酰亚胺。

[0044] 一般情况下,在制造聚酰亚胺的过程中,使二胺过量地进行反应,以聚酰亚胺前体溶液的粘度和分子量的稳定性为重点,一直努力改善聚酰亚胺膜的物性,但在使二胺过量地进行反应而制造的聚酰亚胺的情况下,存在可能发生如热膨胀系数的热稳定性降低的问题。对此,本发明为了提供提高热稳定性并具有进一步改善的机械特性的聚酰亚胺,添加过量酸二酐从而可提供在高温的工序温度下热膨胀系数也是正数,即不会发生收缩现象的聚酰亚胺膜。

[0045] 本发明通过对上述化学式1的酸二酐和化学式2的二胺的配合比进行调节,从而能够对高温下的收缩反应进行控制。更具体而言,本发明通过将酸二酐相对于二胺以相同含量或过量进行反应,从而能够提供在350℃以上、即在上述制造的聚酰亚胺的玻璃化转变温度以上的温度范围内瞬时热膨胀系数成为0以上的正数的聚酰亚胺的制造方法。

[0046] 这时,瞬时热膨胀系数可以定义成为了测定试料的膨胀和收缩导致的大小变化而利用TMA (Thermomechanical Analyzer,热机械分析机)测定的温度-试料的长度关系曲线中的与各个温度对应的曲线的斜率值。

[0047] 温度导致的热膨胀可以定量化为试片的长度变化等。因此,试料的热膨胀系数(CTE:coefficient of thermal expansion)定义为根据温度变化的试片的长度变化率。但是,在宽的温度区域使用的材料其热膨胀程度可能根据温度而变化,因此有时需要考虑到测定条件的严谨的热膨胀系数定义。

[0048] 热膨胀系数可以大致分为在测定温度范围($T=T_2-T_1$)内定义的平均热膨胀系数和在特定温度定义的瞬时热膨胀系数这两种。式1为平均热膨胀系数的定义。是测定温度范围(T)内的试片的长度变化(L)除以温度差(T_2-T_1)而得的。因此,可以视为对两个温度之间发生的试片的变形进行平均的概念。本说明书中热膨胀系数只要没有特别说明,则是指平均热膨胀系数。

[0049] [式1]

$$[0050] \quad \text{平均热膨胀系数} = \frac{1}{L_{T_1}} \frac{(L_{T_2} - L_{T_1})}{(T_2 - T_1)} = \frac{1}{L_{T_1}} \frac{dL}{dT}$$

[0051] 一方面,有时还会定义为如式2所示的非温度范围的特定温度的热膨胀系数,将其称为瞬时热膨胀系数。瞬时热膨胀系数是特定温度的热膨胀除以试片初始长度而得的值。可以简单地认为是根据温度的热膨胀的微分值。

[0052] [式2]

$$[0053] \quad \text{瞬时热膨胀系数} = \lim_{t \rightarrow T} \frac{1}{L} \frac{(L_t - L_T)}{(t - T)} = \frac{1}{L_T} \frac{dL}{dT}$$

[0054] 瞬时热膨胀系数可以用于观察在宽的温度范围内试片的热膨胀系数如何变化。

[0055] 本发明提供一种聚酰亚胺的制造方法,以高温,具体而言,350℃以上的温度下的瞬时热膨胀系数具有0以上的正的的方式,从而可以调节为平均热膨胀系数也能够具有正的值。

[0056] 根据一实施例,上述化学式1的酸二酐和化学式2的二胺可以在1:1至1:0.95的摩尔比内进行调节,优选为1:0.99至1:0.95,或1:0.99至1:0.96,或1:0.99至1:0.97,更优选地,可以以1:0.99至1:0.98的摩尔比进行反应,在上述范围不会发生高温下的试片的收缩,

并且可以维持聚酰亚胺的其他机械物性,例如裂纹和与基板之间的粘接性等物性。例如,以上述配合比制造的聚酰亚胺的瞬时热膨胀系数可以具有在350℃以上,优选为350℃至400℃温度范围的瞬时热膨胀系数,即曲线的斜率可以具有0以上的正的值,在二胺过量包含的情况下,瞬时热膨胀系数具有负的值,即由于具有负的斜率,从而可能显示出随着温度增加而试片缩小的现象。

