



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111386299 A

(43)申请公布日 2020.07.07

(21)申请号 201880071412.0

(22)申请日 2018.09.11

(30)优先权数据

62/560,274 2017.09.19 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.04.30

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2018/050388 2018.09.11

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/060169 EN 2019.03.28

(71)申请人 E.I.内穆尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72)发明人 B·C·奥曼 J·D·萨默斯

N·S·拉杜 C·K·盖

W·阿特金森 W·李 J·T·梅耶

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公  
司 31100

代理人 钱文字

(51)Int.Cl.

C08G 73/10(2006.01)

C08L 79/08(2006.01)

C08J 5/18(2006.01)

G02B 1/04(2006.01)

G02F 1/1333(2006.01)

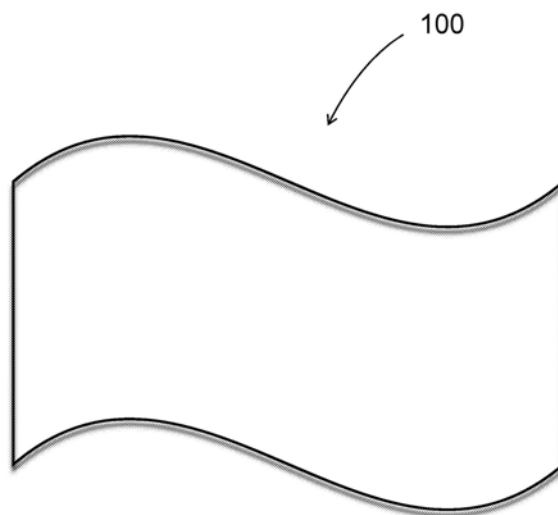
权利要求书3页 说明书43页 附图2页

(54)发明名称

用于电子装置中的低色聚合物

(57)摘要

公开了一种聚酰亚胺膜,所述聚酰亚胺膜由在高沸点非质子溶剂中含有聚酰胺酸的溶液产生;其中所述聚酰胺酸包含一种或多种四羧酸组分及一种或多种二胺组分;并且其中所述四羧酸组分中的至少一种是衍生自弯曲二酐或芳香族二酐的四价有机基团,所述芳香族二酐包含-O-、-CO-、-NHCO-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-O-或-CR<sub>2</sub>-连接或芳香族环之间的直接化学键;并且其中所述二胺组分中的至少一种是衍生自弯曲二胺或芳香族二胺的二价有机基团,所述芳香族二胺包含相同的连接、或芳香族环之间的直接化学键;并且其中R在每次出现时是相同或不同的,并且选自以下组成的组:H、F、烷基和氟烷基。



1. 一种溶液组合物,其包含在高沸点非质子溶剂中的聚酰胺酸;其中,

所述聚酰胺酸包含一种或多种四羧酸组分及一种或多种二胺组分;并且其中,

所述四羧酸组分中的至少一种是衍生自弯曲二酐或芳香族二酐的四价有机基团,所述芳香族二酐包含-O-、-CO-、-NHC(=O)-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-C(=O)-O-或-CR<sub>2</sub>-连接或芳香族环之间的直接化学键;并且其中,

所述二胺组分中的至少一种是衍生自弯曲二胺或芳香族二胺的二价有机基团,所述芳香族二胺包含-O-、-CO-、-NHC(=O)-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-C(=O)-O-或-CR<sub>2</sub>-连接或芳香族环之间的直接化学键;并且其中,

R在每次出现时是相同或不同的,并且选自以下组成的组:H、F、烷基和氟烷基。

2. 如权利要求1所述的溶液组合物,其中,所述四羧酸组分衍生自选自以下组成的组的二酐:4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(ODPA)、4,4'-六氟异亚丙基双邻苯二甲酸二酐(6FDA)、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐(BTDA)、3,3',4,4'-二苯砜四甲酸二酐(DSDA)、4,4'-双酚-A二酐(BPADA)、不对称的2,3,3',4'-联苯基四甲酸二酐(a-BPDA)、氢醌二邻苯二甲酸酐(HQDEA)、乙二醇双(偏苯三甲酸酐)(TMEG-100)、双(1,3-二氧化-1,3-二氢异苯并呋喃-5-甲酸)1,4-亚苯基酯(TAHQ或M1225)等及其组合。

3. 如权利要求2所述的溶液组合物,其中,所述二胺组分衍生自选自以下组成的组的二胺:2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)、2,2'-双(三氟甲基)联苯胺(TFMB)、4,4'-亚甲基二苯胺(MDA)、4,4'-[1,3-亚苯基双(1-甲基-亚乙基)]双苯胺(Bis-M)、4,4'-[1,4-亚苯基双(1-甲基-亚乙基)]双苯胺(Bis-P)、4,4'-氧基二苯胺(4,4'-ODA)、间苯二胺(MPD)、3,4'-氧基二苯胺(3,4'-ODA)、3,3'-二氨基二苯砜(3,3'-DDS)、4,4'-二氨基二苯砜(4,4'-DDS)、4,4'-二氨基二苯硫醚(ASD)、2,2-双[4-(4-氨基-苯氧基)苯基]砜(BAPS)、2,2-双[4-(3-氨基苯氧基)-苯基]砜(m-BAPS)、1,4'-双(4-氨基苯氧基)苯(TPE-Q)、1,3'-双(4-氨基苯氧基)苯(TPE-R)、1,3'-双(4-氨基-苯氧基)苯(APB-133)、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯(BAPB)、4,4'-二氨基苯酰替苯胺(DABA)、亚甲基双(邻氨基苯甲酸)(MBAA)、1,3'-双(4-氨基苯氧基)-2,2-二甲基丙烷(DANPG)、1,5-双(4-氨基苯氧基)戊烷(DA5MG)、2,2'-双[4-(4-氨基苯氧基苯基)]六氟丙烷(HFBAPP)、2,2-双(4-氨基苯基)六氟丙烷(Bis-AF)、2,2-双(3-氨基-4-羟苯基)六氟丙烷(Bis-AP-AF)、2,2-双(3-氨基-4-甲基苯基)六氟丙烷(Bis-AT-AF)、4,4'-双(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)联苯(6BFBAPB)、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷(TMMDA)等及其组合。

4. 如权利要求3所述的溶液组合物,其中,所述溶液组合物包含一种或多种额外的四羧酸组分。

5. 如权利要求3或4所述的溶液组合物,其中,所述溶液组合物包含一种或多种额外的二胺组分。

6. 如权利要求3所述的溶液组合物,其中,所述聚酰胺酸的四羧酸组分是4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(ODPA)。

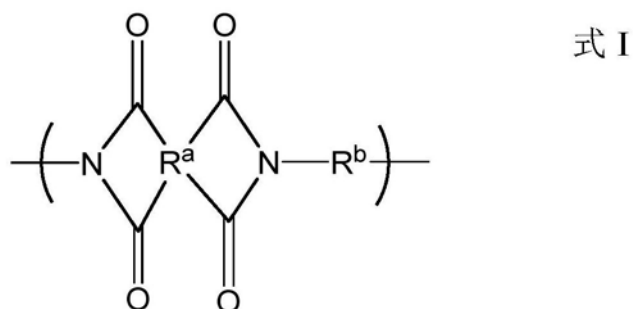
7. 如权利要求6所述的溶液组合物,其中,所述聚酰胺酸的二胺组分选自以下组成的组:2,2'-双(三氟甲基)联苯胺(TFMB)和4,4'-[1,4-亚苯基双(1-甲基-亚乙基)]双苯胺(Bis-P)。

8. 如权利要求6所述的溶液组合物,其中,所述聚酰胺酸的二胺组分选自以下组成的

组:2,2'-双(三氟甲基)联苯胺(TFMB)和1,3'-双(4-氨基-苯氧基)苯(APB-133)。

9.一种聚酰亚胺膜,其由如权利要求7或权利要求8所述的溶液组合物制备。

10.一种聚酰亚胺膜,其包含具有式I的重复单元



其中:

$R^a$ 是衍生自一种或多种选自由以下组成的组的酸二酐的四价有机基团:弯曲二酐和芳香族二酐,所述芳香族二酐含有一种或多种包含-O-、-CO-、-NHCO-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-O-或-CR<sub>2</sub>-链或芳香族环之间的直接化学键的芳香族四羧酸组分;

并且

$R^b$ 是衍生自一种或多种选自由以下组成的组的二胺的二价有机基团:弯曲二胺和芳香族二胺,所述芳香族二胺包含-O-、-CO-、-NHCO-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-O-或-CR<sub>2</sub>-链或芳香族环之间的直接化学键;

其中:

R在每次出现时是相同或不同的,并且选自由以下组成的组:H、F、烷基和氟烷基。

11.如权利要求10所述的聚酰亚胺膜,其中,所述聚酰亚胺膜展现出

50°C至250°C的小于75ppm/°C的平面内热膨胀系数(CTE);

对于在空气中在260°C下固化的聚酰亚胺膜,大于250°C的玻璃化转变温度( $T_g$ );

大于450°C的1%TGA失重温度;

1.5GPa至5.0GPa的拉伸模量;

大于20%的断裂伸长率;

对于10- $\mu$ m膜,在550nm处小于100nm的光延迟;

在633nm处小于0.002的双折射率;

小于1.0%的雾度;

小于3的 $b^*$ ;

小于5的黄度指数;以及

380nm至780nm的大于88%的平均透射率。

12.如权利要求11所述的聚酰亚胺膜,其中,所述聚酰亚胺膜展现出对于10- $\mu$ m膜,在550nm处小于20nm的光延迟。

13.一种用于制备聚酰亚胺膜的方法,所述方法选自由热方法和改进型热方法组成的组,其中,所述热方法按顺序包括以下步骤:

将如权利要求1所述的溶液涂覆到基体上;

软烘所述经涂覆的基体;

以多个预先选择的时间间隔在多个预先选择的温度下处理所述经软烘的经涂覆的基

体。

14. 如权利要求13所述的方法,其中,最高的预先选择的温度为320℃。

15. 如权利要求13所述的方法,其中,最高的预先选择的温度为260℃。

16. 如权利要求13所述的方法,其中,所述方法在环境大气条件下进行。

17. 一种电子装置中的玻璃的柔性替代物,其中所述玻璃的柔性替代物包括如权利要求10所述的聚酰亚胺膜。

18. 一种电子装置,其包括如权利要求17所述的玻璃的柔性替代物。

19. 如权利要求18所述的电子装置,其中,所述玻璃的柔性替代物在选自以下组成的组的装置部件中使用:装置基板、触摸面板、覆盖膜和滤光片。

## 用于电子装置中的低色聚合物

[0001] 在先申请的权益的要求

[0002] 本申请要求于2017年9月19日提交的美国临时申请号62/560,274的权益,所述临时申请通过援引以其全文并入本文。

### 背景技术

#### 技术领域

[0003] 本公开涉及新颖的聚合化合物。本公开进一步涉及用于制备此类聚合化合物的方法以及具有至少一个包含这些材料的层的电子装置。

[0004] 相关技术说明

[0005] 用于电子应用的材料通常在其结构特性、光学特性、热特性、电子特性和其他特性方面具有严格要求。随着商业电子应用的数量不断增加,所需特性的广度和特异性要求对具有新的和/或改进的特性的材料的创新。聚酰亚胺代表广泛用于各种电子应用中的一类聚合化合物。它们可以充当电子显示装置中的玻璃的柔性替代物,前提是它们具有合适的特性。这些材料可用作液晶显示器(“LCD”)的部件,其中它们的适度电功率消耗、重量轻和层平整度是实际效用的关键特性。优先设置此类参数的电子显示装置中的其他使用包括装置基板、滤光片的基板、覆盖膜、触摸屏面板等。

[0006] 在具有有机发光二极管(“OLED”)的有机电子装置的构建和操作中,许多这些部件也是重要的。由于高功率转换效率和对广泛范围的最终用途的适用性,OLED对于许多显示应用都很有前景。它们越来越多地用于手机、平板装置、手持式/膝上型电脑以及其他商业产品中。除了低功率消耗外,这些应用还要求具有高信息含量、全色和快速视频速率响应时间的显示器。

[0007] 聚酰亚胺膜通常具有足够的热稳定性、高玻璃化转变温度、和机械韧性以便值得考虑用于此类用途。而且,当经受重复挠曲时,聚酰亚胺通常不会产生雾度,所以相对于其他透明基板像聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN),在柔性显示应用中它们经常是优选的。

[0008] 然而,由于优先考虑光学透明度,妨碍了传统琥珀色的聚酰亚胺在一些显示器应用如滤光片和触摸屏面板中的使用。此外,聚酰亚胺通常是硬的、高度芳香族的材料;并且随着形成膜/涂层,聚合物链趋向于在膜/涂层的平面内取向。这导致膜的平行方向与垂直方向的折射率差异(双折射率),产生可能不利地影响显示性能的光延迟。如果在显示器市场中寻找聚酰亚胺的额外用途,需要维持其希望特性而同时改善其光学透明度并降低琥珀色和导致光延迟的双折射率的解决方案。

[0009] 针对这些目标,已经采用了许多材料开发策略。尽管用含有柔性桥联单元和/或间键联的单体破坏相对刚性的聚合物链构象的合成策略已经示出一些希望;但是由此类合成产生的聚酰亚胺可能展现出与许多最终用途应用中所需的相比增加的热膨胀系数(CTE)、更低的玻璃化转变温度( $T_g$ )和/或更低的模量。相同特性的缺点常常由于旨在经由引入具

有庞大侧基的单体来破坏聚合物链构象的合成策略而产生。

[0010] 许多其他策略同样在制备展现出低色的聚酰亚胺膜中不成功。已发现使用脂肪族或部分脂肪族单体虽然有效破坏了可导致过度颜色的远距离共轭,但导致在许多电子最终用途中具有降低的机械和热性能的聚酰亚胺。还已经尝试了使用具有低电子亲和力的二酐和/或为弱电子供体的二胺。然而,此类结构改性可产生用于工业应用的不可接受的缓慢聚合速率。

[0011] 最后,已尝试使用非常高纯度的单体,特别是聚酰亚胺的二胺组分作为降低这些膜的颜色特征的机制。然而,与这种低色材料方法相关的工业加工在当前商业电子应用中通常成本高昂。

[0012] 因此对于适用于电子装置的低色材料存在持续需求。

## 发明内容

[0013] 提供了一种在高沸点非质子溶剂中含有聚酰胺酸的溶液;其中所述聚酰胺酸包含一种或多种四羧酸组分及一种或多种二胺组分;并且其中所述四羧酸组分中的至少一种是衍生自弯曲二酐或芳香族二酐的四价有机基团,所述芳香族二酐包含-O-、-CO-、-NHC(=O)-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-O-或-CR<sub>2</sub>-连接或芳香族环之间的直接化学键;并且其中所述二胺组分中的至少一种是衍生自弯曲二胺或芳香族二胺的二价有机基团,所述芳香族二胺包含-O-、-CO-、-NHC(=O)-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-O-或-CR<sub>2</sub>-连接或芳香族环之间的直接化学键;并且其中,

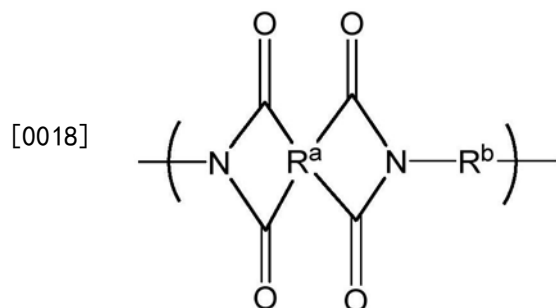
[0014] R在每次出现时是相同或不同的,并且选自由以下组成的组:H、F、烷基和氟烷基。

[0015] 进一步提供了一种聚酰亚胺膜,所述聚酰亚胺膜由在高沸点非质子溶剂中含有聚酰胺酸的溶液产生;其中所述聚酰胺酸包含一种或多种四羧酸组分及一种或多种二胺组分;并且其中所述四羧酸组分中的至少一种是衍生自弯曲二酐或芳香族二酐的四价有机基团,所述芳香族二酐包含-O-、-CO-、-NHC(=O)-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-O-或-CR<sub>2</sub>-连接或芳香族环之间的直接化学键;并且其中所述二胺组分中的至少一种是衍生自弯曲二胺或芳香族二胺的二价有机基团,所述芳香族二胺包含-O-、-CO-、-NHC(=O)-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-O-或-CR<sub>2</sub>-连接或芳香族环之间的直接化学键;并且其中,

[0016] R在每次出现时是相同或不同的,并且选自由以下组成的组:H、F、烷基和氟烷基。

[0017] 进一步提供了一种聚酰亚胺膜,所述聚酰亚胺膜包含具有式I的重复单元

式 I



[0019] 其中:

[0020] R<sup>a</sup>是衍生自一种或多种选自由以下组成的组的酸二酐的四价有机基团:弯曲二酐和芳香族二酐,所述芳香族二酐含有一种或多种包含-O-、-CO-、-NHC(=O)-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-O-

或- $\text{CR}_2$ -链或芳香族环之间的直接化学键的芳香族四羧酸组分；

[0021] 并且

[0022]  $\text{R}^b$ 是衍生自一种或多种选自由以下组成的组的二胺的二价有机基团：弯曲二胺和芳香族二胺，所述芳香族二胺包含- $\text{O}$ -、- $\text{CO}$ -、- $\text{NHC}$ O-、- $\text{S}$ -、- $\text{SO}_2$ -、- $\text{CO}$ - $\text{O}$ -或- $\text{CR}_2$ -链或芳香族环之间的直接化学键；

[0023] 其中：

[0024]  $\text{R}$ 在每次出现时是相同或不同的，并且选自由以下组成的组： $\text{H}$ 、 $\text{F}$ 、烷基和氟烷基；

[0025] 使得：

[0026]  $50^\circ\text{C}$ 至 $250^\circ\text{C}$ 的平面内热膨胀系数 (CTE) 是小于 $75\text{ppm}/^\circ\text{C}$ ；

[0027] 对于在空气中在 $260^\circ\text{C}$ 下固化的聚酰亚胺膜，玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 大于 $250^\circ\text{C}$ ；

