



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I683837 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：105120130

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 06 月 24 日

(51)Int. Cl. : **C08G73/10 (2006.01)**  
**G02F1/1333 (2006.01)****C08J5/18 (2006.01)**

(30)優先權：2015/06/26 南韓

10-2015-0091076

(71)申請人：南韓商可隆股份有限公司 (南韓) KOLON INDUSTRIES, INC. (KR)  
南韓

(72)發明人：朱哲何 JU, CHUL HA (KR)；鄭鶴基 JUNG, HAK GEE (KR)；朴曉準 PARK, HYO JUN (KR)

(74)代理人：侯德銘

(56)參考文獻：

TW 201311781A

審查人員：周志浩

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 24 頁

(54)名稱

聚醯胺醯亞胺前驅物組成物、聚醯胺醯亞胺薄膜及顯示裝置

(57)摘要

本發明係關於一種聚醯胺醯亞胺前驅物，其特徵在於，包括由二酐和二胺聚合反應而生成的第一聚合物與二胺和芳香族二羰基化合物聚合反應而生成的第二聚合物所共聚而成的分子結構，上述二胺以二胺總莫耳數為基準，含有 3~50mol% 的 9,9-二(4-氨基苯基)芴(FDA)與 9,9-二(4-氨基-3 氟苯基)芴(F-FDA)中的至少一種成分。本發明還揭露上述聚醯胺醯亞胺前驅物醯亞胺化後的共聚聚醯胺醯亞胺，或藉由上述聚醯胺醯亞胺前驅物的醯亞胺化反應而形成的共聚聚醯胺醯亞胺薄膜，此外，也揭露包含有上述共聚聚醯胺醯亞胺薄膜的影像顯示裝置。



# 發明摘要

I683837

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：

## 【發明名稱】(中文/英文)

聚醯胺醯亞胺前驅物組成物、聚醯胺醯亞胺薄膜及顯示裝置/  
POLYAMIDE-IMIDE PRECURSOR COMPOSITION, POLYAMIDE-IMIDE  
FILM AND DISPLAY DEVICE

## 【中文】

本發明係關於一種聚醯胺醯亞胺前驅物，其特徵在於，包括由二酐和二胺聚合反應而生成的第一聚合物與二胺和芳香族二羰基化合物聚合反應而生成的第二聚合物所共聚而成的分子結構，上述二胺以二胺總莫耳數為基準，含有3~50 mol%的9,9-二(4-氨基苯基)芴(FDA)與9,9-二(4-氨基-3氟苯基)芴(F-FDA)中的至少一種成分。本發明還揭露上述聚醯胺醯亞胺前驅物醯亞胺化後的共聚聚醯胺醯亞胺，或藉由上述聚醯胺醯亞胺前驅物的醯亞胺化反應而形成的共聚聚醯胺醯亞胺薄膜，此外，也揭露包含有上述共聚聚醯胺醯亞胺薄膜的影像顯示裝置。

## 【英文】

無



· **【代表圖】**

**【本案指定代表圖】：**無。

**【本代表圖之符號簡單說明】：**  
無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：**

無



# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

聚醯胺醯亞胺前驅物組成物、聚醯胺醯亞胺薄膜及顯示裝置/  
POLYAMIDE-IMIDE PRECURSOR COMPOSITION, POLYAMIDE-IMIDE  
FILM AND DISPLAY DEVICE

## 【技術領域】

【0001】 本發明係關於聚醯胺醯亞胺前驅物和將該前驅物醯亞胺化的聚醯胺醯亞胺薄膜以及包含該聚醯胺醯亞胺薄膜的顯示裝置。

## 【先前技術】

【0002】 聚醯亞胺 (Polyimide, PI) 薄膜一般是將聚醯亞胺樹脂進行薄膜化所製成，而聚醯亞胺樹脂是將芳香族二酐與芳香族二胺或芳香族二異氰酸酯進行溶液聚合製得聚醯胺酸衍生物之後，在高溫下閉環脫水而進行醯亞胺化而製得的高耐熱樹脂。前述聚醯亞胺樹脂為不溶性與不熔性的超高耐熱樹脂，具有耐氧化性、耐熱性、耐放射線性、低溫特性、耐藥品性等優異特性，因此在汽車材料、航空材料、太空船材料等耐熱高科技材料以及絕緣塗覆劑、絕緣膜、半導體、液晶顯示器(TFT-LCD)的電子保護膜、可撓性印刷電路板、光通信用材料、太陽能電池用保護膜等電子材料方面的廣泛領域中利用，近來還利用在例如光纖或液晶配向膜的顯示材料，或在薄膜內含有導電性填充劑或在表面塗覆導電性填充劑而用於透明電極薄膜。

【0003】 但是，聚醯亞胺樹脂由於高密度的芳香環而常呈現褐色或黃色，在可視光區域的透光率低，且具有高的雙折射率，因此難以用作光學元件。此外，為改善其光學特性，習知黃色的聚醯亞胺薄膜需具有較低的玻璃轉移溫度 (T<sub>g</sub>)，因此無法應用於300°C以上高溫的領域。

【0004】 為了解決上述缺點，人們嘗試將單體和溶劑以高純度精製而聚合的方法，但是透光率改善並不是很大，而為了賦予熱穩定性而使用具



有剛性結構的單體時，會出現透光率顯著變差或黃度增加的現象。

【0005】 作為聚醯亞胺相關的現有技術，美國專利第5053480號中公開了以脂肪環類二酐成分代替芳香族二酐使用的方法，該方法雖然比精製方法在溶液相或薄膜化時的透明度及顏色均得到改善，但在透光率上的改善仍然有限而無法滿足高透光率。此外，在熱特性及機械特性方面也呈現出降低的結果。

【0006】 此外，美國專利第4595548號、第4603061號、第4645824、第4895972號、第5218083號、第5093453號、第5218077號、第5367046號、第5338826號、第5986036號、第6232428號和韓國專利公開第2003-0009437號中曾公開過使用具有-O-、-SO<sub>2</sub>-、CH<sub>2</sub>-等連接基團和m-位連接而不是p-位連接的彎曲結構的單體，或具有-CF<sub>3</sub>等取代基的芳香族二酐和芳香族二胺單體，在熱特性不會大幅降低的限度下，提高了透光率和顏色的透明度的新結構的聚醯亞胺，但是將其用作OLED、TFT-LCD、撓性顯示器等顯示裝置材料時，卻顯示出在機械特性、耐熱性、雙折射方面不足的結果。

【0007】 另外，最近為了撓性顯示器的實現而有多種塑膠材料作為玻璃基板的替代原料而被研究，其中聚醯亞胺薄膜除了具有能夠實現曲面顯示的優點之外，因為還具有重量輕、不易碎等物性，因此受到很多關注。但是為了將聚醯亞胺材料應用於顯示技術中，其必須具備高熱穩定性和尺寸穩定性，因此，首先要確保低的熱膨脹係數，於此同時並要維持無色透明的特性。

## 【發明內容】

### 【0008】 [要解決的課題]

為了解決上述問題，本發明是供一種用於形成無色透明且熱穩定性和熱膨脹係數獲得改善的薄膜的聚醯胺醯亞胺前驅物。此外，還提供將上述聚醯胺醯亞胺前驅物醯亞胺化而製備的聚醯胺醯亞胺薄膜及包含該薄膜的影像顯示裝置。

