



(21)申請案號：114104287

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 03 月 31 日

(51)Int. Cl.：

C08G69/26 (2006.01)

C08G73/10 (2006.01)

C08G73/14 (2006.01)

C07H19/052 (2006.01)

(30)優先權：2021/04/02

日本

2021-063358

2021/04/02

日本

2021-063386

2021/12/02

日本

2021-196485

(71)申請人：日商旭化成股份有限公司 (日本) ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA (JP)
日本(72)發明人：加藤聡 KATO, SATOSHI (JP)；佐藤雄太 SATO, YUTA (JP)；柏田健
KASHIWADA, TAKESHI (JP)；金田隆行 KANADA, TAKAYUKI (JP)；賴末友
裕 YORISUE, TOMOHIRO (JP)

(74)代理人：陳長文

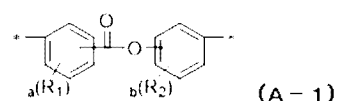
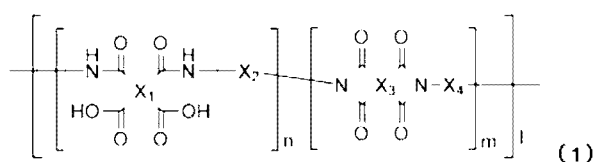
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：1 共 175 頁

(54)名稱

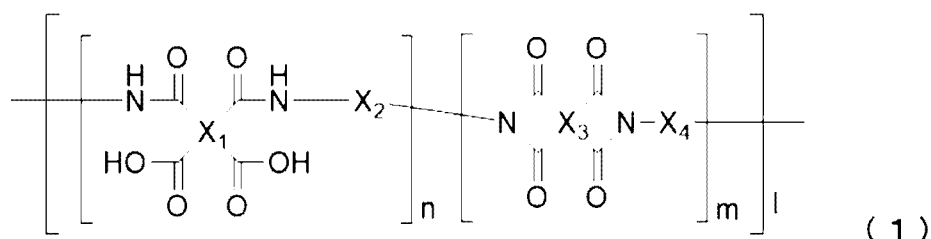
聚醯亞胺、樹脂組合物、聚醯亞胺膜及其製造方法

(57)摘要

本發明提供一種樹脂組合物，其包含：聚醯胺酸-醯亞胺共聚物，其包含下述通式(1)所表示之結構單元 L，且具有下述通式(A-1)所表示之結構作為通式(1)中之 X₂；有機溶劑；及醯亞胺化觸媒，其係選自由吡啶、三乙基胺、1,2-二甲基咪唑、1-甲基咪唑、2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、咪唑、苯并咪唑及 N-第三丁氧基羰基咪唑(N-Boc-咪唑)所組成之群中之至少一者；

{式中，X₁～X₄、n、m、l、R₁～R₂、a～b 及*如說明書中所定義}。

特徵化學式：



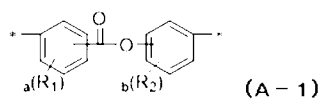
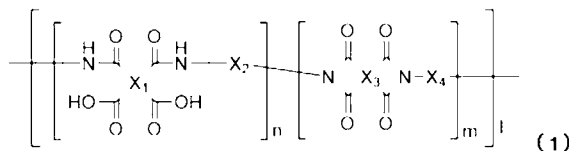
【發明摘要】

【中文發明名稱】

聚醯亞胺、樹脂組合物、聚醯亞胺膜及其製造方法

【中文】

本發明提供一種樹脂組合物，其包含：聚醯胺酸-醯亞胺共聚物，其包含下述通式(1)所表示之結構單元L，且具有下述通式(A-1)所表示之結構作為通式(1)中之X₂；有機溶劑；及醯亞胺化觸媒，其係選自由吡啶、三乙基胺、1,2-二甲基咪唑、1-甲基咪唑、2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、咪唑、苯并咪唑及N-第三丁氧基羰基咪唑(N-Boc-咪唑)所組成之群中之至少一者；



{式中，X₁~X₄、n、m、l、R₁~R₂、a~b及*如說明書中所定義}。

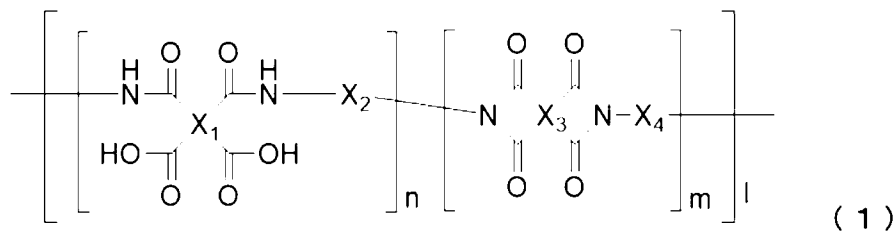
【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】

聚醯亞胺、樹脂組合物、聚醯亞胺膜及其製造方法

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種例如用於製造用於可撓性裝置之基板的聚醯胺酸-醯亞胺及包含其之樹脂組合物、聚醯亞胺樹脂膜、樹脂膜及其製造方法。

【先前技術】

【0002】

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。普通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物後，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之高耐熱樹脂。

【0003】

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、耐放射線性、耐低溫性、耐化學品性等優異之特性。因此，聚醯亞胺樹脂可以用於包括電子材料之廣泛領域中。作為電子材料領域中之聚醯亞胺樹脂之應用例，例如可例舉：絕緣塗佈材、絕緣膜、半導體、薄膜電晶體液晶顯示器(TFT-LCD)之電極保護膜等。最近，正研究採用聚醯亞胺樹脂作為利用其重量輕、柔軟性之可撓性基板，以代替於顯示器材料之領域中先前一直使用之玻璃基板。

【0004】

於將聚醯亞胺樹脂用作可撓性基板之情形時，廣泛使用如下步驟：

例如於玻璃基板等適當之支持體上塗佈含有聚醯亞胺樹脂或其前驅物、及其他成分之清漆，使其乾燥而形成膜，於該膜上形成元件、電路等之後，將膜自玻璃基板剝離。然而，於製造具有聚醯亞胺樹脂之積層體時，為了使聚醯亞胺前驅物乾燥及醯亞胺化，而具有250℃以上之高溫下之加熱處理。因該加熱處理而使得上述積層體產生殘留應力，從而產生翹曲、剝離等嚴重問題。其原因在在與構成上述支持體之材料相比，聚醯亞胺之線膨脹係數較大。

【0005】

為了降低上述積層體之殘留應力，正研究使用熱膨脹係數小至與玻璃相同程度之聚醯亞胺樹脂，作為熱膨脹係數較小之聚醯亞胺材料，最為熟知的是包含3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐(以下，亦記載為BPDA)與對苯二胺的聚醯亞胺。雖聚醯亞胺材料之熱膨脹係數取決於膜厚及製作條件，但據報告，該聚醯亞胺顯示出非常低之線熱膨脹係數(非專利文獻1)。

【0006】

然而，包括上述文獻所記載之聚醯亞胺在內之普通聚醯亞胺樹脂會因較高之電子密度而著色成茶色或黃色，故可見光線區域中之透光率較低，因此難以達成足夠低之黃度(YI值)來用於要求透明性之領域。又，已知線膨脹係數較低之聚醯亞胺通常分子之配向性較高，故積層體容易產生混濁及污點，而致使透過率變差(專利文獻2)。

【0007】

通常關於黃度(YI值)，已知例如使用具有三氟甲基之二胺之溶劑可溶性之聚醯亞胺、或使用脂環式四羧酸二酐或者二胺之聚醯亞胺表現出極低之黃度(YI值)及殘留應力(專利文獻3及專利文獻4)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0008】

[專利文獻1]國際公開第2005/113647號

[專利文獻2]日本專利第6443579號公報

[專利文獻3]國際公開第2019/211972號

[專利文獻4]國際公開第2020/138360號

[專利文獻5]日本專利第4303623號公報

[專利文獻6]日本專利第5595381號公報

[專利文獻7]日本專利第6073528號公報

[專利文獻8]日本專利特開昭63-101424號公報

[專利文獻9]日本專利特開昭63-110219號公報

[非專利文獻]

【0009】

[非專利文獻1]「最新聚醯亞胺-基礎與應用-」、日本聚醯亞胺研究會編

【發明內容】

【0010】

[發明所欲解決之問題]

如上所述，為了將聚醯亞胺樹脂用作無色透明可撓性基板，而要求同時實現優異之熱特性及透明性這兩種相反之特性。尤其是最近，隨著TFT之裝置類型變為LTPS(低溫多晶矽)，而期待開發出即便於先前之水準以上之熱歷程中透明性亦優異之聚醯亞胺樹脂。

【0011】

作為普通聚醯亞胺之專利文獻1所記載之聚醯亞胺樹脂雖顯示出較低之線熱膨脹係數，但於在400℃以上之LTPS步驟中使用時，透明性不足。又，雖報告有專利文獻2所記載之聚醯亞胺藉由使用特定之四羧酸二酐與二胺而線膨脹係數(以下，亦記載為「CTE」)及透明性優異，但於400℃以上之加熱中，積層體會產生混濁及污點，於用作透明基板時，霧度(以下，亦記載為「HAZE值」)不足。

【0012】

進而，作為公知之技術思想，已知有為了達成透明性，而如專利文獻3所記載般，藉由使用不具有芳香環之脂環式酸二酐或者二胺或使用具有引起體積大之分子內之扭轉之官能基的二胺(例如2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺，以下亦記載為TFMB)，來抑制分子內電荷轉移(CT)遷移。然而，該等透明性優異之聚醯亞胺於聚醯胺酸之狀態下耐熱性及熱特性不足，為了獲得較高之透明性，必須製成溶液聚合時已完成醯亞胺化之溶劑可溶性之聚醯亞胺樹脂，但該等聚醯亞胺製成膜時之線膨脹係數較大，430℃以上之高溫區域下之熱穩定性欠缺，對溶劑之溶解性亦不可謂充分。

【0013】

為了同時實現該等相反之性能即熱特性與透明性，正在研究聚醯亞胺與聚醯胺酸之混合或者共聚化，但已知該等樹脂彼此即便單純地混合，成形加工時亦會產生相分離，並不適合作為透明基板(專利文獻5)。其原因在於具有耐熱性之聚醯亞胺由於具有平面性較高且剛直之骨架，故於膜化時不易與具有彎曲基之溶解可溶性之聚醯亞胺相溶，從而導致相分離。

【0014】

於專利文獻4中揭示有藉由使醯亞胺結構與醯胺結構局部共存於分子

內，可改善保存穩定性與成型加工性。然而，本發明者等人進行了確認，結果得知專利文獻4所記載之聚醯胺酸-醯亞胺樹脂組合物缺乏耐熱性，於LTPS步驟之430℃以上之熱歷程中黃度(YI值)及霧度(HAZE)顯著變差。其主要原因在於聚醯亞胺及聚醯胺酸之單體骨架共通，於聚醯亞胺與聚醯胺酸中共通之單體骨架之比率越多，越能夠抑制因相分離而導致之Haze之產生，但另一方面，越難以達成熱特性及透明性之相反特性之同時實現。

【0015】

又，於專利文獻6中揭示有藉由使醯亞胺結構與醯胺酸結構局部共存於分子內，並使用脂環式二胺，可改善折彎體制與透明性。然而，本發明者等人進行了確認，結果得知專利文獻6所記載之嵌段聚醯亞胺於LTPS步驟之430℃以上之熱歷程中，黃度(YI值)及霧度(HAZE)顯著變差。其主要原因在於使用脂環式二胺作為二胺，脂環式二胺之耐折彎性優異，但另一方面，於430℃以上之熱歷程中會導致脂環式分解，從而難以達成耐熱性及耐折彎性之同時實現。

【0016】

進而，上述專利文獻7～9所記載之包含聚醯亞胺之普通聚醯亞胺樹脂因較高之電子密度而會著色成茶色或黃色，故可見光線區域中之透光率較低，因此難以用於要求透明性之領域。

又，得知於使用先前之樹脂組合物形成聚醯亞胺樹脂膜之情形時，於固化步驟(加熱至400℃左右為止)中，樹脂組合物之流動性不足，所獲得之聚醯亞胺樹脂膜之膜厚之面內均勻性不足。

如此，於先前之聚醯亞胺樹脂膜中，用作顯示器用之無色透明基板

所需之特性、例如膜厚之面內均勻性、黃度(YI值)不足。

【0017】

本發明係鑒於此種情況，為了解決上述課題而成者，目的在於提供一種藉由使將芳香族酯二胺用作主成分之熱特性優異之聚醯胺酸與透明性優異之聚醯亞胺嵌段共聚合而同時實現透明性與耐熱性的聚醯胺酸-醯亞胺共聚物樹脂組合物，或藉由使耐折彎性及透明性優異之聚醯亞胺與耐熱性優異之聚醯胺酸嵌段共聚合而同時實現透明性與耐熱性，進而耐折彎性的聚醯胺酸-醯亞胺共聚物樹脂組合物，及包含使用其之聚醯亞胺或者聚醯亞胺共聚物、或可減少紅外線(IR)固化時之聚醯亞胺膜之缺陷之使用4-胺基苯甲酸4-胺基-3-氟苯酯(APAB)之聚醯胺酸或聚醯胺酸-醯亞胺共聚物的樹脂組合物，或者可獲得膜厚之面內均勻性優異並且黃度(YI值)較低之聚醯亞胺樹脂膜的樹脂組合物或者聚醯亞胺樹脂膜、以及其等之製造方法或顯示器之製造方法、積層體之製造方法及可撓性裝置之製造方法。

[解決問題之技術手段]

【0018】

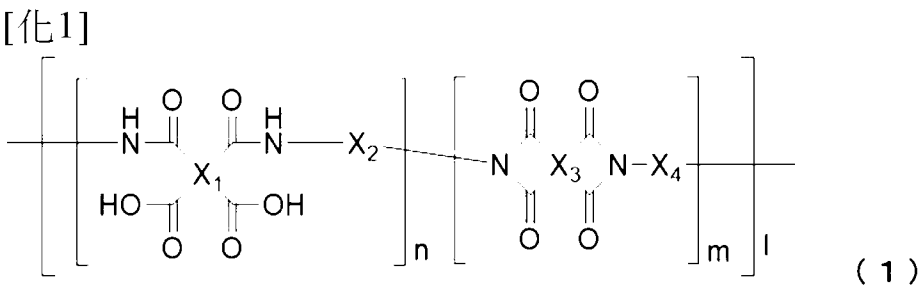
本發明者等人為了解決上述課題，進行了努力研究並反覆實驗，結果發現，使包含含有特定結構之聚醯胺酸-醯亞胺共聚物的樹脂組合物硬化而獲得之聚醯亞胺膜具有優異之透明性、霧度、耐熱性、及線膨脹係數，具有低殘留應力及耐折彎性，或紅外線(IR)固化時之聚醯亞胺膜之缺陷減少，且/或藉由使樹脂組合物中含有沸點250℃～350℃之非質子性極性物質，樹脂變柔軟而具有流動性，製成聚醯亞胺樹脂膜時，膜厚之面內均勻性提高，並且亦可降低YI，並基於該等見解完成了本發明。即，發明如下所述。

【0019】

<1>

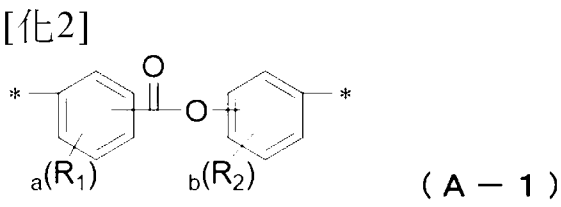
一種樹脂組合物，其特徵在於包含聚醯胺酸-醯亞胺共聚物、(d)有機溶劑、及(e)醯亞胺化觸媒，且上述(e)醯亞胺化觸媒係選自由咪唑化合物、吡啶化合物、及三級胺化合物所組成之群中之至少一者，

上述聚醯胺酸-醯亞胺共聚物包含下述通式(1)所表示之結構單元：



{式中，X₁及X₃表示四價有機基，X₂及X₄表示二價有機基，n、m、及l為正之整數，且

包含下述通式(A-1)：



(式中，R₁及R₂分別獨立地表示碳數1~20之一價有機基、或鹵素，a及b分別獨立地為0~4之整數，並且*表示鍵結部)

所表示之結構作為上述通式(1)中之X₂}。

<2>

如項目1之樹脂組合物，其中上述咪唑化合物係選自由1-甲基咪唑、N-第三丁氧基羰基咪唑(N-Boc-咪唑)、2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、苯并咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、4-乙基-2-甲基咪唑、4-甲基-2-苯基咪唑、2-十

一烷基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑、1H-咪唑、及1,2-二甲基咪唑所組成之群中之至少一者，

上述吡啶化合物係選自由4-二甲基胺基吡啶、2,2'-聯吡啶、菸鹼酸、異喹啉、吡啶、及2-甲基吡啶所組成之群中之至少一者，且/或

上述三級胺化合物係選自由1,8-二氮雜雙環[5.4.0]-7-十一烯、1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷、N-甲基嗎啉、及三乙基胺所組成之群中之至少一者。

<3>

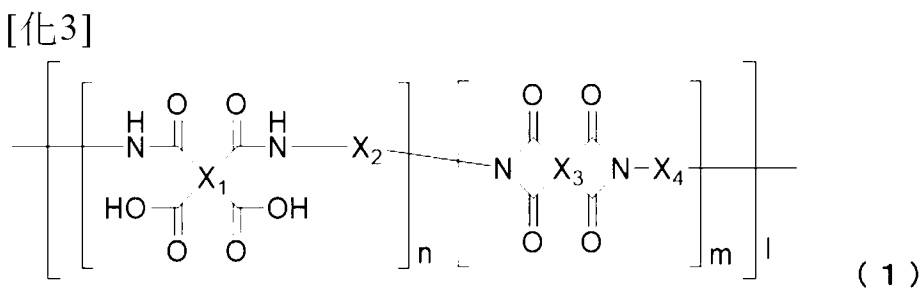
如項目1或2之樹脂組合物，其中上述(e)醯亞胺化觸媒係上述咪唑化合物。

<4>

如項目1至3中任一項之樹脂組合物，其中上述(e)醯亞胺化觸媒之含量相對於上述聚醯胺酸-醯亞胺共聚物100質量份為5質量份以上。

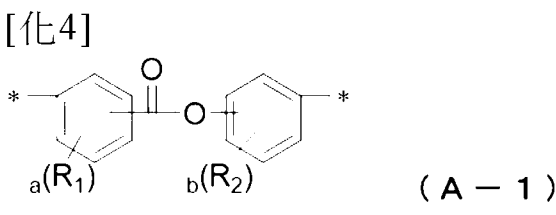
<5>

一種樹脂組合物，其包含聚醯胺酸-醯亞胺共聚物、及(d)有機溶劑，上述聚醯胺酸-醯亞胺共聚物包含下述通式(1)所表示之結構單元：



{式中，X₁及X₃表示四價有機基，X₂及X₄表示二價有機基，n、m、及1為正之整數，且

包含下述通式(A-1)：



(式中，R₁及R₂分別獨立地表示碳數1～20之一價有機基、或鹵素，a及b分別獨立地為0～4之整數，並且*表示鍵結部)