[0028] 1% TGA失重温度是大于 $450^\circ\text{C}$ ；

[0029] 拉伸模量是 $1.5\text{GPa}$ 至 $5.0\text{GPa}$ ；

[0030] 断裂伸长率大于20%；

[0031] 对于 $10\text{-}\mu\text{m}$ 膜，在 $550\text{nm}$ 处的光延迟小于 $20\text{nm}$ ；

[0032] 在 $633\text{nm}$ 处的双折射率小于0.002；

[0033] 雾度小于1.0%；

[0034]  $b^*$ 小于3；

[0035] 黄度指数小于5；并且

[0036]  $380\text{nm}$ 至 $780\text{nm}$ 的平均透射率大于88%。

[0037] 进一步提供了一种用于制备聚酰亚胺膜的方法，所述方法选自由热方法和改进型热方法组成的组，其中，所述热方法按顺序包括以下步骤：

[0038] 将本文公开的一种或多种聚酰胺酸溶液涂覆到基体上；

[0039] 软烘所述经涂覆的基体；

[0040] 以多个预先选择的时间间隔在多个预先选择的温度下处理所述经软烘的经涂覆的基体；

[0041] 由此所述聚酰亚胺膜展现出：

[0042]  $50^\circ\text{C}$ 至 $250^\circ\text{C}$ 的小于 $75\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 的平面内热膨胀系数 (CTE)；

[0043] 对于在空气或 $\text{N}_2$ 中在 $260^\circ\text{C}$ 下固化的聚酰亚胺膜，大于 $250^\circ\text{C}$ 的玻璃化转变温度 ( $T_g$ )；

[0044] 大于 $450^\circ\text{C}$ 的1% TGA失重温度；

[0045]  $1.5\text{GPa}$ 至 $5.0\text{GPa}$ 的拉伸模量；

[0046] 大于20%的断裂伸长率；

[0047] 对于 $10\text{-}\mu\text{m}$ 膜，在 $550\text{nm}$ 处小于 $20\text{nm}$ 的光延迟；

[0048] 在 $633\text{nm}$ 处小于0.002的双折射率；

[0049] 小于1.0%的雾度；

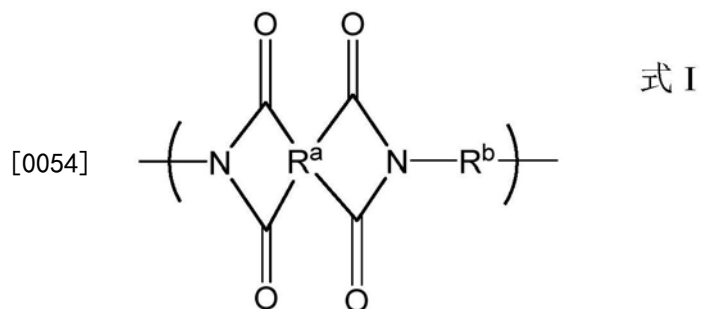
[0050] 小于3的 $b^*$ ；

[0051] 小于5的黄度指数；以及

[0052]  $380\text{nm}$ 至 $780\text{nm}$ 的大于88%的平均透射率。

[0053] 进一步提供了一种电子装置中的玻璃的柔性替代物，其中所述玻璃的柔性替代物

是具有式I的重复单元的聚酰亚胺膜



[0055] 其中：

[0056]  $R^a$ 是衍生自一种或多种选自由以下组成的组的酸二酐的四价有机基团：弯曲二酐和芳香族二酐，所述芳香族二酐含有一种或多种包含-O-、-CO-、-NHCO-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-O-或-CR<sub>2</sub>-链或芳香族环之间的直接化学键的芳香族四羧酸组分；

[0057] 并且

[0058]  $R^b$ 是衍生自一种或多种选自由以下组成的组的二胺的二价有机基团：弯曲二胺和芳香族二胺，所述芳香族二胺包含-O-、-CO-、-NHCO-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-O-或-CR<sub>2</sub>-链或芳香族环之间的直接化学键；

[0059] 其中：

[0060] R在每次出现时是相同或不同的，并且选自由以下组成的组：H、F、烷基和氟烷基。

[0061] 进一步提供了一种有机电子装置，如OLED，其中所述有机电子装置含有如本文公开的玻璃的柔性替代物。

[0062] 前面的大体说明和以下详细说明都仅是示例性的和解释性的，并且不限制如所附权利要求书所限定的本发明。

## 附图说明

[0063] 附图中示出了实施例，以提高对如本文提出的概念的理解。

[0064] 图1包括可充当玻璃的柔性替代物的聚酰亚胺膜的一个实例的图示。

[0065] 图2包括对包括玻璃的柔性替代物的电子装置的一个实例的图示。

[0066] 熟练的技术人员应理解，图中的物体是为了简化和清楚而示出的，并且不一定按比例绘制。例如，图中的一些物体的尺寸相对于其他物体可能有所放大，以帮助提高对实施例的理解。

## 具体实施方式

[0067] 提供了一种在高沸点非质子溶剂中含有聚酰胺酸的溶液；其中所述聚酰胺酸包含一种或多种四羧酸组分及一种或多种二胺组分；并且其中所述四羧酸组分中的至少一种是衍生自弯曲二酐或芳香族二酐的四价有机基团，所述芳香族二酐包含-O-、-CO-、-NHCO-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-O-或-CR<sub>2</sub>-连接或芳香族环之间的直接化学键；并且其中所述二胺组分中的至少一种是衍生自弯曲二胺或芳香族二胺的二价有机基团，所述芳香族二胺包含-O-、-CO-、-NHCO-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-O-或-CR<sub>2</sub>-连接或芳香族环之间的直接化学键；并且其中R在每次出现时是相同或不同的，并且选自由以下组成的组：H、F、烷基和氟烷基；如在下文所详细



描述的。

[0068] 进一步提供了一种或多种聚酰亚胺膜,所述一种或多种聚酰亚胺膜的重复单元具有式I中的结构。

[0069] 进一步提供了一种或多种用于制备聚酰亚胺膜的方法,其中所述聚酰亚胺膜具有式I的重复单元。

[0070] 进一步提供了一种电子装置中的玻璃的柔性替代物,其中所述玻璃的柔性替代物是具有式I的重复单元的聚酰亚胺膜。

[0071] 进一步提供了一种具有至少一个层的电子装置,所述至少一个层包括具有式I的重复单元的聚酰亚胺膜。

[0072] 许多方面和实施例已在上文中描述并且仅是示例性的且非限制性的。在阅读本说明书后,技术人员将了解的是,在不背离本发明的范围的情况下,其他方面和实施例是可能的。

[0073] 从以下详细说明并且从权利要求书中,任何一个或多个实施例的其他特征和益处将是明显的。详细描述首先论述术语的定义和阐明,随后是具有式I中的重复单元结构的聚酰亚胺膜、用于制备聚酰亚胺膜的方法、电子装置中的玻璃的柔性替代物、电子装置,并且最后是实例。

#### [0074] 1. 术语的定义和阐明

[0075] 在提出下述实施例的详情之前,定义或阐明一些术语。

[0076] 如在“术语的定义和阐明”中所使用的, $R$ 、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R'$ 、 $R''$ 和任何其他变量是通用名称,并且可以与式中定义的那些相同或不同。

[0077] 术语“取向层”旨在意指液晶装置(LCD)中的有机聚合物层,所述层作为其在LCD制造过程期间在一个优选方向上摩擦到LCD玻璃上的结果而使分子最接近每个板对齐。

[0078] 如本文使用的,术语“烷基”包括支链和直链的饱和脂肪族烃基。除非另外指明,否则所述术语还旨在包括环状基团。烷基基团的实例包括甲基、乙基、丙基、异丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、新戊基、环戊基、己基、环己基、异己基等。术语“烷基”进一步包括取代和未取代的烃基二者。在一些实施例中,烷基基团可以是单-、二-和三-取代的。取代的烷基基团的一个实例是三氟甲基。其他取代的烷基基团由本文所述的取代基中的一个或多个形成。在某些实施例中,烷基基团具有1至20个碳原子。在其他实施例中,所述基团具有1至6个碳原子。所述术语旨在包括杂烷基基团。杂烷基基团可以具有1-20个碳原子。

[0079] 术语“非质子”是指一类缺乏酸性氢原子且因此不能充当氢供体的溶剂。常见的非质子溶剂包括烷烃、四氯化碳( $CCl_4$ )、苯、二甲基甲酰胺(DMF)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二甲基乙酰胺(DMAc)等。

[0080] 术语“芳香族化合物”旨在意指包含至少一个具有 $4n+2$ 离域 $\pi$ 电子的不饱和环状基团的有机化合物。所述术语旨在涵盖芳香族化合物和杂芳香族化合物两者,所述芳香族化合物仅具有碳和氢原子,所述杂芳香族化合物中的环状基团内的一个或多个碳原子已被另一个原子如氮、氧、硫等替换。

[0081] 术语“芳基”或“芳基基团”是指衍生自芳香族化合物的部分。“衍生自”化合物的基团表示通过除去一个或多个氢(H)或氘(D)形成的基团。芳基基团可以是单个环(单环)或具有稠合在一起或共价连接的多个环(二环、或更多)。“烃芳基”在一个或多个芳香族环

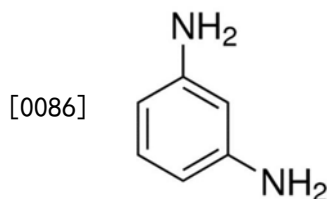
中仅具有碳原子。“杂芳基”在至少一个芳香族环中具有一个或多个杂原子。在一些实施例中,烃芳基基团具有6至60个环碳原子;在一些实施例中,6至30个环碳原子。在一些实施例中,杂芳基基团具有4-50个环碳原子;在一些实施例中,4-30个环碳原子。

[0082] 术语“烷氧基”旨在意指基团-OR,其中R是烷基。

[0083] 术语“芳氧基”旨在意指基团-OR,其中R是芳基。

[0084] 除非另外指明,所有基团可以是取代的或未取代的。任选取代的基团,如但不限于烷基或芳基,可以被一个或多个可以是相同或不同的取代基取代。合适的取代基包括D、烷基、芳基、硝基、氰基、-N(R')(R'')、卤素、羟基、羧基、烯基、炔基、环烷基、杂芳基、烷氧基、芳氧基、杂芳氧基、烷氧基羰基、全氟烷基、全氟烷氧基、芳基烷基、甲硅烷基、甲硅烷氧基、硅氧烷、硫代烷氧基、-S(O)<sub>2</sub>-、-C(=O)-N(R')(R'')、(R')(R'')N-烷基、(R')(R'')N-烷氧基烷基、(R')(R'')N-烷基芳氧基烷基、-S(O)<sub>s</sub>-芳基(其中s=0-2)、或-S(O)<sub>s</sub>-杂芳基(其中s=0-2)。每个R'和R''独立地是任选取代的烷基、环烷基或芳基基团。R'和R'',与它们所结合的氮原子一起,在某些实施例中可以形成环体系。取代基还可以是交联基团。任何具有可用氢的前述基团也可以是氘代的。

[0085] 术语“胺”旨在意指含有具有孤对电子的碱性氮原子的化合物或官能团。它是指基团-NH<sub>2</sub>或-NR<sub>2</sub>,其中R在每次出现时是相同或不同的并且可以是烷基、芳基或其氘代类似物。术语“二胺”旨在意指含有具有缔合的孤对电子的两个碱性氮原子的化合物或官能团。术语“弯曲二胺”旨在意指这样的二胺,其中两个碱性氮原子和缔合的孤对电子围绕相应化合物或官能团的对称中心不对称地安置,例如间苯二胺:



[0087] 术语“芳香族二胺组分”旨在意指与芳香族二胺化合物中的两个氨基基团键合的二价部分。所述芳香族二胺组分衍生自芳香族二胺化合物。所述芳香族二胺组分也可以被描述为由芳香族二胺化合物制成。

[0088] 术语“b\*”旨在意指CIELab颜色空间中代表黄色/蓝色对立颜色的b\*轴线。黄色由正b\*值表示,并且蓝色由负b\*值表示。测量的b\*值可能受溶剂影响,特别是因为溶剂选择可以影响在暴露于高温加工条件的材料上测量的颜色。这可以作为溶剂的固有特性和/或与各种溶剂中含有的低水平杂质相关的特性的结果而出现。通常预先选择特定溶剂以实现特定应用所希望的b\*值。

[0089] 术语“弯曲”旨在意指与原子或原子基团关于对称中心非共线分布有关的分子几何形状。例如,由于孤对电子的存在或空间影响,可以出现此类几何形状。

[0090] 术语“双折射率”旨在意指聚合物膜或涂层中在不同方向上的折射率的差异。所述术语通常是指x轴或y轴(平面内)与z轴(平面外)折射率之间的差异。

[0091] 当涉及层、材料、构件、或结构时,术语“电荷传输”旨在意指此类层、材料、构件、或结构促进此类电荷以相对效率和小的电荷损失穿过此类层、材料、构件、或结构的厚度的迁移。空穴传输材料有利于正电荷;电子传输材料有利于负电荷。虽然发光材料也可以具有一

些电荷传输特性,但是术语“电荷传输层、材料、构件、或结构”不旨在包括其主要功能是发光的层、材料、构件、或结构。

[0092] 术语“涂层(coating)”旨在意指铺展在表面上的任何物质的层。它也可以指将物质施用至表面的过程。术语“旋涂”旨在意指用于将均匀薄膜沉积到平坦基板上的特定工艺。一般来说,在“旋涂”中,将少量涂覆材料施用在基板的中心上,所述基板以低速旋转或者根本不旋转。基板然后以规定速度旋转,以便通过离心力均匀地铺展涂覆材料。

[0093] 术语“化合物”旨在意指由分子组成的不带电物质,所述分子进一步包括原子,其中原子不能通过不破坏化学键的物理手段与其对应的分子分离。所述术语旨在包括低聚物和聚合物。

[0094] 术语“可交联基团”或“交联基团”旨在意指可经由热处理、使用引发剂、或暴露于辐射连接到另一种化合物或聚合物链的化合物或聚合物链上的基团,其中所述连接是共价键。在一些实施例中,所述辐射是UV或可见的。可交联基团的实例包括但不限于乙烯基、丙烯酸酯、全氟乙烯基醚、1-苯并-3,4-环丁烷、邻酞二甲烷基团、硅氧烷、氰酸酯基团、环醚(环氧化物)、内烯烃(例如,茛)、环烯烃、以及炔基团。

[0095] 术语“线性热膨胀系数(CTE或 $\alpha$ )”旨在意指定义材料随温度膨胀或收缩的量的参数。它被表示为每摄氏度的长度变化,并且通常以 $\mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$ 或 $\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 的单位表示。

[0096]  $\alpha = (\Delta L/L_0) / \Delta T$

[0097] 本文公开的测量的CTE值为 $50^\circ\text{C}$ 至 $250^\circ\text{C}$ 的在第二次加热扫描期间经由已知方法产生的。对材料的相对膨胀/收缩特征的理解可以是电子装置的制造和/或可靠性的重要考虑因素。

[0098] 术语“掺杂剂”旨在意指包括主体材料的层内的材料,与在没有这种材料的情况下所述层的辐射发射、接收、或过滤的一种或多种电子特性或一个或多个波长相比,所述材料改变所述层的辐射发射、接收、或过滤的一种或多种电子特性或一个或多个目标波长。

[0099] 当涉及层或材料时,术语“电活性”旨在表示电子地促进装置的运行的层或材料。电活性材料的实例包括但不限于传导、注入、传输或阻断电荷的材料,其中电荷可为电子或空穴,或者在接收辐射时发射辐射或展现出电子-空穴对浓度变化的材料。非活性材料的实例包括但不限于平面化材料、绝缘材料和环境阻挡材料。

[0100] 术语“拉伸伸长率”或“拉伸应变”旨在意指材料在施加的拉伸应力下断裂之前在材料中发生的长度的百分比增加。它可以通过例如ASTM方法D882进行测量。

[0101] 前缀“氟”旨在表示基团中的一个或多个氢已经被氟替换。

[0102] 术语“玻璃化转变温度(或 $T_g$ )”旨在意指在无定形聚合物中或半结晶聚合物的非晶区域中发生可逆变化时的温度,其中材料突然从硬、玻璃质或脆性状态变成柔性或弹性的状态。在显微镜下,当正常卷绕的静止聚合物链变得自由旋转并可以相互移过时发生玻璃化转变。可以使用差示扫描量热法(DSC)、热机械分析(TMA)或动态机械分析(DMA)或其他方法来测量 $T_g$ 。

[0103] 前缀“杂”表示一个或多个碳原子已经被不同的原子替换。在一些实施例中,杂原子为O、N、S、或它们的组合。

[0104] 术语“主体材料”旨在意指向其中添加掺杂剂的材料。主体材料可以或可以不具有发射、接收、或过滤辐射的一种或多种电子特性或能力。在一些实施例中,主体材料以较高

的浓度存在。

[0105] 术语“等温失重”旨在意指与其热稳定性直接相关的材料特性。它通常经由热重分析 (TGA) 在恒定的目标温度下进行测量。具有高热稳定性的材料通常在所要求的使用或加工温度下在所希望的时间段内展现出非常低的等温失重百分比,并且因此可以用于在这些温度下的应用而无显著强度损失、脱气和/或结构变化。

[0106] 术语“液体组合物”旨在意指材料溶解在其中以形成溶液的液体介质、材料分散在其中以形成分散体的液体介质、或材料悬浮在其中以形成悬浮液或乳液的液体介质。

[0107] 术语“基体”旨在意指在例如电子装置的形成中一个或多个层沉积在其上的基础。非限制性实例包括玻璃、硅等。

[0108] 术语“1% TGA失重”旨在意指1%的原始聚合物重量由于分解而损失(不包括吸收的水)时的温度。

[0109] 术语“光延迟(或 $R_{TH}$ )”旨在意指平均平面内折射率与平面外折射率(即,双折射率)之间的差值,然后将此差值乘以膜或涂层的厚度。典型地对于给定频率的光测量光延迟,并且以纳米报告单位。

[0110] 术语“有机电子装置”或有时“电子装置”在本文中旨在意指包括一个或多个有机半导体层或一种或多种材料的装置。

[0111] 术语“颗粒含量”旨在意指存在于溶液中的不溶性颗粒的数量或计数。颗粒含量的测量可以在溶液本身上或在由那些膜制备的成品材料(片、膜等)上进行。可以使用各种光学方法来评估这种特性。

[0112] 术语“光活性”是指当通过所施加的电压激活时发射光(如在发光二极管或化学电池中)、在吸收光子之后发射光(如在下变频磷光体装置中)、或者响应于辐射能并且在或不在所施加的偏压下生成信号(如在光电检测器或光伏电池中)的材料或层。