### 【0009】 [課題的解決方式]



為解決上述課題，根據本發明的第一具體實施例，提供一種聚醯胺醯亞胺前驅物，其特徵在於，其分子結構內包括由二酐和二胺聚合反應而生成的第一聚合物與二胺和芳香族二羰基化合物聚合反應而生成的第二聚合物所共聚而成的結構，上述二胺以二胺總莫耳數為基準，含有3~50 mol% 的9,9-二(4-氨基苯基)芴(FDA)和9,9-二(4-氨基-3-氟苯基)芴(F-FDA)中的至少一種成分。

【0010】 此外，根據本發明第二具體實施例，提供一種將上述第一具體實施例的聚醯胺醯亞胺前驅物醯亞胺化的共聚聚醯胺醯亞胺；根據本發明第三具體實施例，提供一種藉由上述第一具體實施例的聚醯胺醯亞胺前驅物的醯亞胺化反應而形成的共聚聚醯胺醯亞胺薄膜。

【0011】 進一步地，根據本發明第四具體實施例，提供一種包含上述第三具體實施例的共聚聚醯胺醯亞胺薄膜的影像顯示裝置。

【0012】 [發明的效果]

本發明的聚醯胺醯亞胺前驅物醯亞胺化時，能夠製造無色透明且熱穩定性及熱膨脹係數特性優異的共聚聚醯胺醯亞胺或共聚聚醯胺醯亞胺薄膜。

【0013】 尤其是，本發明的共聚聚醯胺醯亞胺薄膜由於其光學特性和熱特性，可適合應用於半導體絕緣膜、TFT-LCD絕緣膜、鈍化膜、液晶配向膜、光通信用材料、太陽能電池用保護膜、撓性顯示基板等多種領域。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

【0014】 本發明係藉由具有醯胺結合結構的聚合物而改善僅有醯亞胺結構形成時可能的機械物性不足的問題，而最終獲得能夠均衡改善熱穩定性、機械物性和光學特性的聚醯胺醯亞胺前驅物。

【0015】 更具體地，本發明涉及在分子結構內包括由二酐和二胺聚合



反應而生成的第一聚合物與二胺和芳香族二羰基化合物聚合反應而生成的第二聚合物所共聚而成的聚醯胺醯亞胺前驅物，其特徵在於，在本發明中，上述二胺以二胺總莫耳數為基準，含有3~50 mol%的 9,9-二(4-氨基苯基)芴 (FDA) 和9,9-二(4-氨基-3-氟苯基)芴 (F-FDA) 中的至少一種成分。從而本發明能夠提供聚醯胺醯亞胺前驅物於醯亞胺化後而具有無色透明且熱穩定性和熱膨脹係數特性優異的聚醯胺醯亞胺或聚醯胺醯亞胺薄膜。

【0016】 本發明中，上述二胺中所包含的9,9-二(4-氨基苯基)芴 (FDA) 和/或9,9-二(4-氨基-3-氟苯基)芴 (F-FDA) 成分的含量能夠對聚醯胺醯亞胺前驅物經醯亞胺化後的聚醯胺醯亞胺或聚醯胺醯亞胺薄膜的熱穩定性和熱膨脹係數等特性產生影響。當二胺中所包含的9,9-二(4-氨基苯基)芴 (FDA) 和/或9,9-二(4-氨基-3-氟苯基)芴 (F-FDA) 成分增加，可形成相對短的分子鏈，使高分子鏈的鏈移動受限制而導致玻璃轉移溫度上升，結果使熱穩定性提高；相反地，若含量愈低，分子鏈相對長地形成，進而隨著分子量的增加，提高了光學透光率或黃度等光學特性，並具有較低的熱膨脹係數。

【0017】 因此，較佳的9,9-二(4-氨基苯基)芴 (FDA) 和/或9,9-二(4-氨基-3-氟苯基)芴 (F-FDA) 的含量可適當控制在3~50 mol%的範圍內。但是當其含量超過以二胺總莫耳數基準的50 mol%時，熱膨脹係數過度增加，顯示器製造過程中將發生扭曲現象，使尺寸穩定性發生問題，且因分子量低而無法確保聚合的穩定性，在薄膜製造時將使薄膜的柔韌性降低或發生易碎的問題。此外，當含量不足3 mol%時，則無法獲得高的熱穩定性。

【0018】 另外，本發明中前述二酐可以是選自由2,2-二(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐(6FDA)、聯苯四甲酸二酐 (BPDA)、4-(2,5-二氧代四氫呋喃-3-基)-1,2,3,4-四氫化萘-1,2-二羧酸酐(TDA)、均苯四甲酸二酐(PMDA)、二苯酮四羧酸二酐(BTDA)、氧雙鄰苯二甲酸酐(ODPA)、二羧基苯基二甲基矽烷二酐(SiDA)、二羧基苯氧基二苯硫醚二酐(BDSDA)、二苯基砒四羧酸二酐(SO<sub>2</sub>DPA)和雙酚A二酐二酐(6HBDA)所組成的群組中的一種以上。

【0019】 此時，上述二酐較佳為包含2,2-二(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷



二酐(6FDA)和聯苯四甲酸二酐(BPDA)中的至少一種以上，上述兩種成分以4:6~2:8的莫耳比(6FDA:BPDA)混合使用，對同時提高光學特性、熱膨脹係數(CTE)和耐熱特性方面相當理想。超過上述範圍時，隨著6FDA的含量增加光學特性增加，但熱膨脹係數(CTE)和耐熱特性可能會減少，而隨著BPDA含量增加，聚合穩定性會降低，光學特性也會減少。

【0020】 本發明中，上述二胺以二胺總莫耳數為基準，可以包含50~97 mol%的選自由二氨基苯氧基苯(133APB)、二氨基苯氧基苯(134APB)、二氨基苯氧基苯基六氟丙烷(4BDAF)、二氨基苯基六氟丙烷(33-6F)、二氨基苯基六氟丙烷(44-6F)、二氨基苯基砜(4DDS)、二氨基苯基砜(3DDS)、雙三氟甲基二氨基聯苯(TFDB)、環己烷二胺(13CHD)、環己烷二胺(14CHD)、二氨基苯氧基苯基丙烷(6HMDA)、二氨基羥基苯基六氟丙烷(DBOH)和雙氨基苯氧基二苯基砜(DBSDA)所組成的群組中的一種以上。

【0021】 上述二胺中較佳可將雙三氟甲基二氨基聯苯(TFDB)與(9,9-二(4-氨基苯基)芴(FDA)和/或9,9-二(4-氨基-3-氟苯基)芴(F-FDA)一同使用，但不僅限於此。雙三氟甲基二氨基聯苯(TFDB)在結構上具有 $-CF_3$ 取代基，因此相較於其他成分更可限制電子移動，同時其係由芳香族組成，因此與其他二胺相比能夠實現更高的光學特性，且還能夠顯示出優異的耐熱性，因此與(9,9-二(4-氨基苯基)芴(FDA)和/或9,9-二(4-氨基-3-氟苯基)芴(F-FDA)同時使用時能夠產生協同效果。

【0022】 在本發明中，上述芳香族二羰基化合物可以是選自由對苯二甲醯氯(TPC)、間苯二甲醯氯(IPC)和4,4'-苯甲醯氯(BZC)所組成的群組中的一種以上，其中選擇結構上具有剛性結構的芳香族的對苯二甲醯氯(TPC)，不僅在高機械特性，在CTE及光學特性提高方面更為理想。

