



(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 I641632 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 11 月 21 日

(21)申請案號：105130650

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 09 月 22 日

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

C08J5/18 (2006.01)

H01B3/30 (2006.01)

H05K1/03 (2006.01)

(30)優先權：2015/09/24 日本

特願 2015-186730

2015/11/06 日本

特願 2015-218783

2016/03/18 日本

特願 2016-055476

2016/06/23 日本

特願 2016-124849

(71)申請人：旭化成股份有限公司 (日本) ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA (JP)

日本

(72)發明人：米谷昌樹 MAITANI, MASAKI (JP)；清水建樹 SHIMIZU, TAKEKI (JP)；金田隆行 KANADA, TAKAYUKI (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

EP 2431400A2

審查人員：楊鈞皓

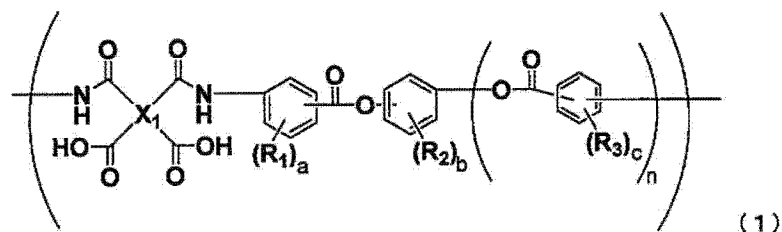
申請專利範圍項數：16 項 圖式數：1 共 80 頁

(54)名稱

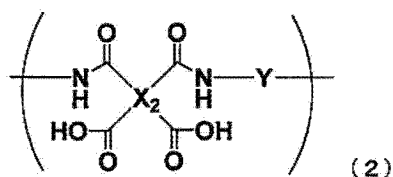
聚醯亞胺前驅體、樹脂組合物及樹脂膜之製造方法

(57)摘要

本發明係一種聚醯亞胺前驅體，其係(a1)聚醯亞胺前驅體，其以 $1/99 \leq (\text{結構單元 L 之莫耳數} / \text{結構單元 M 之莫耳數}) \leq 99/1$ 含有：下述通式(1)所表示之結構單元 L：



{式中，X₁ 表示碳數 4～32 之四價之基；R₁、R₂、R₃ 分別獨立表示碳數 1～20 之一價之有機基；n 表示 0 或 1；並且 a、b 及 c 為 0～4 之整數}；及下述通式(2)所表示之結構單元 M：



{式中，X₂ 表示碳數 4～32 之四價之基}。



申請日：

IPC分類：

I641632

【發明摘要】

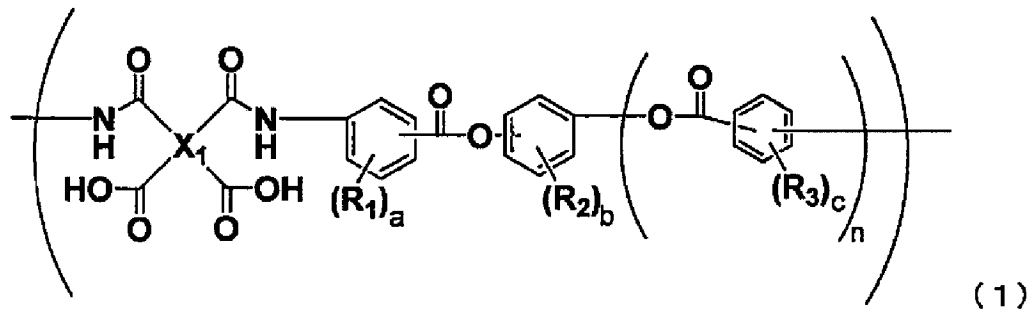
【中文發明名稱】

聚醯亞胺前驅體、樹脂組合物及樹脂膜之製造方法

【中文】

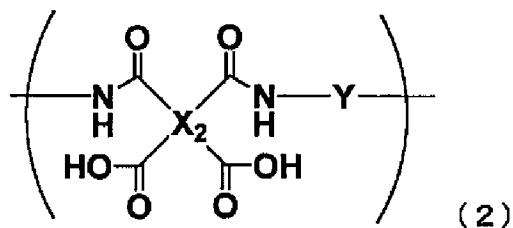
本發明係一種聚醯亞胺前驅體，其係(a1)聚醯亞胺前驅體，其以1/99 ≤ (結構單元L之莫耳數/結構單元M之莫耳數) ≤ 99/1含有：

下述通式(1)所表示之結構單元L：



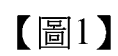
{式中，X₁表示碳數4～32之四價之基；R₁、R₂、R₃分別獨立表示碳數1～20之一價之有機基；n表示0或1；並且a、b及c為0～4之整數}；及

下述通式(2)所表示之結構單元M：



{式中，X₂表示碳數4～32之四價之基}。

【指定代表圖】



無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

聚醯亞胺前驅體、樹脂組合物及樹脂膜之製造方法

【技術領域】

本發明例如係關於一種用於軟性裝置之基板之製造中所使用之聚醯亞胺前驅體、樹脂組合物及樹脂膜之製造方法。

【先前技術】

通常，於要求高耐熱性之用途中使用聚醯亞胺樹脂之膜作為樹脂膜。通常之聚醯亞胺樹脂係藉由將芳香族羧酸二酐與芳香族二胺進行溶液聚合而製造聚醯亞胺前驅體後，將其於高溫下進行熱醯亞胺化或使用觸媒進行化學醯亞胺化而製造的高耐熱樹脂。

聚醯亞胺樹脂係不溶、不熔之超耐熱性樹脂，具有耐熱氧化性、耐熱特性、耐輻射性、耐低溫性、耐化學品性等優異之特性。故而，聚醯亞胺樹脂被用於包含電子材料之廣範圍之領域中。作為電子材料領域中之聚醯亞胺樹脂之應用例，例如可列舉：絕緣塗佈劑、絕緣膜、半導體之保護膜、TFT-LCD(Thin film transistor-liquid crystal display，薄膜電晶體液晶顯示器)之電極保護膜等。最近正在研究代替顯示器材料之領域中先前所使用之玻璃基板而用作利用其輕度、柔軟性之無色透明軟性基板。

於製造作為軟性基板之聚醯亞胺樹脂膜之情形時，於適當之支持體上塗佈含有聚醯亞胺前驅體之組合物而形成塗膜後，進行熱處理而醯亞胺化，藉此獲得聚醯亞胺樹脂膜。作為上述支持體，例如使用玻璃、矽、氮化矽、氧化矽、金屬等。於製造於此種支持體上具有聚醯亞胺膜之積層體時，為了對聚醯亞胺前驅體進行乾燥及醯亞胺化，需要250℃以上之高溫下

之加熱處理。藉由該加熱處理，於上述積層體中產生殘留應力，產生翹曲、剝離等嚴重之問題。其原因在於：與構成上述支持體之材料相比，聚醯亞胺之線熱膨脹係數較大。

作為熱膨脹係數較小之聚醯亞胺材料，最眾所周知的為由3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐與對苯二胺形成之聚醯亞胺。雖取決於膜厚及製作條件，但報告有該聚醯亞胺膜顯示出非常低之線熱膨脹係數(非專利文獻1)。

又，報告有於分子鏈中具有酯結構之聚醯亞胺具有適度之直線性及剛直性，故而顯示出較低之線熱膨脹係數(專利文獻1)。

然而，對於含有上述文獻中記載之聚醯亞胺之通常之聚醯亞胺樹脂而言，由於較高之芳香環密度而著色為茶色或黃色，故而於可見光線區域之透光率較低，因此難以用於要求透明性之領域中。例如，由3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐與對苯二胺獲得之上述非專利文獻1之聚醯亞胺系膜厚10 μm之黃色度(YI值)高達40以上，於透明性方面不充分。

關於膜之黃色度，例如已知使用具有氟原子之單體之聚醯亞胺顯示出極低之黃色度(專利文獻2)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利第4627297號說明書

[專利文獻2]日本專利特表2010-538103號公報

[專利文獻3]日本專利第3079867號說明書

[非專利文獻]

[非專利文獻1]最新聚醯亞胺 日本聚醯亞胺研究會編 NTS

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

然而，為了將聚醯亞胺樹脂用作無色透明軟性基板，除了透明性以外，亦要求優異之伸長率、斷裂強度等機械物性。尤其最近伴隨著TFT(thin-film transistor，薄膜電晶體)之裝置類型成為LTPS(Low Temperature Poly-silicon，低溫多晶矽)(低溫多晶矽TFT)，而期望一種即使於超過先前之熱歷程中亦發揮上述物性之膜。

然而，公知之透明聚醯亞胺之物性特性於用作顯示器用之耐熱性無色透明基板之方面而言並不充分。

進而，經本發明者確認，可知專利文獻1中記載之聚醯亞胺樹脂雖顯示出較低之線熱膨脹係數，但存在剝離後之聚醯亞胺樹脂膜之黃色度(YI值)較大，另外殘留應力較高，伸長率較低，斷裂強度較低之課題。

關於黃色度，可知專利文獻2中記載之聚醯亞胺膜於300℃左右之溫度區域中顯示出較低之黃色度，但於400℃以上之高溫區域中，黃色度(YI值)顯著劣化。

又，作為降低了線膨脹係數之聚醯亞胺，揭示有包含4,4'-二胺基二苯醚與4,4'-二胺基二苯酯之聚醯亞胺(專利文獻3)。

然而，經本發明者確認，專利文獻3中記載之聚醯亞胺樹脂為了用作軟性基板而膜非常脆，且高溫下之黃色度存在改善之餘地。

本發明係鑒於上述說明之問題點而完成者。因此，本發明之目的在於提供一種殘留應力較低、翹曲較少、黃色度(YI值)較小、伸長率較高之聚醯亞胺樹脂膜及其製造方法。

[解決問題之技術手段]

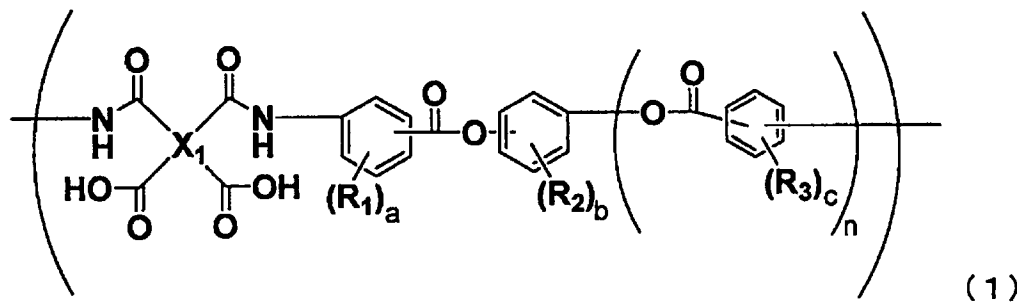
本發明為如下內容。

[1]

一種聚醯亞胺前驅體，其特徵在於其係(a1)聚醯亞胺前驅體，其以 $1/99 \leq$ (結構單元L之莫耳數/結構單元M之莫耳數) $\leq 99/1$ 含有：

下述通式(1)所表示之結構單元L：

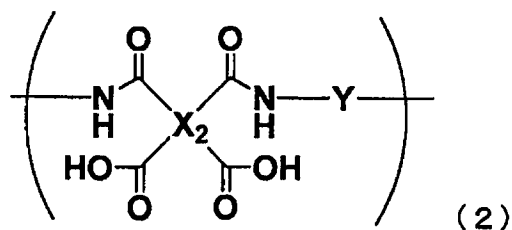
[化1]



{式中， X_1 表示碳數4~32之四價之基； R_1 、 R_2 、 R_3 分別獨立表示碳數1~20之一價之有機基； n 表示0或1；並且 a 、 b 及 c 為0~4之整數}；及

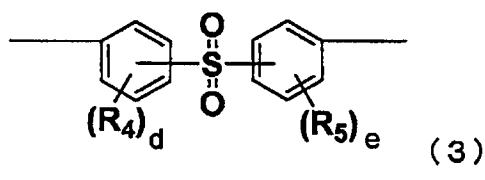
下述通式(2)所表示之結構單元M：

[化2]

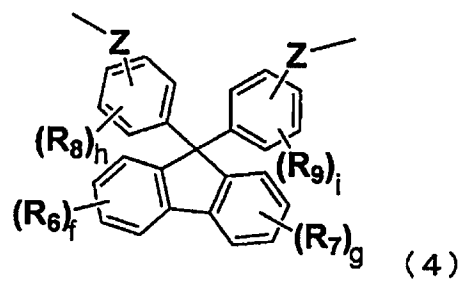


{式中， X_2 表示碳數4~32之四價之基； Y 為選自由下述通式(3)、(4)及(5)所組成之群中之至少一種}，

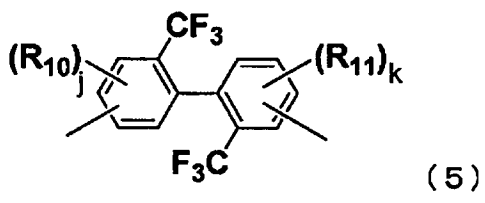
[化3]



[化4]



[化5]



{式中， $R_4 \sim R_{11}$ 分別獨立表示碳數1~20之一價之有機基； $d \sim k$ 為0~4之整數}。

[2]

如[1]之聚醯亞胺前驅體，其中上述通式(1)中之 n 為0。

[3]

如[1]或[2]之聚醯亞胺前驅體，其中上述通式(2)之 Y 為通式(3)。

[4]

如[1]或[2]之聚醯亞胺前驅體，其中上述通式(2)之 Y 為通式(4)。

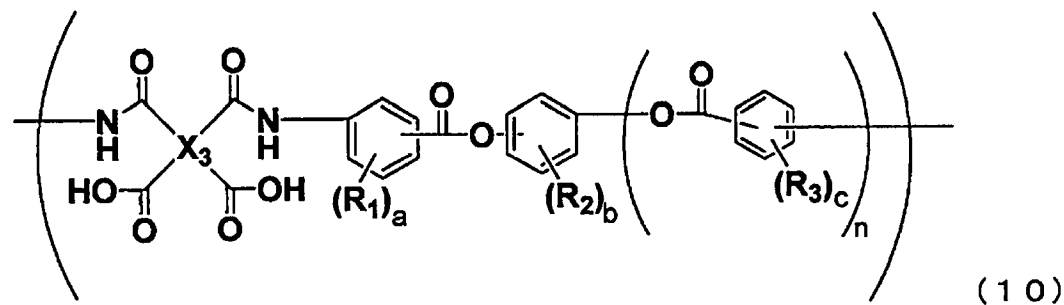
[5]

如[1]或[2]之聚醯亞胺前驅體，其中上述通式(2)之Y為通式(5)。

[6]

一種聚醯亞胺前驅體，其特徵在於其係(a2)聚醯亞胺前驅體，其含有下述通式(10)所表示之結構單元：

[化6]



並且，重量平均分子量為30,000以上且300,000以下，

{式中，X₃表示源自選自由4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐(ODPA)及聯苯四羧酸二酐(BPDA)所組成之群中之至少一種的四價之基；R₁、R₂、R₃分別獨立表示碳數1~20之一價之有機基；n表示0或1；並且a、b及c為0~4之整數}。

[7]

如[6]之聚醯亞胺前驅體，其中上述(a2)聚醯亞胺前驅體中之重量平均分子量未達1,000之分子之含量未達5質量%。

[8]

如[6]或[7]之聚醯亞胺前驅體，其中通式(10)中之n為0。

[9]

如[1]至[5]中任一項之聚醯亞胺前驅體，其中上述X₁、X₂為源自選自由

均苯四甲酸二酐(PMDA)、4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐(ODPA)及聯苯四羧酸二酐(BPDA)所組成之群中之至少一種的四價之有機基。

[10]

一種樹脂組合物，其特徵在於其含有如[1]至[9]中任一項之聚醯亞胺前驅體及(b)有機溶劑。

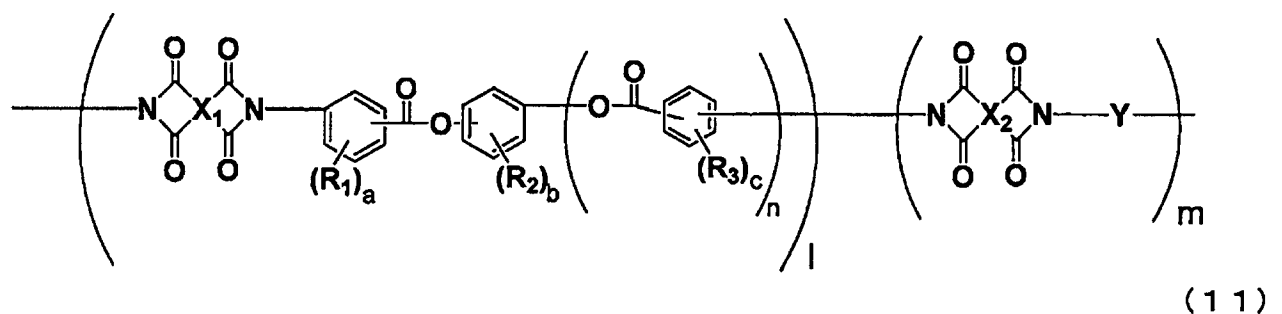
[11]

如[10]之樹脂組合物，其進而含有選自由(c)界面活性劑及(d)烷氧基矽烷化合物所組成之群中之至少一種。

[12]

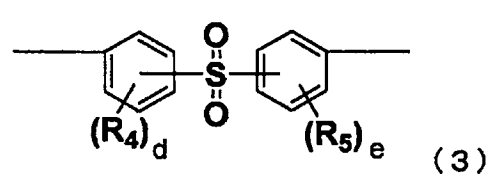
一種聚醯亞胺，其特徵在於其含有下述通式(11)所表示之結構單元：

[化7]

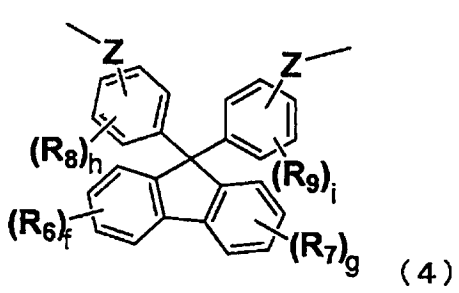


{式中， X_1 、 X_2 表示碳數4~32之四價之基； R_1 、 R_2 、 R_3 分別獨立表示碳數1~20之一價之有機基； n 表示0或1；並且 a 、 b 及 c 為0~4之整數； Y 為選自由下述通式(3)、(4)及(5)所組成之群中之至少一種； l 、 m 分別獨立表示1以上之整數，滿足 $0.01 \leq l/(l+m) \leq 0.99$ ，

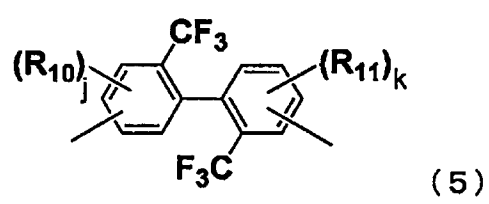
[化8]



[化9]



[化10]