[0113] 术语“聚酰胺酸溶液”是指含有具有分子内环化能力以形成酰亚胺基团的酰胺酸单元的聚合物的溶液。

[0114] 术语“聚酰亚胺”是指衍生自双官能羧酸酐和伯二胺的缩聚物。它们沿着聚合物骨架的主链含有酰亚胺结构 $-CO-NR-CO-$ 作为线性或杂环单元。

[0115] 术语“四价”旨在意指具有可用于共价化学键合的四个电子并因此可以与其他原子形成四个共价键的原子。

[0116] 当关于材料特性或特征时,术语“令人满意的”旨在意指所述特性或特征满足使用中材料的所有要求/需求。例如,在本文公开的聚酰亚胺膜的背景下,在氮气中在400°C下3小时小于1%的等温失重可视为“令人满意的”特性的非限制性实例。

[0117] 术语“软烘”旨在意指在电子制造中通常使用的工艺,其中旋涂的材料被加热以驱除溶剂并固化膜。软烘通常在90°C至110°C的温度下在热板上或在排气烘箱中进行,以作为随后对涂覆的层或膜进行热处理的制备步骤。

[0118] 术语“基板”是指可以是刚性或柔性并且可以包括一种或多种材料的一个或多个层的基底材料,这些材料可以包括但不限于玻璃、聚合物、金属或陶瓷材料或其组合。所述基板可以或可以不包括电子部件、电路或导电构件。

[0119] 术语“硅氧烷”是指基团 $R_3SiOR_2Si-$ ,其中R在每次出现时是相同或不同的并且是H、D、C1-20烷基、氘代烷基、氟烷基、芳基或氘代芳基。在一些实施例中,R烷基基团中的一个或

多个碳被Si替换。氘代硅氧烷基团是其中一个或多个R基团被氘代的基团。

[0120] 术语“甲硅烷氧基”是指基团 $R_3SiO-$ ，其中R在每次出现时是相同或不同的并且是H、D、C1-20烷基、氘代烷基、氟烷基、芳基或氘代芳基。氘代甲硅烷氧基是其中一个或多个R基团被氘代的基团。

[0121] 术语“甲硅烷基”是指基团 $R_3Si-$ ，其中R在每次出现时是相同或不同的并且是H、D、C1-20烷基、氘代烷基、氟烷基、芳基或氘代芳基。在一些实施例中，R烷基基团中的一个或多个碳被Si替换。氘代甲硅烷基是其中一个或多个R基团被氘代的基团。

[0122] 术语“激光粒子计数器测试”是指用于评估聚酰胺酸和其他聚合物溶液的颗粒含量的方法，由此将测试溶液的代表性样品旋涂到5”硅晶片上并进行软烘/干燥。通过任何数量的标准测量技术评价由此制备的膜的颗粒含量。此类技术包括激光粒子检测和本领域中已知的其他技术。

[0123] 术语“拉伸模量”旨在意指固体材料的刚度的量度，其定义材料如膜中的应力(单位面积的力)与应变(比例变形)之间的初始关系。通常使用的单位是吉帕斯卡(GPa)。

[0124] 术语“拉伸强度”旨在意指在破裂之前当被拉伸或牵拉时材料可以承受的最大应力的量度。与测量所施用的每单位拉伸应力的材料弹性形变多少的“拉伸模量”形成对比，材料的“拉伸强度”是其在失效之前可以承受的最大量的拉伸应力。通常使用的单位是兆帕斯卡(MPa)。

[0125] 术语“拉伸伸长率”旨在意指材料在施加的拉伸应力下破裂之前在材料中发生的长度的百分比增加。其可以例如通过ASTM方法D882进行测量，并且是无单位量。

[0126] 术语“四羧酸组分”旨在意指键合到四羧酸化合物中四个羧基上的四价部分。所述四羧酸化合物可以是四羧酸、四羧酸单酐、四羧酸二酐、四羧酸单酯、或四羧酸二酯。所述四羧酸组分衍生自四羧酸化合物。所述四羧酸组分也可以被描述为由四羧酸化合物制成。

[0127] 术语“透明的”或“透明度”是指借以允许光通过材料而不散射的材料的物理特性。可能是真的是：展现出高透明度的材料也展现出低光延迟和/或低双折射率。术语“透射率”是指撞击在膜上的穿过膜以便在另一侧上存在或可检测的给定波长的光的百分比。在可见光区(380nm至800nm)中的光透射率测量对于表征对于理解本文公开的聚酰亚胺膜的使用中特性最重要的膜颜色特征特别有用。此外，通常在用于有机电子装置像OLEDs的膜的生产中使用具有某些波长的辐射，以使得指定额外的“透射率”标准。在构建显示器后，例如使用激光剥离工艺以便从聚酰亚胺膜浇注到其上的玻璃上去除聚酰亚胺膜。此工艺通常使用的激光波长是308nm或355nm。因此，希望本文中的聚酰亚胺膜具有在这些波长处接近零的透射率。此外，在显示装置构建期间，一些加工步骤可以使用光刻法的工艺来完成；其中，通过玻璃基板和聚酰亚胺涂层来暴露光聚合物。鉴于光刻法辐射通常具有365nm的波长，希望本文中的聚酰亚胺膜在此波长处至少具有一些透射率(典型地至少15%)以使得能够实现充足的光聚合物暴露。

[0128] 术语“黄度指数(或YI)”是指相对于标准物的黄度的量级。YI的正值表示黄色的存在和量级。具有负YI的材料看起来是带蓝色的。特别是对于在高温下运行的聚合和/或固化过程，还应指出，YI可以是溶剂依赖性的。例如，使用DMAC作为溶剂引入的颜色的量级可能不同于使用NMP作为溶剂引入的颜色的量级。这可以作为溶剂的固有特性和/或与各种溶剂中含有的低水平杂质相关的特性的结果而出现。通常预先选择特定溶剂以实现特定应用所

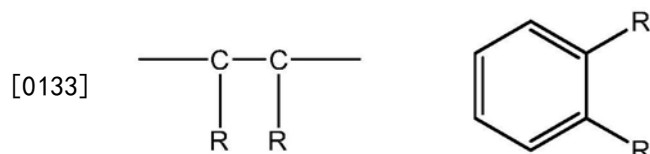
希望的YI值。

[0129] 在其中如下所示取代基键穿过一个或多个环的结构中，



[0131] 这意味着取代基R可在一个或多个环上的任何可用位置处键合。

[0132] 当用来指装置中的层时，短语“邻近的”不一定是指一层紧邻着另一层。另一方面，短语“相邻的R基团”用来指化学式中彼此紧邻的R基团（即，通过键结合的原子上的R基团）。以下示出示例性相邻的R基团：



[0134] 在本说明书中，除非由使用上下文另外明确指明或相反指示，否则其中在本发明主题的实施例被陈述或描述为包含 (comprising)、包括 (including)、含有 (containing)、具有某些特征或要素、由某些特征或要素组成或由某些特征或要素构成时，除了明确陈述或描述的那些之外的一个或多个特征或要素也可存在于所述实施例中。所公开的本发明主题的替代实施例被描述为基本上由某些特征或要素组成，其中将实质性改变操作原理或实施例的区别特征的实施例特征或要素在此不存在。所描述的本发明主题的另一个替代实施例被描述为由某些特征或要素组成，在所述实施例中或在其非本质变型中，仅存在所具体陈述或描述的特征或要素。

[0135] 此外，除非有相反明确说明，否则“或”是指包含性的“或”，而不是指排他性的“或”。例如，条件A或者B通过以下中的任一项满足：A为真（或存在）且B为假（或不存在），A为假（或不存在）且B为真（或存在），并且A和B都为真（或存在）。

[0136] 而且，使用“一个/种 (a/an)”来描述本文所述的要素和组分。这样做只是为了方便并给出本发明范围的一般意义。此描述应当被解读为包括一个/种或至少一个/种，并且单数形式也包括复数形式，除非很明显其另有所指。

[0137] 对应于元素周期表内的列的族编号使用如在CRC Handbook of Chemistry and Physics [CRC化学与物理手册]，第81版 (2000-2001) 中所见的“New Notation [新命名法]”惯例。

[0138] 除非另有定义，否则本文所使用的所有技术和科学术语均具有与本发明所属领域普通技术人员所通常理解的相同含义。尽管与本文所述的那些类似或等同的方法和材料可用于本发明实施例的实践或测试中，但在下面描述了合适的方法和材料。除非引用具体段落，否则本文提及的全部出版物、专利申请、专利以及其他参考文献均通过援引以其全文并入本文。在冲突的情况下，则以本说明书，包括定义为准。此外，材料、方法和实例仅为说明性的并且不旨在是限制性的。

[0139] 在本文未描述的范围内，有关特定材料、加工行为和电路的许多细节均是常规的并且可以在有机发光二极管显示器、光电检测器、光伏和半导体构件领域的教科书和其他来源中找到。

[0140] 2. 具有式I中的重复单元结构的聚酰亚胺膜

[0141] 提供了一种在高沸点非质子溶剂中含有聚酰胺酸的溶液；其中所述聚酰胺酸包含一种或多种四羧酸组分及一种或多种二胺组分；并且其中所述四羧酸组分中的至少一种是衍生自弯曲二酐或芳香族二酐的四价有机基团，所述芳香族二酐包含-O-、-CO-、-NHCO-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-O-或-CR<sub>2</sub>-连接或芳香族环之间的直接化学键；并且其中所述二胺组分中的至少一种是衍生自弯曲二胺或芳香族二胺的二价有机基团，所述芳香族二胺包含-O-、-CO-、-NHCO-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-O-或-CR<sub>2</sub>-连接或芳香族环之间的直接化学键；并且其中，

[0142] R在每次出现时是相同或不同的，并且选自由以下组成的组：H、F、烷基和氟烷基。

[0143] 进一步提供了一种聚酰亚胺膜，所述聚酰亚胺膜由在高沸点非质子溶剂中含有聚酰胺酸的溶液产生；其中所述聚酰胺酸包含一种或多种四羧酸组分及一种或多种二胺组分；并且其中所述四羧酸组分中的至少一种是衍生自弯曲二酐或芳香族二酐的四价有机基团，所述芳香族二酐包含-O-、-CO-、-NHCO-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-O-或-CR<sub>2</sub>-连接或芳香族环之间的直接化学键；并且其中所述二胺组分中的至少一种是衍生自弯曲二胺或芳香族二胺的二价有机基团，所述芳香族二胺包含-O-、-CO-、-NHCO-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-O-或-CR<sub>2</sub>-连接或芳香族环之间的直接化学键；并且其中，

[0144] R在每次出现时是相同或不同的，并且选自由以下组成的组：H、F、烷基和氟烷基。

[0145] 所述四羧酸组分由相应的二酐单体制成，其中所述二酐单体选自由以下组成的组：4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(ODPA)、4,4'-六氟异亚丙基双邻苯二甲酸二酐(6FDA)、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐(BTDA)、3,3',4,4'-二苯砜四甲酸二酐(DSDA)、4,4'-双酚-A二酐(BPADA)、不对称的2,3,3',4'-联苯基四甲酸二酐(a-BPDA)、氢醌二邻苯二甲酸酐(HQDEA)、乙二醇双(偏苯三甲酸酐)(TMEG-100)、双(1,3-二氧代-1,3-二氢异苯并呋喃-5-甲酸)1,4-亚苯基酯(TAHQ或M1225)等及其组合。

[0146] 在一些实施例中，使用额外的二酐单体。这些的非限制性实例包括均苯四甲酸二酐(PMDA)、3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(BPDA)等及其组合。

[0147] 在一些实施例中，单酐单体还用作封端基团。

[0148] 在一些实施例中，这些单酐单体选自下组，所述组由邻苯二甲酸酐等以及其衍生物组成。

[0149] 在一些实施例中，这些单酐以整个四羧酸组合物的最高达5%的量存在。

[0150] 所述二胺组分由相应的二胺单体产生，所述二胺单体选自由以下组成的组：2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)、2,2'-双(三氟甲基)联苯胺(TFMB)、4,4'-亚甲基二苯胺(MDA)、4,4'-[1,3-亚苯基双(1-甲基-亚乙基)]双苯胺(Bis-M)、4,4'-[1,4-亚苯基双(1-甲基-亚乙基)]双苯胺(Bis-P)、4,4'-氧基二苯胺(4,4'-ODA)、间苯二胺(MPD)、3,4'-氧基二苯胺(3,4'-ODA)、3,3'-二氨基二苯砜(3,3'-DDS)、4,4'-二氨基二苯砜(4,4'-DDS)、4,4'-二氨基二苯硫醚(ASD)、2,2-双[4-(4-氨基-苯氧基)苯基]砜(BAPS)、2,2-双[4-(3-氨基苯氧基)-苯基]砜(m-BAPS)、1,4'-双(4-氨基苯氧基)苯(TPE-Q)、1,3'-双(4-氨基苯氧基)苯(TPE-R)、1,3'-双(4-氨基-苯氧基)苯(APB-133)、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯(BAPB)、4,4'-二氨基苯酰替苯胺(DABA)、亚甲基双(邻氨基苯甲酸)(MBAA)、1,3'-双(4-氨基苯氧基)-2,2-二甲基丙烷(DANPG)、1,5-双(4-氨基苯氧基)戊烷(DA5MG)、2,2'-双[4-(4-氨基苯氧基苯基)]六氟丙烷(HFBAPP)、2,2-双(4-氨基苯基)六氟丙烷(Bis-A-AF)、2,2-双(3-氨基-4-羟苯基)六氟丙烷(Bis-AP-AF)、2,2-双(3-氨基-4-甲基苯基)六氟丙烷(Bis-

AT-AF)、4,4'-双(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)联苯(6BFBAPB)、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷(TMMDA)等及其组合。

[0151] 在一些实施例中,使用额外的二胺单体。这些的非限制性实例包括对苯二胺(PPD)、2,2'-二甲基-4,4'-二氨基联苯(间联甲苯胺)、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯(邻联甲苯胺)、3,3'-二羟基-4,4'-二氨基联苯(HAB)、9,9'-双(4-氨基苯基)芴(FDA)、邻联甲苯胺砜(TSN)、2,3,5,6-四甲基-1,4-亚苯基二胺(TMPD)、2,4-二氨基-1,3,5-三甲苯(DAM)、3,3',5,5'-四甲基联苯胺(3355TMB)、2,2'-双(三氟甲基)联苯胺(22TFMB或TFMB)等及其组合。

[0152] 在一些实施例中,单胺单体还用作封端基团。

[0153] 在一些实施例中,这些单胺单体选自下组,所述组由苯胺等以及其衍生物组成。

[0154] 在一些实施例中,这些单胺以整个胺组合物的最高达5%的量存在。

[0155] 高沸点极性非质子溶剂选自由以下组成的组:N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二甲基乙酰胺(DMAc)、二甲亚砜(DMSO)、二甲基甲酰胺(DMF)、 $\gamma$ -丁内酯、二丁基卡必醇、丁基卡必醇乙酸酯、二甘醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯等及其组合。

[0156] 在一些实施例中,聚酰胺酸含有一种四羧酸组分。

[0157] 在一些实施例中,聚酰胺酸含有两种四羧酸组分。

[0158] 在一些实施例中,聚酰胺酸含有三种四羧酸组分。

[0159] 在一些实施例中,聚酰胺酸含有四种或更多种四羧酸组分。

[0160] 在一些实施例中,聚酰胺酸的四羧酸组分中的一种是4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(ODPA)。

[0161] 在一些实施例中,聚酰胺酸的四羧酸组分中的一种是4,4'-六氟异亚丙基双邻苯二甲酸二酐(6FDA)。

[0162] 在一些实施例中,聚酰胺酸的四羧酸组分中的一种或多种是衍生自如本文公开的弯曲二酐或芳香族二酐的四价有机基团,所述芳香族二酐包含-O-、-CO-、-NHCO-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-O-或-CR<sub>2</sub>-连接或芳香族环之间的直接化学键。

[0163] 在一些实施例中,聚酰胺酸的四羧酸组分中的一种或多种是如本文所公开的通常在室温下被认为是刚性的二酐。

[0164] 在一些实施例中,聚酰胺酸含有一种四羧酸组分,其中所述四羧酸组分以100%的摩尔百分比存在。

[0165] 在一些实施例中,聚酰胺酸含有两种四羧酸组分,其中每种四羧酸组分以0.1%至99.9%的摩尔百分比存在。

[0166] 在一些实施例中,聚酰胺酸含有三种四羧酸组分,其中每种四羧酸组分以0.1%至99.9%的摩尔百分比存在。

[0167] 在一些实施例中,聚酰胺酸含有四种或更多种四羧酸组分,其中每种四羧酸组分以0.1%至99.9%的摩尔百分比存在。

[0168] 在一些实施例中,聚酰胺酸的四羧酸组分是100%的4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(ODPA)。

[0169] 在一些实施例中,聚酰胺酸的四羧酸组分是90%的4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(ODPA)和10%的本文公开的其他二酐化合物中的一种或多种。