所表示之結構作為上述通式(1)中之X₂}，且

上述聚醯胺酸-醯亞胺共聚物之重量平均分子量為170,000以上。

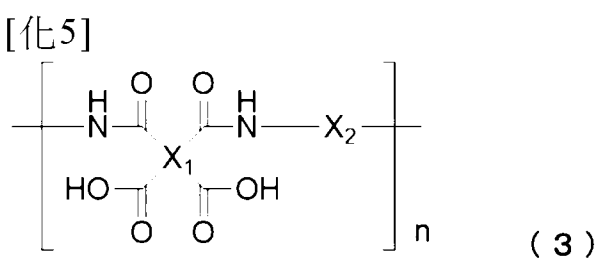
< 6 >

如項目1至4中任一項之樹脂組合物，其中上述聚醯胺酸-醯亞胺共聚物之重量平均分子量為170,000以上。

< 7 >

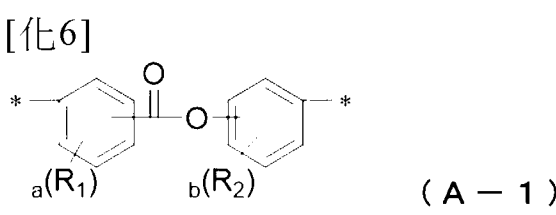
一種樹脂組合物，其包含聚醯胺酸、(d)有機溶劑、及(e)醯亞胺化觸媒，

上述聚醯胺酸包含下述通式(3)所表示之結構單元：



{式中，X₁表示四價有機基，X₂表示二價有機基，並且n為正之整數，且

包含下述通式(A-1)：



(式中， R_1 及 R_2 分別獨立地表示碳數1~20之一價有機基、或鹵素， a 及 b 分別獨立地為0~4之整數，並且*表示鍵結部)

所表示之結構作為上述通式(3)中之 X_2 ，

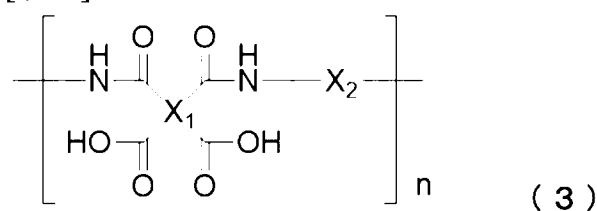
上述(e)醯亞胺化觸媒係選自由1-甲基咪唑、N-第三丁氧基羰基咪唑(N-Boc-咪唑)、2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、苯并咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、4-乙基-2-甲基咪唑、4-甲基-2-苯基咪唑、2-十一烷基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑、1H-咪唑、4-二甲基氨基吡啶、2,2'-聯吡啶、菸鹼酸、異喹啉、吡啶、2-甲基吡啶、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]-7-十一烯、1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷、N-甲基嗎啉、及三乙基胺所組成之群中之至少一者。

< 8 >

一種樹脂組合物，其包含聚醯胺酸、(d)有機溶劑、及(e)醯亞胺化觸媒，

上述聚醯胺酸包含下述通式(3)所表示之結構單元：

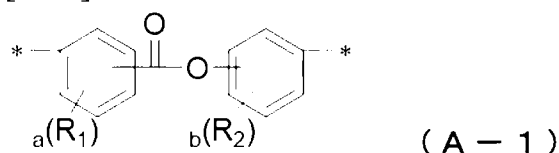
[化7]



{式中， X_1 表示四價有機基， X_2 表示二價有機基，並且 n 為正之整數，且

包含下述通式(A-1)：

[化8]



(式中， R_1 及 R_2 分別獨立地表示碳數1～20之一價有機基、或鹵素， a 及 b 分別獨立地為0～4之整數，並且*表示鍵結部)

所表示之結構作為上述通式(3)中之 X_2 ，

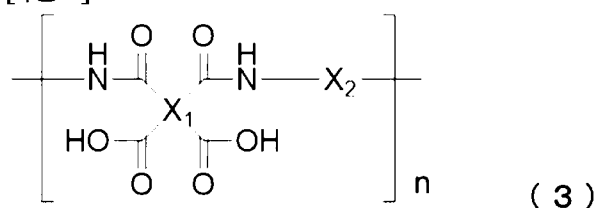
上述(e)醯亞胺化觸媒係咪唑化合物，且上述(e)醯亞胺化觸媒之含量相對於上述聚醯胺酸100質量份為5質量份以上。

< 9 >

一種樹脂組合物，其包含聚醯胺酸、(d)有機溶劑、及(e)醯亞胺化觸媒，

上述聚醯胺酸包含下述通式(3)所表示之結構單元：

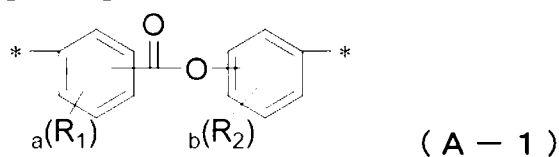
[化9]



{式中， X_1 表示四價有機基， X_2 表示二價有機基，並且 n 為正之整數，且

包含下述通式(A-1)：

[化10]



(式中， R_1 及 R_2 分別獨立地表示碳數1～20之一價有機基、或鹵素， a 及 b 分別獨立地為0～4之整數，並且*表示鍵結部)

所表示之結構作為上述通式(3)中之 X_2 ，

上述(e)醯亞胺化觸媒係咪唑化合物，且

上述聚醯胺酸之重量平均分子量為170,000以上。

< 10 >

如項目7或8之樹脂組合物，其中上述聚醯胺酸之重量平均分子量為170,000以上。

< 11 >

如項目1至10中任一項之樹脂組合物，其中上述(e)醯亞胺化觸媒之含量相對於上述聚醯胺酸-醯亞胺共聚物100質量份或上述聚醯胺酸100質量份為10質量份以上。

< 12 >

如項目1至11中任一項之樹脂組合物，其中上述(e)醯亞胺化觸媒係包含N-第三丁氧基羰基咪唑(N-Boc-咪唑)及/或1-甲基咪唑之咪唑化合物。

< 13 >

如項目1至12中任一項之樹脂組合物，其中上述聚醯胺酸-醯亞胺共聚物或上述聚醯胺酸之重量平均分子量為220,000以上。

< 14 >

如項目1至13中任一項之樹脂組合物，其進而包含沸點250℃～350℃之非質子性極性物質。

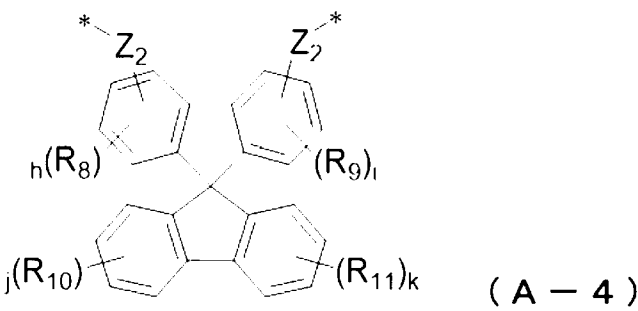
< 15 >

如項目14之樹脂組合物，其中上述非質子性極性物質為環丁砜。

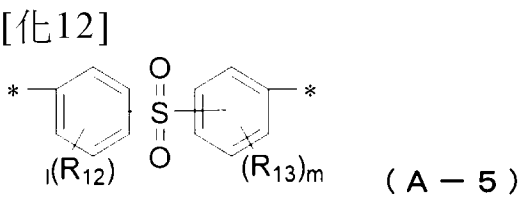
< 16 >

如項目1至15中任一項之樹脂組合物，其中上述通式(1)中之X₄或(3)中之X₂係選自由下述通式(A-4)、下述通式(A-5)及下述通式(A-6)：

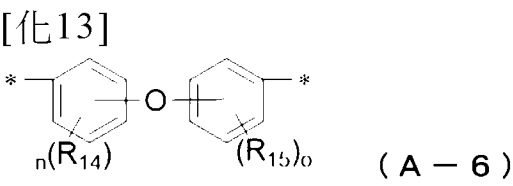
[化11]



{式中，R₈~R₁₁分別獨立地表示碳數1~20之一價有機基、或鹵素，並且h~k分別獨立地為0~4之整數，Z₂表示鍵結基，並且*表示鍵結部}



{式中，R₁₂及R₁₃分別獨立地表示碳數1~20之一價有機基、或鹵素，l及m分別獨立地為0~4之整數，並且*表示鍵結部}

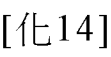


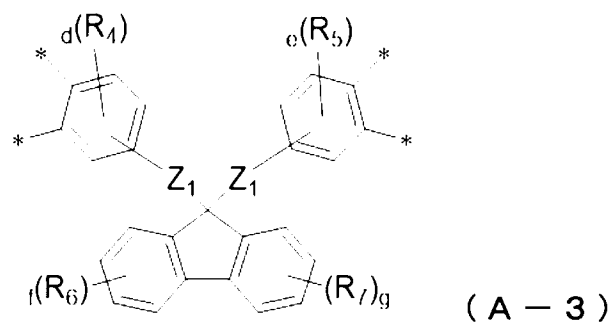
{式中，R₁₄及R₁₅分別獨立地表示碳數1~20之一價有機基、或鹵素，n及o分別獨立地為0~4之整數，並且*表示鍵結部}

所表示之結構所組成之群中之至少1種。

< 17 >

如項目1至6、11至16中任一項之樹脂組合物，其中上述通式(1)中之X₃係選自由下述通式(A-3)：





{式中，R₄～R₇分別獨立地表示碳數1～20之一價有機基、或鹵素，d～g分別獨立地為0～4之整數，Z₁表示鍵結基，並且*表示鍵結部}

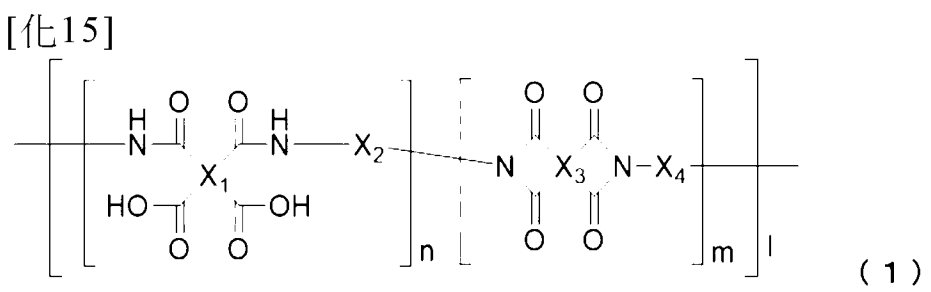
所表示之結構、源自4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐(ODPA)之結構、源自4,4'-(六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸酐(6FDA)之結構、源自聯苯四羧酸二酐(BPDA)之結構、及源自4,4'-聯苯雙(偏苯三甲酸單酯酸酐)(TAHQ)之結構所組成之群中之至少1種。

< 18 >

如項目1至6、11至17中任一項之樹脂組合物，其中上述(e)醯亞胺化觸媒之含量相對於上述聚醯胺酸-醯亞胺共聚之重複單元1莫耳為0.02～0.15莫耳%之範圍。

< 19 >

一種聚醯胺酸-醯亞胺共聚物，其特徵在於包含下述通式(1)所表示之結構單元L：



{式中，X₁及X₃表示四價有機基，X₂及X₄表示二價有機基，n、m、及l為正之整數，將包含X₁及X₂之結構單元稱為結構單元N，並且將包含

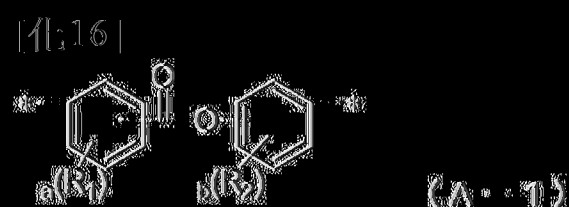
X_3 及 X_4 之結構單元稱為結構單元M，

於 X_2 係源自4-胺基苯甲酸4-胺基-3-氟苯酯之基之情形時，下述構成1、2除外：

1.於 X_3 係源自9,9-雙(3,4-二羧基苯基)茚二酸酐(BPAF)之基之情形時， X_2 係源自4,4'-二胺基二苯基醚、及/或2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺之基；及

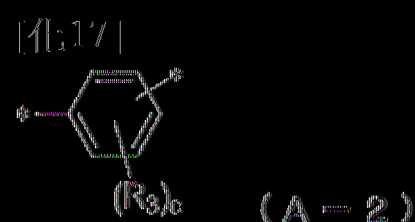
2. X_3 係源自降茛烷-2-螺- α -環戊酮- α' -螺-2''-降茛烷-5,5'',6,6''-四羧酸二酐之基；}，且

具有下述通式(A-1)：



{式中， R_1 及 R_2 分別獨立地表示碳數1~20之一價有機基、或鹵素， a 及 b 分別獨立地為0~4之整數，並且*表示鍵結部}

或下述通式(A-2)：



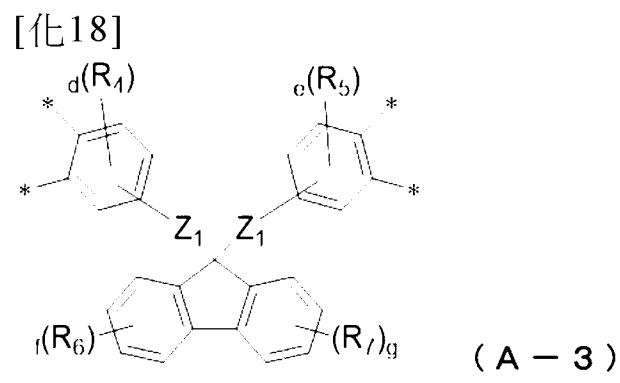
{式中， R_3 表示碳數1~20之一價有機基、或鹵素，並且 c 為0~4之整數。*表示鍵結部}

所表示之結構作為上述 X_2 。

<20>

如項目19之聚醯胺酸-醯亞胺共聚物，其中上述通式(1)中之 X_3 係選自

由下述通式(A-3)：

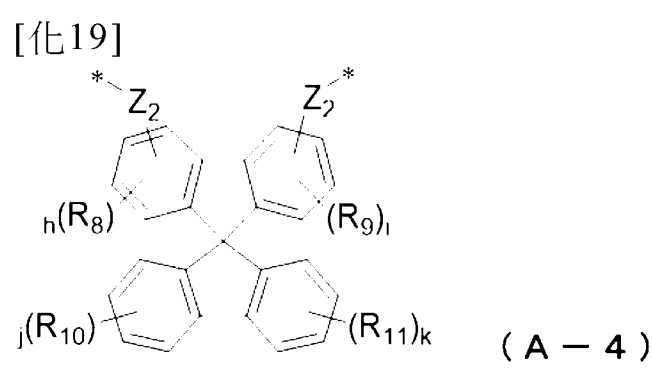


{式中，R₄～R₇分別獨立地表示碳數1～20之一價有機基、或鹵素，d～g分別獨立地為0～4之整數，Z₁表示鍵結基，並且*表示鍵結部}

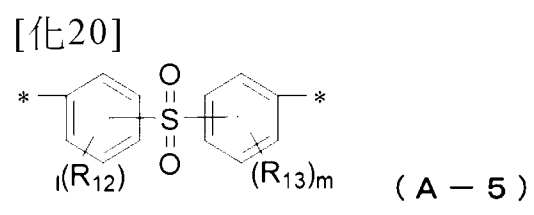
所表示之結構、源自4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐(ODPA)之結構、及源自4,4'-(六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸酐(6FDA)之結構所組成之群中之至少1種。

< 21 >

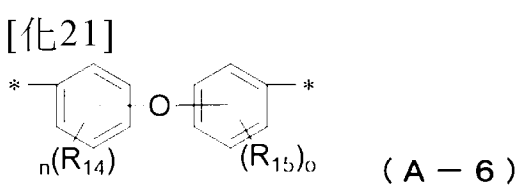
如項目19或20之聚醯胺酸-醯亞胺共聚物，其中上述通式(1)中之X₄具有選自由下述通式(A-4)、下述通式(A-5)及下述通式(A-6)：



{式中，R₈～R₁₁分別獨立地表示碳數1～20之一價有機基、或鹵素，並且h～k分別獨立地為0～4之整數，Z₂表示鍵結基，並且*表示鍵結部}



{式中， R_{12} 及 R_{13} 分別獨立地表示碳數1~20之一價有機基、或鹵素， l 及 m 分別獨立地為0~4之整數，並且*表示鍵結部，其中於上述 X_3 係源自9,9-雙(3,4-二羧基苯基)萘二酸酐(BPAF)之基之情形時，上述通式(A-5)係源自4,4'-二胺基二苯基砒之基之情形除外}