【0023】 在本發明中，上述第一聚合物和第二聚合物的莫耳比可以為30:70~45:55，較佳為35:65~40:60。本發明上述第一聚合物是具有能夠醯亞胺化結合結構的聚合物，上述第二聚合物是具有醯胺結合結構的聚合物。超過上述混合比例，當第一聚合物的比例過高時，熱穩定性提高的幅度可能甚微，卻具有光學特性大幅減少，CTE增加，機械物性降低等問題。相反



地，當第二聚合物的比例過高時，會發生聚合穩定性降低使薄膜變得易碎（Brittle）、熱特性降低等問題，尤其，由於剛性結構的增加而顯示出大的雙折射率，因此，會發生無法用作光學元件的問題。

【0024】 本發明的聚醯胺醯亞胺前驅物在約10~20重量%的固體成分濃度範圍內，用凝膠滲透層析法（Gel Permeation Chromatography, GPC）測定的重均分子量為200,000~300,000，更具體為230,000~280,000，此時黏度範圍較佳為230~270 poise。

【0025】 進一步，本發明能夠提供一種具有將上述聚醯胺醯亞胺前驅物進行閉環脫水(即醯亞胺化)的結構的聚醯胺醯亞胺，和精醯亞胺化而製備的聚醯胺醯亞胺薄膜。在本發明中，為了利用聚醯胺醯亞胺前驅物製造聚醯胺醯亞胺或聚醯胺醯亞胺薄膜，可以經過如下的醯亞胺化步驟。

【0026】 首先，將滿足上述本發明條件的二酐和芳香族二胺基化合物與二胺以1:1的當量比共聚，從而製備聚醯胺醯亞胺前驅物溶液。此時，聚合反應條件不受特別限制，但較佳為在-10~80°C下，在氮或氬等惰性環境中進行2~48小時。

【0027】 此時，於本發明中，為使各個單體的溶液進行聚合反應可以使用溶劑，上述溶劑只要是公知的反應溶劑就不受特別的限制，較佳可使用選自間甲酚、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲醯胺(DMF)、二甲基乙醯胺(DMAc)、二甲基亞砷(DMSO)、丙酮、乙酸乙酯、二乙基甲醯胺(DEF)、二乙基乙醯胺(DEA)、丙二醇單甲醚(PGME)、丙二醇單甲醚醋酸酯(PGMEA)等其中的一種以上的極性溶劑。此外，也可以使用四氫呋喃（THF）、氯仿等低沸點溶劑或 $\gamma$ -丁內酯等低吸收性溶劑。該些溶劑根據目的可以單獨使用或者混合兩種以上使用。

【0028】 此外，上述溶劑的含量不受特別限制，但為了獲得適當的聚醯胺醯亞胺前驅物溶液的分子量和黏度，溶劑的含量較佳為全部聚醯胺醯亞胺前驅物溶液的50~95重量%，較佳為70~90重量%。

【0029】 雖然不屬於本發明特別限定的事項，利用上述聚醯胺醯亞胺前驅物溶液製造薄膜時，為了改善薄膜的滑動性、熱傳導性、導電性、耐



電暈性等多種特性為目的，可以在聚醯胺醯亞胺前驅物溶液中添加填充劑。前述填充劑不受特別的限制，但較佳的具體實施例可為二氧化矽、氧化銻、層狀二氧化矽、碳納米管、氧化鋁、氮化矽、氮化硼、磷酸氫鈣、磷酸鈣、雲母等。

【0030】 上述填充劑的粒徑可根據需要改性的薄膜的特性和所添加的填充劑的種類而變動，因此不受特別的限制，通常的粒徑可為0.001~50  $\mu\text{m}$ ，較佳為0.005~25  $\mu\text{m}$ ，更佳為0.01~10  $\mu\text{m}$ 。此時，聚醯亞胺薄膜的改性效果容易顯示出來，對聚醯亞胺來說，也可以獲得良好的表面性、導電性和機械特性。

【0031】 此外，上述填充劑的添加量也是根據需要改性的薄膜的特性和所添加的填充劑的粒徑等而變動，因此不受特別的限制。填充劑的添加量相對於100重量份的聚醯胺酸溶液，較佳為0.001~20重量份，更佳為0.01~10重量份。

【0032】 填充劑的添加方法不受特別的限制，但例如可以為在聚合前或聚合後在聚醯胺酸溶液中添加的方法、在聚醯胺酸聚合完成後使用3輥機等混煉填充劑的方法、準備含有填充劑的分散液並將其混合於聚醯胺酸溶液中的方法等。

【0033】 接著可將獲得的聚醯胺醯亞胺前驅物溶液，選擇適當公知的醯亞胺化方法而進行醯亞胺化。例如，可以為將聚醯胺醯亞胺前驅物溶液在40~500°C溫度範圍緩慢升溫加熱1~8小時的熱醯亞胺化法；在聚醯胺醯亞胺前驅物溶液中投以乙酸酐等酸酐為代表的脫水劑和以異喹啉、 $\beta$ -甲基吡啶、吡啶等三元胺類等為代表的醯亞胺化催化劑的化學醯亞胺化法；或併用上述兩種方法。

【0034】 但是，單獨使用熱醯亞胺化法會由於高醯亞胺化溫度而增加薄膜的黃度，難以顯示無色透明的特性。因此，在本發明中較佳為化學醯亞胺化和熱醯亞胺化同時使用的方法，即在聚醯胺酸中投入醯亞胺化催化劑進行約60~70%的醯亞胺化之後，再通過熱醯亞胺化生成聚醯亞胺，但不限於此。



【0035】 更具體而言，在聚醯胺醯亞胺前驅物溶液中投入脫水劑和醯亞胺化催化劑，在玻璃板、鋁箔、迴圈不銹鋼帶、不銹鋼滾筒等支撐體上澆鑄後，在100~250°C下加熱，活化脫水劑和醯亞胺化催化劑，部分固化和乾燥後，再於100~500°C下加熱1~30分鐘，即可獲得聚醯胺醯亞胺薄膜。

【0036】 此外，本發明可以按照如下方法製備聚醯胺醯亞胺薄膜。亦即，將獲得的聚醯胺醯亞胺前驅物溶液醯亞胺化後，將醯亞胺化的溶液投入到第二溶劑中，進行沉澱、過濾和乾燥，獲得聚醯胺醯亞胺樹脂的固體成分，再將所獲得的聚醯胺醯亞胺固體成分溶解於第一溶劑而獲得的聚醯胺醯亞胺溶液，再通過製膜程序而獲得薄膜。利用前述製備方法時，因係階段進行沉澱、過濾和乾燥步驟，能夠去除未反應的單體，或者防止低分子量的聚合，從而能夠獲得薄膜黃度改善的效果。

【0037】 上述第一溶劑可以使用與聚醯胺酸溶液聚合時所使用的相同溶劑。為了獲得聚醯胺醯亞胺樹脂的固體成分，可使用極性比第一溶劑低的第二溶劑，具體可以使用選自水、醇類、醚類和酮類中的一種以上。此時，上述第二溶劑的含量不受特別的限制，但較佳為相對於聚醯胺酸溶液重量為5~20倍的重​​量。