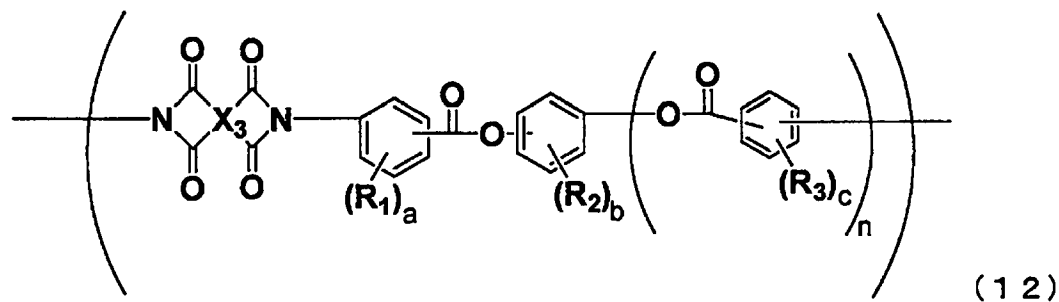


{式中， $R_4 \sim R_{11}$ 分別獨立表示碳數1～20之一價之有機基； $d \sim k$ 為0～4之整數}。

[13]

一種聚醯亞胺，其特徵在於其含有下述通式(12)所表示之結構單元：

[化11]



{式中，X₃表示源自選自由4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐(ODPA)及聯苯四羧酸二酐(BPDA)所組成之群中之至少一種的四價之基；R₁，R₂，R₃分別獨立表示碳數1～20之一價之有機基；n表示0或1；並且a、b及c為0～4之整數}，且伸長率為15%以上。

[14]

一種樹脂膜之製造方法，其特徵在於其包含下述步驟：

藉由於支持體之表面上塗佈如[10]或[11]之樹脂組合物而形成塗膜的步驟；

藉由將上述支持體及上述塗膜加熱，而使該塗膜中所含之聚醯亞胺前驅體醯亞胺化從而形成聚醯亞胺樹脂膜的步驟；及

將上述聚醯亞胺樹脂膜自上述支持體剝離的步驟。

[15]

如[14]之樹脂膜之製造方法，其中於將上述聚醯亞胺樹脂膜自上述支持體剝離的步驟之前，進行自上述支持體側照射雷射之步驟。

[16]

一種積層體之製造方法，其特徵在於其包含下述步驟：

藉由於支持體之表面上塗佈如[10]或[11]之樹脂組合物而形成塗膜的步驟；及

藉由將上述支持體及上述塗膜加熱，而使該塗膜中所含之聚醯亞胺前驅體醯亞胺化從而形成聚醯亞胺樹脂膜的步驟。

[17]

一種顯示器基板之製造方法，其特徵在於其包含下述步驟：

藉由於支持體之表面上塗佈如[10]或[11]之樹脂組合物而形成塗膜的步驟；

藉由將上述支持體及上述塗膜加熱，而使該塗膜中所含之聚醯亞胺前驅體醯亞胺化從而形成聚醯亞胺樹脂膜的步驟；

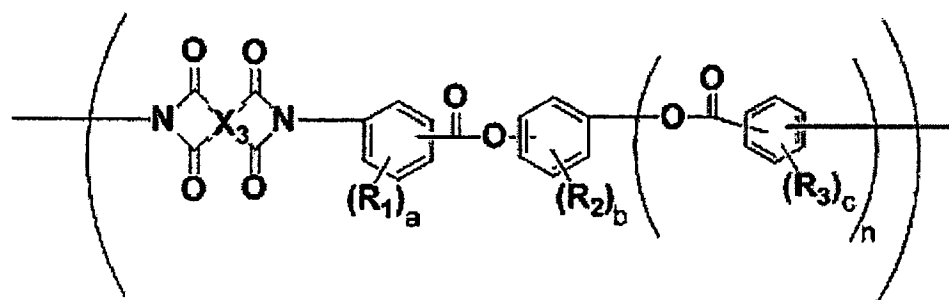
於上述聚醯亞胺樹脂膜上形成元件或電路的步驟；及

將上述形成有元件或電路之聚醯亞胺樹脂膜自上述支持體剝離的步驟。

[18]

一種顯示器用聚醯亞胺膜，其特徵在於其含有下述通式(12)所表示之聚醯亞胺：

[化12]



(12)

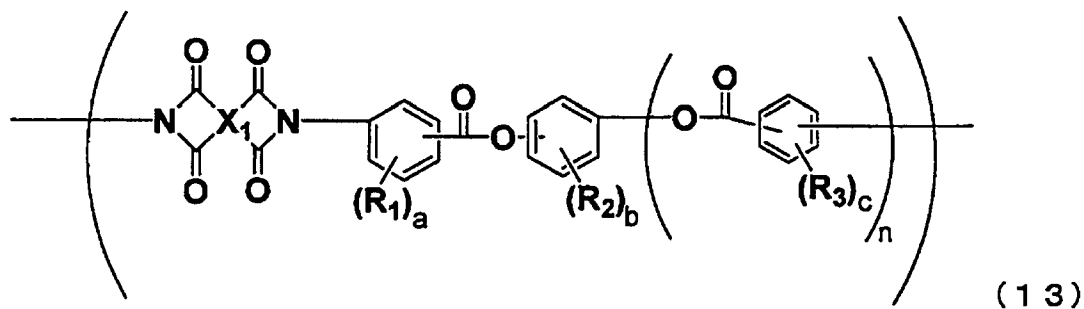
{ 式中， X_3 為選自由 4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐 (ODPA) 及聯苯四羧酸二酐 (BPDA) 所組成之群中之至

少一種， R_1 、 R_2 、 R_3 分別獨立表示碳數1～20之一價之有機基； n 表示0或1；並且 a 、 b 及 c 為0～4之整數}。

[19]

一種積層體，其特徵在於其包含聚醯亞胺膜層及低溫多晶矽TFT層，上述聚醯亞胺膜層含有下述通式(13)所表示之聚醯亞胺：

[化13]



{式中， X_1 表示碳數4～32之四價之基； R_1 、 R_2 、 R_3 分別獨立表示碳數1～20之一價之有機基； n 表示0或1；並且 a 、 b 及 c 為0～4之整數}。

[20]

一種聚醯亞胺膜，其特徵在於其於400℃以上加熱後之膜厚10微米之黃色度為20以下，膜厚1微米時之308 nm之吸光度為0.6以上且2.0以下，並且伸長率為15%以上。

[21]

一種樹脂組合物，其特徵在於其含有：

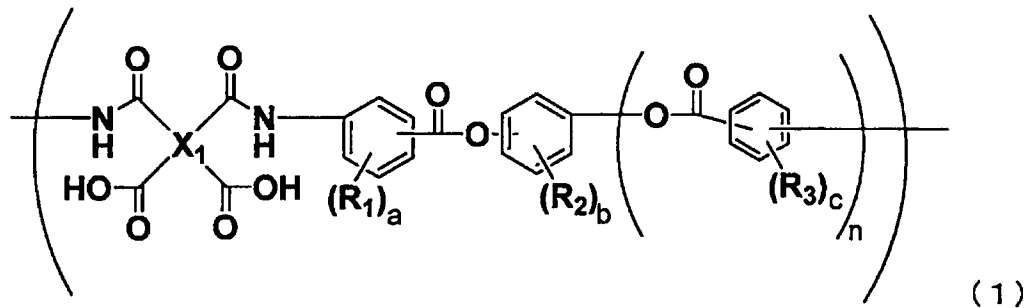
(a)下述通式(1)所表示之聚醯亞胺前驅體、

(b)有機溶劑、及

選自由(c)界面活性劑及(d)烷氧基矽烷化合物所組成之群中之至少一

種，

[化14]



{式中， X_1 表示碳數4～32之四價之基； R_1 、 R_2 、 R_3 分別獨立表示碳數1～20之一價之有機基； n 表示0或1；並且 a 、 b 及 c 為0～4之整數}。

[發明之效果]

由本發明之聚醯亞胺前驅體及樹脂組合物而獲得之聚醯亞胺膜之殘留應力較低，翹曲較少，黃色度(YI值)較小，伸長率較高。

【圖式簡單說明】

圖1係表示實施例及比較例中製作之有機EL(Electroluminescence，電致發光)基板之結構之圖。

【實施方式】

以下，對本發明例示之實施形態(以下簡稱為「實施形態」)進行詳細說明。再者，本發明並不受以下實施形態之限定，可於其主旨範圍內進行各種變化而實施。又，本發明中記載之特性值只要無特別說明，則是指藉由[實施例]之項目中記載之方法或業者理解為與其相同之方法而測定之值。

<樹脂組合物>

本發明之一個態樣所提供之樹脂組合物含有(a)聚醯亞胺前驅體及(b)有機溶劑。

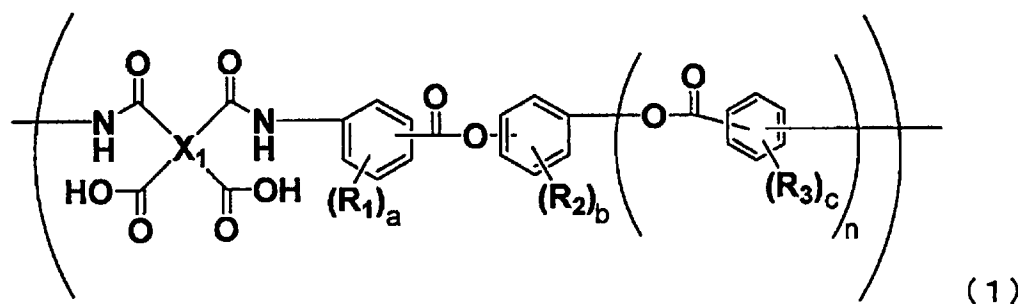
以下，依序說明各成分。

[聚醯亞胺前驅體]

作為本實施之第一態樣之聚醯亞胺前驅體係具有如下特徵之聚醯亞胺前驅體：其係(a1)聚醯亞胺前驅體，其以 $1/99 \leq (\text{結構單元L之莫耳數}/\text{結構單元M之莫耳數}) \leq 99/1$ 含有：

下述通式(1)所表示之結構單元L：

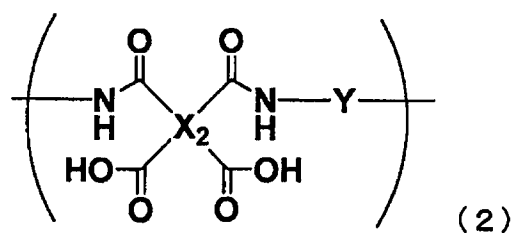
[化15]



{式中，X₁表示碳數4～32之四價之基。R₁、R₂、R₃分別獨立表示碳數1～20之一價之有機基。n表示0或1。並且a、b及c為0～4之整數}；及

下述通式(2)所表示之結構單元M：

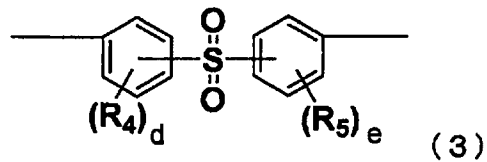
[化16]



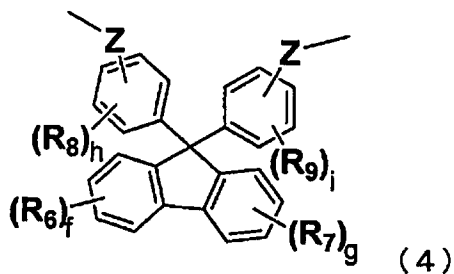
{式中，X₂表示碳數4～32之四價之基。Y為選自由下述通式(3)、(4)

及(5)所組成之群中之至少一種}。

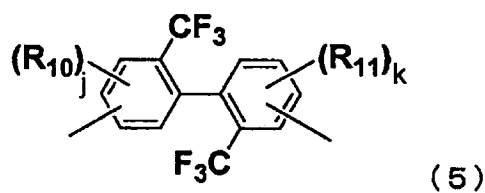
[化17]



[化18]



[化19]



{式中， $R_4 \sim R_{11}$ 分別獨立表示碳數1~20之一價之有機基。 $d \sim k$ 為0~4之整數}

本實施之第一態樣之聚醯亞胺前驅體係於製成聚醯亞胺膜時殘留應力較低，翹曲較少，黃色度(YI值)較小，伸長率較高。又，本實施之第一態樣之聚醯亞胺前驅體係於製成聚醯亞胺膜時，於高溫區域中之黃色度(YI

值)較小。

此處， $R_1 \sim R_3$ 只要分別獨立為碳數1~20之一價之有機基，則並無限定。作為此種有機基，可列舉：甲基、乙基、丙基等烷基，三氟甲基等含鹵素基，甲氧基、乙氧基等烷氧基等。其中，就高溫區域中之YI之觀點而言，較佳為甲基。

此處，a、b、c、d只要為0~4之整數，則並無限定。其中，就YI、殘留應力之觀點而言，較佳為0~2之整數，就高溫區域中之YI之觀點而言，尤佳為0。

此處，n為0或1。其中，就高溫區域中之YI之觀點而言，較佳為0。

又，結構單元L與結構單元M之莫耳比(結構單元L之莫耳數/結構單元M之莫耳數)之下限可為5/95，亦可為10/90，亦可為20/80，亦可為30/70，亦可為40/60。結構單元L與結構單元M之莫耳比(結構單元L之莫耳數/結構單元M之莫耳數)之上限可為95/5，亦可為90/10，亦可為80/20，亦可為70/30，亦可為60/40。

X_1 、 X_2 分別獨立為碳數4~32之四價之基，可相同亦可不同。可例示源自下述四羧酸二酐之四價之有機基。

作為上述四羧酸二酐，具體而言可例示選自碳數為8~36之芳香族四羧酸二酐、碳數為6~36之脂肪族四羧酸二酐及碳數為6~36之脂環式四羧酸二酐中之化合物。其中，就高溫區域中之黃色度之觀點而言，較佳為碳數為8~36之芳香族四羧酸二酐。此處之碳數中亦包含羧基中所含之碳數。

進一步具體而言，作為碳數為8~36之芳香族四羧酸二酐，例如可例示：4,4'-(六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸酐(以下亦記為6FDA)、5-(2,5-二側氧四氫-3-呋喃基)-3-甲基-環己烯-1,2-二羧酸酐、均苯四甲酸二酐(以下亦

記為PMDA)、1,2,3,4-苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐(以下亦記為BPDA)、3,3',4,4'-二苯基磺四羧酸二酐、2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐、亞甲基-4,4'-二鄰苯二甲酸二酐、1,1-亞乙基-4,4'-二鄰苯二甲酸二酐、2,2-亞丙基-4,4'-二鄰苯二甲酸二酐、1,2-伸乙基-4,4'-二鄰苯二甲酸二酐、1,3-三亞甲基-4,4'-二鄰苯二甲酸二酐、1,4-四亞甲基-4,4'-二鄰苯二甲酸二酐、1,5-五亞甲基-4,4'-二鄰苯二甲酸二酐、4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐(以下亦記為ODPA)、對伸苯基雙(偏苯三甲酸酐)(以下亦記為TAHQ)、硫代-4,4'-二鄰苯二甲酸二酐、磺醯基-4,4'-二鄰苯二甲酸二酐、1,3-雙(3,4-二羧基苯基)苯二酐、1,3-雙(3,4-二羧基苯氧基)苯二酐、1,4-雙(3,4-二羧基苯氧基)苯二酐、1,3-雙[2-(3,4-二羧基苯基)-2-丙基]苯二酐、1,4-雙[2-(3,4-二羧基苯基)-2-丙基]苯二酐、雙[3-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]甲烷二酐、雙[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]甲烷二酐、2,2-雙[3-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐、2,2-雙[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐、雙(3,4-二羧基苯氧基)二甲基矽烷二酐、1,3-雙(3,4-二羧基苯基)-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、3,4,9,10-芘四羧酸二酐、2,3,6,7-蒽四羧酸二酐、1,2,7,8-菲四羧酸二酐等。

作為碳數為6~50之脂肪族四羧酸二酐，例如可列舉：伸乙基四羧酸二酐、1,2,3,4-丁烷四羧酸二酐等；

作為碳數為6~36之脂環式四羧酸二酐，例如可列舉：1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、環戊烷四羧酸二酐、環己烷-1,2,3,4-四羧酸二酐、環己烷-1,2,4,5-四羧酸二酐(以下記為CHDA)、3,3',4,4'-聯環己基四羧酸二酐、羰基-4,4'-雙(環己烷-1,2-二羧酸)二酐、亞甲基-4,4'-雙(環己烷-1,2-二羧酸)

二酐、1,2-伸乙基-4,4'-雙(環己烷-1,2-二羧酸)二酐、1,1-亞乙基-4,4'-雙(環己烷-1,2-二羧酸)二酐、2,2-亞丙基-4,4'-雙(環己烷-1,2-二羧酸)二酐、氧基-4,4'-雙(環己烷-1,2-二羧酸)二酐、硫代-4,4'-雙(環己烷-1,2-二羧酸)二酐、磺醯基-4,4'-雙(環己烷-1,2-二羧酸)二酐、雙環[2,2,2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、rel-[1S,5R,6R]-3-氧雜雙環[3,2,1]辛烷-2,4-二酮-6-螺-3'-(四氫呋喃-2',5'-二酮)、4-(2,5-二側氧四氫呋喃-3-基)-1,2,3,4-四氫萘-1,2-二羧酸酐、乙二醇-雙-(3,4-二羧酸酐苯基)醚等。

就CTE(Coefficient of thermal expansion, 熱膨脹係數)、耐化學品性、Tg(Glass Transition Temperature, 玻璃轉移溫度)與高溫區域中之黃色度之平衡的觀點而言, 較佳為PMDA、BPDA、TAHQ、ODPA, 更佳為BPDA、TAHQ。

實施態樣之聚醯亞胺前驅體亦可於不損及其性能之範圍內, 藉由除了上述四羧酸二酐外使用二羧酸而製成聚醯胺醯亞胺前驅體。藉由使用此種前驅體, 可對所得之膜進行機械伸長率之提昇、玻璃轉移溫度之提昇、黃色度之降低等各種性能之調整。作為此種二羧酸, 可列舉具有芳香環之二羧酸及脂環式二羧酸。尤佳為選自由碳數為8~36之芳香族二羧酸及碳數為6~34之脂環式二羧酸所組成之群中的至少一種化合物。此處之碳數中亦包含羧基中所含之碳數。

該等之中, 較佳為具有芳香環之二羧酸。

具體而言, 例如可列舉: 間苯二甲酸、對苯二甲酸、4,4'-聯苯二羧酸、3,4'-聯苯二羧酸、3,3'-聯苯二羧酸、1,4-萘二羧酸、2,3-萘二羧酸、1,5-萘二羧酸、2,6-萘二羧酸、4,4'-磺醯基雙苯甲酸、3,4'-磺醯基雙苯甲酸、3,3'-磺醯基雙苯甲酸、4,4'-氧基雙苯甲酸、3,4'-氧基雙苯甲酸、3,3'-氧基雙苯