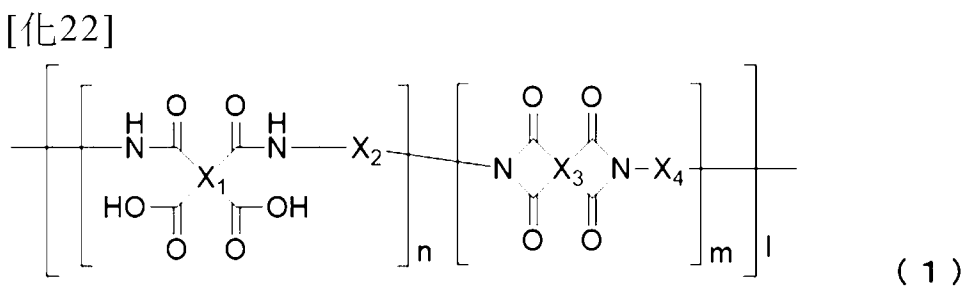


{式中， R_{14} 及 R_{15} 分別獨立地表示碳數1~20之一價有機基、或鹵素， n 及 o 分別獨立地為0~4之整數，並且*表示鍵結部}

所表示之結構所組成之群中之至少1種。

< 22 >

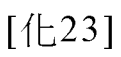
一種聚醯胺酸-醯亞胺共聚物，其特徵在於包含下述通式(1)所表示之結構單元L：

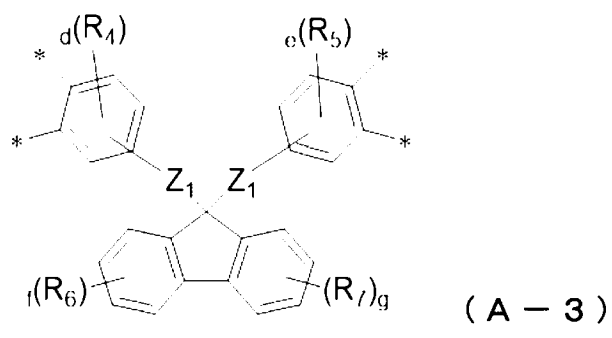


{式中， X_1 及 X_3 表示四價有機基， X_2 及 X_4 表示二價有機基， n 、 m 、及 l 為正之整數，將包含 X_1 及 X_2 之結構單元稱為結構單元N，將包含 X_3 及 X_4 之結構單元稱為結構單元M，且

X_4 係將源自4,4'-二胺基二苯基砒及/或2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺之基除外}，且

具有選自由下述通式(A-3)：



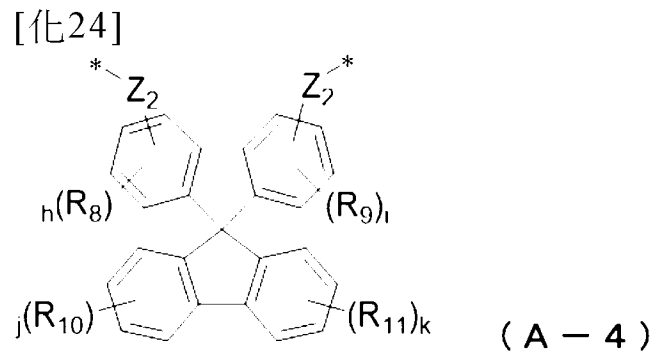


{式中，R₄~R₇分別獨立地表示碳數1~20之一價有機基、或鹵素，d~g分別獨立地為0~4之整數，Z₁表示鍵結基，並且*表示鍵結部}

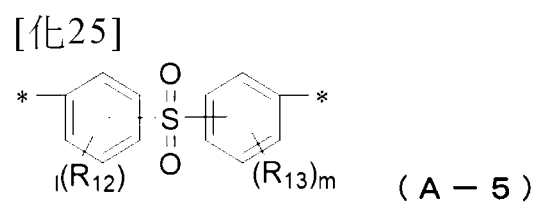
所表示之結構、源自4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐(ODPA)之結構、及源自4,4'-(六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸酐(6FDA)之結構所組成之群中之至少1種作為上述X₃。

< 23 >

如項目22之聚醯胺酸-醯亞胺共聚物，其中上述通式(1)中之X₄係選自由下述通式(A-4)、下述通式(A-5)及下述通式(A-6)：

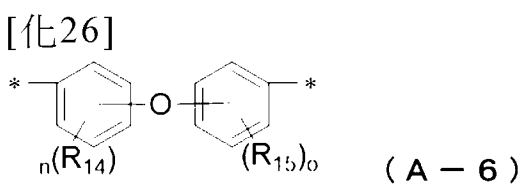


{式中，R₈~R₁₁分別獨立地表示碳數1~20之一價有機基、或鹵素，並且h~k分別獨立地為0~4之整數，Z₂表示鍵結基，並且*表示鍵結部}



{式中，R₁₂及R₁₃分別獨立地表示碳數1~20之一價有機基、或鹵素，i及j分別獨立地為0~4之整數，並且*表示鍵結部，其中於上述X₃係

源自9,9-雙(3,4-二羧基苯基)萸二酸酐(BPAF)之基之情形時，上述通式(A-5)係源自4,4'-二胺基二苯基砜之基之情形除外}



{式中，R₁₄及R₁₅分別獨立地表示碳數1~20之一價有機基、或鹵素，n及o分別獨立地為0~4之整數，並且*表示鍵結部}

所表示之結構所組成之群中之至少1種。

< 24 >

如項目19至23中任一項之聚醯胺酸-醯亞胺共聚物，其中構成上述通式(1)中之X₂之二胺成分與構成X₄之二胺成分之二胺組成或二胺種類之任一者不同。

< 25 >

如項目19至24中任一項之聚醯胺酸-醯亞胺共聚物，其中上述通式(1)中之X₁係選自由源自聯苯四羧酸二酐(BPDA)之結構、源自4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐(ODPA)之結構、及源自4,4'-聯苯雙(偏苯三甲酸單酯酸酐)(TAHQ)之結構所組成之群中之至少1種。

< 26 >

如項目19至25中任一項之聚醯胺酸-醯亞胺共聚物，其中上述通式(1)中所包含之X₁與X₂之莫耳比(X₂/X₁)為0.84~1.00，且上述通式(1)中所包含之X₃與X₄(X₄/X₃)之莫耳比為1.01~2.00。

< 27 >

如項目19至26中任一項之聚醯胺酸-醯亞胺共聚物，其中包含上述通式(1)中之X₁及X₂之聚醯胺酸之結構單元N與包含X₃及X₄之聚醯亞胺之結

構單元M之莫耳比(結構單元N之莫耳數：結構單元M之莫耳數)為60：40
～95：5之範圍。

<28>

一種樹脂組合物，其含有如項目19至27中任一項之聚醯胺酸-醯亞胺
共聚物、及(d)有機溶劑。

<29>

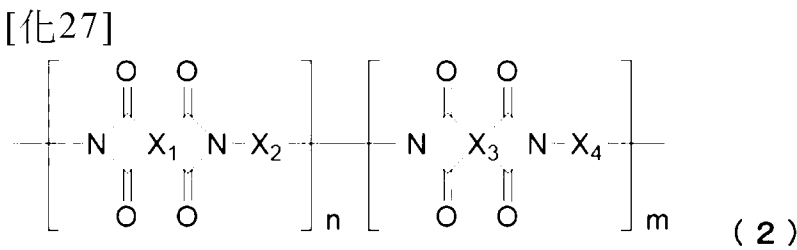
如項目28之樹脂組合物，其中上述樹脂組合物中所包含之全部聚合
物中，包含X₁及X₂之聚醯胺酸之結構單元N之比率為60～95莫耳%。

<30>

如項目28或29之樹脂組合物，其進而包含(e)醯亞胺化觸媒。

<31>

一種聚醯亞胺共聚物，其特徵在於包含下述通式(2)所表示之結構單
元：



{式中，X₁及X₃表示四價有機基，X₂及X₄表示二價有機基，並且n及
m為正之整數，將包含X₁及X₂之結構單元稱為結構單元N，並且將包含X₃
及X₄之結構單元稱為結構單元M，且

於X₂係源自4-胺基苯甲酸4-胺基-3-氟苯酯之基之情形時，下述構成
1、2除外：

1.於X₃係源自9,9-雙(3,4-二羧基苯基)第二酸酐(BPAF)之基之情形
時，X₂係源自4,4'-二胺基二苯基砜、及/或2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺之

基；及

2. X_3 係源自降蒈烷-2-螺- α -環戊酮- α' -螺-2''-降蒈烷-5,5'',6,6''-四羧酸二酐之基}，且

具有下述通式(A-1)：

[化28]



{式中， R_1 及 R_2 分別獨立地表示碳數1~20之一價有機基、或鹵素， a 及 b 分別獨立地為0~4之整數，並且*表示鍵結部}

或下述通式(A-2)：

[化29]



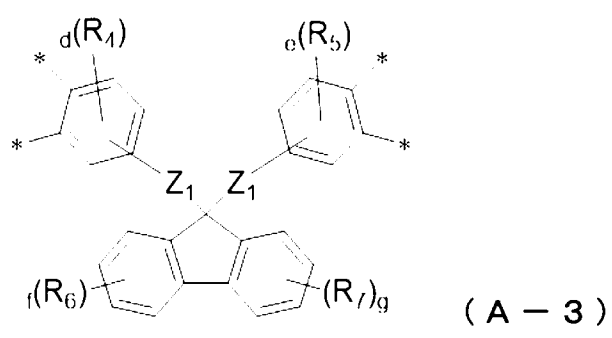
{式中， R_3 表示碳數1~20之一價有機基、或鹵素， c 為0~4之整數，並且*表示鍵結部}

所表示之結構作為上述 X_2 。

<32>

如項目31之聚醯亞胺共聚物，其中上述通式(2)中之 X_3 係選自由下述通式(A-3)：

[化30]

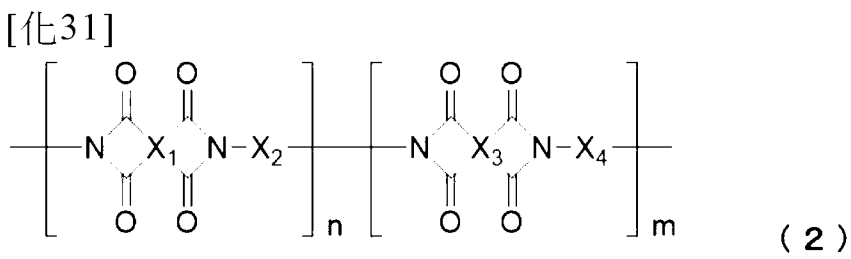


{式中，R₄~R₇分別獨立地表示碳數1~20之一價有機基、或鹵素，d~g分別獨立地為0~4之整數，Z₁表示鍵結基，並且*表示鍵結部}

所表示之結構、源自4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐(ODPA)之結構、及源自4,4'-(六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸酐(6FDA)之結構所組成之群中之至少1種。

< 33 >

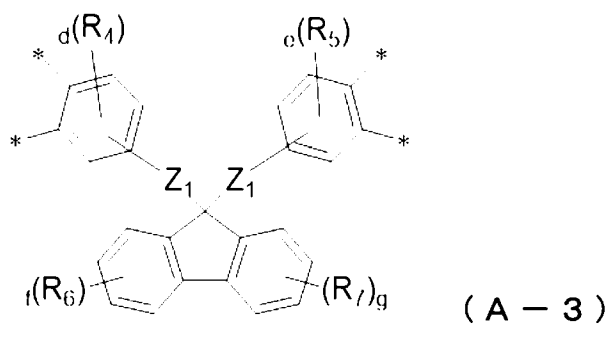
一種聚醯亞胺共聚物，其特徵在於具有下述通式(2)所表示之結構單元：



{式中，X₁及X₃表示四價有機基，X₂及X₄表示二價有機基，n及m為正之整數，將包含X₁及X₂之結構單元稱為結構單元N，將包含X₃及X₄之結構單元稱為結構單元M，且

X₄係將源自4,4'-二胺基二苯基砜、2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺之基除外}，且

包含選自由下述通式(A-3)：

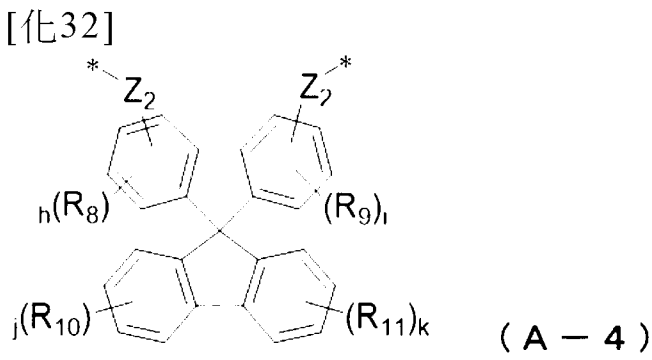


{式中，R₄~R₇分別獨立地表示碳數1~20之一價有機基、或鹵素，d~g分別獨立地為0~4之整數，Z₁表示鍵結基，並且*表示鍵結部}

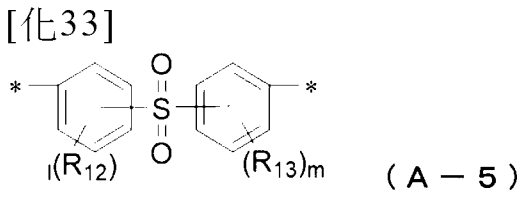
所表示之結構、源自4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐(ODPA)之結構、及源自4,4'-(六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸酐(6FDA)之結構所組成之群中之至少1種作為上述X₃。

< 34 >

如項目33之聚醯亞胺共聚物，其中上述通式(2)中之X₄係選自由下述通式(A-4)、下述通式(A-5)及下述通式(A-6)：

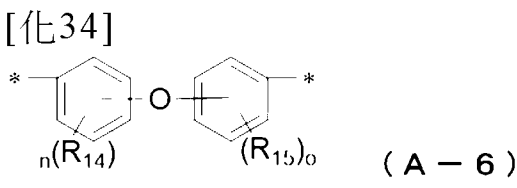


{式中，R₈~R₁₁分別獨立地表示碳數1~20之一價有機基、或鹵素，並且h~k分別獨立地為0~4之整數，Z₂表示鍵結基，並且*表示鍵結部}



{式中，R₁₂及R₁₃分別獨立地表示碳數1~20之一價有機基、或鹵素，l及m分別獨立地為0~4之整數，並且*表示鍵結部，於上述X₃係源自

9,9-雙(3,4-二羧基苯基)萘二酸酐(BPAF)之基之情形時，上述通式(A-5)係源自4,4'-二胺基二苯基砜之基之情形除外}



{式中， R_{14} 及 R_{15} 分別獨立地表示碳數1~20之一價有機基、或鹵素， n 及 o 分別獨立地為0~4之整數，並且*表示鍵結部}

所表示之結構所組成之群中之至少1種。

< 35 >

如項目31至34中任一項之聚醯亞胺共聚物，其中上述通式(2)中之 X_1 係選自由源自聯苯四羧酸二酐(BPDA)之結構、源自4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐(ODPA)之結構、及源自4,4'-聯苯雙(偏苯三甲酸單酯酸酐)(TAHQ)之結構所組成之群中之至少1種。

< 36 >

如項目31至35中任一項之聚醯亞胺共聚物，其中上述通式(2)中所包含之 X_1 與 X_2 之莫耳比(X_2/X_1)為0.84~1.00，且上述通式(2)中所包含之 X_3 與 X_4 (X_4/X_3)之莫耳比為1.01~2.00。

< 37 >

如項目31至36中任一項之聚醯亞胺共聚物，其中包含上述通式(2)中之 X_1 及 X_2 之聚醯亞胺之結構單元N與包含 X_3 及 X_4 之聚醯亞胺之結構單元M之莫耳比(結構單元N之莫耳數：結構單元M之莫耳數)為60：40~95：5之範圍。

< 38 >

一種樹脂組合物，其特徵在於：具有下述通式(I)所表示之聚醯亞胺

【0021】

圖1係表示作為本發明之一實施方式之顯示器之例的頂部發光型可撓性有機EL(Electroluminescence，電致發光)顯示器之較聚醯亞胺基板更靠上部之結構的模式圖。

【實施方式】**【0022】**

以下，對本發明之例示之實施方式(以下，簡記為「實施方式」)詳細地進行說明。再者，本發明並不限定於以下實施方式，可於其主旨之範圍內進行各種變化後實施。又，本發明中所記載之特性值只要無特別記載，則意指利用[實施例]之項中所記載之方法或業者理解為與其同等之方法所測得之值。

【0023】**<樹脂組合物>**

本發明之一態樣所提供之樹脂組合物包含含有(a)聚醯胺酸及/或(b)聚醯亞胺之(c)聚醯胺酸-醯亞胺共聚物、聚醯亞胺或聚醯胺酸、以及(d)有機溶劑，亦可視需要含有(e)醯亞胺化觸媒等其他成分。

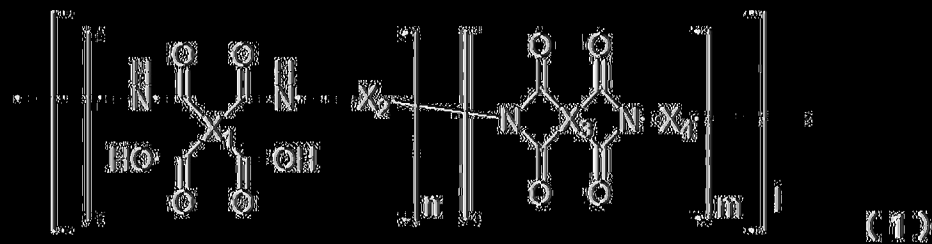
【0024】

以下，依序對各成分行說明。

【0025】**<第一實施方式>****(A)聚醯胺酸-醯亞胺共聚物**

本發明之第一實施方式提供一種聚醯胺酸-醯亞胺共聚物，其特徵在於包含下述通式(1)所表示之結構單元L：

[化38]



{式中， X_1 及 X_3 表示四價有機基， X_2 及 X_4 表示二價有機基， n 、 m 、 l 及 1 為正之整數，將包含 X_1 及 X_2 之結構單元稱為結構單元N，將包含 X_3 及 X_4 之結構單元稱為結構單元M}

且具有下述通式(A-1)：

[化39]



{式中， R_1 及 R_2 分別獨立地表示碳數1~20之一價有機基、或鹵素， a 及 b 分別獨立地為0~4之整數，並且*表示鍵結部}

或下述通式(A-2)：

[化40]

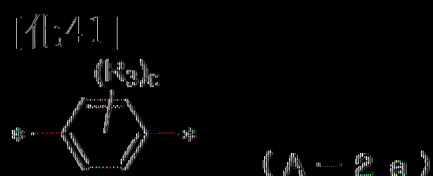


{式中， R_3 表示碳數1~20之一價有機基、或鹵素， c 為0~4之整數，並且*表示鍵結部}

所表示之結構作為 X_2 。

[(0026)]

又，作為通式(A-2)所表示之結構之具體例，可例舉下述通式(A-2a)：



{式中， R_3 、 c 及*如通式(A-2)中所定義}。

[(0027)]

第一實施方式之聚醯胺酸-醯亞胺共聚物可用作聚醯亞胺前驅物，使用其形成聚醯亞胺膜時線膨脹係數較低，殘留應力較低，霧度(Haze值)及黃度(YI值)較小。又，第一實施方式之聚醯胺酸-醯亞胺共聚物於使用其形成聚醯亞胺膜時，高溫區域下之黃度(YI值)較小，霧度(Haze值)較小。就此種觀點而言，較佳為第一實施方式之聚醯胺酸-醯亞胺共聚物之重量平均分子量為170,000以上，且/或較佳為於 X_2 係源自4-胺基苯甲酸4-胺基-3-氟苯酯之基之情形時，下述構成1、2除外：