[0057] 本发明通过以上述瞬时热膨胀系数具有0以上的正的值的方式进行调节,从而可以调节为相对于全部温度范围的平均热膨胀系数也具有正的值,例如,根据本发明制造的聚酰亚胺的平均热膨胀系数可以具有0至20ppm/℃的值,优选具有0至15ppm/℃,更优选具有0至12ppm/℃的值,当上述化学式2的二胺小于上述化学式1的酸二酐的含量的情况下,上述平均热膨胀系数可以具有0至5ppm/℃的值。

[0058] 根据一实施例,酸二酐和二胺以相同的配合比反应的情况下,瞬时热膨胀系数也具有正数值,但根据更优选的一实施例,与以相同摩尔比反应的聚酰亚胺相比,在过量反应而制造的聚酰亚胺的情况下,与以1:1的配合比制造的聚酰亚胺相比,在整体温度范围内可以显示出绝对值更低的瞬时热膨胀系数,在350℃以上的温度范围内也可以显示出绝对值低的瞬时热膨胀系数。

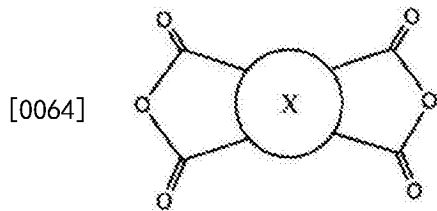
[0059] 另外,就根据本发明的聚酰亚胺的热膨胀系数而言,对在一次升温工序后进行的冷却(cooling)工序中发生的热膨胀变化和在上述冷却工序后进行的二次升温(heating)导致的热膨胀进行测定时,其变化程度可能显示出不同,一般情况下,在测定升温导致的热膨胀时,其变化程度可能显示得较大。例如,就在450℃至100℃的范围内冷却(cooling)工序导致的热膨胀变化而言,平均热膨胀系数可以显示为0至10ppm/℃、优选为0.5至8ppm/℃、更优选为1至6ppm/℃的值,在上述冷却工序后的二次升温工序中测定在100℃至520℃范围内升温(heating)导致的热膨胀变化时,平均热膨胀系数显示为0至20ppm/℃、优选为0至15ppm/℃、更优选为1至13ppm/℃的值,从而可能测定为与冷却工序的热膨胀系数相比稍微高。

[0060] 另外,根据更优选的例子,与1:1的配合比相比,本发明在过量添加酸二酐的情况下,可以显示出更低的平均热膨胀系数,例如,上述酸二酐和二胺以1:0.99至1:0.98的配合比反应而制造的聚酰亚胺的情况下,平均热膨胀系数在升温 and 冷却工序中均可具有0至10ppm/℃、优选为0至6ppm/℃、更优选为0至3ppm/℃的值,在冷却工序后二次升温工序时其平均热膨胀系数之差可以显示±10.0ppm/℃以内的误差范围,优选显示±5.0ppm/℃以内的误差范围,更优选显示±2.0ppm/℃以内的误差范围,这可以证明酸二酐与二胺相比稍微过量地反应时,可使聚酰亚胺的热稳定性更稳定。

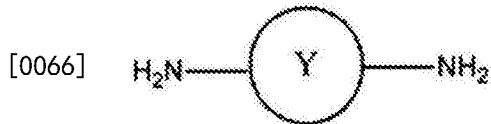
[0061] 在上述聚酰亚胺制造方法中,除了上述化学式1的酸二酐和化学式2的二胺以外,根据需要,由下述化学式3的酸二酐和化学式4的二胺聚合的聚酰亚胺可以共聚或混合而使用。

[0062] 其中,在共聚的情况下,可以在不超过上述配合比的范围内配合而使用,以添加的酸二酐的总含量100摩尔为基准,上述化学式1的酸二酐需要以80摩尔比以上、优选为90摩尔比以上、更优选为95摩尔比以上的含量来包含,以添加的二胺的总含量100摩尔为基准,上述化学式2的二胺需要以80摩尔比以上、优选为90摩尔比以上、更优选为95摩尔比以上的含量来包含。