【0038】 由上述所獲得的聚醯胺醯亞胺樹脂固體成分經過過濾後，為考量第二溶劑的沸點，其乾燥條件較佳的溫度為50~120°C，時間為3~24小時。此後，在製膜程序中將溶解有聚醯胺醯亞胺樹脂固體成分的聚醯胺醯亞胺溶液澆鑄於支撐體上，在40~400°C的溫度範圍緩慢升溫，加熱1分鐘~8小時，即可獲得聚醯胺醯亞胺薄膜。

【0039】 在本發明中，如上述所獲得的聚醯胺醯亞胺薄膜在張力下進一步進行一次熱處理，用以消除薄膜內殘留的熱經歷和殘留應力，由此可以減少熱膨脹係數的滯後現象，而獲得熱特性穩定的薄膜。若不進行最後熱處理，薄膜內欲收縮的殘留應力會減少熱膨脹，從而熱膨脹係數的值將比原來的薄膜減少很多。此時，熱處理的溫度較佳為300~500°C，熱處理時間較佳為1分鐘~3小時，而熱處理結束後薄膜殘留的揮發成份為5%以下，較佳為3%以下。



【0040】 如前述，所獲得的聚醯胺醯亞胺薄膜的厚度不受特別的限制，但較佳為5~250  $\mu\text{m}$ ，更佳為10~100  $\mu\text{m}$ 。

【0041】 根據本發明的聚醯胺醯亞胺薄膜，在50~300°C下的熱膨脹係數（Coefficient of Thermal Expansion, CTE）為30 ppm/°C以下，玻璃轉移溫度（ $T_g$ ）為350~380°C。由於這種優異的熱穩定性和低熱膨脹係數，本發明的聚醯胺醯亞胺薄膜在製造顯示器時，在嚴酷的製程溫度或急劇的溫度變化下，也不會發生彎曲或變形，因此，能夠帶來優異的良率。

【0042】 此外，本發明的上述聚醯胺醯亞胺薄膜，以膜厚度為10~100  $\mu\text{m}$ 基準，在550 nm下測定的透光率為87%以上，依據ASTM E313標準所測量的黃度為7以下，從而顯示優異的光學特性。

【0043】 由此，本發明的聚醯胺醯亞胺薄膜能夠用於以往因聚醯亞胺薄膜具有黃色而使利用受限的保護膜或TFT-LCD等的擴散板和塗覆膜等影像顯示裝置，例如，可有效適用於TFT-LCD中的隔層、閘極絕緣層和液晶配向膜等需要透明度的領域，還可以用於代替以往顯示器玻璃的撓性顯示基板（Flexible Display substrate）和硬化塗層膜。

## 實施例

【0044】 以下，藉由實施例進一步詳細說明本發明。這些實施例僅用於更具體地說明本發明，本發明的範圍並不限於該些實施例。

### 實施例1

【0045】 反應器使用設置有攪拌機、氮注入裝置、滴定管、溫度調機器和冷卻器的1L反應器，在其中通入氮氣的同時，添加762 g的N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)，反應器溫度調節為25°C後，加入55.91 g (0.175 mol)的TFDB和1.88 g (0.005 mol)的FDA使其溶解，並將溶液維持在25°C。再添加14.30 g(0.049 mol) 的BPDA和9.60 g (0.022 mol)的6FDA後，攪拌一定時間使其溶解和反應。之後，將溶液的溫度維持為15°C，添加22.29 g (0.109 mol)的TPC，在25°C反應12小時，從而獲得固體成分濃度為12重量%、黏度為250 poise的聚醯胺醯亞胺前驅物溶液。此黏度是使用黏度計（Brookfield, RVDV-II+P），



在25°C使用6號或7號scandal，以50 rpm測定兩次而得的測定值的平均值。

【0046】 在上述聚醯胺醯亞胺前驅物溶液中添加17.09 g的吡啶、21.86 g的乙酸酐，攪拌30分鐘後，再次在80°C下攪拌1小時，冷卻到常溫，利用20L的甲醇沉澱後，將沉澱的固體成分過濾粉碎，在100°C下真空乾燥6小時，獲得93.5 g的共聚聚醯胺醯亞胺的固體粉末。接著，將上述90 g的共聚聚醯胺醯亞胺固體粉末溶解於725 g的N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)中，獲得11重量%的溶液，將此獲得的溶液塗覆於鋼板並澆鑄，以150°C的熱風乾燥1小時，再以200°C熱風乾燥1小時，最後以300°C熱風乾燥30分鐘，然後緩慢冷卻，並從板上分離，即可獲得80  $\mu\text{m}$ (Anritsu Electronic Micrometer，偏差： $\pm 0.5\%$ 以下)的聚醯胺醯亞胺薄膜。然後，進行最終熱處理，再次在300°C下熱處理10分鐘。

## 實施例2

【0047】 反應器使用設置有攪拌機、氮注入裝置、滴定管、溫度調機器和冷卻器的1L反應器，在其中通入氮氣的同時，添加768 g的N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)，反應器溫度調節為25°C後，加入46.11 g (0.144 mol)的TFDB和12.54 g (0.036 mol)的FDA使其溶解，並將溶液維持在25°C。再添加14.30 g (0.049 mol)的BPDA和9.60 g (0.022 mol)的6FDA後，攪拌一定時間使其溶解和反應。之後，將溶液的溫度維持為15°C，添加22.29 g (0.109 mol)的TPC，在25°C反應12小時，從而獲得固體成分濃度為12重量%、黏度為248 poise的聚醯胺醯亞胺前驅物溶液。

【0048】 在上述聚醯胺醯亞胺前驅物溶液中添加17.09 g的吡啶、21.86 g的乙酸酐，攪拌30分鐘後，再次在80°C下攪拌1小時，冷卻到常溫，利用20L的甲醇沉澱後，將沉澱的固體成分過濾粉碎，在100°C下真空乾燥6小時，獲得94.3 g的共聚聚醯胺醯亞胺的固體粉末。此後按照與實施例1相同的方法進行，製備了78  $\mu\text{m}$ 的聚醯胺醯亞胺薄膜。

## 實施例3

【0049】 反應器使用設置有攪拌機、氮注入裝置、滴定管、溫度調機器和冷卻器的1L反應器，在其中通入氮氣的同時，添加780 g的N,N-二甲基



乙醯胺(DMAc)，反應器溫度調節為25°C後，加入28.82 g (0.09 mol)的TFDB和31.36 g (0.09 mol)的FDA使其溶解，並將溶液維持在25°C。再添加14.30 g (0.049 mol) 的BPDA和9.60 g (0.022 mol)的6FDA後，攪拌一定時間使其溶解和反應。之後，將溶液的溫度維持為15°C，添加22.29 g (0.109 mol)的TPC，在25°C反應12小時，從而獲得固體成分濃度為12重量%、黏度為240 poise的聚醯胺醯亞胺前驅物溶液。

【0050】 在上述聚醯胺醯亞胺前驅物溶液中添加17.09 g的吡啶、21.86 g的乙酸酐，攪拌30分鐘後，再次在80°C下攪拌1小時，冷卻到常溫，利用20L的甲醇沉澱後，將沉澱的固體成分過濾粉碎，在100°C下真空乾燥6小時，獲得95.7 g的共聚聚醯胺醯亞胺的固體粉末。此後按照與實施例1相同的方法進行，製備了77  $\mu\text{m}$ 的聚醯胺醯亞胺薄膜。