構成1.於 X_3 係源自9,9'-雙(3,4-二羧基苯基)茚二酸酐(BPAF)之基之情形時， X_2 係源自4,4'-二胺基二苯基醚、及/或2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺之基；及

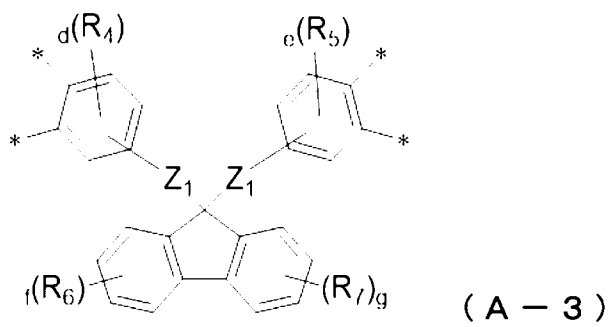
構成2. X_3 係源自降萘烷-2-螺- α -環戊酮- α' -螺-2"-降萘烷-5,5'',6,6''-四羧酸二酐之基。

[(0028)]

<第二實施方式>

本發明之第二實施方式提供一種聚醯胺酸-醯亞胺共聚物，其特徵在於包含上述通式(1)所表示之結構單元I，且包含選自由下述通式(A-3)：

[化42]



{式中，R₄~R₇分別獨立地表示碳數1~20之一價有機基、或鹵素，d~g分別獨立地為0~4之整數，Z₁表示鍵結基，並且*表示鍵結部}

所表示之結構、源自4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐(ODPA)之結構、源自4,4'-(六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸酐(6FDA)之結構、源自聯苯四羧酸二酐(BPDA)之結構、及源自4,4'-聯苯雙(偏苯三甲酸單酯酸酐)(TAHQ)之結構所組成之群中之至少1種作為X₁及/或X₃。

【0029】

第二實施方式之聚醯胺酸-醯亞胺前驅物製成聚醯亞胺膜時線膨脹係數較低，殘留應力較低，耐折彎性優異，霧度(Haze值)及黃度(YI值)較小。又，第二實施方式之聚醯胺酸-醯亞胺共聚物製成聚醯亞胺膜時，高溫區域下之黃度(YI值)較小，霧度(Haze值)較小。於第二實施方式中，就此種觀點而言，較佳為包含選自由通式(A-3)所表示之結構、源自ODPA之結構、及源自6FDA之結構所組成之群中之至少1種作為X₃，且/或較佳為於X₃係源自9,9-雙(3,4-二羧基苯基)萘二酸酐(BPAF)之基之情形時，X₄係將源自4,4'-二胺基二苯基砒及/或2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺之基除外。

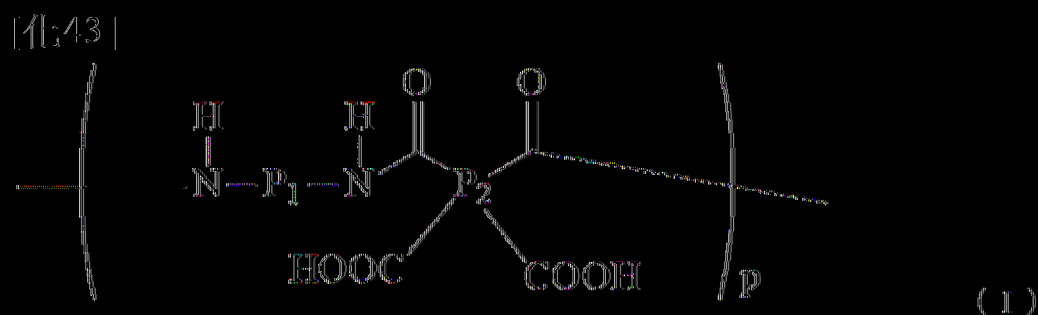
【0030】

<第三實施方式>

於本發明之第三實施方式中，樹脂組合物之特徵在於具有下述通式(I)所表示之聚醯亞胺前驅物、或者下述通式(I)所表示之聚醯亞胺前驅物

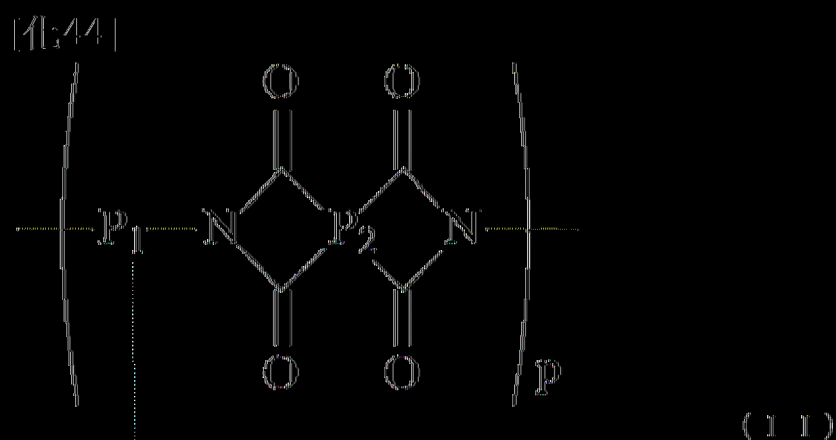
骨架及下述通式(II)所表示之聚醯亞胺骨架，且包含沸點 $250^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 之非質子性極性物質，或者樹脂組合物之特徵在於包含下述通式(II)所表示之聚醯亞胺、溶劑、及沸點 $250^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 之非質子性極性物質。

(聚醯亞胺前驅物)



{式中， P_1 表示二價有機基， P_2 表示四價有機基，且 p 表示正之整數}。

(聚醯亞胺樹脂)



{式中， P_1 表示二價有機基， P_2 表示四價有機基，且 p 表示正之整數}。

[(0031)]

第三實施方式之聚醯亞胺係藉由使聚醯亞胺前驅物熱醯亞胺化而獲得，亦可使之化學醯亞胺化。就所獲得之聚醯亞胺膜之透明性之觀點而言，較佳為熱醯亞胺化。又，樹脂組合物可含有醯亞胺化促進劑。

【0032】

第三實施方式之樹脂組合物藉由含有沸點 $250^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 之非質子性極性物質，於固化步驟(加熱步驟)中，該非質子性極性物質發揮例如 250°C 以上之高溫下之作為塑化劑之作用，樹脂變柔軟而具有流動性，製成聚醯亞胺樹脂膜(以下，亦稱為聚醯亞胺膜)時，可提高膜厚之面內均勻性，並且亦可降低YI。

【0033】

再者，第三實施方式之樹脂組合物亦可進而含有溶劑、例如非質子性溶劑。該非質子性溶劑應當與上述沸點 $250^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 之非質子性極性物質加以區別。

【0034】

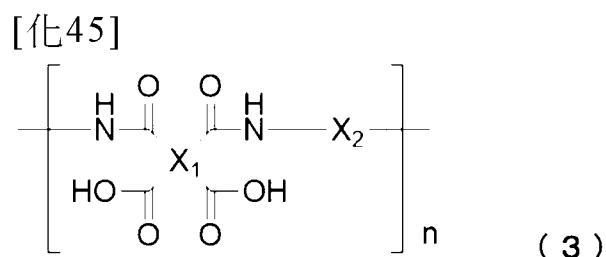
此處，通式(I)及(II)中之P₂基係酸酐殘基，該等可相同，亦可不同。
又，通式(I)及(II)中之P₁基係二胺殘基，該等可相同，亦可不同。

【0035】

<第四實施方式>

(B)聚醯胺酸

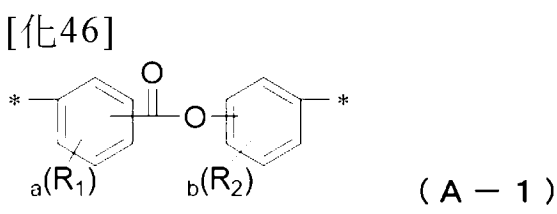
於本發明之第四實施方式中，提供一種聚醯胺酸、或包含源自其之結構單元之聚醯胺酸-醯亞胺共聚物，該聚醯胺酸之特徵在於包含下述通式(3)所表示之結構單元：



{式中， X_1 表示四價有機基， X_2 表示二價有機基，並且 n 為正之整

數，且

具有下述通式(A-1)：



(式中，R₁及R₂分別獨立地表示碳數1～20之一價有機基、或鹵素，a及b分別獨立地為0～4之整數，並且*表示鍵結部)

所表示之結構作為上述通式(3)中之X₂}，且

係與特定之(e)醯亞胺化觸媒一起調配或聚醯胺酸之重量平均分子量為170,000以上。第四實施方式之聚醯胺酸或包含源自其之結構單元之聚醯胺酸-醯亞胺共聚物可減少紅外線(IR)固化時之聚醯亞胺膜之缺陷。

【0036】

第一、第二、第三及第四實施方式之特徵可進行組合或互換。第一、第二、第三及第四實施方式係共通之構成，以下對較佳之構成等進行說明。

【0037】

(a)＜聚醯胺酸部之實施方式＞

構成本發明之聚醯胺酸-醯亞胺共聚物之聚醯胺酸部分係上述通式(1)中之結構單元N所表示之部分。

【0038】

上述通式(1)中，X₁係四價有機基，聚醯亞胺前驅物中所存在之複數個X₁可彼此相同，亦可不同。作為X₁，可例示源自下述四羧酸二酐之四價有機基。

【0039】

作為四羧酸二酐，可例示碳數為8～36之芳香族四羧酸二酐、碳數為6～50之脂肪族四羧酸二酐、及碳數為6～36之脂環式四羧酸二酐。其中，就高溫區域下之黃度之觀點而言，較佳為碳數為8～36之芳香族四羧酸二酐。此處所言之碳數中亦包含羧基中所包含之碳之數量。

【0040】

作為上述碳數為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，亦記載為6FDA)、5-(2,5-二氧四氫-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，亦記載為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，亦記載為BPDA)、3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸二酐(以下，亦記載為DSDA)、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-乙烯-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，亦記載為ODPA)、對苯雙(偏苯三酸酐)(以下，亦記載為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,-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-蒽四羧酸二酐、2,3,6,7-蒽四羧酸二酐、1,2,7,8-菲四羧酸二酐等。

【0041】

作為碳數為6～50之脂肪族四羧酸二酐，例如可例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，例如可例舉：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、環戊酮雙螺降萘烷四羧酸二酐(以下，亦記載為CPODA)、3,3',4,4'-二環己基四羧酸二酐、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、硫基-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、二環[2,2,2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、REL-[1S,5R,6R]-3-氧雜二環[3,2]辛烷-2,4-二酮-6-螺-3'-(四氫呋喃-2',5'二酮)、4-(2,5-二氧雜四氫呋喃-3-基)-1,2,3,4-四氫化萘-1,2-二羧酸酐、乙二醇-雙-3,4-二羧酸酐苯基)醚等。

【0042】

於較佳之一態樣中，X₁係源自選自由均苯四甲酸二酐(PMDA)、聯苯四羧酸二酐(BPDA)、4,4'-聯苯基雙(偏苯三甲酸單酯酸酐)(TAHQ)、9,9-雙(3,4-二羧基苯基)萘二酸酐(BPAF)、3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸二酐

(DSDA)、4,4'-氧二鄰苯二甲酸酐(ODPA)、及環戊酮雙螺降萘烷四羧酸二酐(CPODA)所組成之群中之至少1種。

【0043】

就線膨脹係數(CTE)、耐化學品性、玻璃轉移溫度(Tg)、及高溫區域下之黃度之平衡性之觀點而言，較佳為PMDA、BPDA、DSDA、TAHQ、ODPA、及CPODA，更佳為BPDA、TAHQ、及ODPA。

【0044】

聚醯胺酸-醯亞胺共聚物例如亦可為作為聚醯亞胺前驅物，於無損其性能之範圍內除上述四羧酸二酐以外亦使用二羧酸而獲得者。藉由使用此種前驅物，於所獲得之膜中，可調整機械伸長率之提高、玻璃轉移溫度之提高、黃度之降低等各性能。作為此種二羧酸，可例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之至少1種化合物。此處所言之碳數亦包含羧基中所包含之碳之數量。該等之中，較佳為具有芳香環之二羧酸。

【0045】

作為二羧酸，具體而言，例如可例舉：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-萘二甲酸、2,3-萘二甲酸、1,5-萘二甲酸、2,6-萘二甲酸、4,4'-磺醯基二苯甲酸、3,4'-磺醯基二苯甲酸、3,3'-磺醯基二苯甲酸、4,4'-氧基二苯甲酸、3,4'-氧基二苯甲酸、3,3'-氧基二苯甲酸、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、

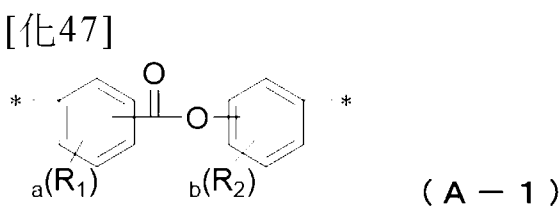
9,9-雙(4-(3-羧基苯氧基)苯基)蒽、4,4'-雙(4-羧基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(3-羧基苯氧基)聯苯、3,4'-雙(4-羧基苯氧基)聯苯、3,4'-雙(3-羧基苯氧基)聯苯、3,3'-雙(4-羧基苯氧基)聯苯、3,3'-雙(3-羧基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(4-羧基苯氧基)-對聯三苯、4,4'-雙(4-羧基苯氧基)-間聯三苯、3,4'-雙(4-羧基苯氧基)-對聯三苯、3,3'-雙(4-羧基苯氧基)-對聯三苯、3,4'-雙(4-羧基苯氧基)-間聯三苯、3,3'-雙(4-羧基苯氧基)-間聯三苯、4,4'-雙(3-羧基苯氧基)-對聯三苯、4,4'-雙(3-羧基苯氧基)-間聯三苯、3,4'-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號手冊所記載之5-胺基間苯二甲酸衍生物等。於使該等二羧酸與聚合物實際共聚合之情形時，亦可以自亞硫醯氯等衍生之醯氯體、活性酯體等形態使用。

【0046】

上述通式(1)中， X_2 係二價有機基，較佳為下述通式(A-1)所表示之結構、下述通式(A-4)所表示之結構、下述通式(A-5)所表示之結構、下述通式(A-6)所表示之結構、及源自下述通式(B-1)所表示之二胺之結構、或源自BAFL、BFAF、BAOFL、44DAS、33DAS、44ODA、34ODA等之結構。作為 X_2 ，就高溫區域下之黃度(YI值)之觀點而言，較佳為源自4-胺基苯基-4-胺基苯甲酸酯之結構，就霧度(HAZE值)之觀點而言，較佳為源自4-胺基苯甲酸4-胺基-3-氟苯酯(APAB)、對苯二胺(pPD)、BAFL、及BFAF之至少1種結構。

【0047】

通式(1)中之X₂之結構於一態樣中，係由下述通式(A-1)所表示：



{式中，R₁及R₂分別獨立地表示碳數1～20之一價有機基、或鹵素，a及b分別獨立地為0～4之整數，並且*表示鍵結部}。

【0048】

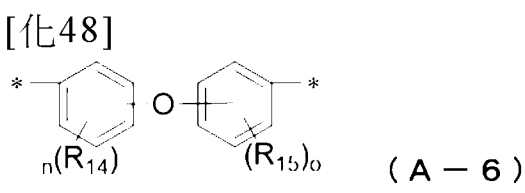
此處，R₁及R₂並無限定，分別獨立地為碳數1～20之一價有機基、氫(a及/或b=0之情形)或鹵素即可。作為此種有機基，例如可例舉：甲基、乙基、丙基等烷基、三氟甲基等含鹵素之基、甲氧基、乙氧基等烷氧基；於a及/或b=0之情形時可為氫，或者作為鹵素，可例舉氟等。其中，就高溫區域下之黃度(YI值)之觀點而言，較佳為氫、及/或苯基，就霧度(Haze值)之觀點而言，較佳為選自由氫、甲基、及氟所組成之群中之至少一者。

【0049】

此處，a及b並無限定，分別為0～4之整數即可。其中，就黃度(YI值)、及殘留應力之觀點而言，較佳為0～2之整數，就高溫區域下之黃度(YI值)之觀點而言，尤佳為0。

【0050】

通式(1)中之X₂之結構於一態樣中，係由下述通式(A-6)所表示：



{式中，R₁₄及R₁₅分別獨立地表示碳數1～20之一價有機基、或鹵

素， n 及 o 分別獨立地為 $0\sim 4$ 之整數，並且 $*$ 表示鍵結部}。

[(0051)]

此處， R_{14} 及 R_{15} 並無限定，分別獨立地為碳數 $1\sim 20$ 之一價有機基、氫(n 及 $o=0$ 之情形)或鹵素即可。作為此種有機基，例如可例舉：甲基、乙基、丙基等烷基、三氟甲基等含鹵素之基、甲氧基、乙氧基等烷氧基等；於 n 及 $o=0$ 之情形時可為氫，或者作為鹵素，可例舉氟等。其中，就高溫區域下之黃度(YI值)之觀點而言，較佳為氫、及/或苯基，就霧度(Haze值)之觀點而言，較佳為選自由氫、甲基、及氟所組成之群中之至少一者。

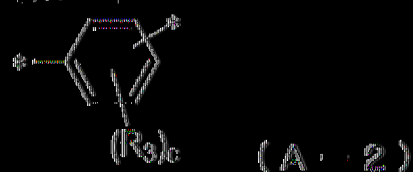
[(0052)]

此處， n 及 o 並無限定，分別為 $0\sim 4$ 之整數即可。其中，就黃度(YI值)、及殘留應力之觀點而言，較佳為 $0\sim 2$ 之整數，就高溫區域下之黃度(YI值)之觀點而言，尤佳為 0 。

[(0053)]

通式(1)中之 X_2 之結構於一態樣中，係由下述通式(A-2)所表示：

[化49]



{式中， R_3 表示碳數 $1\sim 20$ 之一價有機基、或鹵素， c 為 $0\sim 4$ 之整數，並且 $*$ 表示鍵結部}。

[(0054)]