- [0170] 在一些实施例中,聚酰胺酸的四羧酸组分是80%的4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(ODPA)和20%的本文公开的其他二酐化合物中的一种或多种。
- [0171] 在一些实施例中,聚酰胺酸的四羧酸组分是70%的4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(ODPA)和30%的本文公开的其他二酐化合物中的一种或多种。
- [0172] 在一些实施例中,聚酰胺酸的四羧酸组分是60%的4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(ODPA)和40%的本文公开的其他二酐化合物中的一种或多种。
- [0173] 在一些实施例中,聚酰胺酸的四羧酸组分是50%的4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(ODPA)和50%的本文公开的其他二酐化合物中的一种或多种。
- [0174] 在一些实施例中,聚酰胺酸含有一种单体二胺组分。
- [0175] 在一些实施例中,聚酰胺酸含有两种单体二胺组分。
- [0176] 在一些实施例中,聚酰胺酸含有三种或更多种单体二胺组分。
- [0177] 在一些实施例中,聚酰胺酸的单体二胺组分是4,4'-[1,4-亚苯基双(1-甲基-亚乙基)]双苯胺(Bis-P)。
- [0178] 在一些实施例中,聚酰胺酸的单体二胺组分是1,3'-双(4-氨基-苯氧基)苯(APB-133)。
- [0179] 在一些实施例中,聚酰胺酸的单体二胺组分是2,2'-双(三氟甲基)联苯胺(TFMB)。
- [0180] 在一些实施例中,聚酰胺酸的单体二胺组分是苯-1,3-二胺(MPD)。
- [0181] 在一些实施例中,聚酰胺酸的单体二胺组分是3,3'-磺酰基二苯胺(DDS)。
- [0182] 在一些实施例中,聚酰胺酸的单体二胺组分是2,2'-双-[4-(4-氨基苯氧基苯基)]六氟丙烷(HFBAPP)。
- [0183] 在一些实施例中,在聚酰胺酸的一种单体二胺组分的情况下,所述一种单体二胺组分的摩尔百分比是100%。
- [0184] 在一些实施例中,在聚酰胺酸的两种单体二胺组分的情况下,所述两种单体二胺组分中的每种的摩尔百分比为0.1%至99.9%。
- [0185] 在一些实施例中,在聚酰胺酸的三种单体二胺组分的情况下,所述三种单体二胺组分中的每种的摩尔百分比为0.1%至99.9%。
- [0186] 在一些实施例中,在聚酰胺酸的四种或更多种单体二胺组分的情况下,所述四种或更多种单体二胺组分中的每种的摩尔百分比为0.1%至99.9%。
- [0187] 在一些实施例中,聚酰胺酸的单体二胺组分以摩尔百分比计是95%的4,4'-[1,4-亚苯基双(1-甲基-亚乙基)]双苯胺(Bis-P)和5%的2,2'-双(三氟甲基)联苯胺(TFMB)。
- [0188] 在一些实施例中,聚酰胺酸的单体二胺组分以摩尔百分比计是90%的4,4'-[1,4-亚苯基双(1-甲基-亚乙基)]双苯胺(Bis-P)和10%的2,2'-双(三氟甲基)联苯胺(TFMB)。
- [0189] 在一些实施例中,聚酰胺酸的单体二胺组分以摩尔百分比计是80%的4,4'-[1,4-亚苯基双(1-甲基-亚乙基)]双苯胺(Bis-P)和20%的2,2'-双(三氟甲基)联苯胺(TFMB)。
- [0190] 在一些实施例中,聚酰胺酸的单体二胺组分以摩尔百分比计是70%的4,4'-[1,4-亚苯基双(1-甲基-亚乙基)]双苯胺(Bis-P)和30%的2,2'-双(三氟甲基)联苯胺(TFMB)。
- [0191] 在一些实施例中,聚酰胺酸的单体二胺组分以摩尔百分比计是60%的4,4'-[1,4-亚苯基双(1-甲基-亚乙基)]双苯胺(Bis-P)和40%的2,2'-双(三氟甲基)联苯胺(TFMB)。
- [0192] 在一些实施例中,聚酰胺酸的单体二胺组分以摩尔百分比计是50%的4,4'-[1,4-

亚苯基双(1-甲基-亚乙基)]双苯胺(Bis-P)和50%的2,2'-双(三氟甲基)联苯胺(TFMB)。

[0193] 在一些实施例中,聚酰胺酸的单体二胺组分以摩尔百分比计是95%的2,2'-双(三氟甲基)联苯胺(TFMB)和5%的1,3'-双(4-氨基-苯氧基)苯(APB-133)。

[0194] 在一些实施例中,聚酰胺酸的单体二胺组分以摩尔百分比计是90%的2,2'-双(三氟甲基)联苯胺(TFMB)和10%的1,3'-双(4-氨基-苯氧基)苯(APB-133)。

[0195] 在一些实施例中,聚酰胺酸的单体二胺组分以摩尔百分比计是80%的2,2'-双(三氟甲基)联苯胺(TFMB)和20%的1,3'-双(4-氨基-苯氧基)苯(APB-133)。

[0196] 在一些实施例中,聚酰胺酸的单体二胺组分以摩尔百分比计是70%的2,2'-双(三氟甲基)联苯胺(TFMB)和30%的1,3'-双(4-氨基-苯氧基)苯(APB-133)。

[0197] 在一些实施例中,聚酰胺酸的单体二胺组分以摩尔百分比计是60%的2,2'-双(三氟甲基)联苯胺(TFMB)和40%的1,3'-双(4-氨基-苯氧基)苯(APB-133)。

[0198] 在一些实施例中,聚酰胺酸的单体二胺组分以摩尔百分比计是50%的2,2'-双(三氟甲基)联苯胺(TFMB)和50%的1,3'-双(4-氨基-苯氧基)苯(APB-133)。

[0199] 在一些实施例中,聚酰胺酸的四羧酸组分与二胺组分的摩尔比是50/50。

[0200] 在一些实施例中,含有聚酰胺酸的溶液中的溶剂是N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)。

[0201] 在一些实施例中,含有聚酰胺酸的溶液中的溶剂是二甲基乙酰胺(DMAc)。

[0202] 在一些实施例中,含有聚酰胺酸的溶液中的溶剂是二甲基甲酰胺(DMF)。

[0203] 在一些实施例中,含有聚酰胺酸的溶液中的溶剂是 $\gamma$ -丁内酯。

[0204] 在一些实施例中,含有聚酰胺酸的溶液中的溶剂是二丁基卡必醇。

[0205] 在一些实施例中,含有聚酰胺酸的溶液中的溶剂是丁基卡必醇乙酸酯。

[0206] 在一些实施例中,含有聚酰胺酸的溶液中的溶剂是二甘醇单乙醚乙酸酯。

[0207] 在一些实施例中,含有聚酰胺酸的溶液中的溶剂是丙二醇单乙醚乙酸酯。

[0208] 在一些实施例中,在含有聚酰胺酸的溶液中使用超过一种以上鉴定的高沸点非质子溶剂。

[0209] 在一些实施例中,在含有聚酰胺酸的溶液中使用额外的共溶剂。

[0210] 在一些实施例中,含有聚酰胺酸的溶液是在>99重量%的高沸点极性非质子溶剂中的<1重量%的聚合物。

[0211] 在一些实施例中,含有聚酰胺酸的溶液是在95重量%-99重量%的高沸点极性非质子溶剂中的1重量%-5重量%的聚合物。

[0212] 在一些实施例中,含有聚酰胺酸的溶液是在90重量%-95重量%的高沸点极性非质子溶剂中的5重量%-10重量%的聚合物。

[0213] 在一些实施例中,含有聚酰胺酸的溶液是在85重量%-90重量%的高沸点极性非质子溶剂中的10重量%-15重量%的聚合物。

[0214] 在一些实施例中,含有聚酰胺酸的溶液是在80重量%-85重量%的高沸点极性非质子溶剂中的15重量%-20重量%的聚合物。

[0215] 在一些实施例中,含有聚酰胺酸的溶液是在75重量%-80重量%的高沸点极性非质子溶剂中的20重量%-25重量%的聚合物。

[0216] 在一些实施例中,含有聚酰胺酸的溶液是在70重量%-75重量%的高沸点极性非质子溶剂中的25重量%-30重量%的聚合物。

[0217] 在一些实施例中,含有聚酰胺酸的溶液是在65重量%-70重量%的高沸点极性非质子溶剂中的30重量%-35重量%的聚合物。

[0218] 在一些实施例中,含有聚酰胺酸的溶液是在60重量%-65重量%的高沸点极性非质子溶剂中的35重量%-40重量%的聚合物。

[0219] 在一些实施例中,含有聚酰胺酸的溶液是在55重量%-60重量%的高沸点极性非质子溶剂中的40重量%-45重量%的聚合物。

[0220] 在一些实施例中,含有聚酰胺酸的溶液是在50重量%-55重量%的高沸点极性非质子溶剂中的45重量%-50重量%的聚合物。

[0221] 在一些实施例中,含有聚酰胺酸的溶液是在50重量%的高沸点极性非质子溶剂中的50重量%的聚合物。

[0222] 在一些实施例中,基于凝胶渗透色谱法与聚苯乙烯标准品,聚酰胺酸具有大于100,000的重均分子量( $M_w$ )。

[0223] 在一些实施例中,基于凝胶渗透色谱法与聚苯乙烯标准品,聚酰胺酸具有大于150,000的重均分子量( $M_w$ )。

[0224] 在一些实施例中,基于凝胶渗透色谱法与聚苯乙烯标准品,聚酰胺酸具有大于200,000的分子量( $M_w$ )。

[0225] 在一些实施例中,基于凝胶渗透色谱法与聚苯乙烯标准品,聚酰胺酸具有大于250,000的重均分子量( $M_w$ )。

[0226] 在一些实施例中,基于凝胶渗透色谱法与聚苯乙烯标准品,聚酰胺酸具有200,000至300,000的重均分子量( $M_w$ )。

[0227] 在一些实施例中,基于凝胶渗透色谱法与聚苯乙烯标准品,聚酰胺酸具有大于300,000的重均分子量( $M_w$ )。

[0228] 本文公开的含有聚酰胺酸的溶液可以使用各种可用的关于如何将组分(即单体和溶剂)相互引入的方法来制备。生产聚酰胺酸溶液的众多变体包括:

[0229] (a) 以下方法,其中将二胺组分和二酐组分预先混合在一起,且然后将混合物在搅拌的同时分批添加到溶剂中。

[0230] (b) 以下方法,其中将溶剂添加到二胺和二酐组分的搅拌混合物中。(与以上(a)相反)

[0231] (c) 以下方法,其中将二胺单独地溶解在溶剂中,且然后以允许控制反应速率的比例向其中添加二酐。

[0232] (d) 以下方法,其中将二酐组分单独地溶解在溶剂中,且然后以允许控制反应速率的比例向其中添加胺组分。

[0233] (e) 以下方法,其中将二胺组分和二酐组分分别溶解在溶剂中,且然后将这些溶液在反应器中混合。

[0234] (f) 以下方法,其中预先形成具有过量胺组分的聚酰胺酸和具有过量二酐组分的另一聚酰胺酸,且然后使其在反应器中彼此反应,特别是以产生非无规或嵌段共聚物的这样的方式彼此反应。

[0235] (g) 以下方法,其中首先使特定部分的胺组分和二酐组分反应,且然后使残余的二胺组分反应,或反之亦然。

[0236] (h) 以下方法, 其中将这些组分以部分或整体按任何顺序加入到部分或全部溶剂中, 此外其中部分或全部任何组分可以作为部分或全部溶剂中的溶液添加。

[0237] (i) 首先使二酐组分之一与二胺组分之一反应, 从而得到第一聚酰胺酸的方法。然后使另一种二酐组分与另一种胺组分反应以得到第二聚酰胺酸。然后在膜形成前将酰胺酸以许多方式中的任一种组合。

[0238] 一般来说, 含有聚酰胺酸的溶液可以源于上述公开的制备方法中的任一种。此外, 在一些实施例中, 本文公开的聚酰亚胺膜和相关材料可以由其他适合的聚酰亚胺前体如聚(酰胺酯)、聚异酰亚胺和聚酰胺酸盐制成。此外, 如果聚酰亚胺可溶于适合的涂覆溶剂中, 则它可以作为溶解在适合的涂覆溶剂中的已经酰亚胺化的聚合物提供。

[0239] 本文公开的含有聚酰胺酸的溶液可以任选地进一步含有许多添加剂中的任一种。此类添加剂可以是: 抗氧化剂、热稳定剂、粘合促进剂、偶联剂(例如硅烷)、无机填料或各种增强剂, 只要它们不影响所希望的聚酰亚胺特性。

[0240] 添加剂可以用于形成聚酰亚胺膜, 并且可以进行特别选择以为膜提供重要的物理属性。通常寻求的有益特性包括但不限于高和/或低模量、良好机械伸长率、低平面内热膨胀系数(CTE)、低湿度膨胀系数(CHE)、高热稳定性以及特定玻璃化转变温度(Tg)。

[0241] 然后将含有聚酰胺酸的溶液过滤一次或多次以便减少颗粒含量。由这种经过滤的溶液产生的聚酰亚胺膜可以显示出减少的缺陷数量, 且由此在本文公开的电子应用中产生优异性能。可以通过激光粒子计数器测试来进行对过滤效率的评估, 其中将聚酰胺酸溶液的代表性样品浇注到5"硅晶片上。在软烘/干燥之后, 通过任何数量的激光粒子计数技术在可商购且本领域已知的仪器上评估膜的颗粒含量。

[0242] 在一些实施例中, 制备含有聚酰胺酸的溶液并过滤以产生小于40个颗粒的颗粒含量, 如通过激光粒子计数器测试所测量。

[0243] 在一些实施例中, 制备含有聚酰胺酸的溶液并过滤以产生小于30个颗粒的颗粒含量, 如通过激光粒子计数器测试所测量。

[0244] 在一些实施例中, 制备含有聚酰胺酸的溶液并过滤以产生小于20个颗粒的颗粒含量, 如通过激光粒子计数器测试所测量。

[0245] 在一些实施例中, 制备含有聚酰胺酸的溶液并过滤以产生小于10个颗粒的颗粒含量, 如通过激光粒子计数器测试所测量。

[0246] 在一些实施例中, 制备含有聚酰胺酸的溶液并过滤以产生2个颗粒至8个颗粒的颗粒含量, 如通过激光粒子计数器测试所测量。

[0247] 在一些实施例中, 制备含有聚酰胺酸的溶液并过滤以产生4个颗粒至6个颗粒的颗粒含量, 如通过激光粒子计数器测试所测量。

[0248] 含有聚酰胺酸的溶液的上述实施例中的任一个可以与一个或多个其他实施例组合, 只要它们不互相排斥即可。例如, 其中聚酰胺酸的四羧酸组分是4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(ODPA)的实施例可以与其中用于溶液的溶剂是N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)的实施例组合。对于以上论述的其他非相互排斥的实施例同样如此。本领域技术人员将理解哪些实施例是相互排斥的并且因此将容易地能够确定本申请所考虑的实施例的组合。

[0249] 含有聚酰胺酸的溶液的示例性制备在实例中给出。总体溶液组成可以经由本领域通常使用的符号来命名。含有以摩尔百分比计是

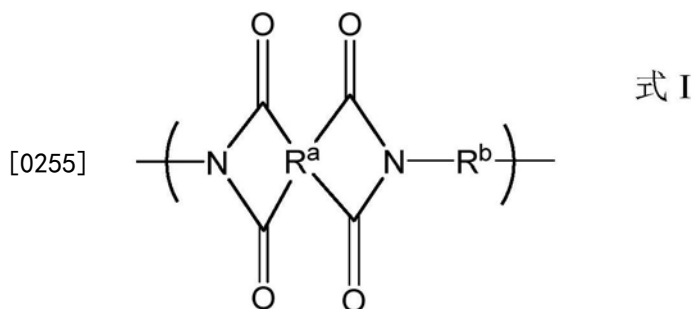
[0250] 100%ODPA,

[0251] 90%Bis-P和

[0252] 10%TFMB的聚酰胺酸的溶液例如可以表示为:

[0253] ODPA//Bis-P/TFMB 100///90/10。

[0254] 本文公开的含有聚酰胺酸的溶液可用于产生聚酰亚胺膜,其中聚酰亚胺膜具有式I的重复单元



[0256] 其中:

[0257]  $R^a$ 是衍生自一种或多种选自由以下组成的组的酸二酐的四价有机基团:弯曲二酐和芳香族二酐,所述芳香族二酐含有一种或多种包含-O-、-CO-、-NHC(=O)-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-O-或-CR<sub>2</sub>-链或芳香族环之间的直接化学键的芳香族四羧酸组分;

[0258] 并且

[0259]  $R^b$ 是衍生自一种或多种选自由以下组成的组的二胺的二价有机基团:弯曲二胺和芳香族二胺,所述芳香族二胺包含-O-、-CO-、-NHC(=O)-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-O-或-CR<sub>2</sub>-链或芳香族环之间的直接化学键;

[0260] 其中:

[0261] R在每次出现时是相同或不同的,并且选自由以下组成的组:H、F、烷基和氟烷基;

[0262] 使得:

[0263] 50℃至250℃的平面内热膨胀系数(CTE)是小于50ppm/℃;

[0264] 对于在空气中在260℃下固化的聚酰亚胺膜,玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>)大于250℃;

[0265] 1%TGA失重温度是大于350℃;

[0266] 拉伸模量是1.5GPa至5.0GPa;

[0267] 断裂伸长率大于10%;

[0268] 对于10-μm膜,光延迟是小于20nm;

[0269] 在633nm处的双折射率小于0.007;

[0270] 雾度小于1.0%;

[0271] b\*小于5;

[0272] 在400nm处的透射率大于45%;

[0273] 在430nm处的透射率大于80%;

[0274] 在450nm处的透射率大于85%;

[0275] 在550nm处的透射率大于88%;并且

[0276] 在750nm处的透射率大于90%。

[0277] 聚酰亚胺膜的 $R^a$ 四价有机基团衍生自如本文公开的用于相应的含有聚酰胺酸的

溶液的一种或多种酸二酐。

[0278] 聚酰亚胺膜的R<sup>b</sup>二价有机基团衍生自如本文公开的用于相应的含有聚酰胺酸的溶液的一种或多种二胺。

[0279] 在一些实施例中,对于在空气中在260℃下固化的聚酰亚胺膜,本文公开的聚酰亚胺膜具有大于200℃的玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>)。

[0280] 在一些实施例中,对于在空气中在260℃下固化的聚酰亚胺膜,本文公开的聚酰亚胺膜具有大于225℃的玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>)。

[0281] 在一些实施例中,对于在空气中在260℃下固化的聚酰亚胺膜,本文公开的聚酰亚胺膜具有大于230℃的玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>)。

[0282] 在一些实施例中,对于在空气中在260℃下固化的聚酰亚胺膜,本文公开的聚酰亚胺膜具有大于240℃的玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>)。

[0283] 在一些实施例中,对于在空气中在260℃下固化的聚酰亚胺膜,本文公开的聚酰亚胺膜具有大于250℃的玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>)。

[0284] 在一些实施例中,对于在空气中在260℃下固化的聚酰亚胺膜,本文公开的聚酰亚胺膜具有大于260℃的玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>)。

[0285] 在一些实施例中,对于在空气中在260℃下固化的聚酰亚胺膜,本文公开的聚酰亚胺膜具有大于270℃的玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>)。

[0286] 在一些实施例中,本文公开的聚酰亚胺膜具有对于10-μm膜,在550nm处小于100nm的光延迟。

[0287] 在一些实施例中,本文公开的聚酰亚胺膜具有对于10-μm膜,在550nm处小于90nm的光延迟。

[0288] 在一些实施例中,本文公开的聚酰亚胺膜具有对于10-μm膜,在550nm处小于80nm的光延迟。

[0289] 在一些实施例中,本文公开的聚酰亚胺膜具有对于10-μm膜,在550nm处小于70nm的光延迟。

[0290] 在一些实施例中,本文公开的聚酰亚胺膜具有对于10-μm膜,在550nm处小于60nm的光延迟。

[0291] 在一些实施例中,本文公开的聚酰亚胺膜具有对于10-μm膜,在550nm处小于50nm的光延迟。

[0292] 在一些实施例中,本文公开的聚酰亚胺膜具有对于10-μm膜,在550nm处小于40nm的光延迟。

[0293] 在一些实施例中,本文公开的聚酰亚胺膜具有对于10-μm膜,在550nm处小于30nm的光延迟。

[0294] 在一些实施例中,本文公开的聚酰亚胺膜具有对于10-μm膜,在550nm处小于20nm的光延迟。

[0295] 在一些实施例中,本文公开的聚酰亚胺膜具有对于10-μm膜,在550nm处小于10nm的光延迟。

[0296] 聚酰亚胺膜的以上实施例中的任一个可与其他实施例中的一个或多个组合,只要它们不是互相排斥的。例如,其中聚酰亚胺膜的四羧酸组分是4,4'-氧双邻苯二甲酸酐