甲酸、2,2-雙(4-羧基苯基)丙烷、2,2-雙(3-羧基苯基)丙烷、2,2'-二甲基-4,4'-聯苯二羧酸、3,3'-二甲基-4,4'-聯苯二羧酸、2,2'-二甲基-3,3'-聯苯二羧酸、9,9-雙(4-(4-羧基苯氧基)苯基)蒽、9,9-雙(4-(3-羧基苯氧基)苯基)蒽、4,4'-雙(4-羧基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(3-羧基苯氧基)聯苯、3,4'-雙(4-羧基苯氧基)聯苯、3,4'-雙(3-羧基苯氧基)聯苯、3,3'-雙(4-羧基苯氧基)聯苯、3,3'-雙(3-羧基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(4-羧基苯氧基)-對聯三苯、4,4'-雙(4-羧基苯氧基)-間聯三苯、3,4'-雙(4-羧基苯氧基)-對聯三苯、3,3'-雙(4-羧基苯氧基)-對聯三苯、3,4'-雙(4-羧基苯氧基)-間聯三苯、3,3'-雙(4-羧基苯氧基)-間聯三苯、4,4'-雙(3-羧基苯氧基)-對聯三苯、4,4'-雙(3-羧基苯氧基)-間聯三苯、3,4'-雙(3-羧基苯氧基)-對聯三苯、3,3'-雙(3-羧基苯氧基)-對聯三苯、3,4'-雙(3-羧基苯氧基)-間聯三苯、3,3'-雙(3-羧基苯氧基)-間聯三苯、1,1-環丁烷二羧酸、1,4-環己烷二羧酸、1,2-環己烷二羧酸、4,4'-二苯甲酮二羧酸、1,3-伸苯基二乙酸、1,4-伸苯基二乙酸等；及

國際公開第2005/068535號小冊子中記載之5-胺基間苯二甲酸衍生物等。於使該等二羧酸實際共聚合成聚合物之情形時，亦可以由亞硫醯氯等衍生之醯氯體、活性酯體等形式使用。

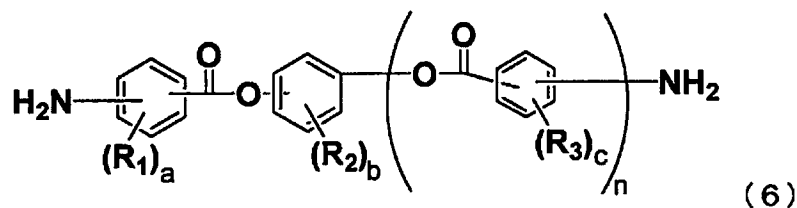
本實施形態之聚醯亞胺前驅體之重量平均分子量(Mw)較佳為10,000～300,000，尤佳為30,000～200,000。若重量平均分子量大於10,000，則伸長率、斷裂強度等機械特性優異，殘留應力較低，YI變低。若重量平均分子量小於300,000，則於聚醯胺酸之合成時容易控制重量平均分子量，可獲得適度黏度之樹脂組合物，樹脂組合物之塗佈性變得良好。本發明中，重量平均分子量係使用凝膠滲透層析法(以下亦稱為GPC)以標準聚苯乙烯換算值之形式求得之值。

本實施形態之聚醯亞胺前驅體中，分子量未達1,000之分子之含量相對於聚醯亞胺前驅體之總量而較佳為未達5質量%，更佳為未達1質量%。就由使用此種聚醯亞胺前驅體而獲得之樹脂組合物所形成之聚醯亞胺膜之殘留應力變低，形成於該聚醯亞胺膜上之無機膜之霧度(Haze)變低的觀點而言較佳。

相對於聚醯亞胺前驅體之總量的分子量未達1,000之分子之含量可由使用溶解有該聚醯亞胺前驅體之溶液進行GPC測定而獲得之波峰面積算出。

作為用於本實施形態之通式(1)所表示之結構單元之二胺，可例示下述通式(6)所表示之二胺。

[化20]



(式中， R_1 、 R_2 、 R_3 分別獨立表示碳數1~20之一價之有機基。 n 表示0或1。並且 a 、 b 及 c 為0~4之整數)

作為 R_1 、 R_2 ，可列舉：甲基、乙基、丙基等烷基，三氟甲基等含鹵素基，甲氧基、乙氧基等烷氧基等。其中，就高溫區域中之YI之觀點而言，較佳為甲基。

此處， a 、 b 只要為0~4之整數，則並無限定。其中，就YI、殘留應力之觀點而言，較佳為0~2之整數，就高溫區域中之YI之觀點而言，尤佳為0。

更具體而言，於n為0之情形時，可例示：4-胺基苯基-4-胺基苯甲酸酯 (APAB)、2-甲基-4-胺基苯基-4-胺基苯甲酸酯(ATAB)、4-胺基苯基-3-胺基苯甲酸酯(4,3-APAB)等。

於n為1之情形時，可例示[4-(4-胺基苯甲醯基)氧基苯基]4-胺基苯甲酸酯等。

作為用於本實施形態之通式(3)所表示之結構單元之二胺，可例示下述通式(7)所表示之二胺。

[化21]



(式中， R_4 、 R_5 分別獨立表示碳數1～20之一價之有機基。 d 、 e 為0～4之整數)

此處， R_4 、 R_5 只要分別獨立為碳數1～20之一價之有機基，則並無限定。作為此種有機基，可列舉：甲基、乙基、丙基等烷基，三氟甲基等含鹵素基，甲氧基、乙氧基等烷氧基等。其中，就高溫區域中之YI之觀點而言，較佳為甲基。

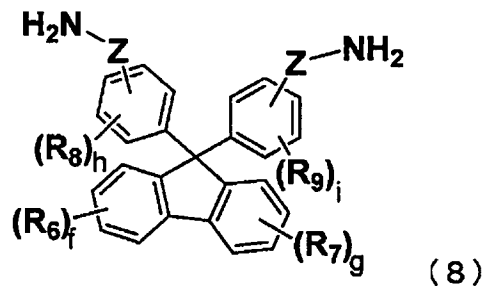
此處， c 、 d 只要為0～4之整數，則並無限定。其中，就YI、殘留應力之觀點而言，較佳為0～2之整數，就高溫區域中之YI之觀點而言，尤佳為0。

更具體而言可例示4,4'-二胺基二苯基砜、3,3'-二胺基二苯基砜。

作為用於本實施形態之通式(4)所表示之結構單元之二胺，可例示下述

通式(8)所表示之二胺。

[化22]



此處， R_6 及 R_7 只要分別獨立為碳數1～20之一價之有機基，則並無限定。作為此種有機基，可列舉：甲基、乙基、丙基等烷基；三氟甲基等含鹵素基；甲氧基、乙氧基等烷氧基等。其中，就高溫區域中之YI之觀點而言，較佳為甲基。

R_8 與 R_9 只要分別獨立為碳數1～20之一價之有機基、羥基或鹵素原子，則並無限定。作為上述有機基，例如可列舉：甲基、乙基、丙基等烷基；三氟甲基等含鹵素基；甲氧基、乙氧基等烷氧基等。作為鹵素原子，例如可列舉：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

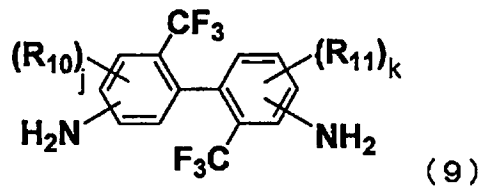
f 、 g 、 h 及 i 只要分別獨立為0～4之整數，則並無限定。其中，就YI、殘留應力之觀點而言，較佳為0～2之整數，就高溫區域中之YI之觀點而言，尤佳為0。

Z 可例示單鍵、亞甲基、伸乙基、醚、酮等。其中，就高溫區域中之YI之觀點而言，更佳為單鍵。

更具體而言可例示：9,9-雙(胺基苯基)葑、9,9-雙(4-胺基-3-甲基苯基)葑、9,9-雙(4-胺基-3-氟苯基)葑、9,9-雙(4-羥基-3-胺基苯基)葑、9,9-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]葑等，較佳為使用選自該等中之一種以上。

作為用於本實施形態之通式(5)所表示之結構單元之二胺，可例示下述通式(9)所表示之二胺。

[化23]



此處， R_{10} 及 R_{11} 只要分別獨立為碳數1～20之一價之有機基，則並無限定。作為此種有機基，例如可列舉：甲基、乙基、丙基等烷基；三氟甲基等含鹵素基；甲氧基、乙氧基等烷氧基等。其中，就高溫區域中之YI之觀點而言，較佳為甲基。

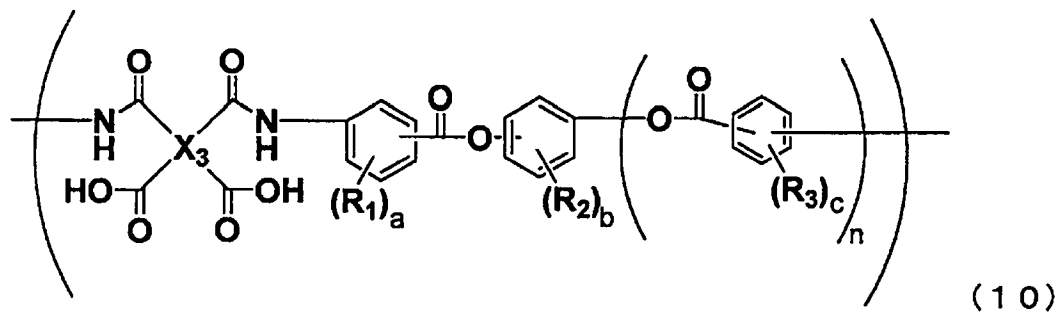
又， j 、 k 只要分別獨立為0～4之整數，則並無限定。其中，就YI、殘留應力之觀點而言，較佳為0～2之整數，就高溫區域中之YI之觀點而言，尤佳為0。

更具體而言可例示2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺等。

由本實施之第一態樣之聚醯亞胺前驅體形成之聚醯亞胺膜之殘留應力較低，翹曲較少，高溫區域中之黃色度(YI值)較小，伸長率較高。

作為本實施之第二態樣，可提供如下之聚醯亞胺前驅體：其係(a2)聚醯亞胺前驅體，其含有下述通式(10)所表示之結構單元：

[化24]



並且，重量平均分子量為30,000以上且300,000以下。

{式中， X_3 表示源自選自4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐(ODPA)及聯苯四羧酸二酐(BPDA)中之至少一種的四價之基。 R_1 、 R_2 、 R_3 分別獨立表示碳數1~20之一價之有機基。 n 表示0或1。並且 a 、 b 及 c 為0~4之整數}

此處， X_3 只要為源自選自ODPA、BPDA、TAHQ中之至少一種的四價之有機基，則並無限定，就CTE及 T_g 之觀點而言，較佳為BPDA、TAHQ。

此處， $R_1 \sim R_3$ 只要分別獨立為碳數1~20之一價之有機基，則並無限定。作為此種有機基，可列舉：甲基、乙基、丙基等烷基，三氟甲基等含鹵素基，甲氧基、乙氧基等烷氧基等。其中，就高溫區域中之YI之觀點而言，較佳為甲基。

此處， a 、 b 、 c 、 d 只要為0~4之整數，則並無限定。其中，就YI、殘留應力之觀點而言，較佳為0~2之整數，就高溫區域中之YI之觀點而言，尤佳為0。

此處， n 為0或1。其中，就高溫區域中之YI之觀點而言，較佳為0。

作為用於上述通式(10)所表示之結構之二胺，可使用上述通式(6)所使用之二胺。

第二態樣之聚醯亞胺前驅體之重量平均分子量(M_w)為30,000~

300,000。若重量平均分子量大於30,000，則伸長率、斷裂強度等機械特性優異，殘留應力較低，YI變低。若重量平均分子量小於300,000，則於聚醯胺酸之合成時容易控制重量平均分子量，可獲得適度黏度之樹脂組合物，樹脂組合物之塗佈性變得良好。其中，重量平均分子量(Mw)更佳為35000以上且250000以下，尤佳為40000以上且230000以下。

本實施之第二態樣之聚醯亞胺前驅體中，分子量未達1,000之分子之含量相對於聚醯亞胺前驅體之總量，較佳為未達5質量%，更佳為未達1質量%。就由使用此種聚醯亞胺前驅體而獲得之樹脂組合物所形成之聚醯亞胺膜之殘留應力變低，形成於該聚醯亞胺膜上之無機膜之霧度變低的觀點而言較佳。

相對於聚醯亞胺前驅體之總量之分子量未達1,000之分子之含量可由使用溶解有該聚醯亞胺前驅體之溶液進行GPC測定而獲得之波峰面積算出。

本實施之第二態樣之聚醯亞胺前驅體之保存穩定性優異，塗佈性優異。又，由本實施之第二態樣之聚醯亞胺前驅體所形成之聚醯亞胺膜之殘留應力較低，翹曲少，黃色度(YI值)小，伸長率較高，斷裂強度較高。

於第一態樣及第二態樣之聚醯亞胺前驅體中，可於不損及伸長率、強度、應力及黃色度等之範圍內，使用除了上述通式(6)~(9)所表示之二胺外之其他二胺。

作為其他二胺，例如可列舉：對苯二胺、間苯二胺、4,4'-二胺基二苯硫醚、3,4'-二胺基二苯硫醚、3,3'-二胺基二苯硫醚、4,4'-二胺基聯苯、3,4'-二胺基聯苯、3,3'-二胺基聯苯、4,4'-二胺基二苯甲酮、3,4'-二胺基二苯甲酮、3,3'-二胺基二苯甲酮、4,4'-二胺基二苯基甲烷、3,4'-二胺基二苯基甲

烷、3,3'-二胺基二苯基甲烷、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]醚、4,4-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、4,4-雙(3-胺基苯氧基)聯苯、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]醚、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]醚、1,4-雙(4-胺基苯基)苯、1,3-雙(4-胺基苯基)苯、9,10-雙(4-胺基苯基)蒽、2,2-雙(4-胺基苯基)丙烷、2,2-雙(4-胺基苯基)六氟丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]六氟丙烷、1,4-雙(3-胺基丙基二甲基矽烷基)苯等，較佳為使用選自該等中之一種以上。

所有二胺中之上述其他二胺之含量較佳為20莫耳%以下，尤佳為10莫耳%以下。

[聚醯亞胺前驅體之製造]

本發明之聚醯亞胺前驅體(聚醯胺酸)可藉由使四羧酸二酐、用於上述通式(1)所表示之結構單元之二胺(例如APAB)、用於上述通式(2)所表示之結構單元之二胺(例如4,4'-DAS)進行縮聚反應而合成。該反應較佳為於適當之溶劑中進行。具體而言，例如可列舉：於溶劑中溶解特定量之APAB及4,4'-DAS後，於所得之二胺溶液中添加特定量之四羧酸二酐，加以攪拌的方法。

二胺成分中，用於通式(1)所表示之結構單元之二胺與用於通式(2)所表示之結構單元之二胺的莫耳比只要為99/1～1/99即可，則並無限定。二胺成分中，若用於通式(2)所表示之結構單元之二胺為1莫耳%以上，則存在黃色度良好之傾向，若用於通式(1)所表示之結構單元之二胺為1莫耳%以上，則存在於所得之聚醯亞胺膜上形成無機膜後之翹曲良好之傾向。用於通式(1)所表示之結構單元之二胺與用於通式(2)所表示之結構單元之二

胺的莫耳比較佳為95/5～50/50，更佳為90/10～50/50。用於通式(1)所表示之結構單元之二胺與用於通式(2)所表示之結構單元之二胺的莫耳比亦可為80/20～50/50，亦可為70/30～50/50。較佳為將用於通式(1)所表示之結構單元之二胺之莫耳比設為與用於通式(2)所表示之結構單元之二胺之莫耳比以上。

又，本實施之第二態樣之聚醯亞胺前驅體可藉由使四羧酸二酐(例如TAHQ)與用於上述通式(6)所表示之結構單元之二胺(例如APAB)進行縮聚反應而合成。該反應較佳為於適當之溶劑中進行。具體而言，例如可列舉：於溶劑中溶解特定量之APAB後，於所得之二胺溶液中添加特定量之TAHQ，加以攪拌的方法。

關於合成上述聚醯亞胺前驅體時之四羧酸二酐成分與二胺成分之比(莫耳比)，就將所得樹脂膜之熱線膨脹率、殘留應力、伸長率及黃色度(以下亦稱為YI)控制於所期望之範圍內之觀點而言，較佳為設為四羧酸二酐：二胺＝100：90～100：110(相對於四羧酸二酐1莫耳份，二胺為0.90～1.10莫耳份)之範圍，更佳為設為100：95～100：105(相對於酸二酐1莫耳份，二胺為0.95～1.05莫耳份)之範圍。

於本實施態樣中，於合成作為較佳聚醯亞胺前驅體之聚醯胺酸時，可藉由調整四羧酸二酐成分與二胺成分之比及添加封端劑而控制分子量。酸二酐成分與二胺成分之比越接近1：1，及封端劑之使用量越少，可使聚醯胺酸之分子量變得越大。

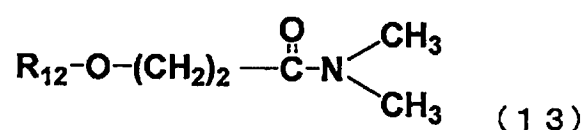
作為四羧酸二酐成分及二胺成分，推薦使用高純度品。作為該純度，較佳為分別設為98質量%以上，更佳為設為99質量%以上，進而較佳為設為99.5質量%以上。於併用複數種酸二酐成分或二胺成分之情形時，只要

酸二酐成分或二胺成分總體具有上述純度即可，但較佳為所使用之所有種類之酸二酐成分及二胺成分分別具有上述純度。

作為反應之溶劑，只要為可溶解四羧酸二酐成分及二胺成分以及所生成之聚醯胺酸且可獲得高分子量之聚合物的溶劑，則並無特別限制。作為此種溶劑之具體例，例如可列舉非質子性溶劑、酚系溶劑、醚及醇系溶劑等。作為該等之具體例，

作為上述非質子性溶劑，例如可列舉：N,N-二甲基甲醯胺(DMF)、N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)、N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)、N-甲基己內醯胺、1,3-二甲基咪唑啉酮、四甲基脲、下述通式(13)：

[化25]



式中 R_{12} ＝甲基所表示之Equamide M100(商品名：出光興產公司製造)及 R_{12} ＝正丁基所表示之Equamide B100(商品名：出光興產公司製造)等醯胺系溶劑；

γ -丁內酯、 γ -戊內酯等內酯系溶劑；

六甲基磷醯胺、六甲基磷醯三胺等含磷系醯胺系溶劑；

二甲基砜、二甲基亞砜、環丁砜等含硫系溶劑；

環己酮、甲基環己酮等酮系溶劑；

甲基吡啶、吡啶等三級胺系溶劑；

乙酸(2-甲氧基-1-甲基乙基)酯等酯系溶劑等；

作為上述酚系溶劑，例如可列舉：苯酚、鄰甲酚、間甲酚、對甲酚、

2,3-二甲苯酚、2,4-二甲苯酚、2,5-二甲苯酚、2,6-二甲苯酚、3,4-二甲苯酚、3,5-二甲苯酚等；

作為上述醚及醇系溶劑，例如可列舉：1,2-二甲氧基乙烷、雙(2-甲氧基乙基)醚、1,2-雙(2-甲氧基乙氧基)乙烷、雙[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]醚、四氫呋喃、1,4-二噁烷等。

聚醯胺酸之合成中所使用之溶劑之常壓下之沸點較佳為60～300℃，更佳為140～280℃，尤佳為170～270℃。若溶劑之沸點高於300℃，則乾燥步驟需要長時間。另一方面，若溶劑之沸點低於60℃，則有於乾燥步驟中於樹脂膜之表面產生粗糙，於樹脂膜中混入氣泡等，從而無法獲得均勻之膜之情形。