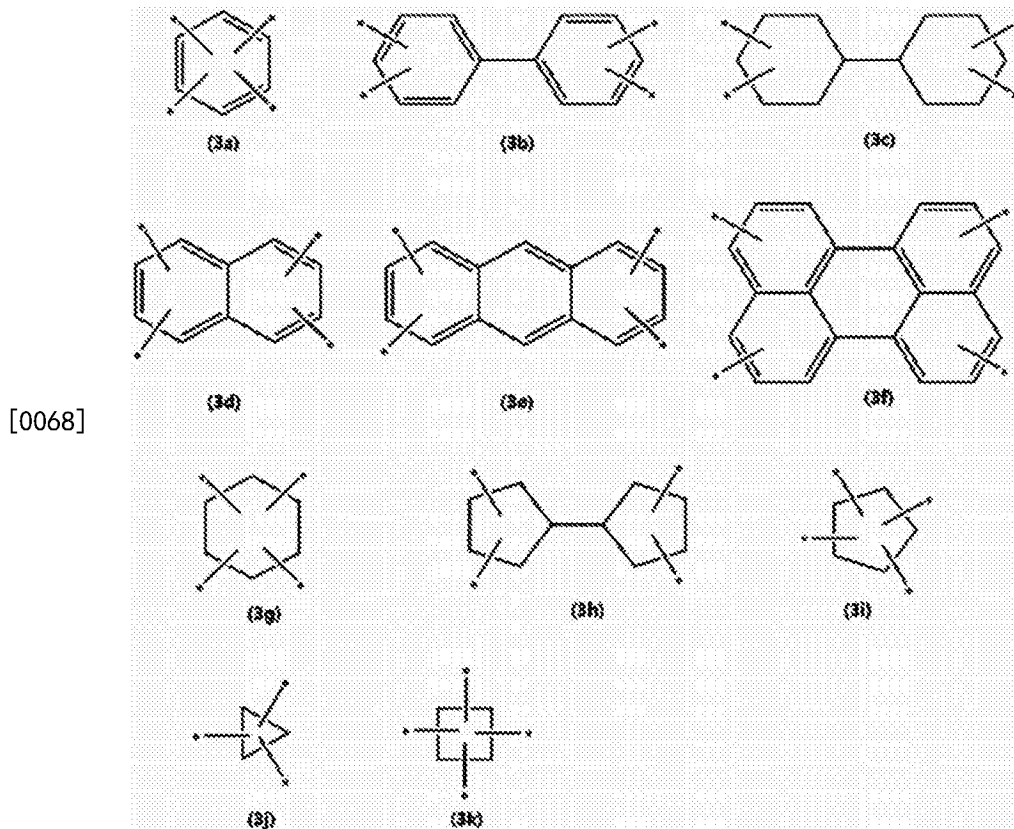
[0063] [化学式3]



[0065] [化学式4]



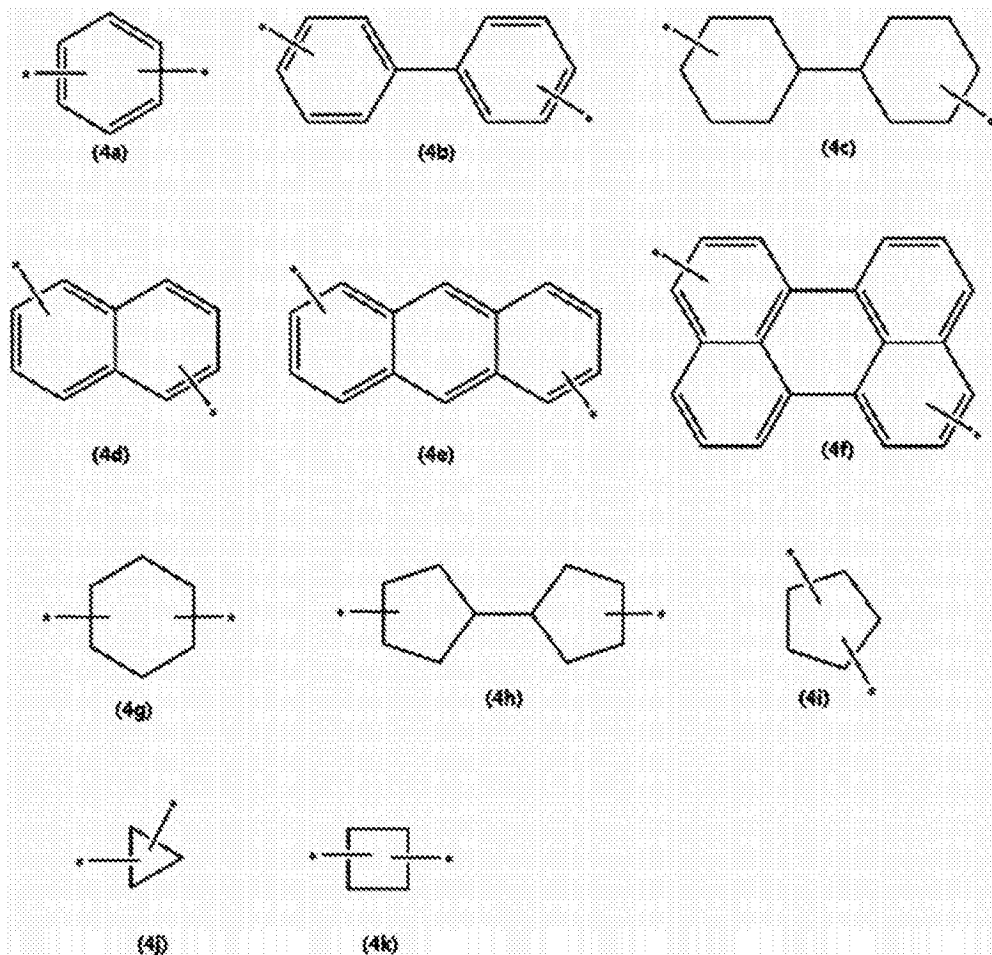
[0067] 根据本发明,上述X可以为包含碳原子数3至24的脂肪族环或碳原子数6至30的芳香族环的4价的有机基团,具体而言,可以为包含如下结构的4价有机基团,所述结构为芳香族环或脂肪族结构中的各个环结构为刚性(rigid)的结构即单环结构、各个环以单键键合的结构、或各个环直接连接的杂环结构,例如,可举出下述化学式3a至3k的4价有机基团,但并不限于此。