(ODPA) 的实施例可以与其中膜的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 大于 200℃ 的实施例组合。对于以上论述的其他非相互排斥的实施例同样如此。本领域技术人员将理解哪些实施例是相互排斥的并且因此将容易地能够确定本申请所考虑的实施例的组合。

[0297] 聚酰亚胺膜的示例性制备在实例中给出。膜组成也可以经由本领域通常使用的符号来命名。以摩尔百分比表示的

[0298] 100% ODPA,

[0299] 90% Bis-P 和

[0300] 10% TFMB 的聚酰亚胺膜例如可以表示为:

[0301] ODPA//Bis-P/TFMB 100///90/10。

[0302] 本文公开的一种或多种四羧酸组分和一种或多种二胺组分可以按其他比例组合在本文公开的高沸点非质子溶剂中以制备可以用于产生具有不同光学特性、热特性、电子特性以及其他除了与已经明确公开的那些特性之外的特性的聚酰亚胺膜。

[0303] 本文公开的聚酰亚胺膜的实用性不仅通过明智选择二酐和二胺成分,而且通过仔细选择酰亚胺化反应条件可以为目标电子应用定制。当聚酰亚胺膜的组分展现出高的分子柔性度时,如本文公开的某些材料,与相关化合物相比,相关的膜特性可能是出乎意料的。可以制成膜,所述膜产生与使其适用于加工和用于显示触摸面板和本文公开的其他最终用途的高光学透明度、低色和  $T_g$  组合的非常低的光延迟。通过进一步掺入如本文公开的刚性共聚单体(如 2,2'-双(三氟甲基)联苯胺(TFMB)),可以观察到膜的光学透明度的改善,其色的减少和  $T_g$  的增加。所有这些改变对于本文公开的最终用途可以是有利的。

[0304] 以上组合物的出人意料和出乎意料的益处是,可以通过在环境空气气氛中进行热固化来实现特性如低色。相对于在氮气或其他惰性气氛中进行固化的更传统方法,通过在空气中固化颜色不会受到负面影响。这在实践中可能具有战略优势,因为它使得能够采用更灵活且通常成本更低的显示器制造工艺。

[0305] 3. 用于制备聚酰亚胺膜的方法

[0306] 提供了用于制备聚酰亚胺膜的热方法和改进型热方法,所述方法总体上按顺序包括以下步骤:将在高沸点非质子溶剂中含有聚酰胺酸的溶液涂覆到基体上,所述聚酰胺酸包含一种或多种四羧酸组分和一种或多种二胺组分;软烘所述经涂覆的基体;以多个预先选择的时间间隔在多个预先选择的温度下处理所述经软烘的经涂覆的基体,由此所述聚酰亚胺膜展现出对于用于电子应用像本文公开的那些应用的令人满意的特性。

[0307] 一般来说,聚酰亚胺膜可以通过化学或热转化方法由相应的含有聚酰胺酸的溶液制备。本文公开的聚酰亚胺膜(特别是当用作电子装置中的玻璃的柔性替代物时)通过热转化或改进型热转化方法与化学转化方法来制备。

[0308] 此类方法可以或不采用转化化学品(即催化剂)来将聚酰胺酸浇注溶液转化为聚酰亚胺。如果使用转化化学品,则所述方法可被认为是改进型热转化方法。在两种类型的热转化方法中,仅使用热能来加热膜以不仅干燥溶剂的膜而且进行酰亚胺化反应。通常使用无转化催化剂的热转化方法来制备本文公开的聚酰亚胺膜。

[0309] 考虑到不仅仅是膜组成产生感兴趣的特性,具体的方法参数是预先选择的。相反,固化温度和温度斜升曲线两者在实现本文公开的预期用途的最希望的特性中也起到重要作用。聚酰胺酸应在任何后续加工步骤(例如沉积产生功能性显示器所需的一个或多个无

机或其他层)的最高温度或高于所述最高温度的温度下、但在低于聚酰亚胺出现显著热降解/变色时的温度的温度下酰亚胺化。因此,取决于所得膜在电子装置中的预期用途,所采用的酰亚胺化温度可以非常不同-较高的温度通常适合于制备用于装置基板的聚酰亚胺,而相对低的温度对于触摸屏面板、覆盖膜和本文公开的其他应用可以是有利的。在酰亚胺化方法的一些实施例中,惰性气氛可以是优选的,特别是当采用更高的处理温度进行酰亚胺化时。然而,在其他实施例中,酰亚胺化反应可以在环境空气下进行。这可以提供包括总成本和简便性的方法益处。

[0310] 对于本文公开的一些聚酰胺酸/聚酰亚胺,采用260℃的最大酰亚胺化温度,因为随后的加工步骤不会使膜暴露于高于此最大值的温度下。在此方法的一些实施例中,将260℃的最高温度维持1小时,作为温度斜坡曲线中的最后步骤。适当的固化温度和时间允许生产展现出适当的热、机械和光学特性的固化聚酰亚胺用于目标显示应用。此种具有260℃的最高温度的相对低温度的固化方法的益处是不需要惰性气氛。没有观察到膜光学特性的降级,在氧气存在下在更高温度下进行的酰亚胺化方法的情况可能也是如此。

[0311] 然而,存在其中更高温度的酰亚胺化方法是合适的情况。在本文公开的聚酰胺酸/聚酰亚胺的一些实施例中,采用325℃至375℃的温度,因为例如对于装置基板应用需要超过350℃的后续加工温度。选择适当的固化温度允许得到实现热、机械和光学特性的最佳平衡的完全固化的聚酰亚胺。由于此非常高的温度,在这些方法实施例中需要惰性气氛。典型地,应采用小于100ppm的氧水平。非常低的氧水平使得能够使用最高的固化温度而无聚合物的显著降解和/或变色。

[0312] 在所有方法实施例中,每个可能的固化步骤中使用的时间量也是重要的工艺考虑因素。一般来说,用于最高温度固化的时间应该保持在最小值。例如,对于350℃固化,在惰性气氛下固化时间可最高达一小时左右;但在400℃,这一时间应被缩短以避免热降解。对于在260℃或低于260℃下的酰亚胺化,固化时间可以是一小时或更长,但是在一些实施例中可能不需要惰性气氛。一般而言,较高的温度指示较短的时间并且不存在大气中的氧。本领域技术人员将认识到优化用于特定最终用途的聚酰亚胺的特性所需的平衡。

[0313] 在一些实施例中,将含有聚酰胺酸的溶液经由热转化方法转化成聚酰亚胺膜。

[0314] 在热转化方法的一些实施例中,将含有聚酰胺酸的溶液涂覆到基体上,以使得所得膜的软烘厚度为10μm至20μm。

[0315] 在热转化方法的一些实施例中,将含有聚酰胺酸的溶液涂覆到基体上,以使得所得膜的软烘厚度小于10μm。

[0316] 在热转化方法的一些实施例中,在热板上以接近模式软烘经涂覆的基体,其中使用氮气来将经旋涂的基体恰好保持在热板上方。

[0317] 在热转化方法的一些实施例中,在热板上以完全接触模式软烘经涂覆的基体,其中经涂覆的基体与热板表面直接接触。

[0318] 在热转化方法的一些实施例中,使用接近模式和完全接触模式的组合在热板上软烘经涂覆的基体。

[0319] 在热转化方法的一些实施例中,使用设定在110℃的热板软烘经涂覆的基体。

[0320] 在热转化方法的一些实施例中,将经涂覆的基体软烘少于10分钟的总时间。

[0321] 在热转化方法的一些实施例中,将软烘的涂覆基体随后在2个预先选择的温度下



固化2个预先选择的时间间隔,其中这些时间间隔可以是相同或不同的。

[0322] 在热转化方法的一些实施例中,将软烘的经涂覆的基体随后在3个预先选择的温度下固化3个预先选择的时间间隔,其中这些时间间隔中的每一个可以是相同或不同的。

[0323] 在热转化方法的一些实施例中,将软烘的涂覆基体随后在4个预先选择的温度下固化4个预先选择的时间间隔,其中这些时间间隔中的每一个可以是相同或不同的。

[0324] 在热转化方法的一些实施例中,将软烘的涂覆基体随后在5个预先选择的温度下固化5个预先选择的时间间隔,其中这些时间间隔中的每一个可以是相同或不同的。

[0325] 在热转化方法的一些实施例中,将软烘的涂覆基体随后在6个预先选择的温度下固化6个预先选择的时间间隔,其中这些时间间隔中的每一个可以是相同或不同的。

[0326] 在热转化方法的一些实施例中,将软烘的涂覆基体随后在7个预先选择的温度下固化7个预先选择的时间间隔,其中这些时间间隔中的每一个可以是相同或不同的。

[0327] 在热转化方法的一些实施例中,将软烘的涂覆基体随后在8个预先选择的温度固化8个预先选择的时间间隔,其中这些时间间隔中的每一个可以是相同或不同的。

[0328] 在热转化方法的一些实施例中,将软烘的涂覆基体随后在9个预先选择的温度下固化9个预先选择的时间间隔,其中这些时间间隔中的每一个可以是相同或不同的。

[0329] 在热转化方法的一些实施例中,将软烘的涂覆基体随后在10个预先选择的温度下固化10个预先选择的时间间隔,其中这些时间间隔中的每一个可以是相同或不同的。

[0330] 在热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度大于80℃。

[0331] 在热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度等于100℃。

[0332] 在热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度大于100℃。

[0333] 在热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度等于150℃。

[0334] 在热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度大于150℃。

[0335] 在热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度等于200℃。

[0336] 在热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度大于200℃。

[0337] 在热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度等于250℃。

[0338] 在热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度大于250℃。

[0339] 在热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度是260℃。

[0340] 在热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度不超过260℃。

[0341] 在热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度大于260℃。

[0342] 在热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度是280℃。

[0343] 在热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度大于280℃。

[0344] 在热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度等于300℃。

[0345] 在热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度大于300℃。

[0346] 在热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度等于350℃。

[0347] 在热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度大于350℃。

[0348] 在热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度等于400℃。

[0349] 在热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度大于400℃。

[0350] 在热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度等于450℃。

[0351] 在热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度大于450℃。

- [0352] 在热转化方法的一些实施例中,预先选择的时间间隔中的一个或多个是2分钟。
- [0353] 在热转化方法的一些实施例中,预先选择的时间间隔中的一个或多个是5分钟。
- [0354] 在热转化方法的一些实施例中,预先选择的时间间隔中的一个或多个是10分钟。
- [0355] 在热转化方法的一些实施例中,预先选择的时间间隔中的一个或多个是15分钟。
- [0356] 在热转化方法的一些实施例中,预先选择的时间间隔中的一个或多个是20分钟。
- [0357] 在热转化方法的一些实施例中,预先选择的时间间隔中的一个或多个是25分钟。
- [0358] 在热转化方法的一些实施例中,预先选择的时间间隔中的一个或多个是30分钟。
- [0359] 在热转化方法的一些实施例中,预先选择的时间间隔中的一个或多个是35分钟。
- [0360] 在热转化方法的一些实施例中,预先选择的时间间隔中的一个或多个是40分钟。
- [0361] 在热转化方法的一些实施例中,预先选择的时间间隔中的一个或多个是45分钟。
- [0362] 在热转化方法的一些中,预先选择的时间间隔中的一个或多个是50分钟。
- [0363] 在热转化方法的一些实施例中,预先选择的时间间隔中的一个或多个是55分钟。
- [0364] 在热转化方法的一些实施例中,预先选择的时间间隔中的一个或多个是60分钟。
- [0365] 在热转化方法的一些实施例中,预先选择的时间间隔中的一个或多个大于60分钟。
- [0366] 在热转化方法的一些实施例中,预先选择的时间间隔中的一个或多个为2分钟至60分钟。
- [0367] 在热转化方法的一些实施例中,预先选择的时间间隔中的一个或多个为2分钟至90分钟。
- [0368] 在热转化方法的一些实施例中,预先选择的时间间隔中的一个或多个为2分钟至120分钟。
- [0369] 在热转化方法的一些实施例中,所述热转化方法在惰性气氛例如 $N_2$ 气体下进行。
- [0370] 在热转化方法的一些实施例中,所述热转化方法在环境大气条件下进行,即没有努力将氧气、水、或其他天然存在的气氛组分排除出所述方法。
- [0371] 在热转化方法的一些实施例中,用于制备聚酰亚胺膜的方法按顺序包括以下步骤:将含有包含一种或多种四羧酸组分和一种或多种二胺组分的聚酰胺酸的溶液涂覆到基体上;软烘所述经涂覆的基体;以多个预先选择的时间间隔在多个预先选择的温度下处理所述经软烘的经涂覆的基体,由此所述聚酰亚胺膜展现出对于用于电子应用像本文公开的那些应用的令人满意的特性。
- [0372] 在热转化方法的一些实施例中,用于制备聚酰亚胺膜的方法按顺序由以下步骤组成:将含有包含一种或多种四羧酸组分和一种或多种二胺组分的聚酰胺酸的溶液涂覆到基体上;软烘所述经涂覆的基体;以多个预先选择的时间间隔在多个预先选择的温度下处理所述经软烘的经涂覆的基体,由此所述聚酰亚胺膜展现出对于用于电子应用像本文公开的那些应用的令人满意的特性。
- [0373] 在热转化方法的一些实施例中,用于制备聚酰亚胺膜的方法按顺序主要由以下步骤组成:将含有包含一种或多种四羧酸组分和一种或多种二胺组分的聚酰胺酸的溶液涂覆到基体上;软烘所述经涂覆的基体;以多个预先选择的时间间隔在多个预先选择的温度下处理所述经软烘的经涂覆的基体,由此所述聚酰亚胺膜展现出对于用于电子应用像本文公开的那些应用的令人满意的特性。

[0374] 典型地,将本文公开的溶液/聚酰亚胺涂覆/固化到支承玻璃基板上以在其余的显示器制作过程中有助于加工。在由显示器制造商确定的过程中的某个时刻,通过机械或激光剥离工艺将聚酰亚胺涂层从支承玻璃基板上移除。这些工艺使作为具有沉积的显示层的膜的聚酰亚胺与玻璃分开,并实现柔性形式。通常,然后将具有沉积层的所述聚酰亚胺膜粘合到较厚但仍然柔性的塑料膜上,以为显示器的随后制作提供支承。

[0375] 还提供了改进型热转化方法,其中转化催化剂通常使酰亚胺化反应在比此类转化催化剂不存在下有可能的更低的温度下进行。

[0376] 在一些实施例中,将含有聚酰胺酸的溶液经由改进型热转化方法转化成聚酰亚胺膜。

[0377] 在改进型热转化方法的一些实施例中,含有聚酰胺酸的溶液进一步含有转化催化剂。

[0378] 在改进型热转化方法的一些实施例中,含有聚酰胺酸的溶液进一步含有选自由叔胺组成的组的转化催化剂。

[0379] 在改进型热转化方法的一些实施例中,含有聚酰胺酸的溶液进一步含有选自下组的转化催化剂,所述组由以下组成:三丁胺、二甲基乙醇胺、异喹啉、1,2-二甲基咪唑、N-甲基咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基-4-咪唑、3,5-二甲基吡啶、3,4-二甲基吡啶、2,5-二甲基吡啶、5-甲基苯并咪唑等。

[0380] 在改进型热转化方法的一些实施例中,转化催化剂以含有聚酰胺酸的溶液的5重量%或更少存在。

[0381] 在改进型热转化方法的一些实施例中,转化催化剂以含有聚酰胺酸的溶液的3重量%或更少存在。

[0382] 在改进型热转化方法的一些实施例中,转化催化剂以含有聚酰胺酸的溶液的1重量%或更少存在。

[0383] 在改进型热转化方法的一些实施例中,转化催化剂以含有聚酰胺酸的溶液的1重量%存在。

[0384] 在改进型热转化方法的一些实施例中,含有聚酰胺酸的溶液进一步含有三丁胺作为转化催化剂。

[0385] 在改进型热转化方法的一些实施例中,含有聚酰胺酸的溶液进一步含有二甲基乙醇胺作为转化催化剂。

[0386] 在改进型热转化方法的一些实施例中,含有聚酰胺酸的溶液进一步含有异喹啉作为转化催化剂。

[0387] 在改进型热转化方法的一些实施例中,含有聚酰胺酸的溶液进一步含有1,2-二甲基咪唑作为转化催化剂。

[0388] 在改进型热转化方法的一些实施例中,含有聚酰胺酸的溶液进一步含有3,5-二甲基吡啶作为转化催化剂。

[0389] 在改进型热转化方法的一些实施例中,含有聚酰胺酸的溶液进一步含有5-甲基苯并咪唑作为转化催化剂。

[0390] 在改进型热转化方法的一些实施例中,含有聚酰胺酸的溶液进一步含有N-甲基咪唑作为转化催化剂。

[0391] 在改进型热转化方法的一些实施例中,含有聚酰胺酸的溶液进一步含有2-甲基咪唑作为转化催化剂。

[0392] 在改进型热转化方法的一些实施例中,含有聚酰胺酸的溶液进一步含有2-乙基-4-咪唑作为转化催化剂。

[0393] 在改进型热转化方法的一些实施例中,含有聚酰胺酸的溶液进一步含有3,4-二甲基吡啶作为转化催化剂。

[0394] 在改进型热转化方法的一些实施例中,含有聚酰胺酸的溶液进一步含有2,5-二甲基吡啶作为转化催化剂。

[0395] 在改进型热转化方法的一些实施例中,将含有聚酰胺酸的溶液涂覆到基体上,以使得所得膜的软烘厚度小于50 $\mu\text{m}$ 。

[0396] 在改进型热转化方法的一些实施例中,将含有聚酰胺酸的溶液涂覆到基体上,以使得所得膜的软烘厚度小于40 $\mu\text{m}$ 。

[0397] 在改进型热转化方法的一些实施例中,将含有聚酰胺酸的溶液涂覆到基体上,以使得所得膜的软烘厚度小于30 $\mu\text{m}$ 。

[0398] 在改进型热转化方法的一些实施例中,将含有聚酰胺酸的溶液涂覆到基体上,以使得所得膜的软烘厚度小于20 $\mu\text{m}$ 。

[0399] 在改进型热转化方法的一些实施例中,将含有聚酰胺酸的溶液涂覆到基体上,以使得所得膜的软烘厚度为10 $\mu\text{m}$ 至20 $\mu\text{m}$ 。