如此，就溶解性及塗佈時邊緣收縮之觀點而言，較佳為使用較佳為沸點為170～270℃、更佳為20℃下之蒸氣壓為250 Pa以下之溶劑。更具體而言，較佳為使用選自由N-甲基-2-吡咯啉酮、 γ -丁內酯、上述通式(11)所表示之化合物所組成之群中之一種以上。

溶劑中之水分含量較佳為3000質量ppm以下。

該等溶劑可單獨使用或混合兩種以上使用。

本實施態樣之(a)聚醯亞胺前驅體中，分子量未達1,000之分子之含量較佳為未達5質量%。

認為於(a)聚醯亞胺前驅體中存在該分子量未達1,000之分子的原因在於：與合成時所使用之溶劑之水分量相關。即，認為其產生之原因在於：一部分酸二酐單體之酸酐基藉由水分而水解成為羧基，其並未高分子量化而以低分子之狀態殘存。因此，上述聚合反應中所使用之溶劑之水分量較佳為儘可能少。該溶劑之水分量較佳為設為3,000質量ppm以下，更佳為設

為1,000質量ppm以下。

認為溶劑之水分量與以下因素相關：所使用之溶劑之等級(脫水等級、通用等級等)、溶劑容器(瓶子、18 L罐、筒罐等)、溶劑之保管狀態(稀有氣體之封入之有無等)、自開封至使用為止之時間(開封後立即使用、或開封後經時後使用等)等。又，認為亦與合成前之反應器之稀有氣體置換、合成中之稀有氣體流通之有無等相關。因此，推薦於(a)聚醯亞胺前驅體之合成時，使用高純度品作為原料，使用水分量較少之溶劑，並且於反應前及反應中採取措施以使來自環境之水分不混入至系統內。

於溶劑中溶解各單體成分時，視需要可進行加熱。

(a)聚醯亞胺前驅體合成時之反應溫度較佳為設為0℃～120℃，更佳為40℃～100℃，進而較佳為60～100℃。藉由於該溫度下進行聚合反應，可獲得聚合度較高之聚醯亞胺前驅體。聚合時間較佳為設為1～100小時，更佳為設為2～10小時。藉由將聚合時間設為1小時以上而可成為均勻聚合度之聚醯亞胺前驅體，藉由設為100小時以下而可獲得聚合度較高之聚醯亞胺前驅體。

於本實施形態之較佳態樣中，(a1)聚醯亞胺前驅體及(a2)聚醯亞胺前驅體具有以下特性。

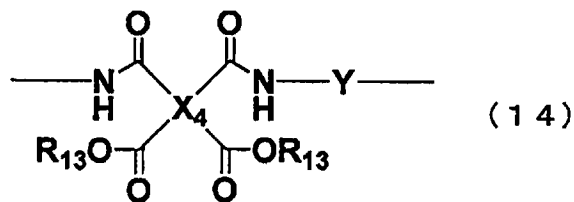
將使(a)聚醯亞胺前驅體溶解於溶劑(例如N-甲基-2-吡咯啉酮)中所獲得之溶液塗佈於支持體之表面上後，將該溶液於氮氣環境下(例如氧濃度為2,000 ppm以下之氮氣中)、於300～550℃(例如430℃)下加熱(例如1小時)從而使該聚醯亞胺前驅體醯亞胺化而獲得的樹脂中，10 μm膜厚之黃色度為30以下。

將使(a)聚醯亞胺前驅體溶解於溶劑(例如N-甲基-2-吡咯啉酮)中所獲

得之溶液塗佈於支持體之表面上後，將該溶液於氮氣環境下(例如氧濃度為2,000 ppm以下之氮氣中)、於300~550℃(例如430℃)下加熱(例如1小時)從而使該聚醯亞胺前驅體醯亞胺化而獲得的樹脂中，殘留應力為25 MPa以下。

本實施形態之聚醯亞胺前驅體視需要可於不損及本發明之所期望之性能之範圍內，進而含有具有下述通式(14)所表示之結構之聚醯亞胺前驅體：

[化26]



{通式(14)中，存在複數個之 R_{13} 分別獨立為氫原子、碳數1~20之一價之脂肪族烴或一價之芳香族基，

X_4 為碳數4~32之四價之有機基，

Y 為碳數4~32之二價之有機基。其中，

將相當於上述通式(1)及上述通式(6)之結構單元除外}。

於通式(14)中， R_{13} 較佳為氫原子。又，就耐熱性、 YI 值之降低及全光線透過率之觀點而言， X_3 較佳為四價之芳香族基。又，就耐熱性、 YI 值之降低及全光線透過率之觀點而言， Y 較佳為二價之芳香族基或脂環式基。

作為本實施形態之(a)聚醯亞胺前驅體中之含有通式(14)所表示之結構單元之聚醯亞胺前驅體之質量比率，相對於(a)聚醯亞胺前驅體之全部，較佳為80質量%以下，就 YI 值及全光線透過率之氧依存性之下降之觀點而

言，更佳為70質量%以下。

於本實施形態之較佳態樣中，(a1)聚醯亞胺前驅體及(a2)聚醯亞胺前驅體係其一部分可經醯亞胺化。該情形之醯亞胺化率較佳為設為80%以下，更佳為設為50%以下。該部分醯亞胺化可藉由將上述(a)聚醯亞胺前驅體加熱進行脫水閉環而獲得。該加熱可於較佳為120～200℃、更佳為150～180℃之溫度下，進行較佳為15分鐘～20小時、更佳為30分鐘～10小時。

又，於藉由上述反應而獲得之聚醯胺酸中添加N,N-二甲基甲醯胺二甲基縮醛或N,N-二甲基甲醯胺二乙基縮醛進行加熱，使羧酸之一部分或全部酯化後，將其用作本實施形態之(a)聚醯亞胺前驅體，藉此亦可獲得室溫保管時之黏度穩定性得以提昇之樹脂組合物。該等酯改性聚醯胺酸亦可另外藉由如下方式獲得：使上述酸二酐成分，與相對於酸酐基而為1當量之一元醇及亞硫醯氯、二環己基碳二醯亞胺等脫水縮合劑依序進行反應後，與二胺成分進行縮合反應。

就塗膜形成性之觀點而言，本實施形態之樹脂組合物中之(a)聚醯亞胺前驅體(較佳為聚醯胺酸)之比率較佳為3～50質量%，更佳為5～40質量%，尤佳為10～30質量%。

<樹脂組合物>

本發明之另一態樣係提供一種含有上述(a)聚醯亞胺前驅體及(b)有機溶劑之樹脂組合物。該樹脂組合物典型而言為清漆。

[(b)有機溶劑]

本實施形態之(b)有機溶劑只要為可溶解上述(a)聚醯亞胺前驅體及任意使用之其他成分者，則並無特別限制。作為此種(b)有機溶劑，可使用作為(a)聚醯亞胺前驅體之合成時可使用之溶劑而於前文中描述者。較佳之有

機溶劑亦與上述相同。本實施形態之樹脂組合物中之(b)有機溶劑可與(a)聚醯亞胺前驅體之合成中所使用之溶劑相同亦可不同。

(b)有機溶劑較佳為設為樹脂組合物之固形物成分濃度成為3～50質量%之量。又，較佳為以樹脂組合物之黏度(25℃)成為500 mPa·s～100,000 mPa·s之方式調整(b)有機溶劑之構成及量後添加。

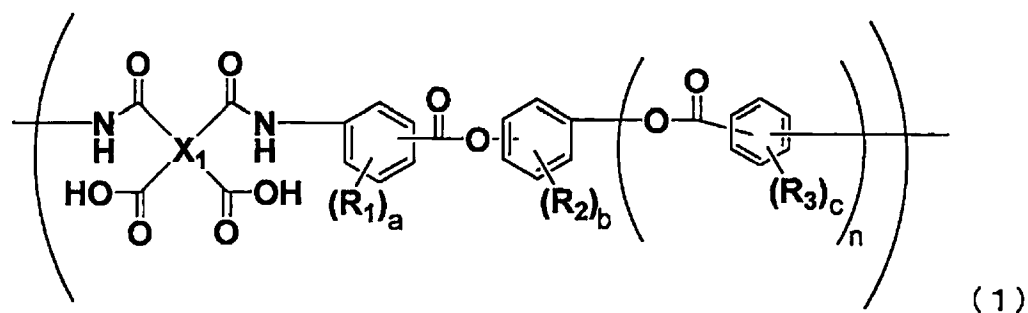
[其他成分]

本實施形態之樹脂組合物亦可除了上述(a)及(b)成分以外，進而含有(c)界面活性劑、(d)烷氧基矽烷化合物等。

本實施態樣之樹脂組合物含有選自由(a)聚醯亞胺前驅體、(b)有機溶劑、(c)界面活性劑及(d)烷氧基矽烷化合物所組成之群中之至少一種。

聚醯亞胺前驅體之骨架並不限定於上文中第一態樣及第二態樣中所述之骨架。即，聚醯亞胺前驅體之骨架只要為以下通式(1)所表示之骨架，則並無特別限定。

[化27]



{式中，X₁表示碳數4～32之四價之基。R₁、R₂、R₃分別獨立表示碳數1～20之一價之有機基。n表示0或1。並且a、b及c為0～4之整數}

((c)界面活性劑)

本實施形態之樹脂組合物可藉由添加界面活性劑而提高該樹脂組合物之塗佈性。具體而言，可防止塗佈膜之條紋之產生。

此種界面活性劑例如可列舉：聚矽氧系界面活性劑、氟系界面活性劑、該等以外之非離子界面活性劑等。作為該等之例，

作為聚矽氧系界面活性劑，例如可列舉：有機矽氧烷聚合物 (Organosilicone polymer) KF-640、642、643、KP341、X-70-092、X-70-093(以上為商品名，信越化學工業公司製造)，SH-28PA、SH-190、SH-193、SZ-6032、SF-8428、DC-57、DC-190(以上為商品名，東麗道康寧聚矽氧公司製造)，SILWET L-77、L-7001、FZ-2105、FZ-2120、FZ-2154、FZ-2164、FZ-2166、L-7604(以上為商品名，Nippon Unicar公司製造)，DBE-814、DBE-224、DBE-621、CMS-626、CMS-222、KF-352A、KF-354L、KF-355A、KF-6020、DBE-821、DBE-712(Gelest)，BYK-307、BYK-310、BYK-378、BYK-333(以上為商品名，BYK-Chemie Japan製造)，Glanol(商品名，共榮社化學公司製造)等；

作為氟系界面活性劑，例如可列舉：MEGAFAC F171、F173、R-08(大日本油墨化學工業股份有限公司製造，商品名)，Fluorad FC4430、FC4432(Sumitomo 3M股份有限公司，商品名)等；

作為該等以外之非離子界面活性劑，例如可列舉：聚氧乙烯月桂醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯辛基苯酚醚等。

該等界面活性劑中，就樹脂組合物之塗佈性(抑制條紋)之觀點而言，較佳為聚矽氧系界面活性劑、氟系界面活性劑，就固化步驟時之氧濃度對YI值及全光線透過率之影響的觀點而言，較佳為聚矽氧系界面活性劑。

於使用(c)界面活性劑之情形時，其調配量相對於樹脂組合物中之(a)

聚醯亞胺前驅體100質量份，較佳為0.001～5質量份，更佳為0.01～3質量份。

(d) 烷氧基矽烷化合物

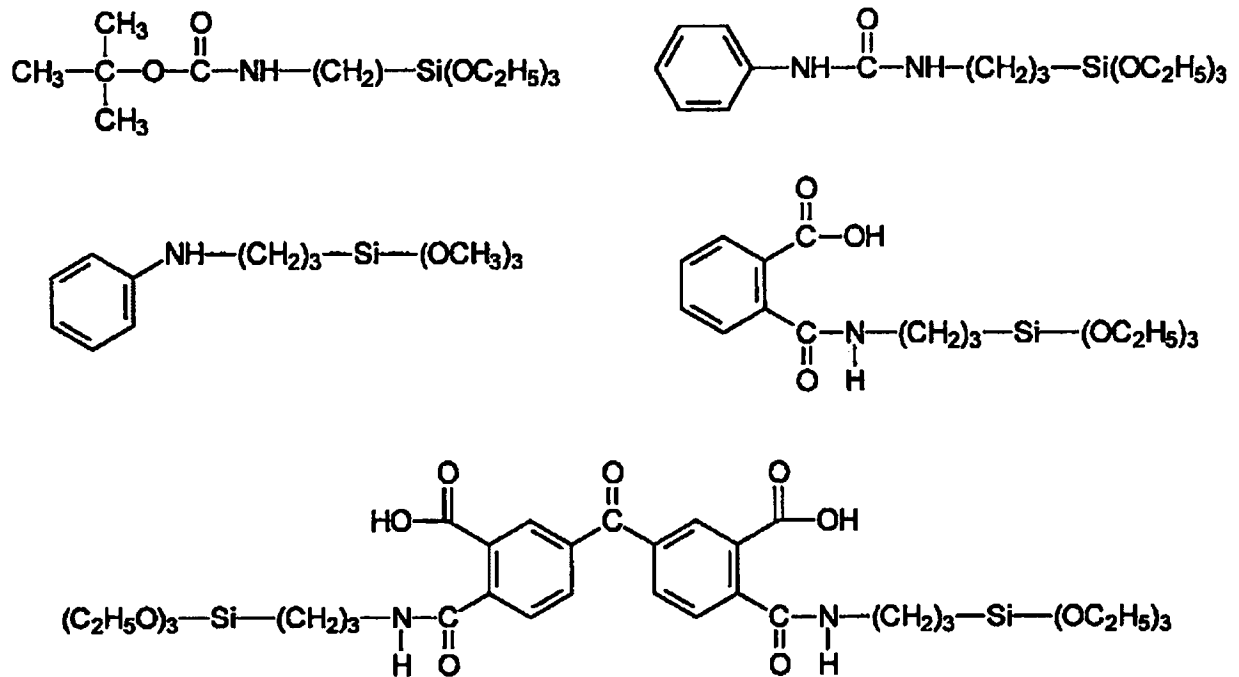
為了使由本實施形態之樹脂組合物獲得之樹脂膜於軟性裝置等之製造製程中於與支持體之間顯示出充分之密接性，該樹脂組合物可相對於(a)聚醯亞胺前驅體100質量%而含有0.01～20質量%之烷氧基矽烷化合物。藉由使相對於聚醯亞胺前驅體100質量%之烷氧基矽烷化合物之含量為0.01質量%以上，可於與支持體之間獲得良好之密接性。又，就樹脂組合物之保存穩定性之觀點而言，較佳為烷氧基矽烷化合物之含量為20質量%以下。烷氧基矽烷化合物之含量相對於聚醯亞胺前驅體100質量份，更佳為0.02～15質量%，進而較佳為0.05～10質量%，尤佳為0.1～8質量%。

藉由使用烷氧基矽烷化合物作為本實施形態之樹脂組合物之添加劑，除了提高上述密接性以外，進而可提高樹脂組合物之塗佈性(抑制條紋不均)，並且可降低所得硬化膜之YI值之固化時氧濃度依存性。

作為烷氧基矽烷化合物，例如可列舉：3-脲基丙基三乙氧基矽烷、雙(2-羥基乙基)-3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基三丙氧基矽烷、 γ -胺基丙基三丁氧基矽烷、 γ -胺基乙基三乙氧基矽烷、 γ -胺基乙基三丙氧基矽烷、 γ -胺基乙基三丁氧基矽烷、 γ -胺基丁基三乙氧基矽烷、 γ -胺基丁基三甲氧基矽烷、 γ -胺基丁基三丙氧基矽烷、 γ -胺基丁基三丁氧基矽烷、苯基矽烷三醇、三甲氧基苯基矽烷、三甲氧基(對甲苯基)矽烷、二苯基矽烷二醇、二甲氧基二苯基矽烷、二乙氧基二苯基矽烷、二甲氧基二對甲苯基矽烷、三苯基矽烷醇及下述結構分別所表示之烷氧基矽烷化合物等，較佳為使用選自該等中

之一種以上。

[化28]



本實施形態之樹脂組合物之製造方法並無特別限定。例如可利用以下方法。

於合成(a)聚醯亞胺前驅體時所使用之溶劑與(b)有機溶劑相同之情形時，可將合成之聚醯亞胺前驅體溶液直接作為樹脂組合物。又，視需要亦可於室溫(25℃)～80℃之溫度範圍內，於聚醯亞胺前驅體中添加(b)有機溶劑及其他成分之一種以上，攪拌混合後用作樹脂組合物。該攪拌混合可使用具備攪拌翼之三一馬達(新東化學股份有限公司製造)、自轉公轉攪拌機等適宜之裝置。又，視需要可施加40～100℃之熱。

另一方面，於合成(a)聚醯亞胺前驅體時所使用之溶劑與(b)有機溶劑不同之情形時，可藉由例如再沈澱、溶劑蒸餾去除等適宜之方法將所合成之聚醯亞胺前驅體溶液中之溶劑去除而分離(a)聚醯亞胺前驅體後，於室溫

～80℃之溫度範圍內，添加(b)有機溶劑及視需要之其他成分，進行攪拌混合，藉此製備樹脂組合物。

以上述方式製備樹脂組合物後，於例如130～200℃下對該組合物溶液進行例如5分鐘～2小時加熱，藉此可以不引起聚合物析出之程度使聚醯亞胺前驅體之一部分脫水醯亞胺化。此處，藉由控制加熱溫度及加熱時間，可控制醯亞胺化率。藉由使聚醯亞胺前驅體進行部分醯亞胺化，可提高樹脂組合物之室溫保管時之黏度穩定性。作為醯亞胺化率之範圍，就取得聚醯亞胺前驅體於樹脂組合物溶液中之溶解性與溶液之保存穩定性之平衡之觀點而言，較佳為5%～70%。

本實施形態之樹脂組合物較佳為其水分量為3,000質量ppm以下。

就保存該樹脂組合物時之黏度穩定性之觀點而言，樹脂組合物之水分量更佳為1,000質量ppm以下，進而較佳為500質量ppm以下。

本實施形態之樹脂組合物之溶液黏度於25℃下較佳為500～200,000 mPa·s，更佳為2,000～100,000 mPa·s，尤佳為3,000～30,000 mPa·s。該溶液黏度可使用E型黏度計(東機產業股份有限公司製造，VISCONICEHD)進行測定。若溶液黏度低於300 mPa·s，則膜形成時之塗佈困難，若高於200,000 mPa·s，則有產生合成時之攪拌變困難之問題之虞。

合成(a)聚醯亞胺前驅體時，即使溶液變為高黏度，亦可藉由於反應結束後添加溶劑並加以攪拌而獲得處理性較佳之黏度之樹脂組合物。

本實施形態之樹脂組合物於較佳態樣中具有以下特性。

將樹脂組合物塗佈於支持體之表面上而形成塗膜後，於氮氣環境下(例如氧濃度2,000 ppm以下之氮氣中)於300℃～550℃下對該塗膜進行加

熱，藉此使上述塗膜中所含之聚醯亞胺前驅體醯亞胺化所得的樹脂膜係10 μm 膜厚之黃色度YI為30以下。

將樹脂組合物塗佈於支持體之表面上而形成塗膜後，於氮氣環境下(例如氧濃度2,000 ppm以下之氮氣中)於300°C ~ 550°C 下對該塗膜進行加熱，藉此使上述塗膜中所含之聚醯亞胺前驅體醯亞胺化所得的樹脂膜係殘留應力為25 MPa以下。