[0069] 在上述化学式3a至3k的4价官能团内,1个以上的氢原子可以被选自碳原子数1至10的烷基(例如,甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、戊基、己基等);碳原子数1至10的氟烷基(例如,氟甲基、全氟乙基、三氟甲基等);碳原子数6至12的芳基(例如,苯基、萘基等);磺酸基和羧酸基中的取代基取代,优选地,可以被碳原子数1至10的氟烷基取代。

[0070] 上述Y各自独立地为碳原子数4至30的脂肪族、脂环族或碳原子数6至30的芳香族的2价有机基团、或它们的组合基团,是由包含从脂肪族、脂环族或芳香族的2价有机基团直

接连接或通过交联结构彼此连接的2价有机基团中选择的结构的二胺衍生的。例如,上述Y可以为碳原子数6至30的单环或多环芳香族、碳原子数6至30的单环或多环脂环族、或它们中两个以上由单键连接的结构,更具体而言,上述Y可以为芳香族环或脂肪族结构形成刚性(rigid)链结构的基团,例如,可以为包含单环结构、各个环以单键键合的结构、或各个环直接连接的杂环结构的2价有机基团,例如,可以为下述化学式4a至4k的2价有机基团,但并不限于此。



[0071]

[0072] 在上述化学式4a至4k的2价官能团内,1个以上的氢原子可以被选自碳原子数1至10的烷基(例如,甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、戊基、己基等)、碳原子数1至10的氟烷基(例如,氟甲基、全氟乙基、三氟甲基等)、碳原子数6至12的芳基(例如,苯基、萘基等)、磺酸基和羧酸基中的取代基取代,优选地,可以被碳原子数1至10的氟烷基取代。

[0073] 像上述化学式3a至3k或4a至4k那样具有刚性(rigid)结构的有机基团的单体的含量越增加,聚酰亚胺膜在高温下的耐热性越能够增加,在与柔性结构的有机基团一起使用时,能够制造不仅透明性而且耐热性也同时提高的聚酰亚胺膜。

[0074] 上述酸二酐与二胺系化合物的聚合反应可以根据溶液聚合等通常的聚酰亚胺或其前体的聚合方法来实施。

[0075] 上述反应可以在无水条件下实施,上述聚合反应时温度为-75至50℃,优选在0至40℃实施。以在二胺系化合物溶解到有机溶剂的状态下投入酸二酐的方式实施。其中,二胺系化合物和酸二酐系化合物在聚合溶剂中以大致10至30重量%的含量包含。根据聚合时间和反应温度调节分子量。