此處， R_3 並無限定，分別獨立地為碳數 $1\sim 20$ 之一價有機基、氫($c=0$ 之情形)或鹵素即可。作為此種有機基，例如可例舉：甲基、乙基、丙基

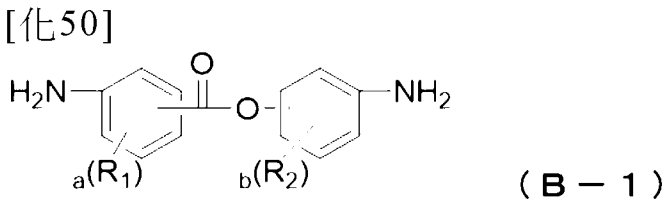
等烷基、三氟甲基等含鹵素之基、甲氧基、乙氧基等烷氧基；於 $c=0$ 之情形時可為氫，或者作為鹵素，可例舉氟等。其中，就高溫區域下之黃度(YI值)之觀點而言，較佳為氫，就霧度(Haze值)之觀點而言，較佳為甲基、及/或氟。

【0055】

此處， c 並無限定，分別為 $0\sim 4$ 之整數即可。其中，就黃度(YI值)、及殘留應力之觀點而言，較佳為 $0\sim 2$ 之整數，就高溫區域下之黃度(YI值)之觀點而言，尤佳為 0 。

【0056】

通式(A-1)所表示之結構單元於一態樣中，係源自下述通式(B-1)所表示之二胺：



{式中， R_1 、 R_2 、 a 及 b 係與通式(A-1)同樣地定義}。

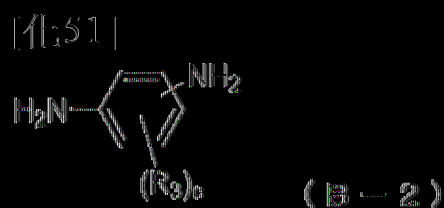
【0057】

作為通式(B-1)所表示之二胺，更具體而言，可例示：4-胺基苯基-4-胺基苯甲酸酯(以下，亦記載為APAB)、2-甲基-4-胺基苯基-4-胺基苯甲酸酯(以下，亦記載為2Me-APAB)、3-甲基-4-胺基苯基-4-胺基苯甲酸酯(以下，亦記載為3Me-APAB)、2-氟-4-胺基苯基-4-胺基苯甲酸酯(以下，亦記載為2F-APAB)、3-氟-4-胺基苯基-4-胺基苯甲酸酯(以下，亦記載為3F-APAB)、3-甲基-4-胺基苯基-3-甲基-4-胺基苯甲酸酯(以下，亦記載為3,3Me-APAB)等；就高溫區域下之黃度(YI值)之觀點而言，較佳為

APAB，就霧度(Haze值)減小之觀點而言，較佳為APAB、3Me-APAB、及3F-APAB。

[(0058)]

通式(A-2)所表示之結構單元於一態樣中，係源自下述通式(B-2)所表示之二胺：



{式中，R₃、及c係與通式(A-2)同樣地定義}。

[(0059)]

作為通式(B-2)所表示之二胺，更具體而言，可例示對苯二胺(pPD)、間苯二胺、3,5-二胺基苯甲酸等，就高溫下之耐熱性之觀點而言，較佳為pPD。

[(0060)]

聚醯胺酸、聚醯亞胺、聚醯胺酸-醯亞胺共聚物、及聚醯亞胺共聚物分別可於無損黃度、霧度、殘留應力等之範圍內，除上述通式(B-1)及通式(B-2)所表示之二胺以外或代替通式(B-1)及通式(B-2)所表示之二胺而使用其他二胺。

[(0061)]

作為其他二胺，例如可例舉：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、3,3'-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'-二胺基二苯甲烷、3,4'-二胺基二苯甲烷、3,3'-二胺基二苯甲

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]砒、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1種以上。上述其他二胺於總二胺中之含量較佳為20莫耳%以下，尤佳為10莫耳%以下。另一方面，就高溫下之耐熱性之觀點而言，較佳為所使用之二胺中不包含聚矽氧系二胺。例如，可例舉可作為聚矽氧系二胺市售品而獲取之信越化學工業股份有限公司製造之「X-22-9409」、「X-22-1660B-3」等。

【0062】

上述通式(1)中所包含之聚醯胺酸部中之 X_1 與 X_2 之莫耳比(X_2/X_1)較佳為0.84~1.00或0.85~1.2，更佳為0.90~1.1，進而較佳為0.92~1.00。若 X_1/X_2 為0.84以上或0.85以上，則殘留應力降低，YI降低。若 X_1/X_2 為1.2以下或1.00以下，則伸長率、斷裂強度等機械特性優異。

【0063】

聚醯胺酸及聚醯胺酸部之重量平均分子量(Mw)較佳為1,000以上，更佳為1,000~300,000或2,639~300,000，進而較佳為10,000~200,000或10,000~250,000，尤佳為30,000~200,000。若重量平均分子量為1,000以上，則伸長率、斷裂強度等機械特性優異，殘留應力降低，YI降低。若重量平均分子量為300,000以下，則於聚醯胺酸之合成時容易控制重量平

均分子量，可獲得黏度適度之樹脂組合物，樹脂組合物之塗佈性變佳。又，若聚醯胺酸及聚醯胺酸部之 M_w 為170,000以上，則有透明性、霧度、耐熱性及線膨脹係數優異之傾向，故較佳，更佳為220,000以上之 M_w ，該傾向於具有上述通式(A-1)所表示之結構作為通式(1)中之 X_2 時顯著。於本發明中，重量平均分子量係使用凝膠滲透層析法(以下，亦稱為GPC)作為標準聚苯乙烯換算值而求出之值。

【0064】

(b)＜聚醯亞胺部之實施方式＞

構成本發明之聚醯胺酸-醯亞胺共聚物之聚醯亞胺部分係由上述通式(1)中之結構單元M所表示之部分。

【0065】

於上述通式(1)中， X_3 係四價有機基，較佳為源自選自下述通式(A-3)所表示之結構、或4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐(ODPA)、及4,4'-(六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸酐(6FDA)中之至少1者之結構，可使用源自上述＜聚醯胺酸部之實施方式＞中所記載之四羧酸二酐之四價有機基。又，可用作聚醯亞胺前驅物之聚醯胺酸-醯亞胺共聚物中所存在之複數個 X_3 可彼此相同，亦可不同，可與 X_1 相互相同，亦可不同。

【0066】

作為 X_3 ，就高溫區域下之黃度(YI值)之觀點而言，較佳為源自9,9-雙(3,4-二羧基苯基)萘二酸酐(BPAF)之結構，就殘留應力之觀點而言，較佳為源自ODPA之結構。

【0067】

作為可除上述BPAF、ODPA及6FDA以外或代替其等而使用之四羧酸

二酐，可例示碳數為8～36之芳香族四羧酸二酐、碳數為6～50之脂肪族四羧酸二酐、及碳數為6～36之脂環式四羧酸二酐。其中，就高溫區域下之黃度之觀點而言，較佳為碳數為8～36之芳香族四羧酸二酐。此處所言之碳數中亦包含羧基中所包含之碳之數量。

【0068】

作為上述碳數為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，亦記載為6FDA)、5-(2,5-二氧四氫-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，亦記載為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，亦記載為BPDA)、3,3',4,4'-二苯基砜四羧酸二酐(以下，亦記載為DSDA)、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，亦記載為ODPA)、對苯雙(偏苯三酸酐)(以下，亦記載為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,-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-蒽四羧酸二酐、2,3,6,7-蒽四羧酸二酐、1,2,7,8-菲四羧酸二酐等。

【0069】

作為碳數為6～50之脂肪族四羧酸二酐，例如可例舉：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，例如可例舉：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、環戊酮雙螺降萘烷四羧酸二酐(以下，亦記載為CPODA)、3,3',4,4'-二環己基四羧酸二酐、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、硫基-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、二環[2,2,2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、REL-[1S,5R,6R]-3-氧雜二環[3,2]辛烷-2,4-二酮-6-螺-3'-(四氫呋喃-2',5'-二酮)、4-(2,5-二氧雜四氫呋喃-3-基)-1,2,3,4-四氫化萘-1,2-二羧酸酐、乙二醇-雙-3,4-二羧酸酐苯基)醚等。

【0070】

於較佳之一態樣中，X₁或X₃係源自選自由均苯四甲酸二酐(PMDA)、聯苯四羧酸二酐(BPDA)、4,4'-聯苯基雙(偏苯三甲酸單酯酸酐)(TAHQ)、9,9-雙(3,4-二羧基苯基)萘二酸酐(BPAF)、3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸二酐(DSDA)、4,4'-氧二鄰苯二甲酸酐(ODPA)、及環戊酮雙螺降

茛烷四羧酸二酐(CPODA)所組成之群中之至少一者。

【0071】

就線膨脹係數(CTE)、耐化學品性、玻璃轉移溫度(Tg)、及高溫區域下之黃度之平衡性之觀點而言，較佳為PMDA、BPDA、DSDA、TAHQ、及CPODA，更佳為BPDA、及TAHQ。

【0072】

關於聚醯胺酸-醯亞胺共聚物，例如，亦可為於無損其性能之範圍內，除上述四羧酸二酐以外還使用二羧酸作為聚醯亞胺前驅物而獲得者。藉由使用此種前驅物，於所獲得之膜中，可調整機械伸長率之提高、玻璃轉移溫度之提高、黃度之降低等各性能。作為此種二羧酸，可例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之至少1種化合物。此處之碳數亦包括羧基中所包含之碳之數量。其中，較佳為具有芳香環之二羧酸。

【0073】

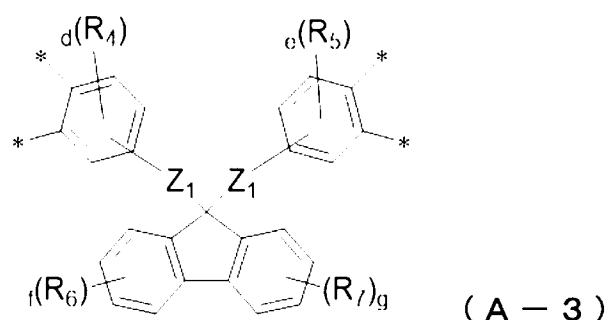
作為二羧酸，具體而言，例如可例舉：間苯二甲酸、對苯二甲酸、4,4'-聯苯二羧酸、3,4'-聯苯二羧酸、3,3'-聯苯二羧酸、1,4-萘二甲酸、2,3-萘二甲酸、1,5-萘二甲酸、2,6-萘二甲酸、4,4'-磺醯基二苯甲酸、3,4'-磺醯基二苯甲酸、3,3'-磺醯基二苯甲酸、4,4'-氧基二苯甲酸、3,4'-氧基二苯甲酸、3,3'-氧基二苯甲酸、2,2-雙(4-羧基苯基)丙烷、2,2-雙(3-羧基苯基)丙烷、2,2'-二甲基-4,4'-聯苯二羧酸、3,3'-二甲基-4,4'-聯苯二羧酸、2,2'-二甲基-3,3'-聯苯二羧酸、9,9-雙(4-(4-羧基苯氧基)苯基)蒾、9,9-雙(4-(3-羧基苯氧基)苯基)蒾、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號手冊所記載之5-胺基間苯二甲酸衍生物等。於使該等二羧酸與聚合物實際共聚合之情形時，亦可以自亞硫醯氯等衍生之醯氯體、活性酯體等形態使用。

【0074】

通式(1)或下述通式(2)中之 X_3 之結構於一態樣中，係由下述通式(A-3)：

[化52]



{式中， $R_4 \sim R_7$ 分別獨立地表示碳數1~20之一價有機基或鹵素， $d \sim g$ 分別獨立地為0~4之整數， Z_1 表示鍵結基，並且*表示鍵結部}

所表示、或係源自4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐(ODPA)、及4,4'-(六氟亞

異丙基)二鄰苯二甲酸酐(6FDA)。

【0075】

此處， $R_6 \sim R_9$ 並無限定，分別獨立地為碳數1～20之一價有機基、氫($d \sim g = 0$ 之情形)或鹵素即可。作為此種有機基，可例舉：甲基、乙基、丙基等烷基、三氟甲基等含鹵素之基、甲氧基、乙氧基等烷氧基；於 $d \sim g = 0$ 之情形時可為氫，或者作為鹵素，可例舉氟等。其中，就高溫區域下之黃度(YI值)之觀點而言，較佳為氫，就霧度(Haze值)之觀點而言，較佳為氟。

【0076】

此處，作為 Z_1 ，可例示單鍵、亞甲基、伸乙基、醚、酮等。其中，就高溫區域下之YI之觀點而言，更佳為單鍵，就殘留應力之觀點而言，較佳為單鍵及醚。

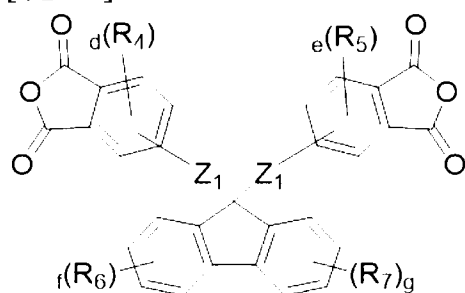
【0077】

此處， $d \sim g$ 並無限定，分別為0～4之整數即可。其中，就黃度(YI值)、及殘留應力之觀點而言，較佳為0～2之整數，就高溫區域下之黃度(YI值)之觀點而言，尤佳為0。

【0078】

通式(A-3)所表示之結構單元於一態樣中，係源自下述通式(B-3)所表示之酸二酐：

[化53]



(B-3)

第 48 頁(發明說明書)

{式中， $R_4 \sim R_7$ 、 $d \sim g$ 、及 Z_1 係與通式(A-3)同樣地定義， d 及 e 較佳為分別獨立地為0～3之整數， f 及 g 較佳為分別獨立地為0～4之整數}。

【0079】

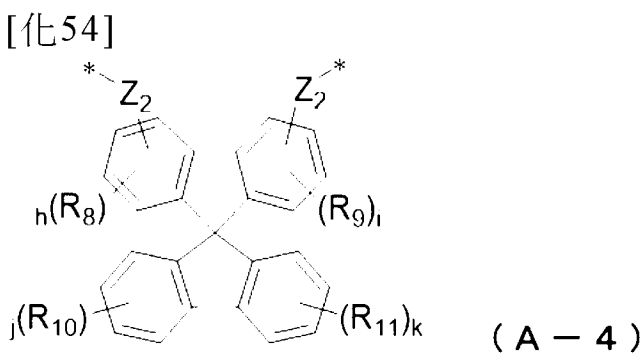
作為通式(B-3)所表示之酸二酐，更具體而言，可例示9,9-雙(3,4-二羧基苯基)萘二酸酐(BPAF)、9,9-雙[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]萘二酸酐(BPF-PA)等，就霧度(Haze值)減小之觀點及高溫區域而言，較佳為BPAF，就殘留應力之觀點而言，較佳為BPAF及BPF-PA。

【0080】

於通式(1)或下述通式(2)中， X_4 係二價有機基，較佳為下述通式(A-4)～(A-6)之至少一者所表示之結構，可使用源自上述＜聚醯胺酸部之實施方式＞中所記載之二胺之二價有機基。又，聚醯亞胺中或聚醯亞胺部中所存在之複數個 X_4 可彼此相同，亦可不同，就製成聚醯亞胺時同時實現相反性能之觀點而言，較佳為與 X_2 不同，更佳為構成 X_2 之二胺成分與構成 X_4 之二胺成分之二胺組成或二胺種類之任一者不同。

【0081】

通式(1)或下述通式(2)中之 X_4 之結構於一態樣中，係由下述通式(A-4)所表示：



{式中， $R_8 \sim R_{11}$ 分別獨立地表示碳數1～20之一價有機基、或鹵素， $h \sim k$ 分別獨立地為0～4之整數， Z_2 表示鍵結基，並且*表示鍵結部}。

【0082】

此處， $R_8 \sim R_{11}$ 並無限定，分別獨立地為碳數1～20之一價有機基、氫($h \sim k = 0$ 之情形)或鹵素即可。作為此種有機基，可例舉：甲基、乙基、丙基等烷基、三氟甲基等含鹵素之基、甲氧基、乙氧基等烷氧基；於 $h \sim k = 0$ 之情形時可為氫，或者作為鹵素，可例舉氟等。其中，就高溫區域下之黃度(YI值)之觀點而言，較佳為氫，就霧度(Haze值)之觀點而言，較佳為氟。

【0083】

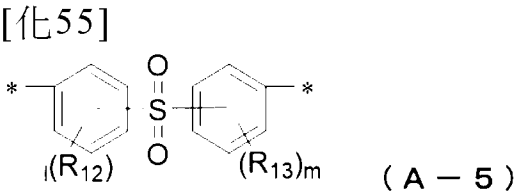
此處， $h \sim k$ 並無限定，分別為0～4之整數即可。其中，就黃度(YI值)、及殘留應力之觀點而言，較佳為0～2之整數，就高溫區域下之黃度(YI值)之觀點而言，尤佳為0。

【0084】

作為 Z_2 ，可例示單鍵、亞甲基、乙烯基、醚、酮等。其中，就高溫區域下之YI之觀點而言，較佳為單鍵。

【0085】

通式(1)或下述通式(2)中之 X_4 之結構於一態樣中，係由下述通式(A-5)所表示：



{式中， R_{12} 及 R_{13} 分別獨立地表示碳數1～20之一價有機基或鹵素， l 及 m 分別獨立地為0～4之整數，並且*表示鍵結部，其中於上述通式(1)之 X_2 係源自4-胺基苯甲酸4-胺基-3-氟苯酯之基，且 X_3 係源自9,9-雙(3,4-二羧基苯基)茚二酸酐(BPAF)之基之情形時，通式(A-5)係將4,4'-二胺基二苯

基磺或源自其之基除外}。

【0086】

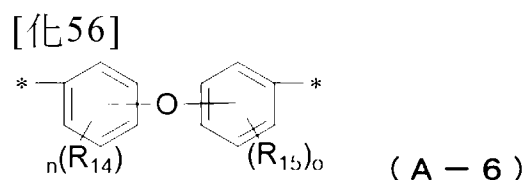
此處， R_{12} 、 R_{13} 並無限定，分別獨立地為碳數1~20之一價有機基或氟等鹵素即可。作為此種有機基，可例舉：甲基、乙基、丙基等烷基、三氟甲基等含鹵素之基、苯基、萘基等芳基、甲氧基、乙氧基等烷氧基等。其中，就高溫區域下之YI之觀點而言，較佳為甲基。