#### 實施例4

【0051】 反應器使用設置有攪拌機、氮注入裝置、滴定管、溫度調機器和冷卻器的1L反應器，在其中通入氮氣的同時，添加764 g的N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)，反應器溫度調節為25°C後，加入55.91 g (0.175 mol)的TFDB和2.08 g (0.005 mol)的F-FDA使其溶解，並將溶液維持在25°C。再添加14.30 g (0.049 mol) 的BPDA和9.60 g (0.022 mol)的6FDA後，攪拌一定時間使其溶解和反應。之後，將溶液的溫度維持為15°C，添加22.29 g (0.109 mol)的TPC，在25°C反應12小時，從而獲得固體成分濃度為12重量%、黏度為242 poise的聚醯胺醯亞胺前驅物溶液。

【0052】 在上述聚醯胺醯亞胺前驅物溶液中添加17.09 g的吡啶、21.86 g的乙酸酐，攪拌30分鐘後，再次在80°C下攪拌1小時，冷卻到常溫，利用20L的甲醇沉澱後，將沉澱的固體成分過濾粉碎，在100°C下真空乾燥6小時，獲得93.7 g的共聚聚醯胺醯亞胺的固體粉末。此後按照與實施例1相同的方法進行，製備了81  $\mu\text{m}$ 的聚醯胺醯亞胺薄膜。

#### 實施例5

【0053】 反應器使用設置有攪拌機、氮注入裝置、滴定管、溫度調機器和冷卻器的1L反應器，在其中通入氮氣的同時，添加778 g的N,N-二甲基



乙醯胺(DMAc)，反應器溫度調節為25°C後，加入46.11 g (0.144 mol)的TFDB和13.84 g (0.036 mol)的F-FDA使其溶解，並將溶液維持在25°C。再添加14.30 g(0.049 mol) 的BPDA和9.60 g (0.022 mol)的6FDA後，攪拌一定時間使其溶解和反應。之後，將溶液的溫度維持為15°C，添加22.29 g (0.109 mol)的TPC，在25°C反應12小時，從而獲得固體成分濃度為12重量%、黏度為252 poise的聚醯胺醯亞胺前驅物溶液。

【0054】 在上述聚醯胺醯亞胺前驅物溶液中添加17.09 g的吡啶、21.86 g的乙酸酐，攪拌30分鐘後，再次在80°C下攪拌1小時，冷卻到常溫，利用20L的甲醇沉澱後，將沉澱的固體成分過濾粉碎，在100°C下真空乾燥6小時，獲得94.5 g的共聚聚醯胺醯亞胺的固體粉末。此後按照與實施例1相同的方法進行，製備了80 μm的聚醯胺醯亞胺薄膜。

### 實施例6

【0055】 反應器使用設置有攪拌機、氮注入裝置、滴定管、溫度調機器和冷卻器的1L反應器，在其中通入氮氣的同時，添加803 g的N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)，反應器溫度調節為25°C後，加入28.82 g (0.09 mol)的TFDB和34.60g (0.09mol)的F-FDA使其溶解，並將溶液維持在25°C。再添加14.30 g (0.049 mol) 的BPDA和9.60 g (0.022 mol)的6FDA後，攪拌一定時間使其溶解和反應。之後，將溶液的溫度維持為15°C，添加22.29 g (0.109 mol)的TPC，在25°C反應12小時，從而獲得固體成分濃度為12重量%、黏度為238 poise的聚醯胺醯亞胺前驅物溶液。

【0056】 在上述聚醯胺醯亞胺前驅物溶液中添加17.09 g的吡啶、21.86 g的乙酸酐，攪拌30分鐘後，再次在80°C下攪拌1小時，冷卻到常溫，利用用20 L的甲醇沉澱後，將沉澱的固體成分過濾粉碎，在100°C下真空乾燥6小時，獲得96.6 g的共聚聚醯胺醯亞胺的固體粉末。此後按照與實施例1相同的方法進行，製備了78 μm的聚醯胺醯亞胺薄膜。

### 實施例7

【0057】 反應器使用設置有攪拌機、氮注入裝置、滴定管、溫度調機器和冷卻器的1L反應器，在其中通入氮氣的同時，添加792 g的N,N-二甲基



乙醯胺(DMAc)，反應器溫度調節為25°C後，加入28.82 g (0.09mol)的TFDB和15.68 g (0.045mol)的FDA和17.30 g (0.045mol)的F-FD A使其溶解，並將溶液維持在25°C。再添加14.30 g (0.049 mol) 的BPDA和9.60 g (0.022 mol)的6FDA後，攪拌一定時間使其溶解和反應。之後，將溶液的溫度維持為15°C，添加22.29 g (0.109 mol)的TPC，在25°C反應12小時，從而獲得固體成分濃度為12重量%、黏度為238 poise的聚醯胺醯亞胺前驅物溶液。

【0058】 在上述聚醯胺醯亞胺前驅物溶液中添加17.09 g的吡啶、21.86 g的乙酸酐，攪拌30分鐘後，再次在80°C下攪拌1小時，冷卻到常溫，利用20L的甲醇沉澱後，將沉澱的固體成分過濾粉碎，在100°C真空乾燥6小時，獲得94.8 g的共聚聚醯胺醯亞胺的固體粉末。此後按照與實施例1相同的方法進行，製備了78 μm的聚醯胺醯亞胺薄膜。

### 實施例8

【0059】 除了用22.29 g (0.109 mol)的IPC(TCI公司)代替22.29 g (0.109 mol) TPC之外，按照上述實施例2相同的方法，獲得了固體成分濃度為12重量%、黏度為242 poise聚醯胺醯亞胺前驅物溶液。將此按照與實施例2相同的方法進行醯亞胺化，獲得了94.2 g共聚聚醯胺醯亞胺的固體粉末，並製備了79 μm的聚醯胺醯亞胺薄膜。

### 實施例9

【0060】 除了BPDA、6FDA和TPC的含量分別使用16.42 g (0.056 mol)、11.20 g (0.025 mol)和 20.10 g (0.099 mol)之外，按照上述實施例2相同的方法，獲得了固體成分濃度為12重量%、黏度為240 poise聚醯胺醯亞胺前驅物溶液。將此按照與實施例2相同的方法進行醯亞胺化，獲得了98.3 g共聚聚醯胺醯亞胺的固體粉末，並製備了77 μm的聚醯胺醯亞胺薄膜。

### 實施例10

【0061】 除了BPDA、6FDA和TPC的含量分別使用13.24 g (0.045 mol)、7.80 g (0.018 mol)和23.75 g (0.117 mol)之外，按照上述實施例2相同的方法，獲得了固體成分濃度為12重量%、黏度為245 poise聚醯胺醯亞胺前驅



物溶液。將此按照與實施例2相同的方法進行醯亞胺化，獲得了95.4 g共聚聚醯胺醯亞胺的固體粉末，並製備了78  $\mu\text{m}$ 的聚醯胺醯亞胺薄膜。

### 實施例11

【0062】 除了BPDA、6FDA和TPC的含量分別使用11.12 g (0.038 mol)、7.20 g (0.016 mol) 和 25.58 g (0.126 mol)之外，按照上述實施例2相同的方法，獲得了固體成分濃度為12重量%、黏度為247 poise聚醯胺醯亞胺前驅物溶液。將此按照與實施例2相同的方法進行醯亞胺化，獲得了93.7 g共聚聚醯胺醯亞胺的固體粉末，並製備了78  $\mu\text{m}$ 的聚醯胺醯亞胺薄膜。