[0076] 另外,作为用于上述聚合反应的有机溶剂,具体而言,可以使用选自 γ -丁内酯、1,3-二甲基-咪唑啉酮、甲基乙基酮、环己酮、环戊酮、4-羟基-4-甲基-2-戊酮等酮类;甲苯、二甲苯、四甲基苯等芳香族烃类;乙二醇单乙醚、乙二醇单甲醚、乙二醇单丁醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单丁醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、二丙二醇二乙醚、三乙二醇单乙醚等二元醇醚类(溶纤剂);乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、乙二醇单丁醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯、二丙二醇单甲醚乙酸酯、乙醇、丙醇、乙二醇、丙二醇、卡必醇、二甲基乙酰胺(DMAc)、N,N-二乙基乙酰胺、二甲基甲酰胺(DMF)、二乙基甲酰胺(DEF)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、N-乙基吡咯烷酮(NEP)、N-乙烯基吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、N,N-二甲基甲氧基乙酰胺、二甲基亚砷、吡啶、二甲砷、六甲基磷酰胺、四甲基脲、N-甲基己内酰胺、四氢呋喃、间二噁烷、对二噁烷、1,2-二甲氧基乙烷、双(2-甲氧基乙基)醚、1,2-双(2-甲氧基乙氧基)乙烷、双[2-(2-甲氧基乙氧基)]醚和它们的混合物中的有机溶剂。

[0077] 更优选地,可以将二甲基亚砷、二乙基亚砷等亚砷系溶剂;N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺等甲酰胺系溶剂;N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二乙基乙酰胺等乙酰胺系溶剂;N-甲基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基-2-吡咯烷酮等吡咯烷酮系溶剂单独利用或以混合物的形式利用。但并不限于此,还可以使用二甲苯、甲苯等芳香族烃,并且为了促进聚合物的溶解,还可以在上述溶剂中添加相对于上述溶剂总量约50重量%以下的碱金属盐或碱土金属盐。

[0078] 在合成本发明的聚酰胺酸或聚酰亚胺的情况下,为了使过剩的聚氨基或酸二酐非活性化,还可以添加使分子末端与二羧酸二酐或单胺反应,从而封闭聚酰亚胺的末端的封端剂。

[0079] 利用上述制造的聚酰亚胺前体组合物制造聚酰亚胺膜的方法,包括以下步骤:将上述聚酰亚胺前体组合物涂布于基板的一面,在亚胺化和固化工序后,从基板分离。

[0080] 具体而言,根据上述制造方法制造的聚酰亚胺前体组合物可以为在上述有机溶剂中溶解有聚酰亚胺前体的溶液的形态,在具有这种形态时,例如在将聚酰亚胺前体在有机溶剂中合成的情况下,聚酰亚胺前体组合物可以是聚合后得到的聚酰亚胺前体溶液其本身或进一步添加了相同溶液而成,或者也可以是将上述聚合后得到的聚酰亚胺前体溶液用其他溶剂稀释而成。

[0081] 考虑到膜形成工序时的涂布性等工序性,上述聚酰亚胺前体组合物优选以具有适当的粘度的量包含固体成分,上述固体成分相对于聚酰亚胺前体组合物总重量,可以包含5至20重量%。或者优选以上述聚酰亚胺前体组合物具有400至50000cP的粘度的方式进行调节。聚酰亚胺前体组合物的粘度可以小于400cP,当聚酰亚胺前体组合物的粘度超过50000cP时,在制造利用上述聚酰亚胺前体组合物的显示器基板时,可能引发流动性降低而涂布时无法均匀涂布等制造工序上的问题。

[0082] 然后,将上述中制造的聚酰亚胺前体组合物涂布于基板的一面,在80℃至400℃温度下热亚胺化和固化后,从基板分离,从而可以制造聚酰亚胺膜。

[0083] 这时,作为上述基板,可以没有特别限制地使用玻璃、金属基板或塑料基板等,其中可以优选对于聚酰亚胺前体的亚胺化以及固化工序中的热稳定性和化学稳定性优异且在没有其他脱模剂的情况下也能够对固化后形成的聚酰亚胺系膜无损伤地容易地分离的玻璃基板。

[0084] 另外,上述涂布工序可以通过通常的涂布方法实施,具体而言,可以利用旋涂法、棒涂法、辊涂法、气刀涂布法、凹版涂布法、逆向辊涂法、吻辊涂布法、刮刀涂布法、喷雾法、浸涂法或刷涂法等。其中,更优选通过可进行连续工序、可增加聚酰亚胺系树脂的亚胺化率的浇铸法实施。

[0085] 另外,上述聚酰亚胺系溶液可以以最终制造的聚酰亚胺系膜具有适合用作显示器基板的厚度的厚度范围涂布于基板上。

[0086] 具体而言,可以以成为10至30 μm 的厚度的量进行涂布。在涂布了上述聚酰亚胺前体组合物后且在固化工序前,还可以选择性地实施用于去除存在于聚酰亚胺前体组合物内的溶剂的干燥工序。