[0400] 在改进型热转化方法的一些实施例中,将含有聚酰胺酸的溶液涂覆到基体上,以使得所得膜的软烘厚度为15 $\mu\text{m}$ 至20 $\mu\text{m}$ 。

[0401] 在改进型热转化方法的一些实施例中,将含有聚酰胺酸的溶液涂覆到基体上,以使得所得膜的软烘厚度是18 $\mu\text{m}$ 。

[0402] 在改进型热转化方法的一些实施例中,将含有聚酰胺酸的溶液涂覆到基体上,以使得所得膜的软烘厚度小于10 $\mu\text{m}$ 。

[0403] 在改进型热转化方法的一些实施例中,在热板上以接近模式软烘经涂覆的基体,其中使用氮气来将经涂覆的基体恰好保持在热板上方。

[0404] 在改进型热转化方法的一些实施例中,在热板上以完全接触模式软烘经涂覆的基体,其中经涂覆的基体与热板表面直接接触。

[0405] 在改进型热转化方法的一些实施例中,使用接近模式和完全接触模式的组合在热板上软烘经涂覆的基体。

[0406] 在改进型热转化方法的一些实施例中,使用设定在80 $^{\circ}\text{C}$ 的热板软烘经涂覆的基体。

[0407] 在改进型热转化方法的一些实施例中,使用设定在90 $^{\circ}\text{C}$ 的热板软烘经涂覆的基体。

[0408] 在改进型热转化方法的一些实施例中,使用设定在100 $^{\circ}\text{C}$ 的热板软烘经涂覆的基体。

[0409] 在改进型热转化方法的一些实施例中,使用设定在110 $^{\circ}\text{C}$ 的热板软烘经涂覆的基体。

[0410] 在改进型热转化方法的一些实施例中,使用设定在120 $^{\circ}\text{C}$ 的热板软烘经涂覆的基

体。

[0411] 在改进型热转化方法的一些实施例中,使用设定在130℃的热板软烘经涂覆的基体。

[0412] 在改进型热转化方法的一些实施例中,使用设定在140℃的热板软烘经涂覆的基体。

[0413] 在改进型热转化方法的一些实施例中,将经涂覆的基体软烘超过10分钟的总时间。

[0414] 在改进型热转化方法的一些实施例中,将经涂覆的基体软烘少于10分钟的总时间。

[0415] 在改进型热转化方法的一些实施例中,将经涂覆的基体软烘少于8分钟的总时间。

[0416] 在改进型热转化方法的一些实施例中,将经涂覆的基体软烘少于6分钟的总时间。

[0417] 在改进型热转化方法的一些实施例中,将经涂覆的基体软烘4分钟的总时间。

[0418] 在改进型热转化方法的一些实施例中,将经涂覆的基体软烘少于4分钟的总时间。

[0419] 在改进型热转化方法的一些实施例中,将经涂覆的基体软烘少于2分钟的总时间。

[0420] 在改进型热转化方法的一些实施例中,将软烘的涂覆基体随后在2个预先选择的温度下固化2个预先选择的时间间隔,其中这些时间间隔可以是相同或不同的。

[0421] 在改进型热转化方法的一些实施例中,将软烘的涂覆基体随后在3个预先选择的温度下固化3个预先选择的时间间隔,其中这些时间间隔中的每一个可以是相同或不同的。

[0422] 在改进型热转化方法的一些实施例中,将软烘的涂覆基体随后在4个预先选择的温度下固化4个预先选择的时间间隔,其中这些时间间隔中的每一个可以是相同或不同的。

[0423] 在改进型热转化方法的一些实施例中,将软烘的涂覆基体随后在5个预先选择的温度下固化5个预先选择的时间间隔,其中这些时间间隔中的每一个可以是相同或不同的。

[0424] 在改进型热转化方法的一些实施例中,将软烘的涂覆基体随后在6个预先选择的温度下固化6个预先选择的时间间隔,其中这些时间间隔中的每一个可以是相同或不同的。

[0425] 在改进型热转化方法的一些实施例中,将软烘的涂覆基体随后在7个预先选择的温度下固化7个预先选择的时间间隔,其中这些时间间隔中的每一个可以是相同或不同的。

[0426] 在改进型热转化方法的一些实施例中,将软烘的涂覆基体随后在8个预先选择的温度下固化8个预先选择的时间间隔,其中这些时间间隔中的每一个可以是相同或不同的。

[0427] 在改进型热转化方法的一些实施例中,将软烘的涂覆基体随后在9个预先选择的温度下固化9个预先选择的时间间隔,其中这些时间间隔中的每一个可以是相同或不同的。

[0428] 在改进型热转化方法的一些实施例中,将软烘的涂覆基体随后在10个预先选择的温度下固化10个预先选择的时间间隔,其中这些时间间隔中的每一个可以是相同或不同的。

[0429] 在改进型热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度大于80℃。

[0430] 在改进型热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度等于100℃。

[0431] 在改进型热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度大于100℃。

[0432] 在改进型热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度等于150℃。

[0433] 在改进型热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度大于150℃。

[0434] 在改进型热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度等于200℃。

- [0435] 在改进型热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度大于200℃。
- [0436] 在改进型热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度等于220℃。
- [0437] 在改进型热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度大于220℃。
- [0438] 在改进型热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度等于230℃。
- [0439] 在改进型热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度大于230℃。
- [0440] 在改进型热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度等于240℃。
- [0441] 在改进型热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度大于240℃。
- [0442] 在改进型热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度等于250℃。
- [0443] 在改进型热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度大于250℃。
- [0444] 在改进型热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度等于260℃。
- [0445] 在改进型热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度大于260℃。
- [0446] 在改进型热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度等于270℃。
- [0447] 在改进型热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度大于270℃。
- [0448] 在改进型热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度等于280℃。
- [0449] 在改进型热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度大于280℃。
- [0450] 在改进型热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度等于290℃。
- [0451] 在改进型热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度大于290℃。
- [0452] 在改进型热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度等于300℃。
- [0453] 在改进型热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度小于300℃。
- [0454] 在改进型热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度小于290℃。
- [0455] 在改进型热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度小于280℃。
- [0456] 在改进型热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度小于270℃。
- [0457] 在改进型热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度小于260℃。
- [0458] 在改进型热转化方法的一些实施例中,预先选择的温度小于250℃。
- [0459] 在改进型热转化方法的一些实施例中,预先选择的时间间隔中的一个或多个是2分钟。
- [0460] 在改进型热转化方法的一些实施例中,预先选择的时间间隔中的一个或多个是5分钟。
- [0461] 在改进型热转化方法的一些实施例中,预先选择的时间间隔中的一个或多个是10分钟。
- [0462] 在改进型转化方法的一些实施例中,预先选择的时间间隔中的一个或多个是15分钟。
- [0463] 在改进型热转化方法的一些实施例中,预先选择的时间间隔中的一个或多个是20分钟。
- [0464] 在改进型热转化方法的一些实施例中,预先选择的时间间隔中的一个或多个是25分钟。
- [0465] 在改进型热转化方法的一些实施例中,预先选择的时间间隔中的一个或多个是30分钟。
- [0466] 在改进型热转化方法的一些实施例中,预先选择的时间间隔中的一个或多个是35分钟。

分钟。

[0467] 在改进型热转化方法的一些实施例中,预先选择的时间间隔中的一个或多个是40分钟。

[0468] 在改进型热转化方法的一些实施例中,预先选择的时间间隔中的一个或多个是45分钟。

[0469] 在改进型热转化方法的一些实施例中,预先选择的时间间隔中的一个或多个是50分钟。

[0470] 在改进型热转化方法的一些实施例中,预先选择的时间间隔中的一个或多个是55分钟。

[0471] 在改进型热转化方法的一些实施例中,预先选择的时间间隔中的一个或多个是60分钟。

[0472] 在改进型热转化方法的一些实施例中,预先选择的时间间隔中的一个或多个大于60分钟。

[0473] 在改进型热转化方法的一些实施例中,预先选择的时间间隔中的一个或多个为2分钟至60分钟。

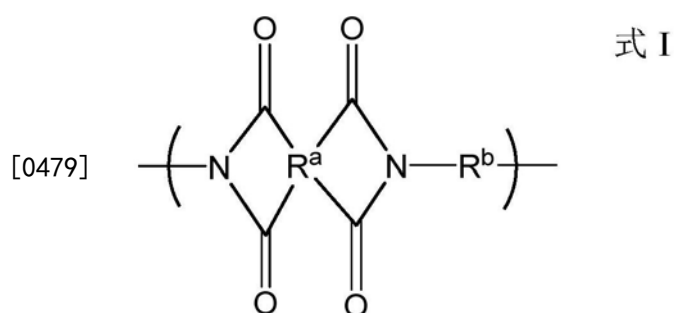
[0474] 在改进型热转化方法的一些实施例中,预先选择的时间间隔中的一个或多个为2分钟至90分钟。

[0475] 在改进型热转化方法的一些实施例中,预先选择的时间间隔中的一个或多个为2分钟至120分钟。

[0476] 4. 电子装置中的玻璃的柔性替代物

[0477] 本文公开的聚酰亚胺膜可以适用于电子显示装置(如OLED和LCD显示器)中的多个层。此类层的非限制性实例包括装置基板、触摸面板、滤光片的基板、覆盖膜等。每种应用的特定材料的特性要求是独特的,并且可以通过本文公开的聚酰亚胺膜的一种或多种适当组成和一种或多种加工条件解决。

[0478] 在一些实施例中,电子装置中的玻璃的柔性替代物是具有式I的重复单元的聚酰亚胺膜



[0480] 其中:

[0481]  $R^a$ 是衍生自一种或多种选自由以下组成的组的酸二酐的四价有机基团:弯曲二酐和芳香族二酐,所述芳香族二酐含有一种或多种包含-O-、-CO-、-NHCO-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-O-或-CR<sub>2</sub>-链或芳香族环之间的直接化学键的芳香族四羧酸组分;

[0482] 并且

[0483]  $R^b$ 是衍生自一种或多种选自由以下组成的组的二胺的二价有机基团:弯曲二胺和

芳香族二胺,所述芳香族二胺包含-O-、-CO-、-NHC(=O)-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-C(=O)-O-或-CR<sub>2</sub>-链或芳香族环之间的直接化学键;

[0484] 其中:

[0485] R在每次出现时是相同或不同的,并且选自由以下组成的组:H、F、烷基和氟烷基;

[0486] 使得:

[0487] 50℃至250℃的平面内热膨胀系数(CTE)是小于50ppm/℃;

[0488] 对于在空气中在260℃下固化的聚酰亚胺膜,玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>)大于250℃;

[0489] 1%TGA失重温度是大于350℃;

[0490] 拉伸模量是1.5GPa至5.0GPa;

[0491] 断裂伸长率大于10%;

[0492] 对于10-μm膜,光延迟是小于20nm;

[0493] 在633nm处的双折射率小于0.007;

[0494] 雾度小于1.0%;

[0495] b\*小于5;

[0496] 在400nm处的透射率大于45%;

[0497] 在430nm处的透射率大于80%;

[0498] 在450nm处的透射率大于85%;

[0499] 在550nm处的透射率大于88%;并且

[0500] 在750nm处的透射率大于90%。

[0501] 在一些实施例中,电子装置中的玻璃的柔性替代物是具有式I的重复单元和本文公开的组成的聚酰亚胺膜。

#### [0502] 5. 电子装置

[0503] 可得益于具有一个或多个包括至少一种如本文所述的化合物的层的有机电子装置包括但不限于:(1)将电能转换为辐射的装置(例如发光二极管、发光二极管显示器、照明装置、光源、或二极管激光器),(2)通过电子方法检测信号的装置(例如光电检测器、光电导电池、光敏电阻器、光控继电器、光电晶体管、光电管、IR检测器、生物传感器),(3)将辐射转换为电能的装置(例如光伏装置或太阳能电池),(4)将一个波长的光转换成更长波长的光的装置(例如,下变频磷光体装置);以及(5)包括一个或多个电子部件的装置,所述电子部件包括一个或多个有机半导体层(例如,晶体管或二极管)。根据本发明的组合物的其他用途包括用于记忆存储装置的涂覆材料、抗静电膜、生物传感器、电致变色装置、固体电解电容器、储能装置(如可再充电电池)和电磁屏蔽应用。

[0504] 图1中示出可以充当如本文描述的玻璃的柔性替代物的聚酰亚胺膜的一个图示。柔性膜100可以具有如本公开的实施例中描述的特性。在一些实施例中,可以充当玻璃的柔性替代物的聚酰亚胺膜被包括在电子装置中。图2说明电子装置200是有机电子装置时的情况。装置200具有基板100、阳极层110和第二电接触层、阴极层130、以及在它们之间的光活性层120。可以任选地存在额外的层。邻近阳极的可以是空穴注入层(未示出),有时称为缓冲层。邻近空穴注入层的可以是包含空穴传输材料的空穴传输层(未示出)。邻近阴极的可以是包含电子传输材料的电子传输层(未示出)。作为一种选择,装置可以使用一个或多个紧邻阳极110的额外的空穴注入层或空穴传输层(未示出)和/或一个或多个紧邻阴极130的



额外的电子注入层或电子传输层(未示出)。在110与130之间的层单独地且统称为有机活性层。可以或可以不存在的额外的层包括滤光片、触摸面板和/或护板。这些层中的一个或多个(除了基板100外)也可以由本文公开的聚酰亚胺膜制成。

[0505] 参考图2,不同的层将在本文中进一步论述。但是,此论述也适用于其他配置。

[0506] 在一些实施例中,不同的层具有以下厚度范围:基板100,5-100微米,阳极110,500-5000 Å,在一些实施例中,1000-2000 Å;空穴注入层(未示出),50-2000 Å,在一些实施例中,200-1000 Å;空穴传输层(未示出),50-3000 Å,在一些实施例中,200-2000 Å;光活性层120,10-2000 Å,在一些实施例中,100-1000 Å;电子传输层(未示出),50-2000 Å,在一些实施例中,100-1000 Å;阴极130,200-10000 Å,在一些实施例中,300-5000 Å。所希望的层厚度的比率将取决于所用材料的确切性质。

[0507] 在一些实施例中,有机电子装置(OLED)含有如本文公开的玻璃的柔性替代物。

[0508] 在一些实施例中,有机电子装置包括基板、阳极、阴极和在其间的光活性层,并且进一步包括一个或多个额外的有机活性层。在一些实施例中,所述额外的有机活性层是空穴传输层。在一些实施例中,所述额外的有机活性层是电子传输层。在一些实施例中,所述额外的有机层是空穴传输层和电子传输层两者。

[0509] 阳极110是对于注入正电荷载体尤其有效的电极。其可由例如含有金属、混合金属、合金、金属氧化物或混合金属氧化物的材料制成,或者其可为导电聚合物、以及它们的混合物。合适的金属包括第11族金属,第4、5和6族中的金属和第8-10族的过渡金属。如果阳极是要透光的,则一般使用第12、13和14族金属的混合金属氧化物,如氧化铟锡。阳极还可包含有机材料如聚苯胺,如在“Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymer[由可溶性导电聚合物制成的柔性发光二极管]”,Nature[自然],第357卷,第477-479页(1992年6月11日)中所述。阳极和阴极中的至少一个应是至少部分透明的以允许产生的光被观察到。

[0510] 任选的空穴注入层可以包括空穴注入材料。术语“空穴注入层”或“空穴注入材料”旨在意指导电或半导体材料,并且在有机电子装置中可具有一种或多种功能,包括但不限于下层的平面化、电荷传输和/或电荷注入特性、杂质如氧或金属离子的清除、以及有利于或改善有机电子装置的性能的其他方面。空穴注入材料可以是聚合物、低聚物或小分子,并且可以是呈溶液、分散体、悬浮液、乳液、胶体混合物或其他组合物的形式。

[0511] 空穴注入层可用聚合物材料形成,如聚苯胺(PANI)或聚乙烯二氧噻吩(PEDOT),这些聚合物材料通常掺杂有质子酸。质子酸可以是例如聚(苯乙烯磺酸)、聚(2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙磺酸)等。空穴注入层120可包含电荷转移化合物等,如酞菁铜和四硫富瓦烯-四氰基对苯二醌二甲烷体系(TTF-TCNQ)。在一些实施例中,空穴注入层120由导电聚合物和形成胶体的聚合物酸的分散体制成。此类材料已经在例如公布的美国专利申请2004-0102577、2004-0127637和2005-0205860中描述。

[0512] 其他层可包含空穴传输材料。用于空穴传输层的空穴传输材料的实例已概述于例如Y.Wang的Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology[柯克·奥思默化工百科全书],第四版,第18卷,第837-860页,1996中。空穴传输小分子和聚合物二者均可使用。常用的空穴传输分子包括但不限于:4,4',4"-三(N,N-二苯基-氨基)-三苯胺(TDATA);4,

4',4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯基-氨基)-三苯胺(MTDATA);N,N'--二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-[1,1'-联苯基]-4,4'-二胺(TPD);4,4'-双(咔唑-9-基)联苯(CBP);1,3-双(咔唑-9-基)苯(mCP);1,1-双[(二-4-甲基苯基氨基)苯基]环己烷(TAPC);N,N'-双(4-甲基苯基)-N,N'-双(4-乙基苯基)-[1,1'-(3,3'-二甲基)联苯基]-4,4'-二胺(ETPD);四-(3-甲基苯基)-N,N,N',N'-2,5-苯二胺(PDA); $\alpha$ -苯基-4-N,N-二苯基氨基苯乙烯(TPS);对-(二乙基氨基)苯甲醛二苯腙(DEH);三苯胺(TPA);双[4-(N,N-二乙基氨基)-2-甲基苯基](4-甲基苯基)甲烷(MPMP);1-苯基-3-[对-(二乙基氨基)苯乙烯基]-5-[对-(二乙基氨基)苯基]吡啶啉(PPR或DEASP);1,2-反式-双(9H-咔唑-9-基)环丁烷(DCZB);N,N,N',N'-四(4-甲基苯基)-(1,1'-联苯基)-4,4'-二胺(TTB);N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双-(苯基)联苯胺( $\alpha$ -NPB);以及卟啉化合物,如酞菁铜。常用的空穴传输聚合物包括但不限于聚乙烯咔唑、(苯基甲基)聚硅烷、聚(二氧噻吩)、聚苯胺、以及聚吡咯。还可能通过将空穴传输分子如上述那些掺入聚合物如聚苯乙烯和聚碳酸酯中来获得空穴传输聚合物。在一些情况下,使用三芳基胺聚合物,尤其是三芳基胺-苄共聚物。在一些情况下,所述聚合物和共聚物是可交联的。可交联的空穴传输聚合物的实例可在例如公布的美国专利申请2005-0184287和公布的PCT申请W0 2005/052027中找到。在一些实施例中,空穴传输层掺杂有p型掺杂剂,如四氟四氰基醌二甲烷和茈-3,4,9,10-四羧基-3,4,9,10-二酐。