【0087】

此處， l 、 m 並無限定，為0~4之整數即可。其中，就YI、殘留應力之觀點而言，較佳為0~2之整數，就高溫區域下之YI之觀點而言，尤佳為0。

【0088】

通式(1)或下述通式(2)中之 X_4 之結構於一態樣中，係由下述通式(A-6)所表示：

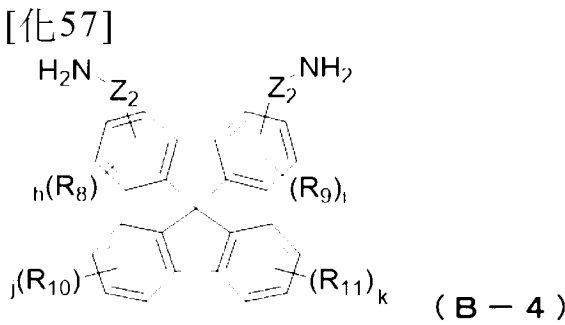


{式中， R_{14} 及 R_{15} 分別獨立地表示碳數1~20之一價有機基、或鹵素， n 及 o 分別獨立地為0~4之整數，並且*表示鍵結部}。

此處， R_{14} 、及 R_{15} 並無限定，分別獨立地為碳數1~20之一價有機基即可。作為此種有機基，可例舉：甲基、乙基、丙基等烷基；三氟甲基等含鹵素之基；苯基、萘基等芳基；甲氧基、乙氧基等烷氧基；等。其中，就高溫區域下之YI之觀點而言，較佳為甲基及苯基。此處， n 及 o 並無限定，為0~4之整數即可。其中，就YI與殘留應力之觀點而言，較佳為0~2之整數，就高溫區域下之YI之觀點而言，尤佳為0。

【0089】

通式(A-4)所表示之結構單元於一態樣中，係源自下述通式(B-4)所表示之二胺：



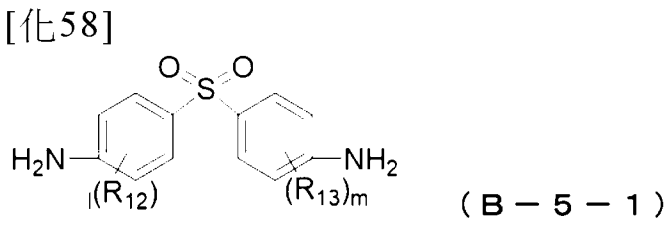
{式中， $R_8 \sim R_{11}$ 及 $h \sim k$ 係與通式(A-4)同樣地定義}。

【0090】

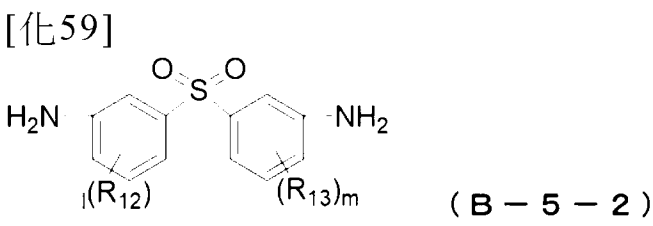
作為通式(B-4)所表示之二胺，更具體而言，可例示9,9-雙(4-胺基苯基)萘(BAFL)、9,9-雙(3-氟-4-胺基苯基)萘(BFAF)、9,9-雙(4-(胺基苯氧基)苯基)萘(BAOFL)等，就高溫下之黃度(YI值)之觀點而言，較佳為BFAF，就霧度(Haze值)減小之觀點而言，較佳為BAFL。

【0091】

又，通式(A-5)所表示之結構單元於一態樣中，係源自下述通式(B-5-1)：



或者下述通式(B-5-2)：



{式中， R_{12} 及 R_{13} 、 l 及 m 係與通式(A-5)同樣地定義}

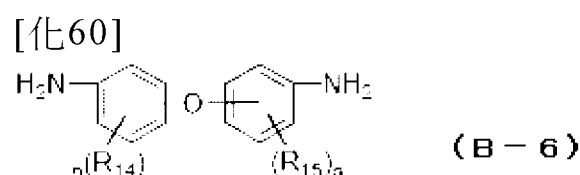
所表示之二胺等。

【0092】

作為通式(B-5-1)及(B-5-2)所表示之二胺，更具體而言，可例示4,4'-二胺基二苯基砒(44DAS)、3,3'-二胺基二苯基砒(33DAS)。作為其他二胺，更具體而言，可例示雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]砒及雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]砒等。就高溫下之黃度(YI值)之觀點而言，較佳為44DAS，就殘留應力降低之觀點而言，較佳為33DAS。

【0093】

通式(A-6)所表示之結構單元於一態樣中，係源自下述通式(B-6)所表示之二胺等：



{式中， R_{14} 及 R_{15} 、 n 及 o 係與通式(A-6)同樣地定義}。

【0094】

作為通式(B-6)所表示之二胺，更具體而言，可例示4,4'-二胺基二苯基醚(44ODA)、3,4'-二胺基二苯基醚(34ODA)、2,3'-二胺基二苯基醚等。就高溫下之黃度(YI值)之觀點而言，較佳為44ODA，就殘留應力降低之觀點而言，較佳為34ODA。

【0095】

聚醯亞胺或聚醯亞胺部之重量平均分子量(M_w)較佳為1,000~100,000，更佳為2,000~80,000或2,639~80,000，尤佳為5,000~60,000。若重量平均分子量為1,000以上，則伸長率、斷裂強度等機械特

性優異，殘留應力降低，YI降低。若重量平均分子量為100,000以下，則製成聚醯胺酸-醯亞胺共聚合膜時之相分離得到抑制，霧度(HAZE值)降低。於本發明中，重量平均分子量係使用凝膠滲透層析法(以下，亦稱為GPC)作為標準聚苯乙烯換算值而求出之值。

【0096】

關於聚醯亞胺或其結構單元，上述通式(1)中所包含之 X_3 與 X_4 之莫耳比(X_4/X_3)較佳為0.85～2.0或1.01～2.00，更佳為0.95～1.5，進而較佳為1.01～1.25。若莫耳比為0.85以上或1.01以上，則高溫區域下之耐熱性優異，YI值降低。若莫耳比為2.00以下，則與聚醯胺酸部之反應性提高，製成膜時之強度上升，故伸長率、斷裂強度等機械特性優異。

【0097】

聚醯亞胺或聚醯亞胺部之分子量未達1,000之分子之含量相對於聚醯亞胺前驅物或聚醯胺酸-醯亞胺共聚物之總量，較佳為未達5質量%，更佳為未達1質量%，進而較佳為未達0.1質量%。由使用此種聚醯亞胺或聚醯亞胺部而獲得之樹脂組合物形成之聚醯亞胺膜之殘留應力降低，形成於該聚醯亞胺膜上之霧度(Haze值)降低。分子量未達1,000之分子相對於聚醯亞胺或聚醯亞胺部之總量而言之含量可根據使用溶解有該聚醯亞胺之溶液進行GPC測定所獲得之峰面積而算出。

【0098】

於本發明之一態樣中之聚醯亞胺前驅物中，可於無損伸長率、強度、應力、及黃度等之範圍內，除上述通式(B-1)～(B-2)及(B-4)～(B-6)所表示之二胺以外或代替通式(B-1)～(B-2)及(B-4)～(B-6)所表示之二胺而可使用其他二胺。作為其他二胺，例如可例舉：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'-二胺基二苯甲烷、3,4'-二胺基二苯甲烷、3,3'-二胺基二苯甲烷、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]砜、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1種以上。

【0099】

總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。就高溫下之耐熱性之觀點而言，較佳為 X_4 及構成其之二胺亦與 X_2 同樣地不包含聚矽氧系二胺，更佳為芳香族二胺之種類或組成。

【0100】

(c) <聚醯胺酸-醯亞胺共聚物之實施方式>

本發明之聚醯胺酸-醯亞胺共聚物包含上述通式(1)所表示之包含作為聚醯胺酸部分之結構單元M及作為聚醯亞胺部分之結構單元N的結構單元L，以下示出其具體實施方式。

【0101】

上述聚醯胺酸部之二胺(X_2)與上述聚醯亞胺部之二胺(X_4)可為相同組成或者二胺種類，亦可為不同組成或者二胺種類。此處所言之「相同組

成」，係指於聚醯胺酸部中所使用之二胺包含1種以上之情形時，聚醯亞胺部之二胺為完全相同之組成。另一方面，此處所言之「不同組成」，意指於聚醯胺酸部中所使用之二胺包含1種以上之情形時，聚醯亞胺部之二胺並非為完全相同之組成，而是包含不同之二胺，或即便使用相同二胺，比率亦不同。

【0102】

作為本發明之一態樣中之聚醯胺酸部之作用，係具有高溫區域下之較高之熱穩定性、優異之尺寸穩定性，較佳為分子平面性較高、製成聚醯亞胺時之高溫下之耐熱性較高之骨架。

【0103】

作為上述聚醯胺酸部之酸二酐(X_1)，如(a)〈聚醯胺酸部之實施方式〉中所示，係源自選自由均苯四甲酸二酐(PMDA)、聯苯四羧酸二酐(BPDA)、4,4'-聯苯雙(偏苯三甲酸單酯酸酐)(TAHQ)、9,9-雙(3,4-二羧基苯基)萸二酸酐(BPAF)、3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸二酐(DSDA)、4,4'-氧二鄰苯二甲酸酐(ODPA)、及環戊酮雙螺降萘烷四羧酸二酐(CPODA)所組成之群中之至少1種。

【0104】

就線膨脹係數(CTE)、耐化學品性、玻璃轉移溫度(T_g)、及高溫區域下之黃度之平衡性之觀點而言，較佳為PMDA、BPDA、DSDA、TAHQ、ODPA、及CPODA，更佳為BPDA、TAHQ、及ODPA。作為 X_1 ，除上述所表示之酸二酐以外，亦可為於無損其性能之範圍內，除上述四羧酸二酐以外亦使用二羧酸而獲得者。又，亦可添加其他四羧酸二酐，但較佳為源自芳香族四羧酸二酐或者芳香族二羧酸之骨架。又， X_1 中之其

他酸二酐、及二羧酸之比率較佳為20莫耳%以下，更佳為10莫耳%以下。

【0105】

作為上述聚醯胺酸部之二胺(X_2)，較佳為選自由(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、3-甲基-4-胺基苯基-4-胺基苯甲酸酯、2-氟-4-胺基苯基-4-胺基苯甲酸酯(2F-APAB)、3-氟-4-胺基苯基-4-胺基苯甲酸酯(3F-APAB)、3-甲基-4-胺基苯基-3-甲基-4-胺基苯甲酸酯、及(2-苯基-4-胺基苯基)-4-胺基苯甲酸酯(ph-APAB)所組成之群中之至少1種，就線膨脹係數(CTE)、耐化學品性、玻璃轉移溫度(T_g)、及高溫區域下之黃度之平衡性之觀點而言，較佳為APAB、2F-APAB、3F-APAB、及Ph-APAB，更佳為APAB。作為 X_2 ，除上述所表示之酸二酐以外，亦可於無損其性能之範圍添加其他二胺，但不包含環己烷環或環戊烷環，較佳為芳香族二胺。 X_2 中之其他二胺之比率較佳為20莫耳%以下，更佳為10莫耳%以下。即，作為上述醯亞胺部分之二胺(X_4)，較佳為不包含上述所示之結構，但未必限定於此，只要並非為完全相同之組成即可。

【0106】

作為本發明之一態樣中之醯亞胺部之作用，係具有高溫區域下之較高之熱穩定性、優異之光學特性、及對溶劑之較高之溶解性，較佳為具有優異之光學特性、及對溶劑之較高之溶解性之骨架或可賦予製成膜時之耐折彎性之骨架。

【0107】

作為上述聚醯亞胺部之酸二酐(X_3)，如(b)〈聚醯亞胺部之實施方式〉中所示，可使用源自四羧酸二酐之四價有機基。又，聚醯亞胺前驅物中或

聚醯胺酸-醯亞胺共聚物中所存在之複數個 X_3 可彼此相同，亦可不同，亦可與 X_1 彼此相同，亦可不同。作為 X_3 ，就高溫區域下之優異之黃度(YI值)及霧度(Haze值)之觀點而言，較佳為包含源自BPAF之結構，就殘留應力之觀點而言，較佳為源自ODPA之結構。於使用源自BPAF之骨架之情形時，為了改善高溫區域下之熱穩定性，亦可同時使用選自PMDA、BPDA、DSDA、TAHQ、ODPA、及CPODA中之骨架。其中，更佳為包含選自BPDA、TAHQ、及ODPA中之骨架。 X_3 中之BPAF之比率較佳為40莫耳%以上，更佳為50莫耳%以上，進而較佳為70莫耳%以上，亦可為100莫耳%。就製成聚醯亞胺膜時之耐折彎性優異之觀點而言，BPAF之比率越多越佳。

【0108】

作為上述醯亞胺部之二胺，如(b)〈聚醯亞胺部之實施方式〉中所示，可使用源自二胺之二價有機基。又，聚醯亞胺前驅物中或聚醯胺酸-醯亞胺共聚物中所存在之複數個 X_4 可彼此相同，亦可不同，可與 X_2 彼此相同，亦可不同，但不可完全相同。作為 X_4 ，較佳為自選自44BAFL、33BAFL、BFAF、BAOFL、BAHF、33DAS、及44DAS之群中之至少1種，就線膨脹係數(CTE)、耐化學品性、玻璃轉移溫度(Tg)、及高溫區域下之黃度之平衡性之觀點而言，更佳為44BAFL、33BAFL、BFAF、BAOFL、33DAS、44DAS、44ODA、及34ODA。

【0109】

聚醯胺酸-醯亞胺共聚物包含包括 X_1 及 X_2 之聚醯胺酸部與包括 X_3 及 X_4 之聚醯亞胺部，聚醯胺酸之結構單元與上述聚醯亞胺之結構單元之莫耳比(結構單元N之莫耳數：結構單元M之莫耳數)之上限可為95：5，可為90：

10，可為85：15，可為80：20，就殘留應力與霧度(Haze值)之觀點而言，較佳為95：5，就黃度(YI值)之觀點而言，更佳為80：20。上述聚醯胺酸之結構單元與上述聚醯亞胺之結構單元之莫耳比(結構單元N之莫耳數：結構單元M之莫耳數)之下限可為30：70，可為40：60，可為50：50，可為60：40，就使殘留應力與黃度(YI值)同時成立之觀點而言，較佳為40：60或60：40。

【0110】

聚醯胺酸-醯亞胺共聚物(結構單元L)之重量平均分子量(Mw)較佳為2,639以上，更佳為2,639~300,000或10,000~300,000，進而較佳為20,000~250,000，尤佳為40,000~200,000。若重量平均分子量為2,639以上，則伸長率、斷裂強度等機械特性優異，殘留應力降低，YI降低。若重量平均分子量為300,000以下，則聚醯胺酸-醯亞胺共聚物清漆之黏度與濃度之平衡性變佳，加工性變佳，塗佈時之膜不均減小。又，若聚醯胺酸-醯亞胺共聚物之Mw為170,000以上，則有透明性、霧度、耐熱性及線膨脹係數優異之傾向，故較佳，更佳為220,000以上之Mw，該傾向於具有上述通式(A-1)所表示之結構作為通式(1)中之X₂時顯著。並且，就IR(紅外線)固化缺陷評價、脫氣評價之觀點而言，聚醯胺酸-醯亞胺共聚物之重量平均分子量(Mw)較佳為170,000以上，更佳為220,000以上。

於本發明中，重量平均分子量係使用凝膠滲透層析法(以下，亦稱為GPC)作為標準聚苯乙烯換算值而求出之值。

【0111】

<(B)聚醯胺酸之實施方式>

關於包含上述通式(3)所表示之結構單元且具有上述通式(A-1)所表示

之結構作為 X_2 之第四實施方式之聚醯胺酸，通式(3)中， X_1 係四價有機基，聚醯亞胺前驅物中所存在之複數個 X_1 可彼此相同，亦可不同。作為 X_1 ，可例示源自四羧酸二酐之四價有機基，該四羧酸二酐與關於上述(A)聚醯胺酸-醯亞胺共聚物而例示之四羧酸二酐相同。

【0112】

於聚醯胺酸之一態樣中，上述通式(3)中， X_2 係二價有機基，聚醯亞胺前驅物中所存在之複數個 X_2 可彼此相同，亦可不同。作為 X_2 ，可例示源自二胺之二價有機基，該二胺與關於上述(A)聚醯胺酸-醯亞胺共聚物而例示之二胺相同。

【0113】

關於聚醯胺酸，通式(A-1)所表示之結構單元與關於上述(A)聚醯胺酸-醯亞胺共聚物而例示之通式(A-1)相同。

【0114】

第四實施方式之聚醯胺酸之重量平均分子量(M_w)較佳為3,000以上，更佳為10,000～300,000，進而較佳為20,000～250,000，尤佳為40,000～200,000。若重量平均分子量為3,000以上，則伸長率、斷裂強度等機械特性優異，殘留應力降低，YI降低。若重量平均分子量為300,000以下，則聚醯胺酸-醯亞胺共聚物清漆之黏度與濃度之平衡性變佳，加工性變佳，塗佈時之膜不均減小。

【0115】

又，就IR(紅外線)固化缺陷評價、脫氣評價之觀點而言，第四實施方式中之聚醯胺酸之重量平均分子量(M_w)較佳為170,000以上，更佳為240,000以上。於本發明中，重量平均分子量係使用凝膠滲透層析法(以

下，亦稱為GPC)作為標準聚苯乙烯換算值而求出之值。

【0116】

(二胺)

作為通式(I)及(II)中之包含P₁基之二胺，可例舉：4,4'-二胺基二苯基砒(4,4'-DAS)、3,4'-二胺基二苯基砒(3,4'-DAS)、3,3'-二胺基二苯基砒(3,3'-DAS)、對苯二胺(PDA)、間苯二胺、3,5-二胺基苯甲酸(DABA)、2,2'-二甲基聯苯胺(mTB)、4,4'-二胺基二苯醚、3,4'-二胺基二苯醚、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'-二胺基苯甲醯苯胺(DABAN)、9,9-雙(4-胺基苯基)芴(BAFL)、9,9-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]芴、4-胺基苯甲酸-4-胺基苯基酯(APAB)、2-(4-胺基苯基)-5-胺基苯并呋啶、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'-二胺基二苯甲烷、3,4'-二胺基二苯甲烷、3,3'-二胺基二苯甲烷、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]砒、4,4-雙(4-胺基苯氧基)聯苯(BAPB)、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、及1,4-雙(3-胺基丙基二甲基矽烷基)苯，1,3-雙[1-(4-胺基苯基)-1-甲基乙基]苯(BiSAM)、1,4-環己烷二胺(CHDA)、2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺(TFMB)、2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基二苯醚(TFOMB)、2,2''-雙(三氟甲基)[1,1':4',1''-聯三苯基]-4,4''-二胺等。該等二胺可單獨使