[0087] 上述干燥工序可以通过通常的方法实施,具体而言,可以在140 $^{\circ}\text{C}$ 以下或在80 $^{\circ}\text{C}$ 至140 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下实施。当干燥工序的实施温度小于80 $^{\circ}\text{C}$ 时,干燥工序变长,当超过140 $^{\circ}\text{C}$ 时,急剧地进行亚胺化而不容易形成均匀厚度的聚酰亚胺系膜。

[0088] 接着,上述固化工序可以通过80 $^{\circ}\text{C}$ 至400 $^{\circ}\text{C}$ 温度下的热处理来进行。上述固化工序可以在上述温度范围内通过各种温度下的多步骤加热处理来进行。另外,上述固化工序时的固化时间没有特别限定,作为一个例子,可以实施3至30分钟。

[0089] 另外,在上述固化工序后,为了提高聚酰亚胺系膜内聚酰亚胺系树脂的亚胺化率而形成具有上述的物理特性的聚酰亚胺系膜,还可以选择性地实施后续的热处理工序。

[0090] 上述后续的热处理工序优选在200 $^{\circ}\text{C}$ 以上、或在200 $^{\circ}\text{C}$ 至450 $^{\circ}\text{C}$ 实施1分钟至30分钟。此外,上述后续的热处理工序可以实施一次,或者以2次以上的多步骤实施。具体而言,可以以包含200 $^{\circ}\text{C}$ 至220 $^{\circ}\text{C}$ 的第一热处理、300 $^{\circ}\text{C}$ 至380 $^{\circ}\text{C}$ 的第二热处理、以及400 $^{\circ}\text{C}$ 至450 $^{\circ}\text{C}$ 的第三热处理的3步骤实施。

[0091] 然后,将形成在基板上的聚酰亚胺系膜通过通常的方法从基板剥离,从而能够制造出聚酰亚胺系膜。

[0092] 根据本发明的聚酰亚胺可以具有约360 $^{\circ}\text{C}$ 以上的玻璃玻璃化转变温度。由于具有如此优异的耐热性,因此包含上述聚酰亚胺的膜对于元件制造工序中附加的高温的热量,也能够维持优异的耐热性和机械特性。

[0093] 另外,将上述聚酰亚胺系膜用作显示器基板,能够抑制在上述显示器基板上制造元件的工序中发生弯曲的发生和涂布翘曲现象等降低可靠性的现象,其结果能够制造具有进一步提高的特性和可靠性的元件。因此,上述聚酰亚胺可以特别有用地使用于如OLED或LCD、电子纸、太阳能电池等电子仪器中的柔性基板的制造。

[0094] 下面,对本发明的实施例详细地进行说明,以便本领域技术人员能够容易地实施。但是,本发明可以以各种不同的形态实现,并不限于此处说明的实施例。

[0095] <实施例1>BPDA-pPDA (1:1) 聚酰亚胺聚合

[0096] 将1mol的联苯二酐 (BPDA) 溶于2kg的二甲基乙酰胺 (DMAc),向其中添加1mol的对苯二胺 (p-PDA),并加入到1kg的二甲基乙酰胺 (DMAc) 中,在25 $^{\circ}\text{C}$ 聚合24小时,从而制造了聚酰亚胺前体溶液。

[0097] 将制造的聚酰亚胺前体组合物旋涂于玻璃基板。将涂布有聚酰亚胺前体组合物的玻璃基板放入烤箱中,以4 $^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的速度进行加热,在120 $^{\circ}\text{C}$ 维持30分钟,在200 $^{\circ}\text{C}$ 维持30分钟,在350 $^{\circ}\text{C}$ 维持30分钟,在450 $^{\circ}\text{C}$ 维持60分钟而进行了固化工序。在固化工序结束后,将形

成在玻璃基板上的膜进行剥离而制造了膜。

[0098] <实施例2>BPDA-pPDA (1:0.988) 聚酰亚胺聚合

[0099] 将1mol的联苯二酐 (BPDA) 溶于2kg的N-甲基吡咯烷酮 (NMP), 向其中添加0.988mol的对苯二胺 (p-PDA), 并加入到1kg的NMP中, 在25℃聚合24小时而制造了聚酰亚胺前体溶液。将制造的聚酰亚胺前体组合物旋涂于玻璃基板。将涂布有聚酰亚胺前体组合物的玻璃基板放入烤箱中, 以4℃/分钟的速度进行加热, 在120℃维持30分钟, 在200℃维持30分钟, 在350℃维持30分钟, 在450℃维持60分钟, 从而进行了固化工序。在固化工序结束后, 将形成在玻璃基板上的膜进行剥离而制造了膜。