### 實施例12

【0063】 除了使用35.76 g (0.144 mol)的3DDS(TCI)代替46.11 g (0.144 mol)的TFDB之外，按照上述實施例2相同的方法，獲得了固體成分濃度為12重量%、黏度為235 poise聚醯胺醯亞胺前驅物溶液。將此按照與實施例2相同的方法進行醯亞胺化，獲得了83.7g共聚聚醯胺醯亞胺的固體粉末，並製備了78  $\mu\text{m}$ 的聚醯胺醯亞胺薄膜。

### 實施例13

【0064】 除了使用35.76 g (0.144 mol)的3DDS (TCI)代替TFDB 46.11 g (0.144 mol)的TFDB之外，按照上述實施例5相同的方法，獲得了固體成分濃度為12重量%、黏度為242 poise聚醯胺醯亞胺前驅物溶液。將此按照與實施例5相同的方法進行醯亞胺化，獲得了87.8 g共聚聚醯胺醯亞胺的固體粉末，並製備了79  $\mu\text{m}$ 的聚醯胺醯亞胺薄膜。

### 實施例14

【0065】 除了不添加BPDA而僅添加31.19 g (0.070 mol)的6FDA之外，按照上述實施例2相同的方法，獲得了固體成分濃度為12重量%、黏度為248 poise聚醯胺醯亞胺前驅物溶液。將此按照與實施例2相同的方法進行醯亞胺化，獲得了99.3 g共聚聚醯胺醯亞胺的固體粉末，並製備了78  $\mu\text{m}$ 的聚醯胺醯亞胺薄膜。

### 比較例1



【0066】 反應器使用設置有攪拌機、氮注入裝置、滴定管、溫度調機器和冷卻器的1L反應器，在其中通入氮氣的同時，添加761 g的N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)，反應器溫度調節為25°C後，加入57.64 g (0.18 mol)的TFDB使其溶解，並將溶液維持在25°C。再添加14.30 g (0.049 mol) 的BPDA和9.60 g (0.022 mol)的6FDA後，攪拌一定時間使其溶解和反應。之後，將溶液的溫度維持為15°C，添加22.29 g (0.109 mol)的TPC，在25°C反應12小時，從而獲得固體成分濃度為12重量%、黏度為252 poise的聚醯胺醯亞胺前驅物溶液。

【0067】 在上述聚醯胺醯亞胺前驅物溶液中添加17.09 g的吡啶、21.86 g的乙酸酐，攪拌30分鐘後，再次在80°C下攪拌1小時，冷卻到常溫，利用20L的甲醇沉澱後，將沉澱的固體成分過濾粉碎，在100°C下真空乾燥6小時，獲得92.1 g的共聚聚醯胺醯亞胺的固體粉末。此後，按照上述實施例1相同的方法製備了80 μm的聚醯胺醯亞胺薄膜。

## 比較例2

【0068】 反應器使用設置有攪拌機、氮注入裝置、滴定管、溫度調機器和冷卻器的1L反應器，在其中通入氮氣的同時，添加758 g的N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)，反應器溫度調節為25°C後，加入54.06 g (0.178 mol)的TFDB和0.63 g (0.002 mol)的FDA使其溶解，並將溶液維持在25°C。再添加14.30 g (0.049 mol) 的BPDA和9.60 g (0.022 mol)的6FDA後，攪拌一定時間使其溶解和反應。之後，將溶液的溫度維持為15°C，添加22.29 g (0.109 mol)的TPC，在25°C反應12小時，從而獲得固體成分濃度為12重量%、黏度為248 poise的聚醯胺醯亞胺前驅物溶液。

【0069】 在上述聚醯胺醯亞胺前驅物溶液中添加17.09 g的吡啶、21.86 g的乙酸酐，攪拌30分鐘後，再次在80°C下攪拌1小時，冷卻到常溫，利用20L的甲醇沉澱後，將沉澱的固體成分過濾粉碎，在100°C下真空乾燥6小時，獲得92.7 g的共聚聚醯胺醯亞胺的固體粉末。此後，按照上述實施例1相同的方法製備了80 μm的聚醯胺醯亞胺薄膜。

## 比較例3



【0070】 反應器使用設置有攪拌機、氮注入裝置、滴定管、溫度調機器和冷卻器的1L反應器，在其中通入氮氣的同時，添加759 g的N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)，反應器溫度調節為25°C後，加入54.06 g (0.178 mol)的TFDB和0.69 g (0.002 mol)的F-FDA使其溶解，並將溶液維持在25°C。再添加14.30 g (0.049 mol) 的BPDA和9.60 g (0.022 mol)的6FDA後，攪拌一定時間使其溶解和反應。之後，將溶液的溫度維持為15°C，添加22.29 g (0.109 mol)的TPC，在25°C反應12小時，從而獲得固體成分濃度為12重量%、黏度為253 poise的聚醯胺醯亞胺前驅物溶液。

【0071】 在上述聚醯胺醯亞胺前驅物溶液中添加17.09 g的吡啶、21.86 g的乙酸酐，攪拌30分鐘後，再次在80°C下攪拌1小時，冷卻到常溫，利用20L的甲醇沉澱後，將沉澱的固體成分過濾粉碎，在100°C下真空乾燥6小時，獲得93.2 g的共聚聚醯胺醯亞胺的固體粉末。此後，按照上述實施例1相同的方法製備了78 μm的聚醯胺醯亞胺薄膜。

#### 比較例4

【0072】 反應器使用設置有攪拌機、氮注入裝置、滴定管、溫度調機器和冷卻器的1L反應器，在其中通入氮氣的同時，添加782 g的N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)，反應器溫度調節為25°C後，加入25.94 g (0.081 mol)的TFDB和34.50 g (0.099 mol)的FDA使其溶解，並將溶液維持在25°C。再添加14.30 g (0.049 mol) 的BPDA和9.60 g (0.022 mol)的6FDA後，攪拌一定時間溶使其解和反應。之後，將溶液的溫度維持為15°C，添加22.29 g (0.109 mol)的TPC，在25°C反應12小時，從而獲得固體成分濃度為12重量%、黏度為248 poise的聚醯胺醯亞胺前驅物溶液。

【0073】 在上述聚醯胺醯亞胺前驅物溶液中添加17.09 g的吡啶、21.86 g的乙酸酐，攪拌30分鐘後，再次在80°C下攪拌1小時，冷卻到常溫，利用20L的甲醇沉澱後，將沉澱的固體成分過濾粉碎，在100°C下真空乾燥6小時，獲得94.5 g的共聚聚醯胺醯亞胺的固體粉末。此後，按照上述實施例1相同的方法製備了80 μm的聚醯胺醯亞胺薄膜。