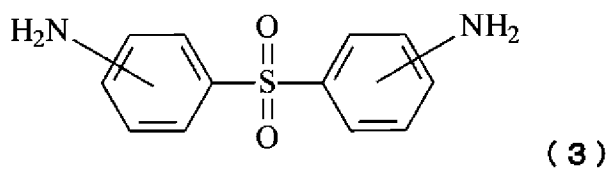
用一種，亦可將兩種以上組合使用。

【0117】

於上述通式(I)及(II)中，P₁較佳為包含源自下述通式(3)～(12)所表示之二胺之至少1種之結構單元。

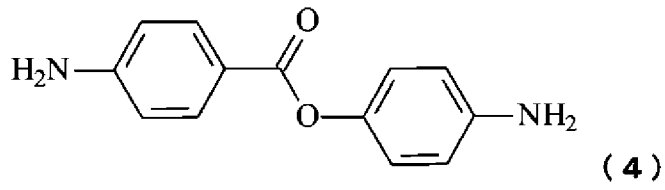
[化61]

二胺基二苯基砒(DAS)



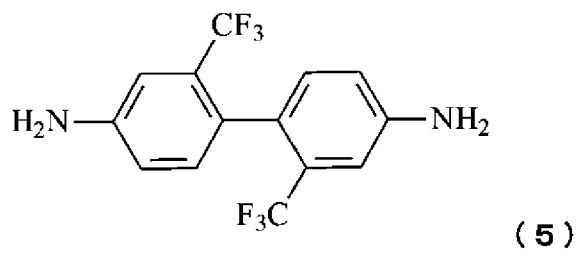
[化62]

4-胺基苯甲酸-4-胺基苯酯(APAB)



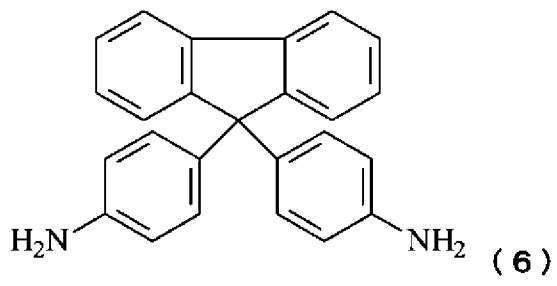
[化63]

2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺(TFMB)



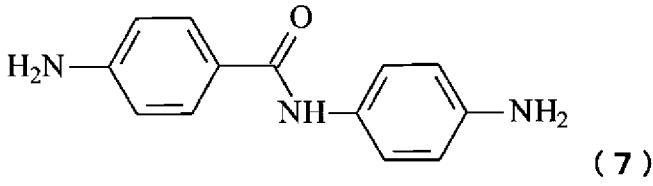
[化64]

9,9-雙(4-胺基苯基芴)(BAFL)



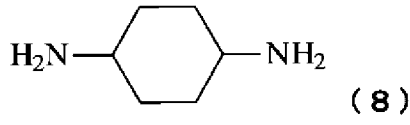
[化65]

4,4'-二胺基苯甲醯苯胺(DABAN)



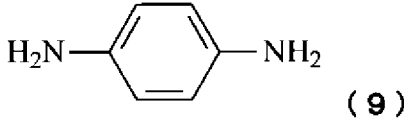
[化66]

1,4-環己烷二胺(CHDA)



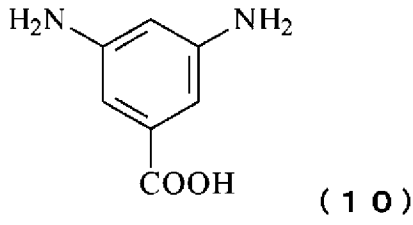
[化67]

對伸苯基二胺(PDA)



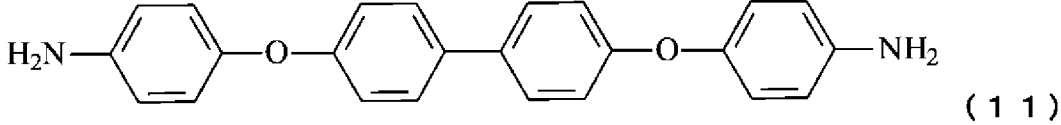
[化68]

3,5-二胺基苯甲酸(DABA)



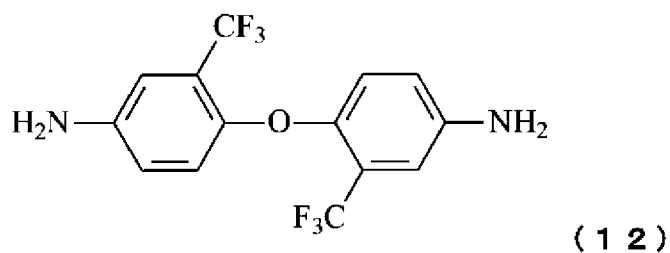
[化69]

4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯(BAPB)



[化70]

2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基二苯醚(TFOMB)



【0118】

總二胺(不包含於下述通式(13)中L1及L2為胺基之化合物)中之源自上述二胺化合物之結構之含量可為20莫耳%以上、40莫耳%以上、50莫耳%以上、70莫耳%以上、90莫耳%以上、或95莫耳%以上。

【0119】

(酸二酐)

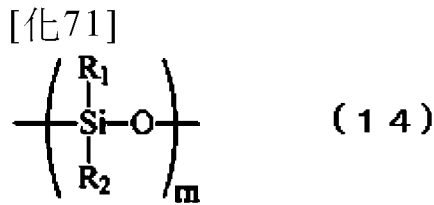
作為通式(I)及(II)中之包含P₂基之酸二酐，可例舉：均苯四甲酸二酐(PMDA)、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐(BPDA)、2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐、4,4'-(六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸酐(6FDA)、5-(2,5-二氧四氫-3-呋喃基)-3-甲基-環己烯-1,2二羧酸酐、1,2,3,4-苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、2,2',3,3'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砜四羧酸二酐、亞甲基-4,4'-二鄰苯二甲酸二酐、1,1-亞乙基-4,4'-二鄰苯二甲酸二酐、2,2-亞丙基-4,4'-二鄰苯二甲酸二酐、1,2-伸乙基-4,4'-二鄰苯二甲酸二酐、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(ODPA)、對苯雙(偏苯三酸酐)、硫基-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-蒽四羧酸二酐、2,3,6,7-蒽四羧酸二酐、及1,2,7,8-菲四羧酸二酐、9,9-雙(3,4-二羧基苯基)茆二酸酐(BPAF)、二環己基-3,3',4,4'-四羧酸二酐(CpODA)、1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐(HPMDA)、及1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐(CBDA)等。該等酸二酐可單獨使用一種，亦可將兩種以上組合使用。

【0120】

<含矽化合物>

上述所說明之聚醯胺酸、聚醯胺酸-醯亞胺共聚物、聚醯亞胺共聚物、聚醯亞胺前驅物或聚醯亞胺樹脂可包含下述通式(14)所表示之結構：



{式中，於R₁、及R₂分別存在複數個之情形時，分別獨立地表示碳數1~5之一價脂肪族烴基或碳數6~10之一價芳香族基，並且m表示1~200之整數}。

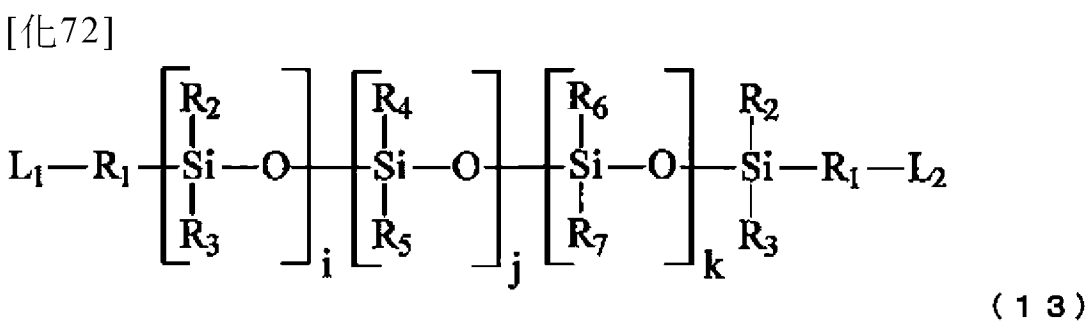
【0121】

若包含通式(14)之結構，則所獲得之聚醯亞胺膜之Rth、殘留應力變得良好，故較佳。

【0122】

為了使樹脂具有通式(14)之結構，上述通式(1)及(2)中之X₁~X₄、或

上述通式(I)及(II)中P₁或P₂可包含源自下述通式(13)所表示之含矽化合物之結構單元：



{式中，R₁分別獨立地為單鍵或碳數1～10之二價有機基，R₂及R₃分別獨立地為碳數1～10之一價有機基，至少一者為碳數1～5之一價脂肪族烴基，R₄及R₅分別獨立地為碳數1～10之一價有機基，至少一者為碳數6～10之一價芳香族基，R₆及R₇分別獨立地為碳數1～10之一價有機基，L₁及L₂分別獨立地為胺基、酸酐基、異氰酸基、羧基、酸酯基、醯鹵基、羥基、環氧基或巯基，i為1～200之整數，j及k分別獨立地為0～200之整數，0≤j/(i+j+k)≤0.50，且官能基當量為800以上}。

【0123】

於樹脂組合物中，上述通式(13)所表示之含矽化合物：

將二胺設為100 mol%時為20 mol%以下；或

將酸二酐設為100 mol%時為20 mol%以下。

若含矽化合物為上述範圍，則就所獲得之聚醯亞胺前驅物或聚醯亞胺樹脂組合物之過濾性之觀點而言較佳。就進而提高過濾性之觀點而言，更佳為於將樹脂組合物之總二胺或總酸二酐設為100莫耳%時，含矽化合物為20.0莫耳%以下、19.0莫耳%以下、18.0莫耳%以下、17.0莫耳%以下、16.0莫耳%以下、15.0莫耳%以下或14.0莫耳%以下。於將樹脂組合物之總二胺或總酸二酐設為100莫耳%時，含矽化合物可超過0莫耳%。

【0124】

式(13)中之 R_1 分別獨立地為單鍵或碳數1~10之二價有機基。碳數1~10之二價有機基可為直鏈狀、環狀、及支鏈狀之任一者，可飽和，亦可不飽和。作為碳數1~10之二價脂肪族烴基，例如可例舉：亞甲基、伸乙基、正伸丙基、異伸丙基、正伸丁基、第二伸丁基、第三伸丁基、正伸戊基、新伸戊基、正伸己基、正伸庚基、正伸辛基、正伸壬基、正伸癸基等直鏈或支鏈伸烷基；伸環丙基、伸環丁基、伸環戊基、伸環己基、伸環庚基、伸環辛基等伸環烷基。作為碳數1~10之二價脂肪族烴基，較佳為選自由伸乙基、正伸丙基、及異伸丙基所組成之群中之至少1種。

【0125】

式(13)中之 R_2 及 R_3 分別獨立地為碳數1~10之一價有機基，至少一者為碳數1~5之一價脂肪族烴基。

【0126】

碳數1~10之一價有機基可為直鏈狀、環狀、支鏈狀之任一者，可飽和，亦可不飽和。例如，作為碳數1~10之一價有機基，可例舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、新戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基等直鏈或支鏈烷基；環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基等環烷基；苯基、甲苯基、二甲苯基、 α -萘基、 β -萘基等芳香族基等。

【0127】

碳數1~5之一價脂肪族烴基可為直鏈狀、環狀、支鏈狀之任一者，可飽和，亦可不飽和。例如，作為碳數1~5之一價脂肪族烴基，可例舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、

新戊基等直鏈或支鏈烷基；環丙基、環丁基、環戊基等環烷基等。作為碳數1~5之一價脂肪族烴基，較佳為選自由甲基、乙基、及正丙基所組成之群中之至少1種。

【0128】

式(13)中之 R_4 及 R_5 分別獨立地為碳數1~10之一價有機基，至少一者為碳數6~10之一價芳香族基。碳數1~10之一價有機基可為直鏈狀、環狀、支鏈狀之任一者，可飽和，亦可不飽和。例如，作為碳數1~10之一價有機基，可例舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、新戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基等直鏈或支鏈烷基；環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基等環烷基；苯基、甲苯基、二甲苯基、 α -萘基、 β -萘基等芳香族基等。作為碳數6~10之一價芳香族基，例如可例舉苯基、甲苯基、二甲苯基、 α -萘基、 β -萘基等，較佳為苯基、甲苯基或二甲苯基。

【0129】

較佳為式(13)中之 R_6 及 R_7 分別獨立地為碳數1~10之一價有機基，且至少一者為具有不飽和脂肪族烴基之有機基。碳數1~10之一價有機基可為直鏈狀、環狀、支鏈狀之任一者。作為碳數1~10之一價有機基，例如可例舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、新戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基等直鏈或支鏈烷基；環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基等環烷基；苯基、甲苯基、二甲苯基、 α -萘基、 β -萘基等芳香族基等。作為碳數1~10之一價有機基，較佳為選自由甲基、乙基、及苯基所組成之群中之至少1種。

具有不飽和脂肪族烴基之有機基可為碳數3~10之不飽和脂肪族烴基，且可為直鏈狀、環狀、支鏈狀之任一者。作為碳數3~10之不飽和脂肪族烴基，例如可例舉：乙烯基、烯丙基、1-丙烯基、3-丁烯基、2-丁烯基、戊烯基、環戊烯基、己烯基、環己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基等。作為碳數3~10之不飽和脂肪族烴基，較佳為選自由乙烯基、烯丙基、及3-丁烯基所組成之群中之至少1種。

【0130】

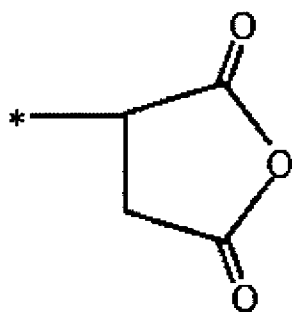
式(13)中之 $R_1 \sim R_7$ 之氫原子之一部分或全部可被取代為F、Cl、Br等鹵素原子等取代基，亦可未被取代。

【0131】

式(13)中之 L_1 及 L_2 分別獨立地為包含酸酐結構之一價有機基(亦稱為酸酐基)、胺基、異氰酸基、羧基、烷氧基羰基、鹵化羰基、烴基、環氧基或巯基。

作為包含酸酐結構之一價有機基，例如可例舉下述式：

[化73]



{上述式中，「*」表示鍵結鍵}所表示之2,5-二氧雜四氫呋喃-3-基。

【0132】

該等之中，較佳為胺基、酸酐基，就樹脂組合物之黏度穩定性之觀

點而言，更佳為胺基。

【0133】

烷氧基羰基中之烷氧基可為碳數1~6之烷氧基，例如可為甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第三丁氧基等。

【0134】

鹵化羰基中之鹵素原子較佳為氟原子以外之鹵素原子，更佳為氯原子或碘原子。

【0135】

就樹脂組合物之過濾性之觀點而言，式(13)所表示之含矽化合物之官能基當量較佳為800以上，更佳為1000以上，進而較佳為1500以上。另一方面，於官能基當量為500以下之情形時，有時過濾性變差。此處所謂官能基當量，係每1 mol官能基中之含矽化合物之分子量(單位：g/mol)。官能基當量可依據現有標準等並藉由公知之方法進行測定。又，於含矽化合物之官能基當量為800以上之情形時，聚醯亞胺膜於氮氣氛圍下之殘留應力較小，故較佳。認為其原因在於，於官能基當量為特定值以上之情形時，聚矽氧區域增加，而應力得到緩和。

【0136】

式(13)中之 i 為1~200之整數，較佳為2~100之整數，更佳為4~80之整數，進而較佳為8~40之整數。 j 及 k 分別獨立地為0~200之整數， j 亦可為1~200之整數， j 及 k 較佳為0~50之整數，更佳為0~20之整數，進而較佳為0~50之整數。

【0137】

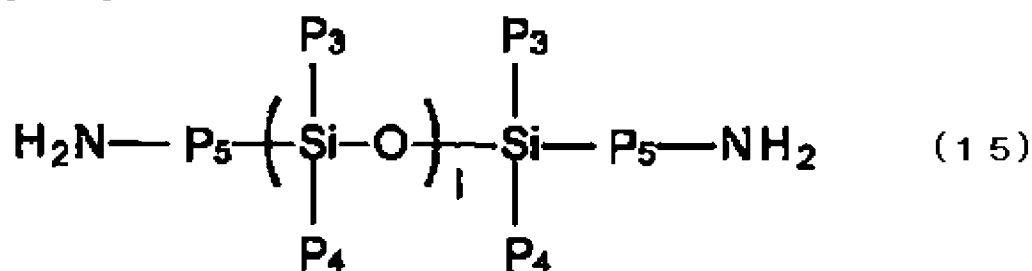
若樹脂組合物中之樹脂具有源自式(13)之結構，則聚醯亞胺膜於氮氣

氛圍下所測得之殘留應力良好(較小)，故較佳。於氮氣氛圍下測定之原因在於：於顯示器之製程中，於聚醯亞胺膜上形成SiO、SiN等無機膜時，有時會曝露於氮氣氛圍下，氮氣氛圍下之殘留應力較小。

【0138】

就單體之種類、成本之觀點、及所獲得之聚醯亞胺前驅物之分子量之觀點而言，通式(13)中之L₁及L₂較佳為分別獨立地為胺基。即，通式(13)之含矽化合物較佳為含矽二胺。作為含矽二胺，例如較佳為下述通式(15)：

[化74]