[0100] <比较例1>BPDA-pPDA (0.988:1) 聚酰亚胺聚合

[0101] 将0.988mol的联苯二酐 (BPDA) 溶于2kg的N-甲基吡咯烷酮 (NMP), 向其中添加1mol的对苯二胺 (p-PDA), 并加入到1kg的NMP中, 在25℃聚合24小时, 从而制造了聚酰亚胺前体溶液。将制造的聚酰亚胺前体组合物旋涂于玻璃基板。将涂布有聚酰亚胺前体组合物的玻璃基板放入烤箱中, 以4℃/分钟的速度进行加热, 在120℃维持30分钟, 在200℃维持30分钟, 在350℃维持30分钟, 在450℃维持60分钟, 从而进行了固化工序。在固化工序结束后, 将形成在玻璃基板上的膜进行剥离而制造了膜。

[0102] <实验例1>冷却导致的热膨胀变化测定

[0103] 对于上述实施例1、2和比较例1中制造的各个聚酰亚胺系膜, 以5x20mm大小准备膜后, 利用附件装载试料。实际测定的膜的长度统一为16mm。将对膜进行拉伸的力设为0.02N, 用TMA (TA公司的Q400) 测定在100℃至450℃温度范围内以4℃/分钟的升温速度进行一次升温工序后, 在450℃至100℃的温度范围以4℃/分钟的冷却速度进行冷却 (cooling) 时的热膨胀变化状态。

[0104] 在一次升温工序中, 在100℃至300℃温度范围内的热膨胀系数在实施例1和2的情况下分别测定为6ppm/℃和4ppm/℃。

[0105] 将根据上述冷却带来的温度变化的样品的尺寸变化示于图1, 将在上述温度范围内测定的平均热膨胀系数示于下述表1。

[0106] <实验例2>升温工序中的热膨胀变化测定

[0107] 一边将在上述实验例1中冷却的各样品在100℃至520℃以5℃/分钟的升温速度进行加热 (heating), 一边用TMA对样品的热膨胀变化进行测定。将根据上述加热带来的温度变化的样品的尺寸变化状态示于图2, 并且将在上述温度范围内测定的平均热膨胀系数示于下述表1。

[0108] [表1]

[0109]

区分	热膨胀系数 (ppm/℃)	
	冷却 (cooling) 450℃ ~ 100℃	升温 (heating) 100℃ ~ 520℃
实施例 1	5.8	11.0
实施例 2	2.3	2.4
比较例 1	-0.4	-2.9

[0110] 从上述结果, 可以看到酸二酐相对于二胺以相同量或过量反应的实施例1、2在图1和图2中在350℃以上的温度范围内大致显示出正的斜率, 这意味着上述曲线的斜率所表示的瞬时热膨胀系数具有0以上的正的值。另外, 通过这种实施例1、2显示出在上述温度范围

内具有正的值的瞬时热膨胀系数,从而相当于测定温度范围的平均热膨胀系数值可以显示出正数值。相反,在二胺过量反应的聚酰亚胺的情况下,在350℃以上的温度范围内,曲线的斜率具有负的值,这意味着在上述温度范围内瞬时热膨胀系数为负的值,即发生试料的收缩,由此在全部测定温度范围内的平均热膨胀系数显示出负的值,由表1的结果值可知这种状态在冷却后的升温工序中更明显地显示。相反,可知在实施例1和2,尤其在实施例2中,在冷却后的升温工序中显示出热膨胀系数的差异较小,这可以成为显示根据本发明的聚酰亚胺的耐热性优异的指标。

[0111] 以上对本发明内容的特定部分详细地进行了说明,对于本领域技术人员来说,这种具体的技术只是优选的实施方式,本发明的范围不会限定于此是显而易见的。因此,可以说本发明的实质性的范围由后附的权利要求和它们的等价物来定义。