本實施形態之樹脂組合物例如可較佳用於形成液晶顯示器、有機電致發光顯示器、場發射顯示器、電子紙等顯示裝置之透明基板。具體而言，可用於形成薄膜電晶體(TFT)之基板、彩色濾光片之基板、透明導電膜(ITO, IndiumThinOxide)之基板等。

本實施形態之樹脂前驅體可形成殘留應力為25 MPa以下般之聚醯亞胺膜，故而容易應用於在無色透明聚醯亞胺基板上具備TFT元件裝置之顯示器製造步驟。

<樹脂膜>

本發明之另一態樣係提供一種由上述樹脂前驅體形成之樹脂膜。

又，本發明之進而另一態樣係提供一種由上述樹脂組合物製造樹脂膜之方法。

本實施形態之樹脂膜之特徵在於包含：

藉由於支持體之表面上塗佈上述樹脂組合物而形成塗膜的步驟(塗佈步驟)；

藉由將上述支持體及上述塗膜加熱，而使該塗膜中所含之聚醯亞胺前驅體醯亞胺化從而形成聚醯亞胺樹脂膜的步驟(加熱步驟)；及

將上述聚醯亞胺樹脂膜自該支持體剝離的步驟(剝離步驟)。

此處，支持體只要具有對後續步驟之加熱溫度之耐熱性且剝離性良好，則並無特別限定。例如可使用：玻璃(例如無鹼玻璃)基板；

矽晶圓；

PET(聚對苯二甲酸乙二酯)、OPP(延伸聚丙烯)、聚乙二醇對苯二甲酸酯、聚乙二醇萘二甲酸酯、聚碳酸酯、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚醚醯酮、聚醚砜、聚伸苯基砜、聚苯硫醚等樹脂基板；

不鏽鋼、氧化鋁、銅、鎳等金屬基板等。

於形成膜狀之聚醯亞胺成形體之情形時，例如較佳為玻璃基板、矽晶圓等，於形成膜狀或片狀之聚醯亞胺成形體之情形時，例如較佳為包含PET(聚對苯二甲酸乙二酯)、OPP(延伸聚丙烯)等之支持體。

作為塗佈方法，例如可應用：刮刀塗佈機、氣刀塗佈機、輥式塗佈機、旋轉塗佈機、流塗機、模嘴塗佈機、棒式塗佈機等之塗佈方法，旋塗、噴霧塗佈、浸漬塗佈等塗佈方法；以網版印刷及凹版印刷等為代表之印刷技術等。

塗佈厚度應根據所期望之樹脂膜之厚度與樹脂組合物中之聚醯亞胺前驅體之含量而適宜調整，較佳為1~1,000 μm 左右。塗佈步驟於室溫下實施即可，但若欲降低黏度而提高作業性，則亦可將樹脂組合物於40~80℃之範圍內加溫而實施。

塗佈步驟之後可進行乾燥步驟，亦可省略乾燥步驟而直接進行後續之加熱步驟。該乾燥步驟係以去除有機溶劑為目的而進行。於進行乾燥步驟之情形時，例如可利用加熱板、箱型乾燥機、輸送型乾燥機等適宜之裝置。乾燥步驟較佳為於80~200℃下進行，更佳為於100~150℃下進行。乾燥步驟之實施時間較佳為設為1分鐘~10小時，更佳為設為3分鐘~1小時。

以上述方式於支持體上形成含有聚醯亞胺前驅體之塗膜。

繼而，進行加熱步驟。加熱步驟係將上述乾燥步驟中殘留於塗膜中之有機溶劑去除，並且進行塗膜中之聚醯亞胺前驅體之醯亞胺化反應，獲得包含聚醯亞胺之膜的步驟。

該加熱步驟例如可使用惰性氣體烘箱、加熱板、箱型乾燥機、輸送型乾燥機等裝置而進行。該步驟可與上述乾燥步驟同時進行，亦可逐次進行兩步驟。

加熱步驟可於空氣環境下進行，但就安全性與所得聚醯亞胺膜之透明性及YI值之觀點而言，推薦於惰性氣體環境下進行。作為惰性氣體，例如可列舉氮氣、氬氣等。

加熱溫度可根據(b)有機溶劑之種類而適宜設定，較佳為250℃～550℃，更佳為300～450℃。若為250℃以上，則醯亞胺化充分，若為550℃以下，則不會發生所得聚醯亞胺膜之透明性下降、耐熱性劣化等不良狀況。加熱時間較佳為設為0.5～3小時左右。

本實施形態中，作為上述加熱步驟之周圍環境之氧濃度，就所得聚醯亞胺膜之透明性及YI值之觀點而言，較佳為2,000質量ppm以下，更佳為100質量ppm以下，進而較佳為10質量ppm以下。藉由於氧濃度為2,000質量ppm以下之環境中進行加熱，可使所得聚醯亞胺膜之YI值成為30以下。

根據聚醯亞胺樹脂膜之使用用途、目的不同，有時於上述加熱步驟後，需要自支持體剝離樹脂膜之剝離步驟。該剝離步驟較佳為於將支持體上之樹脂膜冷卻至室溫～50℃左右後實施。

作為該剝離步驟，例如可列舉下述(1)～(4)之態樣。

(1)藉由上述方法而製作包含聚醯亞胺樹脂膜/支持體之構成體後，自

該結構體之支持體側照射雷射，對支持體與聚醯亞胺樹脂膜之界面進行剝蝕加工，藉此剝離聚醯亞胺樹脂的方法。作為雷射之種類，可列舉：固體(YAG(Yttrium Aluminum Garnet，鈮-鋁-石榴石))雷射、氣體(UV(ultraviolet，紫外線)準分子)雷射等。較佳為使用波長308 nm等之光譜(參考日本專利特表2007-512568公報、日本專利特表2012-511173公報等)。

(2)於支持體上塗佈樹脂組合物前，於支持體上形成剝離層，其後獲得包含聚醯亞胺樹脂膜/剝離層/支持體之構成體，剝離聚醯亞胺樹脂膜的方法。作為剝離層，可列舉：使用Parylene(註冊商標，日本Parylene合同公司製造)、氧化鎢之方法；使用植物油系、聚矽氧系、氟系、醇酸系等之脫模劑之方法等。(參考日本專利特開2010-67957公報、日本專利特開2013-179306公報等)。

亦可將該方法(2)與上述(1)之雷射照射併用。

(3)使用可蝕刻之金屬基板作為支持體，獲得包含聚醯亞胺樹脂膜/支持體之構成體後，以蝕刻劑蝕刻金屬，藉此獲得聚醯亞胺樹脂膜的方法。作為金屬，例如可使用銅(具體例有三井金屬礦業股份有限公司製造之電解銅箔「DFF」、鋁等。作為蝕刻劑，對銅使用氯化鐵等，對鋁使用稀鹽酸等。

(4)藉由上述方法而獲得包含聚醯亞胺樹脂膜/支持體之構成體後，於聚醯亞胺樹脂膜表面貼附黏著膜，自支持體分離黏著膜/聚醯亞胺樹脂膜，其後自黏著膜分離聚醯亞胺樹脂膜的方法。

該等剝離方法中，就所得之聚醯亞胺樹脂膜之正面及背面之折射率差、YI值及伸長率之觀點而言，適合的是方法(1)或(2)，就所得聚醯亞胺

樹脂膜之正面及背面之折射率差之觀點而言，更適合的是方法(1)。

再者，於方法(3)中，於使用銅作為支持體之情形時，可見所得聚醯亞胺樹脂膜之YI值變大，伸長率變小之傾向。認為其係由於銅離子之影響。

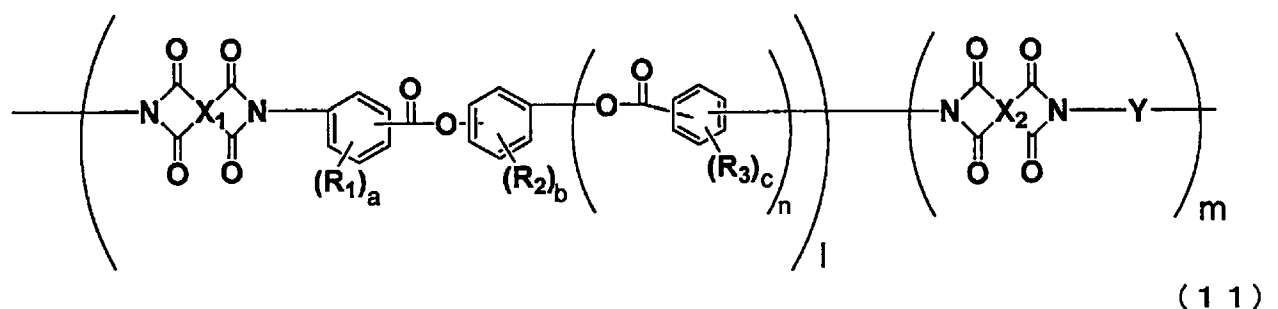
藉由上述方法而獲得之樹脂膜之厚度並無特別限定，較佳為1～200 μm 之範圍，更佳為5～100 μm 。

本實施形態之樹脂膜之10 μm 膜厚之黃色度YI可為30以下。又，殘留應力可為25 MPa以下。尤其可使10 μm 膜厚之黃色度YI為30以下且殘留應力為25 MPa以下。此種特性例如可藉由使本發明之樹脂前驅體於氮氣環境下(例如氧濃度2,000 ppm以下之氮氣中)，於較佳為300℃～550℃、更佳為350℃～450℃下醯亞胺化而良好地實現。

本實施形態之樹脂膜進而拉伸伸長率可為15%以上。樹脂膜之拉伸伸長率進而可為20%以上，尤其可為30%以上。該拉伸伸長率可將10 μm 膜厚之樹脂膜作為試樣，使用市售之拉伸試驗機進行測定。

本實施形態之樹脂膜係包含上述樹脂組合物中所含之(a1)聚醯亞胺前驅體經熱醯亞胺化而成之聚醯亞胺之膜。因此含有下述通式(11)所表示之結構單元：

[化29]



{式中， X_1 、 X_2 表示碳數4~32之四價之基。 R_1 、 R_2 、 R_3 分別獨立表示碳數1~20之一價之有機基。 n 表示0或1。並且 a 、 b 及 c 為0~4之整數。 Y 為選自由上述通式(3)、(4)及(5)所組成之群中之至少一種。 l 、 m 分別獨立表示1以上之整數，滿足 $0.01 \leq l/(l+m) \leq 0.99$ }。

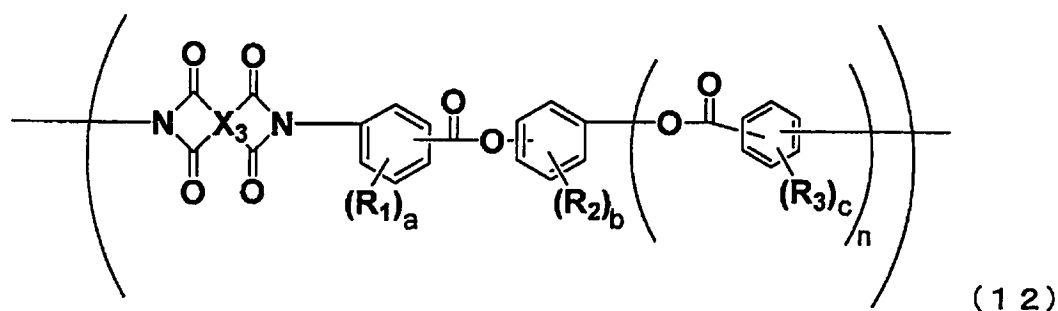
$l/(l+m)$ 之下限可為0.05，亦可為0.10，亦可為0.20，亦可為0.30，亦可為0.40。

$l/(l+m)$ 之上限可為0.95，亦可為0.90，亦可為0.80，亦可為0.70，亦可為0.60。

如上所述，較佳為殘留應力為25 MPa以下， YI 為30以下，玻璃轉移溫度為400℃以上，伸長率為15%以上，並且斷裂強度為250 MPa以上。

又，作為第二態樣，係包含上述樹脂組合物中所含之(a2)聚醯亞胺前驅體經熱醯亞胺化而成之聚醯亞胺之膜。因此係含有下述通式(12)所表示之結構單元：

[化30]



{式中， X_3 表示源自選自4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐(ODPA)及聯苯四羧酸二酐(BPDA)中之至少一種的四價之基。 R_1 、 R_2 、 R_3 分別獨立表示碳數1~20之一價之有機基。 n 表示

0或1。並且a、b及c為0~4之整數}且伸長率為15%以上之樹脂膜，較佳為殘留應力為25 MPa以下，YI為30以下，玻璃轉移溫度為400℃以上，並且斷裂強度為250 MPa以上。

<積層體>

本發明之另一態樣係提供一種包含支持體、及於該支持體之表面上由上述樹脂組合物形成之聚醯亞胺樹脂膜的積層體。

又本發明之進而另一態樣係提供一種上述積層體之製造方法。

本實施形態之積層體可藉由包含如下步驟之積層體之製造方法而獲得：

藉由於支持體之表面上塗佈上述樹脂組合物而形成塗膜的步驟(塗佈步驟)；及

藉由將上述支持體及上述塗膜加熱，而使該塗膜中所含之聚醯亞胺前驅體醯亞胺化從而形成聚醯亞胺樹脂膜的步驟(加熱步驟)。

上述積層體之製造方法例如除了不進行剝離步驟以外，可以與上述樹脂膜之製造方法相同之方式實施。

該積層體例如可較佳用於軟性裝置之製造。

若進一步詳細說明，則如下所述。

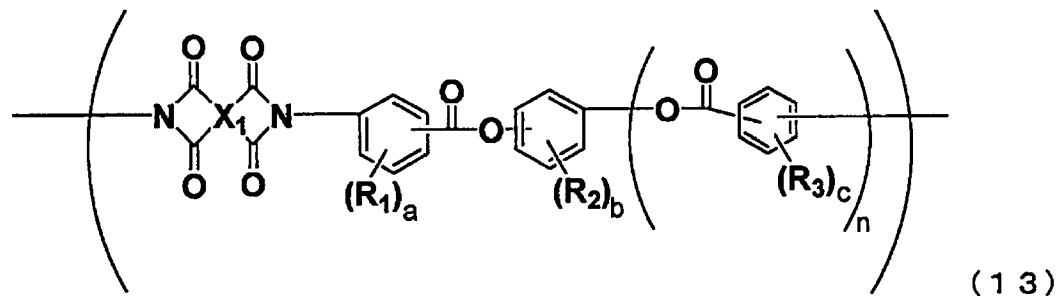
於形成軟性顯示器之情形時，使用玻璃基板作為支持體，於其上形成軟性基板，進而於其上形成TFT等。於軟性基板上形成TFT等之步驟典型而言係於150~650℃之較廣範圍之溫度下實施。然而，為實現現實中所期望之性能，必須於250℃~450℃附近之高溫下，使用無機物材料，形成TFT-IGZO(InGaZnO)氧化物半導體或TFT(a-Si-TFT、poly-Si-TFT)。

另一方面，由於該等熱歷程，聚醯亞胺膜之各種物性(尤其黃色度或

伸長率)存在下降之傾向，若超過400℃，則尤其黃色度或伸長率下降。然而，由本發明之聚醯亞胺前驅體獲得之聚醯亞胺膜即便於400℃以上之高溫區域中，黃色度或伸長率之下降亦極少，可於該區域中良好地使用。

進而，於本實施形態中，可提供一種包含聚醯亞胺膜層及LTPS(低溫多晶矽TFT)層之積層體，上述聚醯亞胺膜層含有下述通式(13)所表示之聚醯亞胺。

[化31]



{式中， X_1 表示碳數4～32之四價之基。 R_1 、 R_2 、 R_3 分別獨立表示碳數1～20之一價之有機基。 n 表示0或1。並且 a 、 b 及 c 為0～4之整數}

作為該積層體之製造方法，於製造包含上述支持體、及於該支持體之表面上由上述樹脂組合物形成之聚醯亞胺樹脂膜之積層體後，形成非晶Si層，於400～450℃下進行0.5～3小時左右之脫氫退火後，藉由準分子雷射等而結晶化，藉此可形成LTPS層。其後，藉由雷射剝離等將玻璃與聚醯亞胺膜剝離，藉此可獲得上述積層體。

包含含有通式(13)所表示之聚醯亞胺之聚醯亞胺膜層及LTPS(低溫多晶矽TFT)層之積層體係熱循環試驗後之剝離或鼓出較少，基板翹曲較少。

又，若軟性基板與聚醯亞胺樹脂膜中產生之殘留應力較高，則包含兩者之積層體於高溫之TFT步驟中膨脹後，於常溫冷卻時收縮時，可能產生

玻璃基板之翹曲及破損、軟性基板自玻璃基板剝離等問題。通常，玻璃基板之熱膨脹係數小於樹脂，故而於該玻璃基板與軟性基板之間產生殘留應力。本實施形態之樹脂膜如上所述，可將與玻璃基板之間產生之殘留應力設為25 MPa以下，故而可較佳用於軟性顯示器之形成。

進而，本實施形態之聚醯亞胺膜係可將10 μm 膜厚之黃色度YI設為30以下，且可將拉伸伸長率設為15%以上。藉此，本實施形態之樹脂膜於處理軟性基板時之斷裂強度優異，因此可提高製造軟性顯示器時之良率。

又，作為另一態樣，可提供一種於400℃以上加熱後之膜厚10微米之黃色度為20以下、膜厚0.1微米時之308 nm之吸光度為0.6以上且2.0以下、並且伸長率為15%以上的聚醯亞胺膜。

藉由使YI為20以下，可於不使製成顯示器時之畫質降低之情況下製作軟性基板。

更佳為18以下，尤佳為16以下。

藉由使膜厚0.1微米時之308 nm之吸光度為0.6以上且2.0以下並且使伸長率為15%以上，例如可自玻璃基板藉由雷射而容易地剝離聚醯亞胺膜。就抑制雷射剝離後之灰塵之觀點而言，較佳為0.6以上且1.5以下並且伸長率為20%以上，例如就不降低有機EL元件之性能之觀點而言，尤佳為0.6以上且1.0以下並且伸長率為20%以上。