#### 比較例5



【0074】 反應器使用設置有攪拌機、氮注入裝置、滴定管、溫度調機器和冷卻器的1L反應器，在其中通入氮氣的同時，添加808 g的N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)，反應器溫度調節為25°C後，加入25.94 g (0.081 mol)的TFDB和38.06 g (0.099 mol)的F-FDA使其溶解，並將溶液維持在25°C。再添加14.30 g (0.049 mol) 的BPDA和9.60 g (0.022 mol)的6FDA後，攪拌一定時間使其溶解和反應。之後，將溶液的溫度維持為15°C，添加22.29 g (0.109 mol)的TPC，在25°C反應12小時，從而獲得固體成分濃度為12重量%、黏度為253 poise的聚醯胺醯亞胺前驅物溶液。

【0075】 在上述聚醯胺醯亞胺前驅物溶液中添加17.09 g的吡啶、21.86 g的乙酸酐，攪拌30分鐘後，再次在80°C下攪拌1小時，冷卻到常溫，利20L的甲醇沉澱後，將沉澱的固體成分過濾粉碎，在100°C下真空乾燥6小時，獲得97.6 g的共物聚醯胺醯亞胺的固體粉末。此後，按照上述實施例1相同的方法製備了78  $\mu\text{m}$ 的聚醯胺醯亞胺薄膜。

### 比較例6

【0076】 反應器使用設置有攪拌機、氮注入裝置、滴定管、溫度調機器和冷卻器的1L反應器，在其中通入氮氣的同時，添加798 g的N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)，反應器溫度調節為25°C後，加入62.72 g (0.18 mol)的FDA使其溶解，並將溶液維持在25°C。再添加14.30 g (0.049 mol) 的BPDA和9.60 g (0.022 mol)的6FDA後，攪拌一定時間使其溶解和反應。之後，將溶液的溫度維持為15°C，添加22.29 g (0.109 mol)的TPC，在25°C反應12小時，從而獲得固體成分濃度為12重量%、黏度為209 poise的聚醯胺醯亞胺前驅物溶液。

【0077】 在上述聚醯胺醯亞胺前驅物溶液中添加17.09 g的吡啶、21.86 g的乙酸酐，攪拌30分鐘後，再次在80°C下攪拌1小時，冷卻到常溫，利用20L的甲醇沉澱後，將沉澱的固體成分過濾粉碎，在100°C下真空乾燥6小時，獲得92.0 g的共聚聚醯胺醯亞胺的固體粉末。之後，原欲按照上述實施例1相同的方法製備聚醯胺醯亞胺薄膜，但是由於低聚合穩定性和低分子量，乾燥時薄膜容易破碎無法形成薄膜。



## 實施例7

【0078】 反應器使用設置有攪拌機、氮注入裝置、滴定管、溫度調機器和冷卻器的1L反應器，在其中通入氮氣的同時，添加846 g的N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)，反應器溫度調節為25°C後，加入69.20 g (0.18 mol)的F-FDA使其溶解，並將溶液維持在25°C。再添加14.30 g (0.049 mol) 的BPDA和9.60 g (0.022 mol)的6FDA後，攪拌一定時間使其溶解和反應。之後，將溶液的溫度維持為15°C，添加22.29 g (0.109 mol)的TPC，在25°C反應12小時，從而獲得固體成分濃度為12重量%、黏度為198 poise的聚醯胺醯亞胺前驅物溶液。

【0079】 在上述聚醯胺醯亞胺前驅物溶液中添加17.09 g的吡啶、21.86 g的乙酸酐，攪拌30分鐘後，再次在80°C下攪拌1小時，冷卻到常溫，利用20L的甲醇沉澱後，將沉澱的固體成分過濾粉碎，在100°C下真空乾燥6小時，獲得93.8 g的共聚聚醯胺醯亞胺的固體粉末。之後，原欲按照上述實施例1相同的方法製備聚醯胺醯亞胺薄膜，但是由於低聚合穩定性和低分子量，乾燥時薄膜容易破碎無法形成薄膜。

## 測定例

【0080】 上述實施例和比較例製備的聚醯胺醯亞胺薄膜，按照下面方法評價其物性，結果如表1所示。

(1) 透光率的測定：利用UV分光光度計 (KONICA MINOLTA CM-3700d)，在550 nm下測定三次透光率，取其平均值並表示於表1中。

(2) 黃度 (Y.I.) 的測定：利用UV分光光度計 (KONICA MINOLTA CM-3700d)，依據ASTM E313標準測定了黃度。

(3) 玻璃轉移溫度 (T<sub>g</sub>) 的測定：利用DMA (TA instrument Inc. DMA Q800)，以每分鐘5°C的速度從常溫升溫至400°C，以Tan  $\delta$  的頂點為T<sub>g</sub>。

(4) 熱膨脹係數 (CTE) 的測定：利用TMA (TA Instrument公司，Q400) 按照TMA- Method，在50~300°C下測定熱膨脹係數兩次。此時，試片的大小為4 mm×24 mm，荷重為0.02N，升溫速度為10°C/min。因為製膜後通過熱



處理可能會導致薄膜內殘留應力，因此利用第一次測定（Run）將殘留應力完全去除後，以第二次的測定值為實測值。

表 1

|        | 組成                                   | 組成莫耳比<br>(第一聚合物：第<br>二聚合物)       | 550 nm<br>透光率 (%) | Y.I. | Tg(°C) | CTE<br>(ppm/°C) |
|--------|--------------------------------------|----------------------------------|-------------------|------|--------|-----------------|
| 實施例 1  | BPDA/6FDA/T<br>PC/TFDB/FDA           | 27/12/61/97/3<br>(39:61)         | 88.3              | 4.4  | 352    | 15              |
| 實施例 2  | BPDA/6FDA/T<br>PC/TFDB/FDA           | 27/12/61/80/20<br>(39:61)        | 87.8              | 5.5  | 369    | 22              |
| 實施例 3  | BPDA/6FDA/T<br>PC/TFDB/FDA           | 27/12/61/50/50<br>(39:61)        | 87.3              | 6.5  | 380    | 28              |
| 實施例 4  | BPDA/6FDA/T<br>PC/TFDB/F-FD<br>A     | 27/12/61/97/3<br>(39:61)         | 88.4              | 4.5  | 351    | 16              |
| 實施例 5  | BPDA/6FDA/T<br>PC/TFDB/F-FD<br>A     | 27/12/61/80/20<br>(39:61)        | 88                | 5.2  | 363    | 23              |
| 實施例 6  | BPDA/6FDA/T<br>PC/TFDB/F-FD<br>A     | 27/12/61/50/50<br>(39:61)        | 87.5              | 6.3  | 372    | 29              |
| 實施例 7  | BPDA/6FDA/T<br>PC/TFDB/<br>FDA/F-FDA | 27/12/61/50/<br>25/25<br>(39:61) | 87.6              | 5.5  | 370    | 24              |
| 實施例 8  | BPDA/6FDA/I<br>PC/TFDB/FDA           | 27/12/61/80/20<br>(39:61)        | 88.2              | 4.3  | 350    | 20              |
| 實施例 9  | BPDA/6FDA/T<br>PC/TFDB/FDA           | 31/14/55/80/20<br>(45:55)        | 88.0              | 4.8  | 360    | 25              |
| 實施例 10 | BPDA/6FDA/T<br>PC/TFDB/FDA           | 25/10/65/80/20<br>(35:65)        | 87.9              | 5.2  | 358    | 20              |
| 實施例 11 | BPDA/6FDA/T<br>PC/TFDB/FDA           | 21/9/70/80/20<br>(30:70)         | 88.1              | 5.0  | 354    | 22              |
| 實施例 12 | BPDA/6FDA/T<br>PC/3DDS/FDA           | 27/12/61/80/20<br>(39:61)        | 87.4              | 6.3  | 352    | 28              |
| 實施例 13 | BPDA/6FDA/T<br>PC/3DDS/F-FD<br>A     | 27/12/61/80/20<br>(39:61)        | 87.5              | 6.1  | 354    | 29              |
| 實施例 14 | 6FDA/TPC/TF<br>DB/FDA                | 39/61/80/20<br>(39:61)           | 88.1              | 5.1  | 360    | 29              |
| 比較例 1  | BPDA/6FDA/T<br>PC/TFDB               | 27/12/61/100<br>(39:61)          | 88.2              | 4.3  | 340    | 13              |