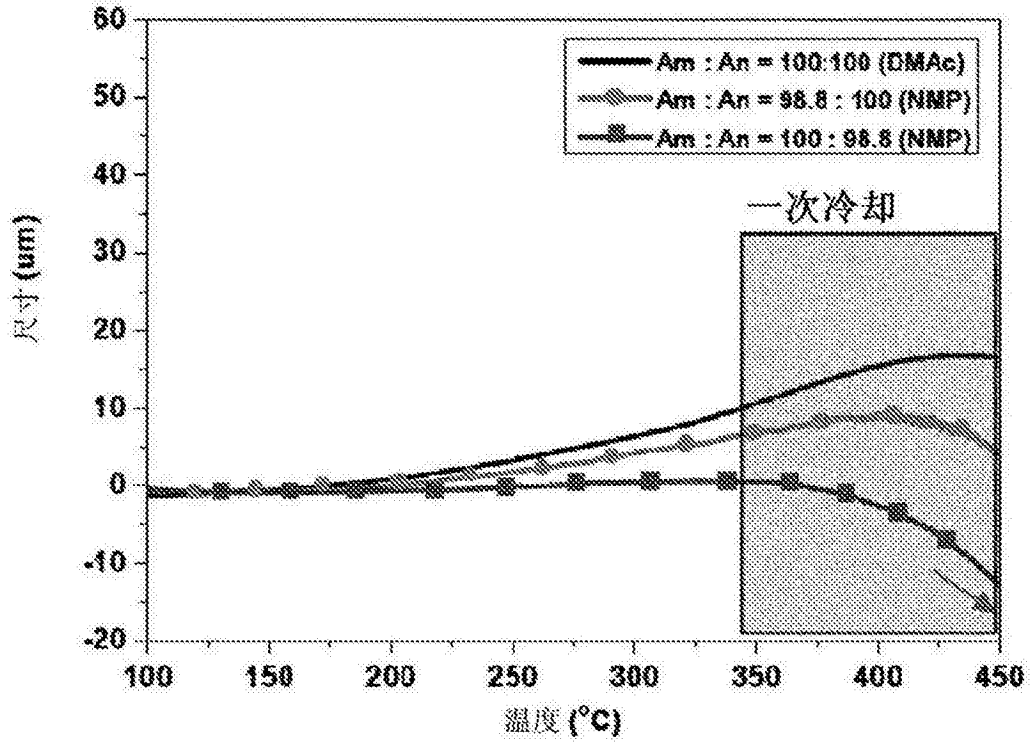


图1

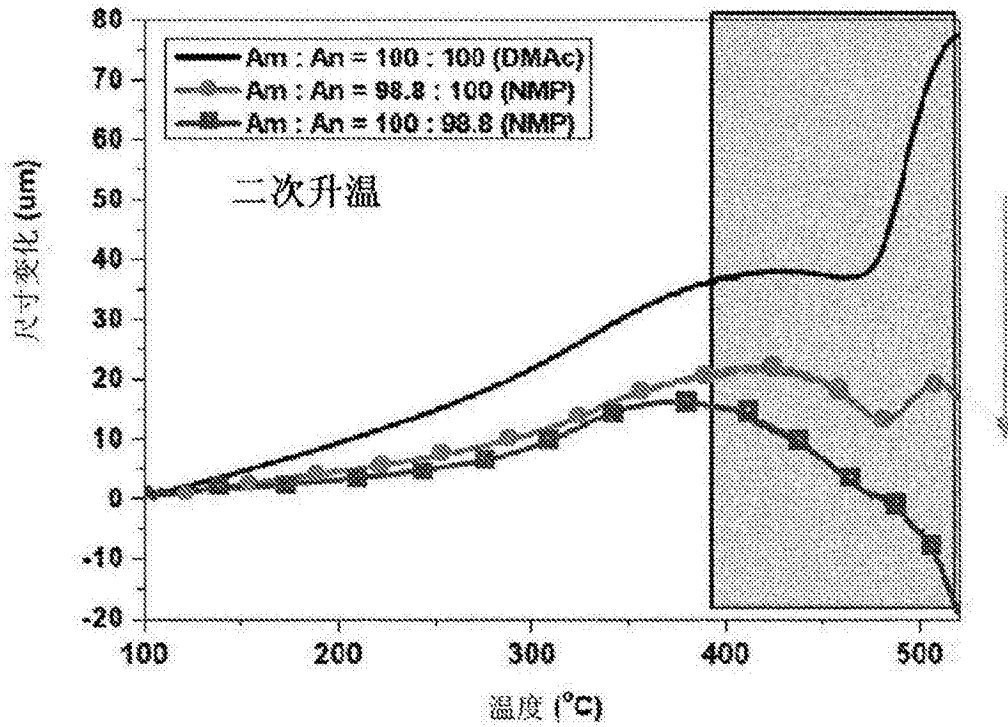


图2