伸長率之上限並無特別限定，可為80%以下，亦可為70%以下，亦可為60%以下，亦可為50%以下，亦可為40%以下。

再者，雷射剝離時有時會因雷射光而導致聚醯亞胺膜燃燒，其燃燒殘留即為灰塵。

因此，本發明之另一態樣係提供一種顯示器基板。

又，本發明之進而另一態樣係提供一種製造上述顯示器基板之方法。

本實施形態之顯示器基板之製造方法之特徵在於包含以下步驟：

藉由於支持體之表面上塗佈上述樹脂組合物而形成塗膜的步驟(塗佈步驟)；

藉由將上述支持體及上述塗膜加熱，而使該塗膜中所含之聚醯亞胺前驅體醯亞胺化從而形成聚醯亞胺樹脂膜的步驟(加熱步驟)；

於上述聚醯亞胺樹脂膜上形成元件或電路的步驟(元件、電路形成步驟)；及

將上述形成有元件或電路之聚醯亞胺樹脂膜自上述支持體剝離的步驟(剝離步驟)。

於上述方法中，塗佈步驟、加熱步驟及剝離步驟可分別以與上述樹脂膜之製造方法相同之方式進行。

元件、電路形成步驟可藉由業者所公知之方法而實施。

滿足上述物性之本實施形態之樹脂膜可較佳地用於因既有之聚醯亞胺膜所具有之黃色而導致使用受限之用途，尤其軟性顯示器用無色透明基板、彩色濾光片用保護膜等用途。進而，亦可用於例如保護膜、TFT-LCD等之散光片材及塗膜(例如TFT-LCD之中間層、閘極絕緣膜、液晶配向膜等)、觸控面板用ITO基板、智慧型手機用之代替覆蓋玻璃之樹脂基板等要求無色透明性且低雙折射之領域中。若應用本實施形態之聚醯亞胺作為液晶配向膜，則可製造開口率較高且對比率較高之TFT-LCD。

使用本實施形態之聚醯亞胺前驅體、樹脂前驅體而製造之樹脂膜及積層體例如除了可用作半導體絕緣膜、TFT-LCD絕緣膜、電極保護膜等外，亦可於軟性裝置之製造中尤佳地用作基板。此處，作為可應用本實施形態

之樹脂膜及積層體之軟性裝置，例如可列舉：軟性顯示器、軟性太陽電池、軟性觸控面板電極基板、軟性照明、軟性電池等。

[實施例]

以下，根據實施例對本發明進行更詳細說明，但該等係為了說明而記述者，本發明之範圍不受下述實施例之限定。

實施例及比較例之各種評價係如下述般進行。

<重量平均分子量之測定>

重量平均分子量(Mw)及數量平均分子量(Mn)係利用凝膠滲透層析法(GPC)藉由下述條件測定。

作為溶劑，使用N,N-二甲基甲醯胺(和光純藥工業公司製造，高效液相層析用，於即將測定前添加24.8 mmol/L之溴化鋰一水合物(和光純藥工業公司製造，純度99.5%)及63.2 mmol/L之磷酸(和光純藥工業公司製造，高效液相層析用)而溶解者)。用以算出重量平均分子量之校準曲線係使用標準聚苯乙烯(東曹公司製造)而製成。

管柱：Shodex KD-806M(昭和電工公司製造)

流速：1.0 mL/分鐘

管柱溫度：40℃

泵：PU-2080Plus(JASCO公司製造)

檢 測 器：RI-2031Plus(RI：示差折光計，JASCO公司製造)及UV-2075Plus(UV-VIS：紫外可見吸光計，JASCO公司製造)

<分子量未達1,000之分子之含量(低分子量體含量)之評價>

樹脂中之分子量未達1,000之分子之含量係使用上述所得GPC之測定結果，以分子量未達1,000之成分所占之波峰面積於分子量分佈總體之波峰

面積中佔有的比率(百分率)之形式而算出。

< 水分量之評價 >

合成溶劑及樹脂組合物(清漆)之水分量係使用卡氏水分測定裝置(微量水分測定裝置AQ-300，平沼產業公司製造)而測定。

< 樹脂組合物之黏度穩定性之評價 >

對於實施例及比較例中分別製備之樹脂組合物，

將製備後於室溫下靜置3日之樣本作為製備後之樣本，進行23℃下之黏度測定；

將其後進而於室溫下靜置2週之樣本作為2週後之樣本，再次進行23℃下之黏度測定。該等黏度測定係使用附調溫機之黏度計(東機產業械公司製造TV-22)而進行。

使用上述測定值，藉由下述數式而算出室溫2週黏度變化率。

室溫2週黏度變化率(%)=[(2週後之樣本之黏度)-(製備後之樣本之黏度)]/(製備後之樣本之黏度)×100

室溫2週黏度變化率係根據下述基準而評價。

◎：黏度變化率為5%以下(保存穩定性「優良」)

○：黏度變化率超過5且為10%以下(保存穩定性「良好」)

×：黏度變化率超過10%(保存穩定性「不良」)

< 清漆塗佈性之評價 >

使用棒式塗佈機將實施例及比較例中分別製備之樹脂組合物以固化後膜厚成為15 μm之方式塗佈於無鹼玻璃基板(尺寸37×47 mm，厚度0.7 mm)上後，於140℃下預烤60分鐘。

使用表面輪廓儀(Tencor公司製造，型號名P-15)測定塗膜表面之階差

而對清漆之塗佈性進行評價。

◎：表面之階差為 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下(塗佈性「優良」)

○：表面之階差超過 0.1 且為 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下(塗佈性「良好」)

×：表面之階差超過 $0.5\ \mu\text{m}$ (塗佈性「不良」)

<殘留應力之評價>

於預先測定了「翹曲量」之厚 $625\ \mu\text{m} \pm 25\ \mu\text{m}$ 之6吋矽晶圓上藉由旋轉塗佈機而塗佈各樹脂組合物，於 100°C 下預烤7分鐘。其後，使用立式固化爐(Koyo Lindberg公司製造，型號名VF-2000B)，以庫內之氧濃度成為10質量ppm以下之方式進行調整，於 430°C 下實施1小時之加熱硬化處理(固化處理)，製作附有硬化後膜厚 $10\ \mu\text{m}$ 之聚醯亞胺樹脂膜之矽晶圓。

使用殘留應力測定裝置(Tencor公司製造，型號名FLX-2320)測定該晶圓之翹曲量，評價矽晶圓與樹脂膜之間產生之殘留應力。

◎：殘留應力超過-5且為 $15\ \text{MPa}$ 以下(殘留應力之評價「優良」)

○：殘留應力超過15且為 $25\ \text{MPa}$ 以下(殘留應力之評價「良好」)

×：殘留應力超過 $25\ \text{MPa}$ (殘留應力之評價「不良」)

<形成有無機膜之聚醯亞胺樹脂膜之翹曲評價>

將實施例及比較例中分別製備之樹脂組合物以硬化後膜厚成為 $10\ \mu\text{m}$ 之方式旋轉塗佈於表面設置有鋁蒸鍍層之6吋矽晶圓基板上，於 100°C 下預烤7分鐘。其後，使用立式固化爐(Koyo Lindberg公司製造，型號名VF-2000B)，以庫內之氧濃度成為10質量ppm以下之方式進行調整，於 430°C 下實施1小時之加熱硬化處理，製作形成有聚醯亞胺樹脂膜之晶圓。使用該晶圓，於聚醯亞胺樹脂膜上藉由CVD(chemical vapor deposition，化學氣相沈積)法於 350°C 下以 $100\ \text{nm}$ 之厚度形成作為無機膜之氮化矽(SiN_x)

膜，獲得形成有無機膜/聚醯亞胺樹脂之積層體晶圓。

將上述獲得之積層體晶圓浸漬於稀鹽酸水溶液中，將無機膜及聚醯亞胺膜之兩層作為一體而自晶圓剝離，藉此獲得表面上形成有無機膜之聚醯亞胺膜之樣本。使用該樣本，評價聚醯亞胺樹脂膜之翹曲。

◎：無翹曲者(翹曲「優良」)

○：僅有少量翹曲者(翹曲「良好」)

×：因翹曲而導致膜捲曲者(翹曲「不良」)

<黃色度(YI值)之評價>

以與上述<形成有無機膜之聚醯亞胺樹脂膜之翹曲評價>相同之方式製作晶圓(未形成無機膜者)。將該晶圓浸漬於稀鹽酸水溶液中，剝離聚醯亞胺樹脂膜，藉此獲得樹脂膜。

對於所得之聚醯亞胺樹脂膜，藉由日本電色工業(股份)製造(Spectrophotometer：SE600)使用D65光源測定YI值(換算為膜厚10 μm)。

<伸長率及斷裂強度之評價>

以與上述<形成有無機膜之聚醯亞胺樹脂膜之翹曲評價>相同之方式製作晶圓(未形成無機膜者)。使用晶圓切割機(DISCO股份有限公司製造之DAD3350)於該晶圓之聚醯亞胺樹脂膜上切入3 mm寬之切痕後，於稀鹽酸水溶液中浸漬一晚，剝離樹脂膜片，加以乾燥。將其切割為長50 mm，作為樣本。

對於上述樣本，使用TENSILON(Orientec公司製造 UTM-II-20)，以試驗速度40 mm/min、初期加重0.5 fs測定伸長率及斷裂強度。

<聚醯亞胺樹脂膜之308 nm之吸光度測定>

於石英玻璃基板上分別旋轉塗佈上述清漆，於氮氣環境下於430℃下

加熱1小時，藉此分別獲得膜厚0.1 μm 之聚醯亞胺樹脂膜。對於該等聚醯亞胺膜，使用UV-1600(島津公司製造)測定308 nm之吸光度。

[實施例1]

於經氮氣置換之500 ml可分離式燒瓶中裝入N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)96 g，裝入4-胺基苯基-4-胺基苯甲酸酯(APAB)17.71 g(77.6 mmol)及4,4'-二胺基二苯基砒(DAS)4.82 g(19.4 mmol)，加以攪拌而使APAB及DAS溶解。其後，添加聯苯-3,3',4,4'-四羧酸二酐(BPDA)29.42 g(100 mmol)，於氮氣流通且80°C下於3小時攪拌下進行聚合反應。其後，冷卻至室溫，添加上述NMP以使溶液黏度成為51,000 mPa·s之方式進行調整，藉此獲得聚醯胺酸之NMP溶液(以下亦稱為清漆)P-1。所得聚醯胺酸之重量平均分子量(Mw)為65,000。

[實施例2～21及比較例1～5]

於上述實施例1中，除了分別如表1所記載般變更原料之投入量(莫耳比)、使用溶劑之種類、聚合溫度及聚合時間以外，以與實施例1相同之方式獲得清漆P-2～P-26。

將各清漆中所含之聚醯胺酸之重量平均分子量(Mw)一併記載於表1中。

[表1]

	酸二酐1		酸酐2		二胺1		二胺2		聚合溶劑	聚合溫度 (°C)	重量平均 分子量	清漆
	種類	添加量 (莫耳比)	種類	添加量 (莫耳比)	種類	添加量 (莫耳比)	種類	添加量 (莫耳比)				
實施例1	BPDA	100	-	0	APAB	77.6	DAS	19.4	NMP	80	65000	P-1
實施例2	BPDA	100	-	0	APAB	72.5	DAS	24.5	NMP	80	63000	P-2
實施例3	BPDA	100	-	0	APAB	67.9	DAS	29.1	NMP	80	64000	P-3
實施例4	BPDA	100	-	0	APAB	48.5	DAS	48.5	NMP	80	63000	P-4
實施例5	PMDA	100	-	0	APAB	48.5	DAS	48.5	NMP	80	61000	P-5
實施例6	BPDA	90	ODPA	10	APAB	87.3	DAS	9.7	NMP	80	62000	P-6
實施例7	BPDA	80	ODPA	20	APAB	77.6	DAS	19.4	NMP	80	63000	P-7
實施例8	TAHQ	100	-	0	APAB	77.6	DAS	19.4	NMP	80	66000	P-8
實施例9	BPDA	100	-	0	ATAB	77.6	DAS	19.4	NMP	80	62000	P-9
實施例10	BPDA	100	-	0	BABB	77.6	DAS	19.4	NMP	80	65000	P-10
實施例11	BPDA	100	-	0	APAB	87.4	BAFL	9.8	NMP	80	75000	P-11
實施例12	BPDA	100	-	0	APAB	77.6	BAFL	19.4	NMP	80	76000	P-12
實施例13	BPDA	100	-	0	APAB	68	BAFL	29.2	NMP	80	86000	P-13
實施例14	BPDA	100	-	0	APAB	48.5	BAFL	48.5	NMP	80	90000	P-14
實施例15	PMDA	100	-	0	APAB	48.5	BAFL	48.5	NMP	80	92000	P-15
實施例16	TAHQ	100	-	0	APAB	87.4	BAFL	9.8	NMP	80	75000	P-16
實施例17	BPDA	100	-	0	APAB	79.2	BFAF	19.8	NMP	80	98000	P-17
實施例18	BPDA	100	-	0	ATAB	77.6	BAFL	19.4	NMP	80	77000	P-18
實施例19	BPDA	100	-	0	BABB	77.6	BAFL	19.4	NMP	80	78000	P-19
實施例20	BPDA	100	-	0	APAB	93	TFMB	5	NMP	80	61000	P-20
實施例21	TAHQ	100	-	0	APAB	93	TFMB	5	NMP	80	63000	P-21
比較例1	BPDA	100	-	0	APAB	100	-	0	DMF	室溫	26000	P-22
比較例2	BPDA	100	-	0	APAB	100	-	0	DMAC	室溫	27200	P-23
比較例3	BPDA	100	-	0	DAS	97	-	0	NMP	80	46000	P-24
比較例4	BPDA	100	-	0	BAFL	97	-	0	NMP	80	99000	P-25
比較例5	BPDA	100	-	0	TFMB	97	-	0	NMP	80	88000	P-26

表1中之各成分之簡稱分別表示以下含義。

- BPDA：3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐
- PMDA：均苯四甲酸二酐
- TAHQ：對伸苯基雙(偏苯三甲酸酐)
- APAB：4-胺基苯基-4-胺基苯甲酸酯
- ATAB：2-甲基-4-胺基苯基-4-胺基苯甲酸酯
- BABB：[4-(4-胺基苯甲醯基)氧基苯基]4-胺基苯甲酸酯
- BAFL：9,9-雙(胺基苯基)蒽
- BFAF：9,9-雙(4-胺基-3-氟苯基)蒽
- TFMB：2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺
- DAS：4,4'-二胺基二苯基砒
- NMP：N-甲基-2-吡咯啉酮
- DMF：N,N-二甲基甲醯胺
- DMAc：N,N-二甲基乙醯胺

將上述實施例及比較例中獲得之清漆P-1～P-26直接用作樹脂組合物，依據上述方法進行評價。評價結果示於表2。

[表2]

	清漆	YI	殘留應力 (MPa)	翹曲評價	伸長率 (%)
實施例1	P-1	16	13	◎	20
實施例2	P-2	15	16	◎	26
實施例3	P-3	14	19	○	25
實施例4	P-4	12	20	○	30
實施例5	P-5	18	16	○	38
實施例6	P-6	15	8	◎	20
實施例7	P-7	17	17	○	28
實施例8	P-8	17	14	◎	27
實施例9	P-9	19	13	◎	20

實施例10	P-10	17	13	◎	25
實施例11	P-11	16	8	◎	20
實施例12	P-12	15	14	◎	29
實施例13	P-13	14	16	○	30
實施例14	P-14	12	20	○	35
實施例15	P-15	18	14	◎	38
實施例16	P-16	18	9	◎	20
實施例17	P-17	12	14	◎	25
實施例18	P-18	17	15	○	20
實施例19	P-19	16	14	◎	28
實施例20	P-20	17	6	◎	20
實施例21	P-21	18	7	◎	20
比較例1	P-22	*	超過25	×	*
比較例2	P-23	*	超過25	×	*
比較例3	P-24	17	29	×	8
比較例4	P-25	17	40	×	9
比較例5	P-26	**	超過25	×	*

*表示膜脆而無法測定
**表示因膜白化而無法測定

如由表1及表2所表明，僅含有通式(1)所表示之結構單元之比較例1、2中所得之聚醯亞胺膜係膜脆，無法進行伸長率等物性評價。又，殘留應力亦成為較高之結果。又，僅含有通式(2)所表示之結構單元之比較例3中所得之聚醯亞胺膜係殘留應力較高，形成無機膜後產生翹曲，伸長率亦較低。

另一方面，以莫耳比99/1～1/99含有通式(1)所表示之結構單元與通式(2)所表示之結構單元的實施例1～21中所得之聚醯亞胺膜係成為黃色度低至20以下、殘留應力亦低至25 MPa以下、伸長率高達20%以上之結果。又，亦未產生形成無機膜後之翹曲，或即便產生亦僅為少量。

由上述表2之結果確認，由本發明之樹脂組合物獲得之聚醯亞胺樹脂膜係黃色度較小、殘留應力較低、機械物性優異之樹脂膜。

具體而言，本發明中，可獲得殘留應力為25 MPa以下、黃色度YI為30以下、伸長率為15%以上之樹脂膜。

[實施例22]

將N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)(水分量250質量ppm)以相當於固形物成分含量17 wt%之量自18 L之罐開封後立即添加至經氮氣置換之500 ml可分離式燒瓶中，裝入4-胺基苯基-4-胺基苯甲酸酯(APAB，純度99.5%，日本純良藥品股份有限公司製造)5.71 g(25.0 mmol)，加以攪拌而使APAB溶解。其後，添加聯苯-3,3',4,4'-四羧酸二酐(BPDA，純度99.5%，MANAC股份有限公司製造)7.36 g(25.0 mmol)，於氮氣流通且80℃下於3小時攪拌下進行聚合反應。其後，冷卻至室溫，添加上述NMP以溶液黏度成為51,000 mPa·s之方式進行調整，獲得聚醯胺酸之NMP溶液(以下亦稱為清漆)P-27。所得聚醯胺酸之重量平均分子量(Mw)為128,000，分子量未達1,000之分子之含量為0.01質量%。

[實施例23～33及比較例6～11]

於上述實施例22中，除了分別為如表3所記載般變更原料之種類、原料之投入量、使用溶劑之種類、聚合溫度及聚合時間以外，以與合成例1相同之方式獲得清漆P-28～P-44。

將各清漆中所含之聚醯胺酸之重量平均分子量(Mw)一併示於表3中。

[表3]

表3.聚醯亞胺前驅體之合成

	酸二酐1		酸二酐2		二胺1		二胺2		聚合溶劑	聚合濃度 (wt%)	聚合溫度(°C)	聚合時間(小時)	重量平均 分子量	低分子量 體含量 (wt%)	聚醯亞胺 前驅體
	種類	添加量 (莫耳比)	種類	添加量 (莫耳比)	種類	添加量 (莫耳比)	種類	添加量 (莫耳比)							
實施例22	BPDA	100	-	0	APAB	100	-	0	NMP1	250	80	3	122,000	0.01	P-27
實施例23	BPDA	100	-	0	APAB	100	-	0	NMP1	250	80	3	273,000	0.01	P-28
實施例24	BPDA	95	-	0	APAB	100	-	0	NMP1	250	80	3	52,000	0.04	P-29
實施例25	BPDA	100	-	0	APAB	95	-	0	NMP1	250	80	3	61,000	0.03	P-30
實施例26	BPDA	100	-	0	APAB	100	-	0	NMP1	250	室溫	48	93,000	0.02	P-31
實施例27	BPDA	70	TAHQ	30	APAB	100	-	0	NMP1	250	80	3	124,000	0.01	P-32
實施例28	TAHQ	100	-	0	APAB	100	-	0	NMP1	250	80	3	125,000	0.01	P-33
實施例29	BPDA	100	-	0	4,3-APAB	0	-	100	NMP1	250	80	3	105,000	0.01	P-34
實施例30	BPDA	100	-	0	APAB	50	4,3-APAB	50	NMP1	250	80	3	112,000	0.01	P-35
實施例31	BPDA	100	-	0	ATAB	100	-	0	NMP1	250	80	3	95,000	0.01	P-36
實施例32	BPDA	100	-	0	BABB	100	-	0	NMP1	250	80	3	94,000	0.01	P-37
實施例33	BPDA	70	ODPA	30	APAB	100	-	0	NMP1	250	80	3	101,000	0.01	P-38
比較例6	BPDA	90	-	0	APAB	100	-	0	NMP1	250	80	3	28,000	5.9	P-39
比較例7	BPDA	100	-	0	APAB	90	-	0	NMP1	250	80	3	29,000	5.3	P-40
比較例8	BPDA	100	-	0	APAB	100	-	0	NMP2	3070	80	3	28,000	7.3	P-41
比較例9	BPDA	100	-	0	APAB	100	-	0	NMP1	250	80	3	315,000	0.01	P-42
比較例10	BPDA	100	-	0	APAB	100	-	0	DMF	3510	室溫	3	26,000	8.7	P-43
比較例11	BPDA	100	-	0	APAB	100	-	0	DMAc	3430	室溫	3	27,200	9.1	P-44