|       |                                  |                           |       |     |     |    |
|-------|----------------------------------|---------------------------|-------|-----|-----|----|
| 比較例 2 | BPDA/6FDA/T<br>PC/TFDB/FDA       | 27/12/61/99/1<br>(39:61)  | 88.2  | 4.3 | 341 | 14 |
| 比較例 3 | BPDA/6FDA/T<br>PC/TFDB/F-FD<br>A | 27/12/61/99/1<br>(39:61)  | 88.2  | 4.3 | 340 | 14 |
| 比較例 4 | BPDA/6FDA/T<br>PC/TFDB/FDA       | 27/12/61/45/55<br>(39:61) | 86.8  | 7.5 | 382 | 34 |
| 比較例 5 | BPDA/6FDA/T<br>PC/TFDB/F-FD<br>A | 27/12/61/45/55<br>(39:61) | 86.9  | 7.3 | 374 | 37 |
| 比較例 6 | BPDA/6FDA/T<br>PC/FDA            | 27/12/61/100<br>(39:61)   | 未形成薄膜 | -   | -   | -  |
| 比較例 7 | BPDA/6FDA/T<br>PC/F-FDA          | 27/12/61/100<br>(39:61)   | 未形成薄膜 | -   | -   | -  |

【0081】 如表1的實施例1~3或實施例4~6中所示，二胺成分中的FDA或F-FDA含量愈高時，光學特性有點降低，熱膨脹係數增加，形成相對短的分子鏈，高分子鏈的鏈移動受到限制，最終使玻璃轉移溫度上升而使熱穩定性提高。此外，FDA或F-FDA含量越低時，熱穩定性有點降低，分子鏈相對形成的長，隨著分子量增加光學透光率或黃度等光學性質提高，熱膨脹係數也降低。

【0082】 但是如比較例1所示，完全不添加FDA或F-FDA時，或含量過低，連二胺的總莫耳數的3莫耳%都無法達到時，無法獲得高熱穩定性，相較之下，如比較例4和5中之含量較高時，光學性質和熱膨脹係數降低，但如比較例6和7所示，二胺僅使用FDA或F-FDA時，反而降低聚合穩定性，無法形成薄膜。

【符號說明】

無



## 申請專利範圍

1. 一種聚醯胺醯亞胺前驅物，包括：由二酐和二胺聚合反應而生成的第一聚合物與前述未反應的二胺和芳香族二羧基化合物聚合反應而生成的第二聚合物所共聚而成的分子結構，該二胺以該二胺總莫耳數為基準，含有3~50莫耳% 的9,9-二(4-氨基苯基)芴(FDA)與9,9-二(4-氨基-3-氟苯基)芴(F-FDA)中的至少一種成分，  
其中，該二酐係由2,2-二(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐(6FDA)與聯苯四甲酸二酐(BPDA)以4:6~2:8的莫耳比混合，以及  
其中，該第一聚合物和該第二聚合物的莫耳比為30:70~45:55。
2. 根據申請專利範圍第1項所述的聚醯胺醯亞胺前驅物，其中，該二酐係選自由2,2-二(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐(6FDA)、聯苯四甲酸二酐(BPDA)、4-(2,5-二氧代四氫呋喃-3-基)-1,2,3,4-四氫化萘-1,2-二羧酸酐(TDA)、均苯四甲酸二酐(PMDA)、二苯酮四羧酸二酐(BTDA)、氧雙鄰苯二甲酸酐(ODPA)、二羧基苯基二甲基矽烷二酐(SiDA)、二羧基苯氧基二苯硫醚二酐(BDSDA)、二苯基砒四羧酸二酐(SO<sub>2</sub>DPA)與雙酚A二酐二酐(6HBDA)所組成群組中的一種以上。
3. 根據申請專利範圍第2項所述的聚醯胺醯亞胺前驅物，其中，該二酐包含2,2-二(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐(6FDA)與聯苯四甲酸二酐(BPDA)中的至少一種以上。
4. 根據申請專利範圍第1項所述的聚醯胺醯亞胺前驅物，其中，該二胺以該二胺總莫耳數為基準，含有50~97莫耳%的選自由二氨基苯氧基苯(133APB)、二氨基苯氧基苯(134APB)、二氨基苯氧基苯基六氟丙烷(4BDAF)、二氨基苯基六氟丙烷(33-6F)、二氨基苯基六氟丙烷(44-6F)、二氨基苯基砒(4DDS)、二氨基苯基砒(3DDS)、雙三氟甲基二氨基聯苯(TFDB)、1,3-環己烷二胺(13CHD)、1,4-環己烷二胺(14CHD)、二氨基苯氧基苯基丙烷(6HMDA)、二氨基羥基苯基六氟丙烷(DBOH)與雙氨基苯氧基二苯基砒(DBSDA)所組成群組中的一種以上。
5. 根據申請專利範圍第4項所述的聚醯胺醯亞胺前驅物，其中，該二胺係雙



三氟甲基二氨基聯苯(TFDB)。

6. 根據申請專利範圍第1項所述的聚醯胺醯亞胺前驅物，其中，該芳香族二羰基化合物係選自由對苯二甲醯氯(TPC)、間苯二甲醯氯(IPC)與4,4'-苯甲醯氯(BZC)所組成群組中的一種以上。
7. 一種共聚聚醯胺醯亞胺，係由申請專利範圍第1項至第6項中任一項所述的聚醯胺醯亞胺前驅物經醯亞胺化所形成。
8. 一種共聚聚醯胺醯亞胺薄膜，係由申請專利範圍第1項至第6項中任一項所述的聚醯胺醯亞胺前驅物經醯亞胺化反應所形成。
9. 根據申請專利範圍第8項所述的共聚聚醯胺醯亞胺薄膜，其中，該聚醯胺醯亞胺薄膜在50~300°C的熱膨脹係數（Coefficient of Thermal Expansion, CTE）為30 ppm/°C以下。
10. 根據申請專利範圍第8項所述的共聚聚醯胺醯亞胺薄膜，其中，該聚醯胺醯亞胺薄膜的玻璃轉移溫度（T<sub>g</sub>）為350~380°C。
11. 根據申請專利範圍第8項所述的共聚聚醯胺醯亞胺薄膜，其中，該聚醯胺醯亞胺薄膜以薄膜厚度10~100 μm為基準時，在550 nm下測定的透光率為87%以上，依據ASTM E313測定的黃度為7以下。
12. 一種影像顯示裝置，包含如申請專利範圍第8項所述的共聚聚醯胺醯亞胺薄膜。