[0513] 根据装置的应用,光活性层120可以是由所施加的电压激活的发光层(如在发光二极管或发光电化学电池中)、吸收光并且发射具有更长波长的光的材料层(如在下变频磷光体装置中)、或响应于辐射能并且在或不在所施加的偏压下生成信号的材料层(如在光电检测器或光伏装置中)。

[0514] 在一些实施例中,光活性层包含化合物,所述化合物包含作为光活性材料的发射化合物。在一些实施例中,光活性层进一步包含主体材料。主体材料的实例包括但不限于蒽、菲、苯并菲、菲咯啉、萘、蒽、喹啉、异喹啉、喹喔啉、苯基吡啶、咔唑、吡啶并咔唑、呋喃、苯并呋喃、二苯并呋喃、苯并二呋喃和金属喹啉络合物。在一些实施例中,主体材料是氘代的。

[0515] 在一些实施例中,光活性层包含(a)能够具有380至750nm的发射最大值的电致发光的掺杂剂,(b)第一主体化合物,以及(c)第二主体化合物。上文描述了合适的第二主体化合物。

[0516] 在一些实施例中,光活性层仅包括(a)能够具有380至750nm的发射最大值的电致发光的掺杂剂,(b)第一主体化合物,以及(c)第二主体化合物,其中不存在将实质上改变层的操作原理或区别特征的额外材料。

[0517] 在一些实施例中,基于在光活性层中的重量,第一主体以比第二主体更高的浓度存在。

[0518] 在一些实施例中,光活性层中第一主体与第二主体的重量比是10:1至1:10。在一些实施例中,所述重量比是6:1至1:6;在一些实施例中,5:1至1:2;在一些实施例中,3:1至1:1。

[0519] 在一些实施例中,掺杂剂与总主体的重量比是1:99至20:80;在一些实施例中,5:95至15:85。

[0520] 在一些实施例中,光活性层包含(a)发射红光的掺杂剂,(b)第一主体化合物,以及

(c) 第二主体化合物。

[0521] 在一些实施例中,光活性层包含(a)发射绿光的掺杂剂,(b)第一主体化合物,以及(c)第二主体化合物。

[0522] 在一些实施例中,光活性层包含(a)发射黄光的掺杂剂,(b)第一主体化合物,以及(c)第二主体化合物。

[0523] 任选的层可以同时起到促进电子传输的作用,并且还用作约束层以防止激子在层界面处淬灭。优选地,所述层促进电子移动性并减少激子淬灭。

[0524] 在一些实施例中,此类层包括其他电子传输材料。可以用于任选的电子传输层的电子传输材料的实例包括金属螯合的类喹星(oxinoid)化合物,包括金属喹啉盐衍生物,如三(8-羟基喹啉)铝(AlQ)、双(2-甲基-8-羟基喹啉)(对-苯基苯酚)铝(BAlq)、四-(8-羟基喹啉)铪(HfQ)和四-(8-羟基喹啉)锆(ZrQ);和唑类化合物,如2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD)、3-(4-联苯基)-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑(TAZ)、和1,3,5-三(苯基-2-苯并咪唑)苯(TPBI);喹啉衍生物,如2,3-双(4-氟苯基)喹啉;菲咯啉,如4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(DPA)和2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(DDPA);三嗪;富勒烯;及其混合物。在一些实施例中,所述电子传输材料选自自由以下组成的组:金属喹啉盐和菲咯啉衍生物。在一些实施例中,所述电子传输层进一步包含n型掺杂剂。N型掺杂剂材料是众所周知的。n型掺杂剂包括但不限于第1族和第2族金属;第1族和第2族金属盐,如LiF、CsF和Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>;第1族和第2族金属有机化合物,如喹啉锂;以及分子n型掺杂剂,如隐色染料、金属络合物,如W<sub>2</sub>(hpp)<sub>4</sub>(其中hpp=1,3,4,6,7,8-六氢-2H-嘧啶并-[1,2-a]-嘧啶)和二茂钴、四硫杂并四苯、双(亚乙基二硫代)四硫富瓦烯、杂环基团或二价基团、以及杂环基团或二价基团的二聚体、低聚物、聚合物、二螺化合物和多环化物。

[0525] 可以在电子传输层上沉积任选的电子注入层。电子注入材料的实例包括但不限于含Li的有机金属化合物,LiF、Li<sub>2</sub>O、喹啉锂;含Cs的有机金属化合物,CsF、Cs<sub>2</sub>O和Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>。所述层可与下面的电子传输层、上面覆盖的阴极或两者反应。当存在电子注入层时,沉积的材料通常量在1-100 Å的范围内,在一些实施例中1-10 Å。

[0526] 阴极130是对于注入电子或负电荷载体尤其有效的电极。阴极可以是具有低于阳极的功函的任何金属或非金属。用于阴极的材料可以选自第1族的碱金属(例如,Li、Cs),第2族(碱土)金属,第12族金属,包括稀土元素和镧系元素,以及铜系元素。可以使用如铝、铟、钙、钡、钕和镁、以及组合的材料。

[0527] 已知在有机电子装置中具有其他层。例如,在阳极110与空穴注入层(未示出)之间可存在多个层(未示出)以控制注入的正电荷的量和/或提供层的带隙匹配,或用作保护层。可以使用本领域已知的层,如铜酞菁、氮氧化硅、碳氟化合物、硅烷,或金属(如Pt)的超薄层。可替代地,可以对阳极层110、活性层120、或阴极层130中的一些或全部进行表面处理以增加电荷载体传输效率。优选通过平衡发射极层中的正电荷和负电荷来确定每个部件层的材料的选择,以提供具有高电致发光效率的装置。

[0528] 应当理解,每个功能层可由多于一个层构成。

[0529] 装置层通常可以通过任何沉积技术或技术的组合形成,包括气相沉积、液相沉积和热转移。可使用如玻璃、塑料和金属的基板。可使用常规的气相沉积技术,如热蒸发、化学气相沉积等。可使用常规的涂覆或印刷技术,包括但不限于旋涂、浸涂、卷对卷技术、喷墨印

刷、连续喷嘴印刷、丝网印刷、凹版印刷等,由合适溶剂中的溶液或分散体来施用有机层。

[0530] 对于液相沉积方法,本领域技术人员可容易地确定用于特定化合物或相关类别化合物的合适溶剂。对于一些应用,希望这些化合物溶解于非水溶剂中。此类非水溶剂可以是相对极性的,如C<sub>1</sub>至C<sub>20</sub>醇、醚和酸酯,或可以是相对非极性的,如C<sub>1</sub>至C<sub>12</sub>烷烃或芳香族化合物如甲苯、二甲苯、三氟甲苯等。其他合适的用于制造包括新化合物的液体组合物(如本文所述的作为溶液或分散体)的液体包括但不限于氯化烃(如二氯甲烷、氯仿、氯苯)、芳烃(如取代的和未取代的甲苯和二甲苯,包括三氟甲苯)、极性溶剂(如四氢呋喃(THF)、N-甲基吡咯烷酮)、酯(如乙酸乙酯)、醇(异丙醇)、酮(环戊酮)、以及它们的混合物。用于电致发光材料的合适溶剂已经在例如公布的PCT申请W02007/145979中进行了描述。

[0531] 在一些实施例中,所述装置通过将空穴注入层、空穴传输层和光活性层液相沉积,以及通过将阳极、电子传输层、电子注入层和阴极气相沉积到柔性基板上而制成。

[0532] 应当理解,可通过优化装置中的其他层来提高装置的效率。例如,可使用更有效的阴极如Ca、Ba或LiF。导致操作电压降低或增加量子效率的成型基板和新型空穴传输材料也是可应用的。还可增加额外层以定制各个层的能级并且促进电致发光。

[0533] 在一些实施例中,所述装置按顺序具有以下结构:基板、阳极、空穴注入层、空穴传输层、光活性层、电子传输层、电子注入层、阴极。

[0534] 尽管与本文所述的那些类似或等同的方法和材料可用于本发明的实践或测试中,但是在下面描述了合适的方法和材料。此外,材料、方法和实例仅为说明性的并且不旨在是限制性的。本文提及的所有的公开物、专利申请、专利、以及其他参考文献均通过援引以其全文并入本文。

#### [0535] 实例

[0536] 本文所述的概念将在以下实例中进一步说明,这些实例不限制权利要求中所述的本发明的范围。

[0537] 特定的膜特性将由每种情况下使用的组合物和酰亚胺化方法决定。

[0538] 在一些实施例中,对于在空气中在260℃下固化的膜,如本文公开的聚酰亚胺膜具有大于250℃的T<sub>g</sub>。

[0539] 在一些实施例中,如本文公开的聚酰亚胺膜具有50℃至250℃的小于70ppm/℃的平面内热膨胀系数(CTE)

[0540] 在一些实施例中,如本文公开的聚酰亚胺膜具有对于10-μm膜,在550nm处测量的小于约20nm的光延迟。

[0541] 在一些实施例中,如本文公开的聚酰亚胺膜具有小于4的b\*。

[0542] 代表性样品组合物包括:

二酐//二胺	比率
ODPA//HFBAPP	100//100
ODPA//TFMB/APB133	100//75/25
ODPA//TFMB/APB133	100//90/10
ODPA/a-BPDA//22TFMB/APB133	50/50//85/15
ODPA//APB133/TFMB	100//85/15
ODPA//APB133/TFMB	100//20/80

PMDA/ODPA//bisp/TFMB	65/35//35/65
ODPA//3,40DA	100//100
ODPA//3,40DA/MPD	100//40/60
ODPA//3,40DA/TFMB	100//50/50
ODPA//3,3DDS/TFMB	100//80/20
ODPA//BisP/MPD (90:10)	100//90/10
ODPA//TFMB/APB-133	100//90/10
ODPA//Bis P	100//100
ODPA/BPDA//Bis P	90/10//100
ODPA//TFMB/APB133/Bis P	100//80/10/10
ODPA//Bis P/MPD	100//80/20
ODPA/PMDA//TFMB	60/40//100
ODPA/PMDA//TFMB	60/40//100
ODPA/PMDA//TFMB	65/35//100
ODPA/PMDA//TFMB	65/35//100
ODPA//TFMB	100//100
ODPA//TFMB	100//100
BPDA/a-BPDA//TFMB/APB133	75/25//75/25
ODPA/a-BPDA//TFMB/APB133	50/50//85/15

[0544] 实例A-在DMAC中的ODPA//TFMB/APB-133 (100//80/20) 的聚酰胺酸共聚物的制备

[0545] 向配备有氮气入口和出口、机械搅拌器和热电偶的1升反应烧瓶中装入24.72g的三氟甲基联苯胺 (TFMB) 和200g的二甲基乙酰胺 (DMAC)。将混合物在室温下在氮气下搅拌约30分钟以溶解TFMB。之后,添加5.64g的1,3,3-氨基苯氧基苯 (APB-133) 与50g DMAC。在二胺溶解后,在搅拌下将29.64g的氧双邻苯二甲酸酐 (ODPA) 与90g的DMAC一起添加到反应中。控制二酐的添加速率,以便保持最大反应温度<40℃。使二酐溶解并反应,并将聚酰胺酸 (PAA) 溶液搅拌约24小时。此后,以0.10g增量添加ODPA以便以受控的方式提高聚合物的分子量和聚合物溶液的粘度。使用博勒飞 (Brookfield) 锥板式粘度计以通过从反应烧瓶中取出小样品进行测试来监测溶液粘度。添加总计0.20g的ODPA。

[0546] 在温和搅拌下在室温下使反应再进行72小时以允许聚合物平衡。聚合物溶液的最终粘度是在25℃下10467cps。将烧瓶的内容物倒入1升HDPE瓶中,紧密加盖并储存在冰箱中供以后使用。

[0547] 实例1-将聚酰胺酸溶液旋涂且酰亚胺化为聚酰亚胺涂层。

[0548] 将来自实例A的一部分聚酰胺酸溶液通过Whatman PolyCap HD 0.45μm绝对过滤器压力过滤到EFD Nordsen分配注射器筒中。将此注射器筒附接至EFD Nordsen分配单元以将数ml聚合物溶液施用到6”硅晶片上并旋涂。改变旋转速度以便获得约18μm的所希望的软烘厚度。在涂覆后通过以下方式完成软烘:将经涂覆的晶片放置到设定在110℃的热板上,首先以接近模式(氮气流将晶片保持刚好离开热板的表面)持续1分钟,随后与热板表面直接接触持续3分钟。在Tencor轮廓曲线仪上通过从晶片上除去涂层的区段且然后测量晶片的涂覆区域与未经涂覆区域之间的差异来测量软烘膜的厚度。旋涂条件根据需要变化以在

晶片表面上获得所希望的约15 $\mu$ m均匀涂层。

[0549] 之后,测定旋涂条件,将数个晶片涂覆、软烘且然后将这些经涂覆的晶片置于对流烘箱中。在关闭烘箱门后,将烘箱以2.5 $^{\circ}$ C/min斜升至100 $^{\circ}$ C并保持约30min,然后将温度以4 $^{\circ}$ C/min斜升至260 $^{\circ}$ C并保持60min。固化曲线在空气气氛下进行。此后,停止加热并使温度缓慢返回至环境温度(无外部冷却)。之后,将晶片从炉中取出并通过用刀刻划在晶片的边缘周围的涂层且然后将晶片浸泡在水中至少数小时以从晶片上剥离涂层来从晶片上移除涂层。使所得聚酰亚胺膜干燥且然后进行各种特性测量。聚酰亚胺膜展现出2.1的b\*和35nm的光延迟。

[0550] 额外的合成实例和对比实例

[0551] 实例B-在NMP中的ODPA//Bis-P/TFMB 100//90/10的聚酰胺酸共聚物的制备。

[0552] 以与以上实例A中进行的方式类似的方式在NMP中制备含有聚酰胺酸ODPA//Bis-P/TFMB 100//90/10的此溶液,除了特定的二酐和二胺及其相应的相对量适合于此目标组合物之外。将所制备的溶液倒入2升HDPE瓶中,紧密加盖并储存在冰箱中供以后使用。

[0553] 实例2-在环境大气条件下将聚酰胺酸溶液旋涂并酰亚胺化为ODPA//Bis-P/TFMB 100//90/10聚酰亚胺涂层。

[0554] 以与以上实例1中描述的方式类似的方式,将在实例B中制备的含有聚酰胺酸共聚物的溶液过滤,涂覆到6"硅晶片上,软烘,并且酰亚胺化。酰亚胺化温度曲线的最高固化温度为260 $^{\circ}$ C,并且所述过程在环境大气条件下进行。然后停止加热并使温度缓慢返回至环境温度(无外部冷却)。之后,将晶片从炉中取出并通过用刀刻划在晶片的边缘周围的涂层且然后将晶片浸泡在水中至少数小时以从晶片上剥离涂层来从晶片上移除涂层。使所得聚酰亚胺膜干燥且然后进行各种特性测量。例如,使用Hunter Lab分光光度计在350nm-780nm的波长范围内测量b\*和黄度指数以及透射率%(%T)。光学双折射率是用具有543nm激光的Metricon仪器测量的。光延迟是用Axoscan仪器在550nm下测量的。使用如适于本文报道的具体参数的热重量分析和热机械分析的组合进行对膜的热测量。使用来自英斯特朗公司(Instron)的设备测量机械特性。在表1中呈现此膜的特性测量。

[0555] 实例3-在惰性气氛下将聚酰胺酸溶液旋涂并酰亚胺化为ODPA//Bis-P/TFMB100//90/10聚酰亚胺涂层。

[0556] 以与以上实例1中描述的方式类似的方式,将在实例B中制备的含有聚酰胺酸共聚物的溶液过滤,涂覆到6"硅晶片上,软烘,并且酰亚胺化。酰亚胺化温度曲线的最高固化温度为260 $^{\circ}$ C,并且所述过程在氮气气氛中进行。然后停止加热并使温度缓慢返回至环境温度(无外部冷却)。之后,将晶片从炉中取出并通过用刀刻划在晶片的边缘周围的涂层且然后将晶片浸泡在水中至少数小时以从晶片上剥离涂层来从晶片上移除涂层。使所得聚酰亚胺膜干燥且然后进行各种特性测量。例如,使用Hunter Lab分光光度计在350nm-780nm的波长范围内测量b\*和黄度指数以及透射率%(%T)。光学双折射率是用具有543nm激光的Metricon仪器测量的。光延迟是用Axoscan仪器在550nm下测量的。使用如适于本文报道的具体参数的热重量分析和热机械分析的组合进行对膜的热测量。使用来自英斯特朗公司(Instron)的设备测量机械特性。在表1中呈现此膜的特性测量。

[0557] 表1.在空气和氮气中酰亚胺化的ODPA//Bis-P/TFMB 100//90/10膜的特性。

[0558]

膜特性		实例 2	实例 3
	组成 (摩尔%)	ODPA//Bis-P/TFMB 100//90/10	ODPA//Bis-P/TFMB 100//90/10
	固化温度 (°C) / 气氛	260/空气	260/N <sub>2</sub>
热特性	膜厚度 (μm)	10.5	13.2
	T <sub>g</sub> (°C)	259	261
	CTE (ppm/°C)	66.14	66.90
	1.0% TGA WT 损失 (°C)	459.4	469.9
机械特性	拉伸模量 (GPa)	3.05	3.18
	拉伸强度 (MPa)	98.89	102.69
	断裂伸长率 (%)	61.53	64.52
	YI	3.77	4.39
光学特性	b*	2.51	2.64
	在 550 nm 处的 R <sub>TH</sub> (nm)	18	19.70