表3中之各成分之簡稱分別表示以下含義。

BPDA：聯苯四羧酸二酐，純度99.5%，三菱化學股份有限公司製造

TAHQ：對伸苯基雙(偏苯三甲酸酐)，純度99.5%，MANAC股份有限公司製造

PMDA：均苯四甲酸二酐

APAB：4-胺基苯基-4-胺基苯甲酸酯，純度99.5%

4,3-APAB：4-胺基苯基-3-胺基苯甲酸酯，純度99.5%

ATAB：2-甲基-4-胺基苯基-4-胺基苯甲酸酯

BABB：[4-(4-胺基苯甲醯基)氧基苯基]4-胺基苯甲酸酯

NMP1：18 L罐開封後立即使用者，水分量250 ppm

NMP2：將500 ml瓶裝品開封後放置一個月者，水分量3,070 ppm

DMF：將500 ml瓶裝品開封後者，水分量3510 ppm

DMAc：將500 ml瓶裝品開封後者，水分量3430 ppm

[實施例22～33及比較例6～11]

將上述實施例及比較例中所得之清漆P-27～P-44直接用作樹脂組合物，依據上述方法進行評價。評價結果示於表4。

[表4]

表4.樹脂組合物之評價結果(1)

	聚鹽亞胺前驅體	水分量 (ppm)	黏度穩定性	清漆塗佈性	殘留應力 (MPa)	無機膜形成後 之翹曲評價	YI	伸長率 (%)	斷裂強度 (MPa)
實施例22	P-27	310	◎	◎	◎	◎	13	62	630
實施例23	P-28	320	◎	○	◎	◎	13	60	620
實施例24	P-29	320	◎	◎	○	○	15	38	450
實施例25	P-30	310	◎	◎	○	○	15	45	480
實施例26	P-31	320	◎	◎	○	○	14	50	550
實施例27	P-32	320	◎	◎	○	○	14	60	530
實施例28	P-27/P-33=70/30	340	◎	◎	○	○	14	45	440
實施例29	P-34	320	◎	◎	○	○	13	46	440
實施例30	P-35	310	◎	◎	○	○	13	50	520
實施例31	P-36	320	◎	◎	○	○	14	45	440
實施例32	P-37	310	◎	◎	○	○	14	45	430
實施例33	P-38	330	◎	◎	○	○	13	40	410
比較例6	P-39	340	◎	◎	×	×	23	14	340
比較例7	P-40	330	◎	◎	×	×	22	13	320
比較例8	P-41	5170	×	◎	×	×	24	12	310
比較例9	P-42	320	◎	×	○	◎	13	61	630
比較例10	P-43	4230	×	◎	×	×	*	*	*
比較例11	P-44	4150	×	◎	×	×	*	*	*

*表示膜非常脆而無法測定。

如由表3及表4所表明，聚醯亞胺前驅體(清漆)之重量平均分子量為3,0000以下之比較例6(P-39)、比較例7(P-40)、比較例8(P-41)、比較例10(P-43)及比較例11(P-44)中，殘留應力較大，翹曲亦較大。又，黃色度較大，伸長率及斷裂強度亦較小。尤其水分量較多之比較例10、11中，膜非常脆。

另一方面，聚醯亞胺前驅體之重量平均分子量為30,0000以上之比較例9(P-42)中，殘留應力、翹曲較小，黃色度亦較低，伸長率及斷裂強度亦較大，但塗佈性變差。

相對於此，使用重量平均分子量為30,000以上且300,000以下之聚醯亞胺前驅體P-27～P-38的實施例22～實施例33中，殘留應力較低，翹曲亦較小，黃色度較低，伸長率及斷裂強度亦較大，任一特性均獲得了優良結果。

由上述表4之結果確認，由本發明之樹脂組合物獲得之聚醯亞胺樹脂膜係黃色度較小、殘留應力較低、機械物性優異之樹脂膜。

具體而言，本發明中，可獲得殘留應力為25 MPa以下、黃色度YI為20以下、玻璃轉移溫度為400℃以上、伸長率為15%以上並且斷裂強度為250 MPa以上之樹脂膜。

繼而揭示之實施例34～實施例45中，對在樹脂組合物中添加選自由界面活性劑及烷氧基矽烷化合物所組成之群中的至少一種之情形時的效果進行實驗。

[實施例34]

首先，將上述實施例22中所得之清漆P-27直接用作樹脂組合物，根據以下順序進行塗佈條紋之評價。

<塗佈條紋之評價(塗佈性)>

使用棒式塗佈機將上述樹脂組合物以固化後膜厚成為15 μm之方式塗佈於無鹼玻璃基板(尺寸37×47 mm，厚度0.7 mm)上。塗佈後，於室溫下放置10分鐘後，以目視確認所得之塗膜上是否產生塗佈條紋。使用相同之樹脂組合物進行3次塗佈，對各塗膜檢查塗佈條紋之條數，使用其平均值根據下述基準進行評價。

- ◎：寬1 mm以上、長1 mm以上之連續之塗佈條紋為0條(塗佈條紋之評價「優良」)
- ：上述塗佈條紋為1或2條(塗佈條紋之評價「良好」)
- Δ：上述塗佈條紋為3～5條(塗佈條紋之評價「可」)

評價結果示於表5。

[實施例35～45]

於上述實施例22中所得之清漆P-27中分別添加作為追加添加劑之表5中所示之種類及量之界面活性劑或烷氧基矽烷化合物後，藉由0.1 μm之過濾器進行過濾，藉此製備樹脂組合物。

使用上述樹脂組合物，以與實施例34相同之方式進行塗佈條紋之評價。結果示於表5。

[表5]

表5.樹脂組合物之評價結果(2)				
	清漆種類	追加添加劑		塗佈時條紋評價
		種類	量 (質量份)	
實施例34	P-27	-	-	Δ
實施例35	P-27	界面活性劑1	0.025	○
實施例36	P-27	界面活性劑2	0.025	○
實施例37	P-27	烷氧基矽烷化合物1	0.5	○
實施例38	P-27	烷氧基矽烷化合物1	0.5	○

實施例39	P-27	界面活性劑1	0.025	◎
		烷氧基矽烷化合物1	0.5	
實施例40	P-1	-	-	Δ
實施例41	P-1	界面活性劑1	0.025	○
實施例42	P-1	界面活性劑2	0.025	○
實施例43	P-1	烷氧基矽烷化合物1	0.5	○
實施例44	P-1	烷氧基矽烷化合物1	0.5	○
實施例45	P-1	界面活性劑1	0.025	◎
		烷氧基矽烷化合物1	0.5	

表5中之各成分之簡稱分別表示以下含義。表5中之該等成分之使用量分別係相對於清漆中所含之聚醯亞胺前驅體100質量份之調配量(使用量)。於實施例39及45中，將界面活性劑1與烷氧基矽烷化合物1併用。

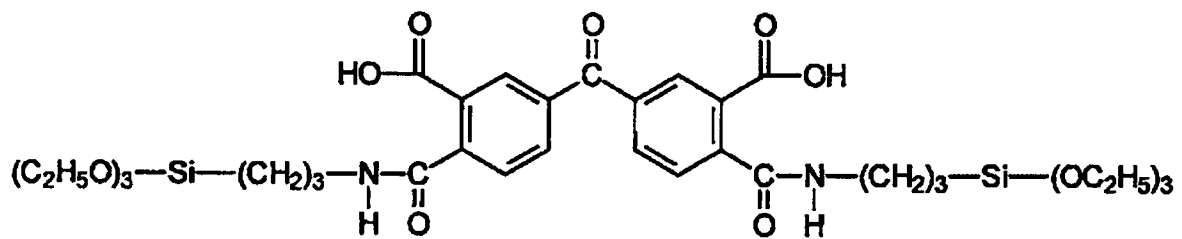
界面活性劑1：DBE-821，製品名，聚矽氧系界面活性劑，Gelest製造

界面活性劑2：MEGAFAC F171，製品名，氟系界面活性劑，DIC製造

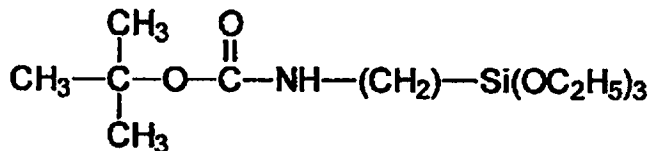
烷氧基矽烷化合物1：下述通式(AS-1)所表示之化合物

烷氧基矽烷化合物2：下述通式(AS-2)所表示之化合物

[化32]



(A S - 1)



(A S - 2)

如由表5所表明，含有界面活性劑或烷氧基矽烷化合物之實施例35～實施例39及實施例41～45中，與不含有之實施例34及40相比較，塗佈條紋之產生得到抑制，可獲得表面平滑性優異之聚醯亞胺樹脂膜。

[實施例46]

使用棒式塗佈機將清漆P-27以固化後膜厚成為10 μm之方式塗佈於無鹼玻璃基板(尺寸37×47 mm，厚度0.7 mm)上後，於140℃下預烤60分鐘。繼而使用立式固化爐(Koyo Lindberg公司製造，型號名VF-2000B)，以庫內之氧濃度成為10質量ppm以下之方式進行調整，於430℃下實施1小時之加熱硬化處理，製作形成有聚醯亞胺樹脂膜之玻璃基板。於該聚醯亞胺膜上形成非晶矽層，於430℃下進行1小時脫氫退火，繼而照射準分子雷射，藉此形成LTPS層。藉由準分子雷射(波長308 nm，重複頻率300 Hz)而剝離玻璃基板，獲得包含聚醯亞胺膜與LTPS層之積層體。

該積層體無翹曲且黃色度亦為20以下。

[實施例47]

除了使用清漆P-1以外，以與實施例46相同之方法獲得積層體。該積

層體無翹曲且黃色度亦為20以下。

[比較例12]

除了使用清漆P-24以外，以與實施例46相同之方法獲得積層體。該積層體之翹曲較大且聚醯亞胺膜之一部分產生龜裂。

[合成例]

於安裝有迪安-斯塔克裝置及回流器之可分離式燒瓶中，於氮氣環境下裝入APAB 2.24 g(9.8 mmol)、NMP 16.14 g及甲苯50 g，於攪拌下使APAB溶解。於其中添加H-PMDA 2.24 g(10.0 mmol)，於180℃下回流2小時後，用3小時去除作為共沸溶劑之甲苯。將燒瓶之內容物冷卻至40℃，藉由IR確認源自醯胺鍵之 $1,650\text{ cm}^{-1}$ 附近之吸收(C=O)消失。其後，添加APAB 8.95 g(39.2 mmol)、NMP 121.6 g、PMDA 6.54 g(30.0 mmol)及6FDA 4.44 g(10.0 mmol)於80℃下攪拌4小時，藉此獲得聚醯亞胺-聚醯胺酸聚合物之清漆(P-45)。所得聚醯亞胺-聚醯胺酸聚合物之重量平均分子量(Mw)為82,000。

[實施例48～53、比較例13]

製作圖1所示之有機EL基板。

使用棒式塗佈機將聚醯亞胺前驅體清漆(P-1、P-11、P-20、P-22、P-27、P-33、P-45)以固化後膜厚成為 $10\text{ }\mu\text{m}$ 之方式塗佈於素玻璃基板(厚度0.7 mm)上後，於140℃下預烤60分鐘。繼而使用立式固化爐(Koyo Lindberg公司製造，型號名VF-2000B)，以庫內之氧濃度成為10質量ppm以下之方式進行調整，於430℃下實施1小時之加熱硬化處理，製作形成有聚醯亞胺樹脂膜之玻璃基板。

繼而藉由CVD(Chemical Vapor Deposition)法以厚度100 nm將SiN層

成膜。

繼而藉由濺鍍法將鈦成膜，其後，藉由光微影法進行圖案化，形成掃描信號線。

其次，於形成有掃描信號線之玻璃基板整體上藉由CVD法以厚度100 nm將SiN層成膜。(將至此為止視為下部基板2a)

繼而，於下部基板2a上形成非晶矽層256，於430°C下進行1小時脫氫退火，繼而照射準分子雷射，藉此形成LTPS層。

其後，於下部基板2a之整個面上藉由旋轉塗佈法塗佈感光性之丙烯酸系樹脂，藉由光微影法進行曝光、顯影，形成具備複數個接觸孔257之258。成為藉由該接觸孔257而使各LTPS256之一部分露出之狀態。

其次於形成有層間絕緣膜258之下部基板2a之整個面上藉由濺鍍法將ITO膜成膜，藉由光微影法進行曝光、顯影，藉由蝕刻法進行圖案化，以與各LTPS成對之方式形成下部電極259。

再者，於各接觸孔257中，將貫穿層間絕緣膜258之下部電極252與LTPS256電性連接。

其次，形成間隔壁251後，於由間隔壁251劃分之各空間內形成電洞傳輸層253、發光層254。又，以覆蓋發光層254及間隔壁251之方式形成上部電極255。藉由上述步驟而製作有機EL基板25。

其次，對依序形成有玻璃基板、本實施形態之聚醯亞胺膜及SiN層之密封基板2b之周邊塗佈紫外線硬化樹脂，於氬氣環境中使密封基板2b與有機EL基板接著，藉此封入有機EL元件。藉此，於各有機EL元件與密封基板2b之間形成中空部261。

對如此形成之積層體之下部基板2a側及密封基板2b側照射準分子雷

射(波長308 nm，重複頻率300 Hz)，以剝離整個面所需之最小能量進行剝離。

對該積層體進行剝離後之基板翹曲、點亮試驗、積層體之白濁評價之有無之評價。又，亦實施熱循環試驗。結果示於表6。

<基板翹曲>

◎：無翹曲者

○：僅有少量翹曲者

△：因翹曲而捲曲者

<點亮試驗>

○：點亮者

×：未點亮者

<積層體白濁評價>

形成積層體後，將裝置整體為透明者視為○，將稍許白濁者視為△，將白濁者視為×。

<熱循環試驗>

使用Espec製造之熱循環試驗機，對-5℃與60℃分別以30分鐘(槽之移動時間為1分鐘)進行1000個循環試驗後，進行外觀觀察。

將無剝離或鼓出者視為○，將試驗後僅觀察到一部分剝離或鼓出者視為△，將試驗後觀察到整體剝離或鼓出者視為×。

[表6]

	聚醯亞胺前驅體	TFT裝置類型	YI	吸光度	伸長率	基板翹曲	點亮試驗	白濁評價	熱循環試驗
實施例48	P-1	LTPS	16	0.6	20	◎	○	○	○
實施例49	P-11	LTPS	16	0.62	20	◎	○	○	○
實施例50	P-20	LTPS	17	0.63	20	◎	○	○	○
實施例51	P-22	LTPS	*	0.8	*	Δ	○	Δ	Δ
實施例52	P-27	LTPS	13	0.8	62	◎	○	○	○
實施例53	P-33	LTPS	13		40	◎	○	○	○
比較例13	P-45	LTPS	25	2.5	5	×	○	×	×

[實施例54～58、比較例14]

使用聚醯亞胺前驅體清漆(P-1、P-11、P-20、P-22、P-27、P-33、P-45)進行上述積層體之製造時，除了將LTPS變更為IGZO以外進行積層體製造，進行上述試驗。結果示於表7。

[表7]

	聚醯亞胺前驅體	TFT裝置類型	基板翹曲	點亮試驗	白濁評價	熱循環試驗
實施例54	P-1	IGZO	○	○	○	Δ
實施例55	P-11	IGZO	○	○	○	Δ
實施例56	P-20	IGZO	○	○	○	Δ
比較例13	P-22	IGZO	×	○	×	×
實施例57	P-27	IGZO	○	○	○	Δ
實施例58	P-33	IGZO	○	○	○	Δ
比較例14	P-45	IGZO	×	○	×	×

[實施例59～63、比較例15]

對於提供YI為20以下、膜厚0.1微米時之308 nm之吸光度為0.6以上且2.0以下、伸長率為15%以上之聚醯亞胺前驅體清漆(P-1、P-11、P-20、P-27、P-33、P-45)，對以上述雷射剝離時之雷射剝離所需之最小能量及對

最小能量加10 mJ/cm²所得之能量進行照射時之灰塵(灰分)進行評價。將完全未產生灰塵者視為○，將觀察到少量灰塵者視為△，將整體觀察到灰塵者視為×。結果示於表8。

[表8]

	聚醯亞胺前驅體	YI	吸光度	伸長率	雷射剝離能量	雷射剝離後之灰塵
實施例59	P-1	16	0.6	20	220	○
實施例60	P-11	16	0.62	20	220	○
實施例61	P-20	17	0.63	20	220	○
實施例62	P-27	13	0.8	62	200	○
實施例63	P-33	13	0.65	40	220	○
比較例15	P-45	25	2.5	5	230	×

本發明並不限定於上述實施形態，可於不偏離發明之主旨之範圍內進行各種變更而實施。

[產業上之可利用性]

由本發明之聚醯亞胺前驅體形成之樹脂膜例如除了可應用於半導體體絕緣膜、TFT-LCD絕緣膜、電極保護膜等外，亦可於軟性顯示器之製造、觸控面板ITO電極用基板等中尤佳地用作基板。

【符號說明】

- 2a
- 下部基板
- 2b
- 密封基板
- 25
- 有機EL基板
- 251
- 間隔壁
- 252
- 下部電極
- 253
- 電洞傳輸層
- 254
- 發光層

- 255 上部電極
- 256 非晶矽層
- 257 接觸孔
- 258 層間絕緣膜
- 259 下部電極
- 261 中空部

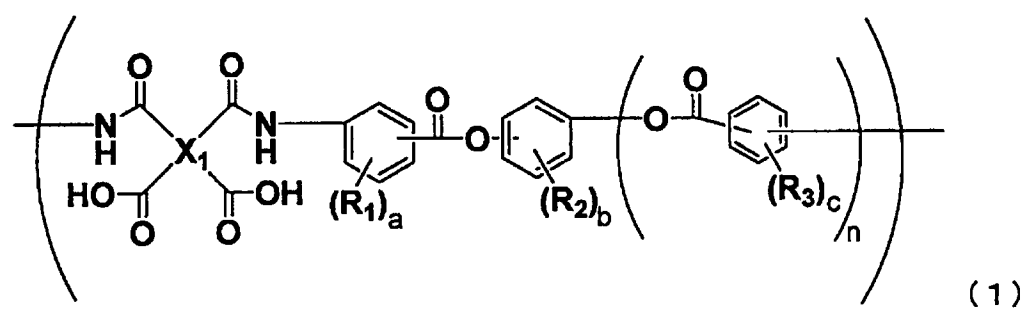
【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種聚醯亞胺前驅體，其特徵在於其係(a1)聚醯亞胺前驅體，其以 $1/99 \leq (\text{結構單元L之莫耳數}/\text{結構單元M之莫耳數}) \leq 99/1$ 含有：

下述通式(1)所表示之結構單元L：

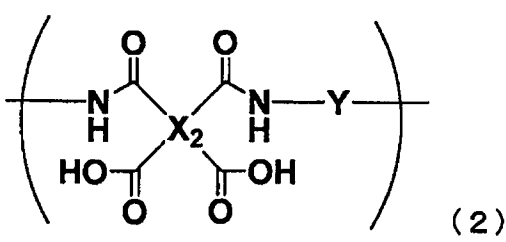
[化1]



{式中，X₁表示碳數4~32之四價之基；R₁、R₂、R₃分別獨立表示碳數1~20之一價之有機基；n表示0或1；並且a、b及c為0~4之整數}；及

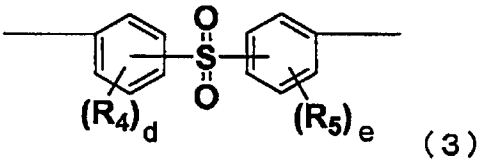
下述通式(2)所表示之結構單元M：

[化2]

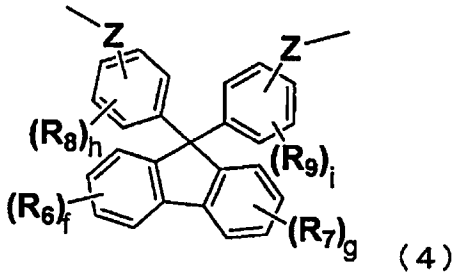


{式中，X₂表示碳數4~32之四價之基；Y為下述通式(3)或(4) }，

[化3]



[化4]



{式中， $R_4 \sim R_{11}$ 分別獨立表示碳數1～20之一價之有機基；Z為亞甲基、伸乙基、醚、酮之至少一個，或單鍵； $d \sim k$ 為0～4之整數}。

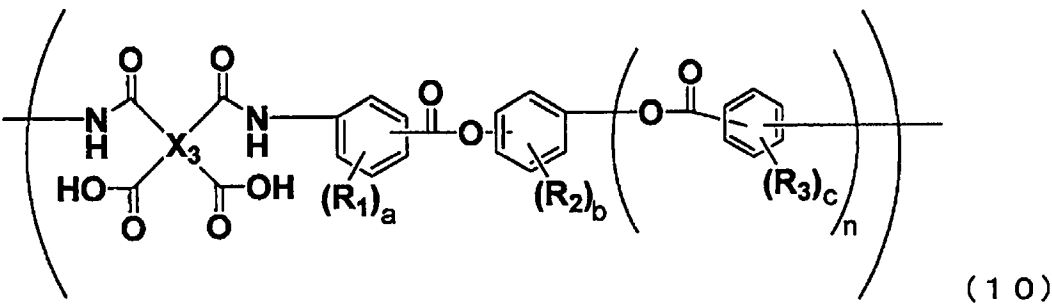
【第2項】

如請求項1之聚醯亞胺前驅體，其中上述通式(1)中之 n 為0。

【第3項】

一種聚醯亞胺前驅體，其特徵在於其係(a2)聚醯亞胺前驅體，其含有下述通式(10)所表示之結構單元：

[化6]



並且，重量平均分子量為30,000以上且300,000以下，上述(a2)聚醯亞胺前驅體中之重量平均分子量未達1,000之分子之含量未達5質量%，

{式中，X₃表示源自選自由4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐(ODPA)及聯苯四羧酸二酐(BPDA)所組成之群中之至少一種的四價之基；R₁、R₂、R₃分別獨立表示碳數1~20之一價之有機基；n表示0或1；並且a、b及c為0~4之整數}。

【第4項】

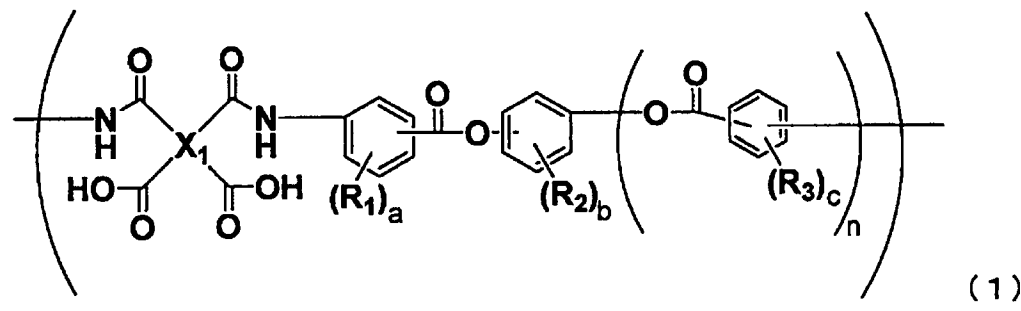
如請求項3之聚醯亞胺前驅體，其中通式(10)中之n為0。

【第5項】

一種聚醯亞胺前驅體，其特徵在於其係(a1)聚醯亞胺前驅體，其以1/99 ≤(結構單元L之莫耳數/結構單元M之莫耳數) ≤99/1含有：

下述通式(1)所表示之結構單元L：

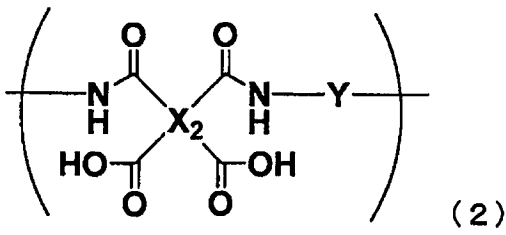
[化1]



{式中，X₁表示碳數4~32之四價之基；R₁、R₂、R₃分別獨立表示碳數1~20之一價之有機基；n表示0或1；並且a、b及c為0~4之整數}；及

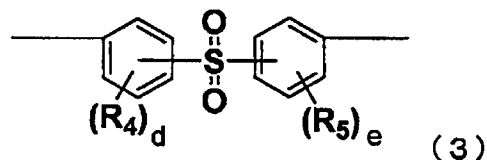
下述通式(2)所表示之結構單元M：

[化2]

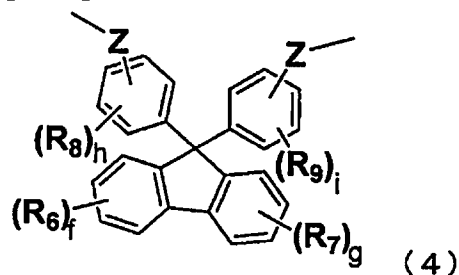


{式中， X_2 表示碳數 4~32 之四價之基； Y 為選自由下述通式(3)、(4)及(5)所組成之群中之至少一種}，

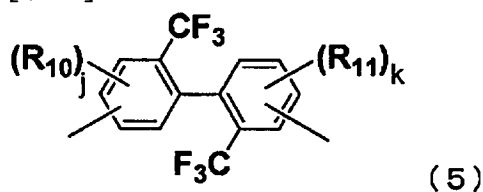
[化3]



[化4]



[化5]



{式中， $R_4 \sim R_{11}$ 分別獨立表示碳數 1~20 之一價之有機基； Z 為亞甲基、伸乙基、醚、酮之至少一個，或單鍵； $d \sim k$ 為 0~4 之整數}，

其中上述 X_1 、 X_2 為源自選自由均苯四甲酸二酐(PMDA)、4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐(ODPA)及聯苯四羧酸二酐(BPDA)所組成之群中之至少一種的四價之有機基。

【第6項】

一種樹脂組合物，其特徵在於其含有如請求項1至5中任一項之聚醯亞胺前驅體及(b)有機溶劑。

【第7項】

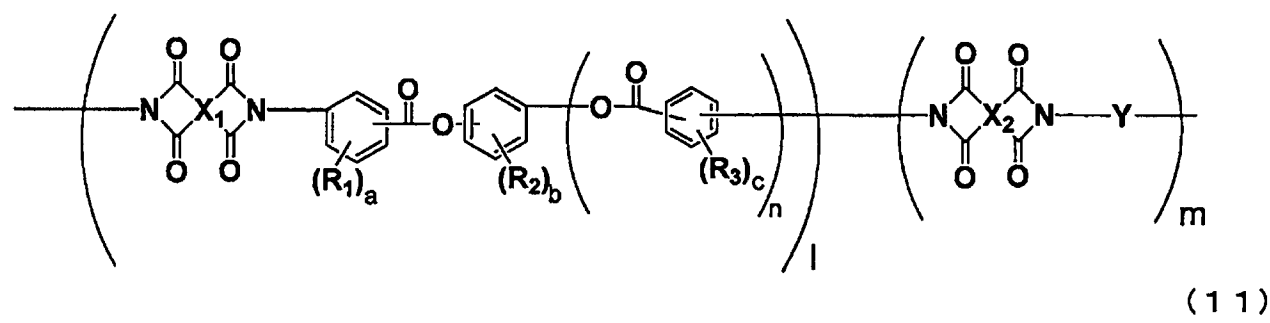
如請求項6之樹脂組合物，其進而含有選自由(c)界面活性劑及(d)烷氧

基矽烷化合物所組成之群中之至少一種。

【第8項】

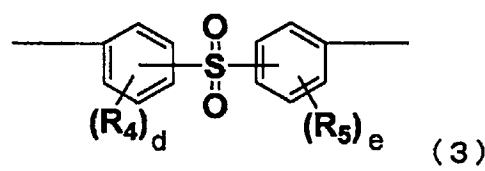
一種聚醯亞胺，其特徵在於其含有下述通式(11)所表示之結構單元：

[化7]

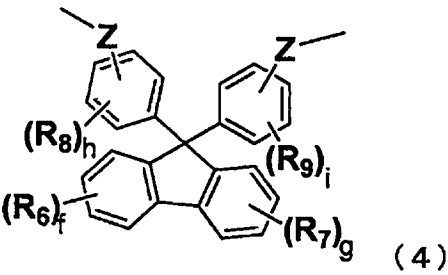


{式中，X₁、X₂為源自選自由均苯四甲酸二酐(PMDA)、4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐(ODPA)及聯苯四羧酸二酐(BPDA)所組成之群中之至少一種的四價之有機基；R₁、R₂、R₃分別獨立表示碳數1～20之一價之有機基；n表示0或1；並且a、b及c為0～4之整數；Y為選自由下述通式(3)、(4)及(5)所組成之群中之至少一種；l、m分別獨立表示1以上之整數，滿足0.01≤l/(l+m)≤0.99}，

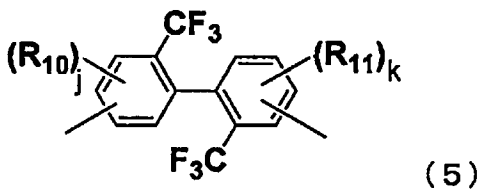
[化8]



[化9]



[化10]

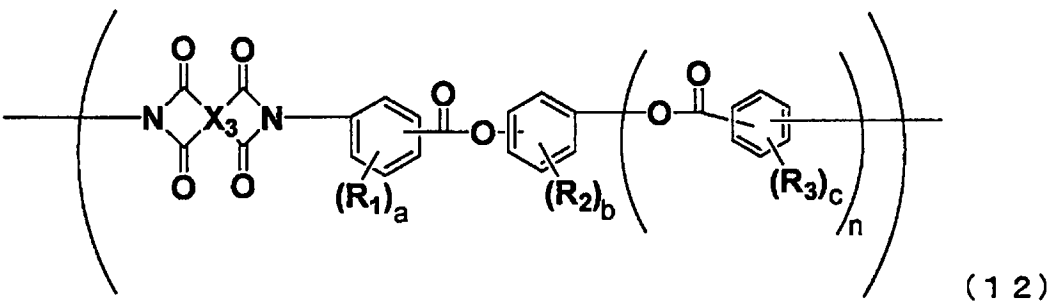


{式中，R₄～R₁₁分別獨立表示碳數1～20之一價之有機基；Z為亞甲基、伸乙基、醚、酮之至少一個，或單鍵；d～k為0～4之整數}。

【第9項】

一種聚醯亞胺，其特徵在於其含有下述通式(12)所表示之結構單元：

[化11]



{式中，X₃表示源自選自由4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐(ODPA)及聯苯四羧酸二酐(BPDA)所組成之群中之至少一種的四價之基；R₁，R₂，R₃分別獨立表示碳數1～20之一價之有機基；n表示0或1；並且a、b及c為0～4之

整數}，且伸長率為15%以上。

【第10項】

一種樹脂膜之製造方法，其特徵在於其包含下述步驟：

藉由於支持體之表面上塗佈如請求項6或7之樹脂組合物而形成塗膜的步驟；

藉由將上述支持體及上述塗膜加熱，而使該塗膜中所含之聚醯亞胺前驅體醯亞胺化從而形成聚醯亞胺樹脂膜的步驟；及

將上述聚醯亞胺樹脂膜自上述支持體剝離的步驟。

【第11項】

如請求項10之樹脂膜之製造方法，其中於將上述聚醯亞胺樹脂膜自上述支持體剝離的步驟之前，進行自上述支持體側照射雷射之步驟。

【第12項】

一種積層體之製造方法，其特徵在於其包含下述步驟：

藉由於支持體之表面上塗佈如請求項6或7之樹脂組合物而形成塗膜的步驟；及

藉由將上述支持體及上述塗膜加熱，而使該塗膜中所含之聚醯亞胺前驅體醯亞胺化從而形成聚醯亞胺樹脂膜的步驟。

【第13項】

一種顯示器基板之製造方法，其特徵在於其包含下述步驟：

藉由於支持體之表面上塗佈如請求項6或7之樹脂組合物而形成塗膜的步驟；

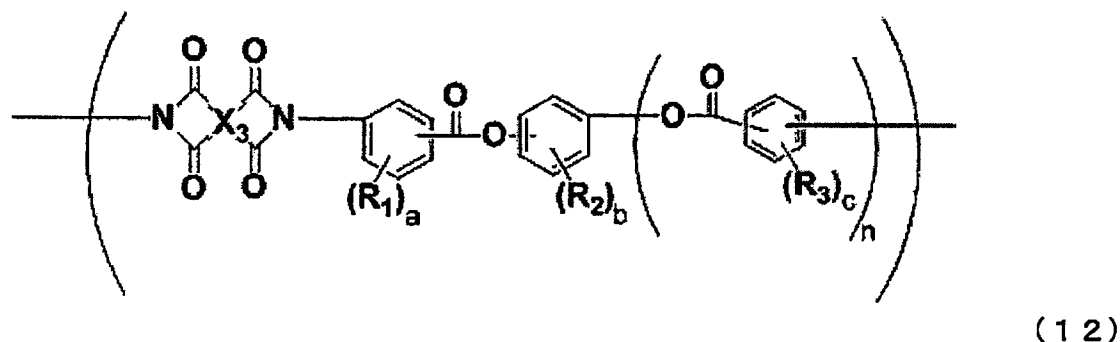
藉由將上述支持體及上述塗膜加熱，而使該塗膜中所含之聚醯亞胺前驅體醯亞胺化從而形成聚醯亞胺樹脂膜的步驟；

於上述聚醯亞胺樹脂膜上形成元件或電路的步驟；及
將上述形成有元件或電路之聚醯亞胺樹脂膜自上述支持體剝離的步驟。

【第14項】

一種顯示器用聚醯亞胺膜，其特徵在於其含有下述通式(12)所表示之聚醯亞胺：

[化12]

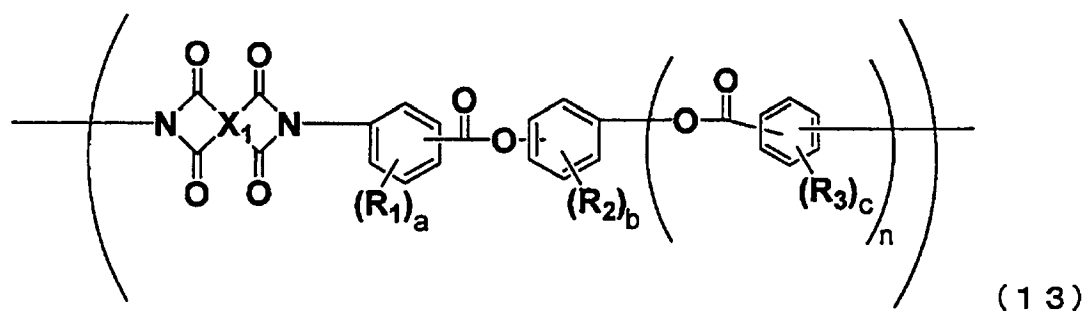


{式中，X₃為選自由4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐(ODPA)及聯苯四羧酸二酐(BPDA)所組成之群中之至少一種，R₁、R₂、R₃分別獨立表示碳數1～20之一價之有機基；n表示0或1；並且a、b及c為0～4之整數}。

【第15項】

一種積層體，其特徵在於其包含聚醯亞胺膜層及低溫多晶矽TFT層，上述聚醯亞胺膜層含有下述通式(13)所表示之聚醯亞胺：

[化13]



{式中， X_1 表示碳數4~32之四價之基； R_1 、 R_2 、 R_3 分別獨立表示碳數1~20之一價之有機基； n 表示0或1；並且 a 、 b 及 c 為0~4之整數}。

【第16項】

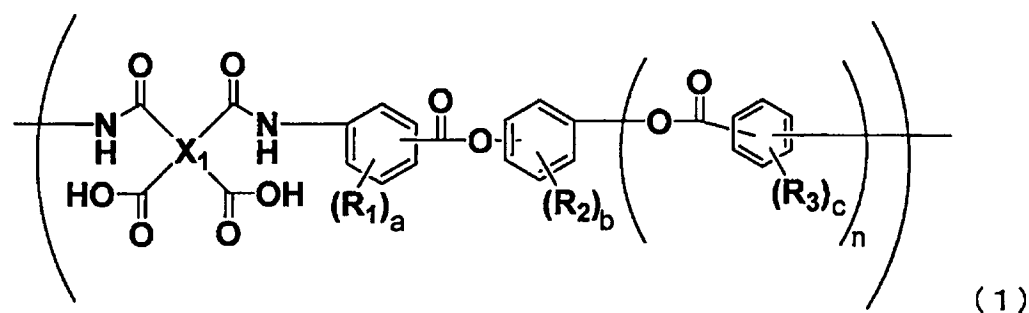
一種樹脂組合物，其特徵在於其含有：

(a)下述通式(1)所表示之聚醯亞胺前驅體、

(b)有機溶劑、及

選自由(c)界面活性劑及(d)烷氧基矽烷化合物所組成之群中之至少一種，

[化14]



{式中， X_1 表示碳數4~32之四價之基； R_1 、 R_2 、 R_3 分別獨立表示碳數1~20之一價之有機基； n 表示0或1；並且 a 、 b 及 c 為0~4之整數}。