[0559] 应注意的是,对于在空气和氮气中酰亚胺化的膜,对热、机械和光学特性都进行有利地比较。显著地,对于本文公开的许多应用,在环境气氛下制备的膜的颜色特性可以优于在N<sub>2</sub>情况下的颜色特性。两种膜在550nm处具有小于20nm的R<sub>TH</sub>。

[0560] 实例C、D、E、F、G、H和对比实例A-具有以下组成的在NMP中的聚酰胺酸共聚物的制备:

[0561] 实例C:ODPA//3,3' DDS 100//100

[0562] 实例D:ODPA//Bis-P 100//100

[0563] 实例E:ODPA//BIS-P/MPD 100//90/10

[0564] 实例F:ODPA/6FDA//Bis-P 90/10//100

[0565] 实例G:ODPA/6FDA//Bis-P/TFMB 90/10//90/10

[0566] 实例H:ODPA/a-BPDA//Bis-P/TFMB 60/40//90/10

[0567] 对比实例A:BPDA//Bis-P 100//100

[0568] 在NMP中使用与以上对于实例A和B公开的那些类似的步骤制备含有具有以上组成

的聚酰胺酸的溶液,除了特定的二酐和二胺及其相应的相对量适合于这些目标组合物之外。将所制备的溶液倒入2升HDPE瓶中,紧密加盖并储存在冰箱中供以后使用。

[0569] 实例4、5、6、7、8、9和对比实例1-具有以下组成的聚酰胺酸溶液的旋涂和酰亚胺化:

[0570] 实例4:ODPA//3,3' DDS 100//100

[0571] 实例5:ODPA//Bis-P 100//100

[0572] 实例6:ODPA//BIS-P/MPD 100//90/10

[0573] 实例7:ODPA/6FDA//Bis-P 90/10//100

[0574] 实例8:ODPA/6FDA//Bis-P/TFMB 90/10//90/10

[0575] 实例9:ODPA/a-BPDA//Bis-P/TFMB 60/40//90/10

[0576] 对比实例1:BPDA//Bis-P 100//100

[0577] 以与以上实例1-3中描述的方式类似的方式,将在实例C-H和对比实例A中制备的含有聚酰胺酸共聚物的溶液过滤,涂覆到6"硅晶片上,软烘,并且酰亚胺化。在所有情况下酰亚胺化温度曲线的最高固化温度为260℃,并且所述过程在环境大气条件下或在氮气氛围中进行(参见表2a和表2b)。然后停止加热并使温度缓慢返回至环境温度(无外部冷却)。之后,将晶片从炉中取出并通过用刀刻划在晶片的边缘周围的涂层且然后将晶片浸泡在水中至少数小时以从晶片上剥离涂层来从晶片上移除涂层。使所得聚酰亚胺膜干燥且然后进行各种特性测量。例如,使用Hunter Lab分光光度计在350nm-780nm的波长范围内测量b\*和黄度指数以及透射率%(%T)。光学双折射率是用具有543nm激光的Metricon仪器测量的。光延迟是用Axoscan仪器在550nm下测量的。使用如适于本文报道的具体参数的热重量分析和热机械分析的组合进行对膜的热测量。使用来自英斯特朗公司(Instron)的设备测量机械特性。在表2a和2b中呈现这些膜的特性测量。

[0578] 表2a. 聚酰亚胺膜的特性



[0579]

膜特性		实例 4	实例 5	对比实例 1
	组成 (摩尔%)	ODPA//3,3'DDS 100//100	ODPA//Bis-P 100//100	BPDA//Bis-P 100//100
	固化温度 (°C) / 气氛	260/空气	260/空气	260/N <sub>2</sub>
	膜厚度 (μm)	9.87	10.31	10.20
热特性	T <sub>g</sub> (°C)	251	259	278
	CTE (ppm/°C)	43	63.14	56.13
	1.0% TGA WT 损 失 (°C)	453	471.58	470.65
机械特性	拉伸模量 (GPa)	4.29		
	拉伸强度 (MPa)	145.71		
	断裂伸长率 (%)	5.18		
光学特性	YI		11.99	17.77
	b*	7.28	6.83	11.01
	在 550 nm 处的 R <sub>TH</sub> (nm)	20.19	14.14	36.25

[0580] 表2b. 聚酰亚胺膜的特性

[0581]

		实例 6	实例 7	实例 8	实例 9
	组成 (摩尔 %)	ODPA//Bis-P/MPD 100//90/10	ODPA/6FDA//Bis-P 90/10//100	ODPA/6FDA//Bis-P/TFMB 90/10//90/10	ODPA/a-BPDA//Bis-P/TFMB 60/40//90/10
膜特性	固化温度 (°C)/气氛	260/空气	260/空气	260/空气	260/空气
	膜厚度 (μm)	9.5	9.84	10.18	10.40
	T <sub>g</sub> (°C)	265	261	261	269
热特性	CTE	57.9	61.27	61.12	60.40
	1.0% TGA WT 损失 (°C)	468.1	476.5	480.37	473.69
	拉伸模量 (GPa)		3.03	3.01	2.86
机械特性	拉伸强度 (MPa)		112.12	101.95	103.12
	断裂伸长率 (%)		9.37	13.28	5.57
	YI	5.37	4.46	5.49	5.91
光学特性	b*	3.54	2.65	3.19	3.45
	在 550 nm 处的 R <sub>TH</sub> (nm)	15	13.7	19.5	15.8

[0582] 发现本文公开的组合物膜具有高于250°C的T<sub>g</sub>连同在550nm处的低R<sub>TH</sub>。对比实例1的二酐组分是相对刚性的,并且相关的聚酰亚胺在550nm处展现出显著更高的R<sub>TH</sub>。

[0583] 实例I-R-具有以下组成的在NMP中的聚酰胺酸共聚物的制备:

[0584] 实例I:ODPA//3,3' DDS/TFMB 100//80/20

[0585] 实例J:ODPA//Bis-M/TFMB 100//50/50

[0586] 实例K:ODPA///TFMB/Bis-P/APB-133 100//50/45/5

[0587] 实例L:ODPA//Bis-P/TFMB/APB-133 100//60/30/10

- [0588] 实例M:ODPA/6FDA//Bis-P/TFMB/APB-133 90/10//60/30/10  
[0589] 实例N:ODPA/M1225//Bis-P/TFMB/APB-133 90/10//50/40/10  
[0590] 实例O:ODPA/M1225//Bis-P/TFMP 50/50//90/10  
[0591] 实例P:ODPA//TFMB/APB-133 100//90/10  
[0592] 实例Q:ODPA//TFMB 100//100  
[0593] 实例R:ODPA//TFMB/Bis-P 100//80/20

[0594] 在NMP中使用与以上对于实例A和B公开的那些类似的步骤制备含有具有以上组成的聚酰胺酸的溶液,除了特定的二酐和二胺及其相应的相对量适合于这些目标组合物之外。将所制备的溶液倒入2升HDPE瓶中,紧密加盖并储存在冰箱中供以后使用。

[0595] 实例10-19-具有以下组成的聚酰胺酸溶液的旋涂和酰亚胺化:

- [0596] 实例10:ODPA//3,3' DDS/TFMB 100//80/20  
[0597] 实例11:ODPA//Bis-M/TFMB 100//50/50  
[0598] 实例12:ODPA//TFMB/Bis-P/APB-133 100//50/45/5  
[0599] 实例13:ODPA//Bis-P/TFMB/APB-133 100//60/30/10  
[0600] 实例14:ODPA/6FDA//Bis-P/TFMB/APB-133 90/10//60/30/10  
[0601] 实例15:ODPA/M1225//Bis-P/TFMB/APB-133 90/10//50/40/10  
[0602] 实例16:ODPA/M1225//Bis-P/TFMP 50/50//90/10  
[0603] 实例17:ODPA//TFMB/APB-133 100//90/10  
[0604] 实例18:ODPA//TFMB 100//100  
[0605] 实例19:ODPA//TFMB/Bis-P 100//80/20

[0606] 以与以上实例1-3和4-9中描述的方式类似的方式,将在实例I-R中制备的含有聚酰胺酸共聚物的溶液过滤,涂覆到6"硅晶片上,软烘,并且酰亚胺化。在所有情况下酰亚胺化温度曲线的固化温度不超过260℃,并且所述过程在环境大气条件下或在氮气气氛中进行(参见表3a、表3b和表3c)。然后停止加热并使温度缓慢返回至环境温度(无外部冷却)。之后,将晶片从炉中取出并通过用刀刻划在晶片的边缘周围的涂层且然后将晶片浸泡在水中至少数小时以从晶片上剥离涂层来从晶片上移除涂层。使所得聚酰亚胺膜干燥且然后进行各种特性测量。例如,使用Hunter Lab分光光度计在350nm-780nm的波长范围内测量b\*和黄度指数以及透射率%(%T)。光学双折射率是用具有543nm激光的Metricon仪器测量的。光延迟是用Axoscan仪器在550nm下测量的。使用如适于本文报道的具体参数的热重量分析和热机械分析的组合进行对膜的热测量。使用来自英斯特朗公司(Instron)的设备测量机械特性。在表3a、3b和3c中呈现这些膜的特性测量。

[0607] 表3a. 聚酰亚胺膜的特性

膜特性		实例 10	实例 11	实例 12
	组成(摩尔%)	ODPA//3,3'DDS /TFMB 100//80/20	ODPA//Bis-M/TFM B 100//50/50	ODPA//TFMB/B s-P/APB- 133 100//50/45/5
	固化温度 (°C) /气氛	260/空气	260/空气	260/空气
热特性	膜厚度 (μm)	9.8	10.65	10.12
	T <sub>g</sub> (°C)	252	237	261
	CTE (ppm/°C)	48		61.21
	1.0% TGA WT 损失(°C)	461	474.46	473.12
	拉伸模量 (GPa)	4.48	3.38	3.05
	拉伸强度 (MPa)	152.48	97.65	110.29
机械特性	断裂伸长率 (%)	7.01	9.91	8.36
	YI		4.59	5.16
	b*	6.1	2.65	2.98
光学特性	在 550 nm 处 的 R <sub>TH</sub> (nm)	30.79	31.60	38.1

[0609] 表3b. 聚酰亚胺膜的特性

[0610]

[0611]

[0612]

膜特性		实例 17	实例 18	实例 19
	组成(摩尔%)	ODPA//TFMB/APB-133 100//90/10	ODPA//TFMB 100//100	ODPA//TFMB/Bis-P 100//80/20
	固化温度(°C) /气氛	260/空气	260/N <sub>2</sub>	260/空气
热特性	膜厚度(μm)	10.39	9.13	10.54
	T <sub>g</sub> (°C)	270	269	273
	CTE(ppm/°C)	59.77	58.40	57.78
机械特性	1.0% TGA WT 损失(°C)	490.25	471.12	481.82
	拉伸模量(GPa)	3.84		3.48
	拉伸强度(MPa)	156.33		128.57
光学特性	断裂伸长率(%)	35.32		36.29
	YI	3.04	9.76	4.50
	b*	1.73	5.43	2.61
	在 550 nm 处的 R <sub>TH</sub> (nm)	76.9	57.08	84.8

[0613] 应注意的是,并不是所有的以上在一般性描述或实例中所描述的活动都是必需的,一部分具体活动可能不是必需的,并且除了所描述的那些以外,还可进行一个或多个其他活动。此外,所列举的活动的顺序不必是它们实施的顺序。

[0614] 在前述说明书中,已参考具体实施例描述了概念。然而,本领域的普通技术人员理解,在不脱离以下权利要求中所规定的本发明范围的情况下可作出各种修改和改变。因此,说明书和附图应被认为是示例性的而非限制意义,并且所有的此类修改均旨在包括于本发明的范围内。

[0615] 上面已经关于具体实施例描述了益处、其他优点和问题的解决方案。然而,益处、优点、问题的解决方案、以及可能引起任何益处、优点、或解决方案出现或使其变得更明显的一个或多个任何特征不会被解释为任何或所有权利要求的关键的、必要的或基本的特征。

[0616] 要理解的是,为清楚起见,本文在单独实施例的上下文中所述的某些特征还可以以组合形式在单个实施例中提供。相反地,为了简洁起见,在单个实施例的背景下所述的各个特征也可以单独地或以任何子组合提供。本文指定的各个范围内的数值的使用表述为近似值,就像所述范围内的最小值和最大值二者前面都有单词“约”。以这种方式,可以使用高于和低于所述范围的轻微变化来实现与这些范围内的值基本上相同的结果。而且,这些范

围的公开旨在作为包括在最小与最大平均值之间的每个值的连续范围,包括当一个值的一些分量与不同值的分量混合时可产生的分数值。此外,当公开更宽和更窄的范围时,在本发明的期望内,使来自一个范围的最小值与来自另一个范围的最大值匹配,并且反之亦然。

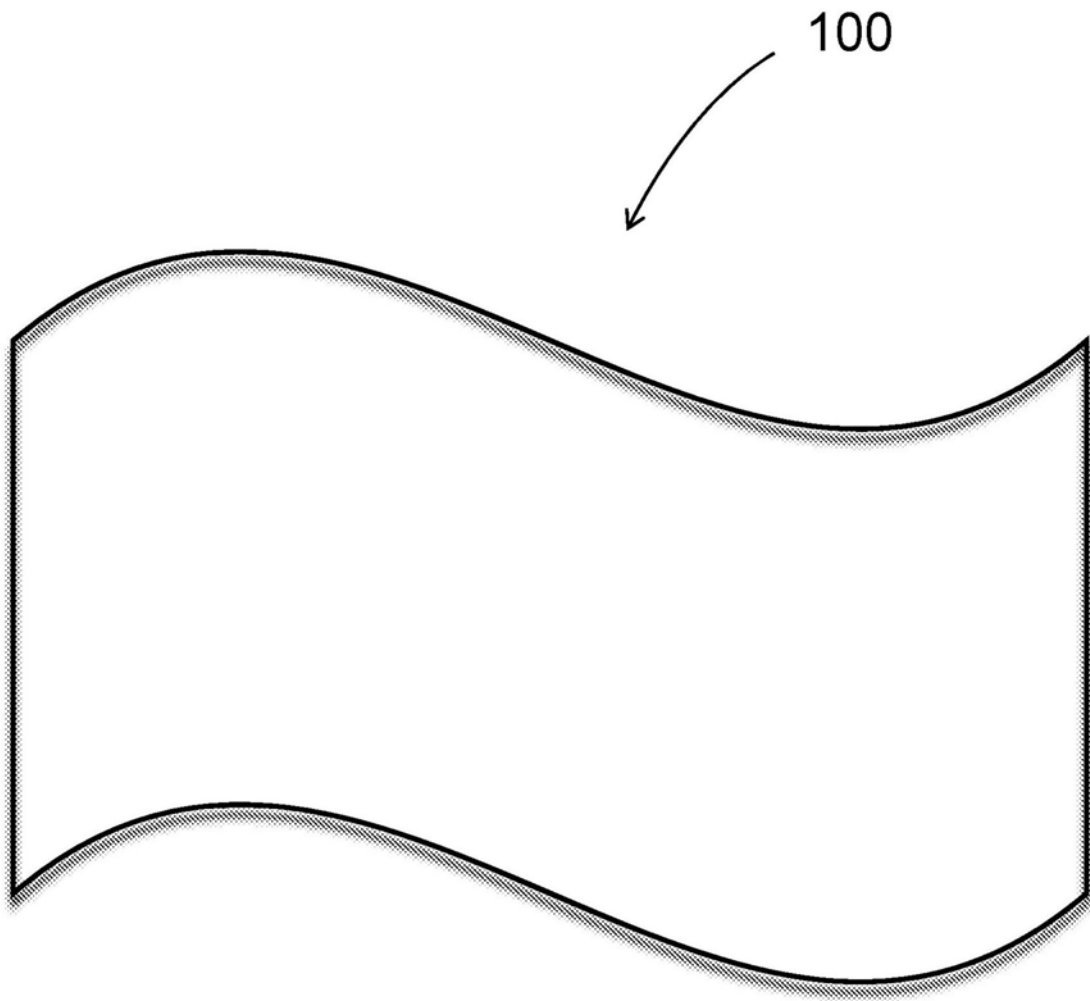


图1



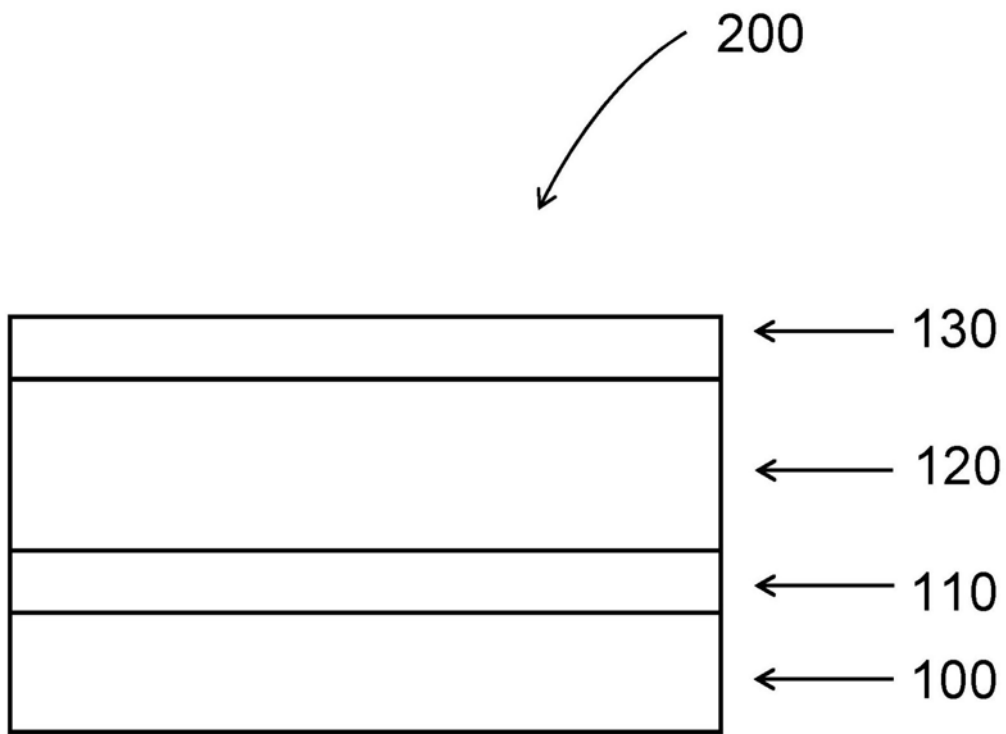


图2