{式中，P₅分別獨立地表示二價烴基，可相同，亦可不同，P₃及P₄與通式(13)中所定義之R₂、R₃相同，1表示1~200之整數}

所表示之二胺基(聚)矽氧烷。

【0139】

作為上述通式(15)中之P₃及P₄之較佳結構，可例舉甲基、乙基、丙基、丁基、及苯基等。該等之中較佳者為甲基。

【0140】

上述通式(15)中之1為1~200之整數，就使用式(15)所表示之含矽二胺而獲得之聚醯亞胺之耐熱性之觀點而言，較佳為3~200之整數。

【0141】

通式(15)所表示之化合物之官能基當量之較佳範圍與上述通式(13)所

表示之含矽化合物相同。

【0142】

於將總單體質量(聚醯亞胺前驅物/聚醯亞胺之總質量)設為100質量%時，通式(13)所表示之含矽化合物之含量(共聚合比率)較佳為0.5質量%以上且20質量%以下。

於含矽化合物為0.5質量%以上之情形時，可有效地降低支持體之間所產生之殘留應力。於含矽化合物為20質量%以下之情形時，所獲得之聚醯亞胺膜之透明性(尤其是低霧值)良好，就較高之全光線透過率之實現、及較高之玻璃轉移溫度之觀點而言較佳。

【0143】

作為聚醯亞胺前驅物/聚醯亞胺所使用之單體之含矽化合物如上所述，可使用申請時之技術常識來合成，亦可使用市售品。作為市售品，可例舉：兩封端胺改性甲基苯基聚矽氧油(信越化學公司製造：X22-1660B-3(官能基當量2200)、X22-9409(官能基當量670))、兩封端酸酐改性甲基苯基聚矽氧油(信越化學公司製造：X22-168-P5-B(官能基當量2100))、兩封端環氧基改性甲基苯基聚矽氧油(信越化學公司製造：X22-2000(官能基當量620))、兩封端胺基改性二甲基聚矽氧(信越化學公司製造：PAM-E(官能基當量130)、X22-161A(官能基當量800)、X22-161B(官能基當量1500)、KF8012(官能基當量2200)、東麗道康寧製造：BY16-853U(官能基當量450)、JNC公司製造：Silaplane FM3311(數量平均分子量1000))、兩封端環氧基改性二甲基聚矽氧(信越化學公司製造：X-22-163A(官能基當量1750)、兩封端脂環式環氧基改性二甲基聚矽氧(信越化學公司製造：X-22-169B(官能基當量1700))、兩封端羥基改性二甲基聚矽氧(信越化學

公司製造：KF-6000)、兩封端巯基改性二甲基聚矽氧(信越化學公司製造：X-22-167B(官能基當量1700))、兩封端酸酐改性二甲基聚矽氧(信越化學公司製造：X-22-168A(官能基當量1000))等。該等之中，就價格、耐化學品性提高、及T_g之提高之觀點而言，較佳為兩封端胺改性二甲基聚矽氧油。

【0144】

(d)有機溶劑

(d)有機溶劑並無特別限制，只要可溶解上述(a)聚醯胺酸、(b)聚醯亞胺、(c)聚醯胺酸-醯亞胺共聚物及任意使用之其他成分即可。作為此種(d)有機溶劑之具體例，例如可例舉非質子性溶劑、酚系溶劑、醚及二醇系溶劑等。

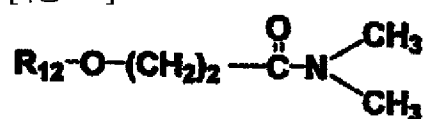
【0145】

就提高膜厚之面內均勻性、及降低YI值之觀點而言，非質子性溶劑較佳為具有極性，且/或較佳為具有250℃～350℃之沸點，例如可為下述沸點250℃～350℃之非質子性極性物質。

【0146】

作為非質子性溶劑，例如可例舉：N,N-二甲基甲醯胺(DMF)、N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)、N-甲基吡咯啉酮(NMP)、N-乙基吡咯啉酮(NEP)、N-甲基己內醯胺、1,3-二甲基咪唑啉酮、四甲基脲、及下述通式之醯胺系溶劑：

[化75]



{式中，R₁₂= 甲基所表示之3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺(KJ

Chemicals公司製造，商品名：Equamide M100)、及 R_{12} =正丁基所表示之3-丁氧基-N,N-二甲基丙醯胺(KJ Chemicals公司製造，商品名：Equamide B100)}； γ -丁內酯、 γ -戊內酯等內酯系溶劑；六甲基磷醯三胺、六甲基磷三醯胺等含磷系醯胺系溶劑；二甲基碲、二甲基亞碲、環丁碲等含硫系溶劑或含碲結構之化合物；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。

【0147】

該等之中，非質子性極性溶劑較佳為包含N-甲基吡咯啉酮、N-乙基吡咯啉酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺、 γ -丁內酯、 γ -戊內酯、環丁碲之任1種以上，更佳為環丁碲。

【0148】

作為酚系溶劑，例如可例舉：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；作為醚及二醇系溶劑，例如可例舉：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。

【0149】

就聚醯胺酸、聚醯亞胺、及聚醯胺酸-醯亞胺共聚物之溶解性之觀點而言，(d)有機溶劑較佳為包含選自NMP、GBL、DMF、及DMAc中之至少1種。

【0150】

[其他成分]

樹脂組合物除上述(a)、(b)、(c)及(d)成分以外，亦可進而含有(e)醯亞胺化觸媒、非質子性極性物質、界面活性劑、及烷氧基矽烷化合物等。

【0151】

((e)醯亞胺化觸媒)

於藉由醯亞胺化自樹脂組合物獲得聚醯亞胺樹脂膜之步驟中，可向樹脂組合物中添加醯亞胺化觸媒。

【0152】

該樹脂組合物可含有相對於(c)聚醯胺酸-醯亞胺共聚物之重複單元1莫耳而言為0.01~0.5莫耳%之醯亞胺化觸媒。藉由使醯亞胺化觸媒之含量相對於聚醯胺酸-醯亞胺共聚物之重複單元1莫耳而言為0.01莫耳%以上，可抑制膜之黃度(YI值)。又，就樹脂組合物之保存穩定性之觀點而言，較佳為醯亞胺化觸媒之含量為0.5莫耳%以下。醯亞胺化觸媒之含量相對於聚醯胺酸-醯亞胺共聚物之重複單元1莫耳，更佳為0.015~0.5莫耳%，進而較佳為0.02~0.5莫耳%，尤佳為0.02~0.15莫耳%。

【0153】

(e)醯亞胺化觸媒之含量相對於上述所說明之聚醯胺酸-醯亞胺共聚物或聚醯胺酸之100質量份，就本發明之作用效果之觀點而言，較佳為5質量份以上，更佳為10質量份以上。

【0154】

作為醯亞胺化觸媒，並無特別限定，例如可例舉：吡啶、三乙基胺、1,2-二甲基咪唑、1-甲基咪唑、2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、咪唑、苯并咪唑、N-第三丁氧基羰基咪唑(N-Boc-咪唑)等。又，作為醯亞胺化觸媒，就本發明之作用效果之觀點而言，較佳為1,2-二甲基咪唑、1-甲基咪

唑、2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、咪唑、苯并咪唑、或N-第三丁氧基羰基咪唑(N-Boc-咪唑)等咪唑化合物，更佳為1,2-二甲基咪唑、1-甲基咪唑、2-甲基咪唑、咪唑等，進而較佳為1,2-二甲基咪唑、N-第三丁氧基羰基咪唑(N-Boc-咪唑)、1-甲基咪唑等，進而更佳為包含N-第三丁氧基羰基咪唑(N-Boc-咪唑)及/或1-甲基咪唑之咪唑化合物，就保存穩定性之觀點而言，尤佳為N-Boc-咪唑，就高溫下之黃度(YI值)之觀點而言，尤佳為1-甲基咪唑。

【0155】

又，作為醯亞胺化觸媒，並無特別限定，可例舉含氮化合物，具體而言，可例舉咪唑化合物、吡啶化合物、三級胺化合物等。

【0156】

作為咪唑化合物，可例舉：1-甲基咪唑、N-第三丁氧基羰基咪唑(N-Boc-咪唑)、2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、苯并咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、4-乙基-2-甲基咪唑、4-甲基-2-苯基咪唑、2-十一烷基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑、1H-咪唑、及1,2-二甲基咪唑。

【0157】

作為吡啶化合物，可例舉：4-二甲基胺基吡啶、2,2'-聯吡啶、菸鹼酸、異喹啉、吡啶、及2-甲基吡啶。

【0158】

作為三級胺化合物，可例舉：1,8-二氮雜雙環[5.4.0]-7-十一烯、1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷、N-甲基嗎啉、及三乙基胺。

【0159】

該等化合物亦可將2種以上混合使用。

【0160】

該等之中，就下述IR(紅外線)固化缺陷評價、脫氣評價之觀點而言，較佳為1-甲基咪唑、N-第三丁氧基羰基咪唑(N-Boc-咪唑)、2-甲基咪唑、2-苯基咪唑、苯并咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、4-乙基-2-甲基咪唑、4-甲基-2-苯基咪唑、2-十一烷基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑，作為吡啶化合物，較佳為4-二甲基氨基吡啶、2,2'-聯吡啶、菸鹼酸、異喹啉、2-甲基吡啶、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]-7-十一烯、1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷、及N-甲基嗎啉，更佳為1-甲基咪唑、及N-第三丁氧基羰基咪唑(N-Boc-咪唑)。

【0161】

就IR(紅外線)固化缺陷評價、脫氣評價之觀點而言，醯亞胺化觸媒之含量相對於聚醯胺酸-醯亞胺共聚物或聚醯胺酸100質量份，較佳為1質量份以上，更佳為5質量份以上，尤佳為10質量份以上。

【0162】

下述IR(紅外線)固化缺陷評價可藉由採用下述a.~c.之任一個以上而變得良好；

- a.使用醯亞胺化觸媒作為添加劑
- b.使用沸點250-350之非質子性極性物質作為添加劑
- c.使聚醯胺酸-醯亞胺共聚物/聚醯胺酸之分子量成為高分子量。

【0163】

IR(紅外線)固化缺陷評價良好之機制雖不確定，但認為與醯亞胺化促進有關聯。即，認為IR固化之缺陷之原因與生成低聚物且該低聚物會因紅外線而分解有關聯，認為IR(紅外線)固化缺陷評價良好之原因在於：藉由

採用a.b.來促進醯亞胺化，從而抑制低聚物之生成。又，認為關於c.，只要進行高分子量化，結果亦可抑制低聚物生成。

【0164】

又，下述脫氣評價可藉由採用下述a.～c.之任一個以上而變得良好；

- a.使用醯亞胺化觸媒作為添加劑
- b.使用沸點250-350之非質子性極性物質作為添加劑
- c.使聚醯胺酸-醯亞胺共聚物/聚醯胺酸之分子量成為高分子量。

【0165】

脫氣評價良好之機制雖不確定，但認為與醯亞胺化促進有關聯。即，認為脫氣之原因與硬化後低分子量成分・低聚物殘留於聚醯亞胺膜有關聯，認為脫氣評價良好之原因在於：藉由採用a.b.來促進醯亞胺化，從而抑制低分子量成分・低聚物之生成。又，認為關於c.，只要進行高分子量化，結果亦可抑制低分子量成分・低聚物之殘留。

【0166】

(f)沸點250-350℃之非質子性極性物質

本發明之一態樣之樹脂組合物包含沸點250℃～350℃之非質子性極性物質。可較佳地使用之沸點250℃～350℃之非質子性極性物質係於沸點250℃～350℃下不包含OH基及NH₂基、NH基、SH基，且具有選自酮、酯、碳酸酯、醯胺、腈、亞砒、及砒中之至少1種以上之化學結構(官能基)的化合物。

【0167】

若具體例舉可較佳地使用之化合物，例如作為沸點250℃～350℃之具有酮結構之化合物，可例舉：二苯甲酮、甲基二苯甲酮、二甲基二苯甲

酮、十二烷二酮等；

作為具有沸點 $250^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 之酯結構之化合物，可例舉：癸二酸二丁酯、鄰苯二甲酸二甲酯、鄰苯二甲酸二乙酯、鄰苯二甲酸二丁酯、乙酸2-苯氧基乙酯、苯甲酸丁酯、苯甲酸異戊酯、順丁烯二酸二丁酯、肉桂酸乙酯、二乙二醇二乙酸酯、己二酸二乙酯等；

作為沸點 $250^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 之具有碳酸酯結構之化合物，可例舉：碳酸二苯酯等；

作為沸點 $250^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 之具有醯胺結構之化合物，可例舉：苯甲醯胺、N,N-二甲基苯甲醯胺、己二醯胺等；

作為沸點 $250^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 之具有脍結構之化合物，可例舉：己二脍等；

作為沸點 $250^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 之具有亞砷結構之化合物，可例舉：二丁基亞砷、二苯基亞砷等；

作為沸點 $250^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 之具有砷結構之化合物，可例舉：環丁砷、3-甲基環丁砷、二丁基砷、苯磺醯胺等。

該等化合物之中，可更佳地使用為環丁砷、3-甲基環丁砷。

【0168】

將沸點 $250^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 之非質子性極性物質單獨或者與溶劑合併後添加至聚醯胺酸-醯亞胺共聚物或者聚醯胺前驅物中並進行塗佈、固化(加熱)時，可使IR固化缺陷評價、脫氣評價良好。其效果於將(溶劑之質量+非質子性極性物質之質量)設為100 wt%時添加5 wt%以上之情形時尤其顯著。作為非質子性極性物質之添加量之上限，將(溶劑之質量+非質子性極性物質之質量)設為100 wt%時為100 wt%，更佳之添加量為30 wt%以

下。

【0169】

(沸點 $250^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 之非質子性極性物質)

樹脂組合物較佳為包含沸點 $250^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 之非質子性極性物質。

可較佳地使用之沸點 $250^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 之非質子性極性物質係於沸點 $250^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 下不包含OH基及 NH_2 基、NH基、SH基且具有選自酮、酯、碳酸酯、醯胺、腈、亞砷、砷中之至少1種以上之化學結構(官能基)的化合物。非質子性極性物質只要其沸點為 $250^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ ，則可與上述所說明過之非質子性溶劑重複。

【0170】

若具體例舉可較佳地使用之化合物，例如作為沸點 $250^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 之具有酮結構之化合物，可例舉：二苯甲酮、甲基二苯甲酮、二甲基二苯甲酮、十二烷二酮等；

作為沸點 $250^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 之具有酯結構之化合物，可例舉：癸二酸二丁酯、鄰苯二甲酸二甲酯、鄰苯二甲酸二乙酯、鄰苯二甲酸二丁酯、乙酸2-苯氧基乙酯、苯甲酸丁酯、苯甲酸異戊酯、順丁烯二酸二丁酯、肉桂酸乙酯、二乙二醇二乙酸酯、己二酸二乙酯等；

作為沸點 $250^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 之具有碳酸酯結構之化合物，可例舉：碳酸二苯酯等；

作為沸點 $250^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 之具有醯胺結構之化合物，可例舉：苯甲醯胺、N,N-二甲基苯甲醯胺、己二醯胺等；

作為沸點 $250^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 之具有腈結構之化合物，可例舉：己二腈等；

作為沸點 $250^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 之具有亞碲結構之化合物，可例舉：二丁基亞碲、二苯基亞碲等；

作為沸點 $250^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 之具有碲結構之化合物，可例舉：環丁碲、3-甲基環丁碲、二丁基碲、苯碲醯胺等。

該等化合物之中，可更佳地使用為環丁碲、3-甲基環丁碲。

【0171】

將沸點 $250^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 之非質子性極性物質單獨或者與溶劑合併後添加至聚醯胺前驅物、或者具有聚醯胺前驅物及聚醯亞胺結構之樹脂、或者溶劑可溶性聚醯亞胺中並進行塗佈、固化(加熱)時，與未添加之情形相比，可提高固化膜之面內膜厚均勻性，可降低YI。其效果於將(溶劑之質量+非質子性極性物質之質量)設為100 wt%時添加5 wt%以上之情形時尤其顯著。

【0172】

沸點 $250^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 之非質子性極性物質於聚醯亞胺之固化步驟(加熱至 400°C 左右為止)中，即便溫度成為 250°C 以上，亦會殘存於膜中，而發揮高溫下之作為塑化劑之作用。因此認為，於固化步驟之 250°C 以上之溫度區域下，樹脂變柔軟而具有流動性，膜厚之面內均勻性提高，並且YI亦降低。另一方面，若沸點 $250^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 之非質子性極性物質之量較多，則固化時無法全部揮發，而少量殘存於固化後之膜中。於可撓性顯示器之製造步驟中，有時利用CVD(Chemical Vapor Deposition，化學氣相沈積)等於經固化之膜之上形成氮化矽等無機膜，於其上形成非晶矽或低溫多晶矽之層，並再次施加與固化溫度相同之溫度(再退火步驟)。若沸點 $250^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 之非質子性極性物質殘存於固化後之膜中，則其再退火時會揮

發，會使形成於膜上之無機膜產生鼓起。為了防止該情況，必須將膜中之該物質之殘存量抑制在1000 ppm以下。

【0173】

因此，作為非質子性極性物質之添加量之上限，於聚醯亞胺前驅物、或者具有聚醯亞胺前驅物骨架及聚醯亞胺骨架之樹脂之情形時，將(溶劑之質量+非質子性極性物質之質量)設為100 wt%時為100 wt%。

於除聚醯亞胺前驅物、或者具有聚醯亞胺前驅物骨架及聚醯亞胺骨架之樹脂以外亦進而含有溶劑之溶劑可溶性聚醯亞胺之情形時，將(溶劑之質量+非質子性極性物質之質量)設為100 wt%時為50 wt%。

於聚醯亞胺前驅物、或者具有聚醯亞胺前驅物骨架及聚醯亞胺骨架之樹脂之情形、溶劑可溶性聚醯亞胺之情形時，均進而較佳為添加量為30 wt%以下

【0174】

非質子性極性物質之中，環丁砜及3-甲基環丁砜提高固化膜之面內均勻性及降低YI之效果優異。其他物質雖亦表現出相同之效果，但於使用環丁砜及3-甲基環丁砜之情形時，該效果顯著。

於非質子性極性物質之沸點未達250℃之情形時，不會表現出提高固化膜之面內均勻性及降低YI之效果。於沸點超過350℃之情形時，雖會表現出效果，但於固化膜中殘存超過1000 ppm，就脫氣之觀點而言欠佳。

【0175】

(界面活性劑)

藉由向樹脂組合物中添加界面活性劑，可提高樹脂組合物之塗佈性。具體而言，可防止塗佈膜中之條紋之產生。

【0176】

此種界面活性劑例如可例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。作為聚矽氧系界面活性劑，例如可例舉：有機矽氧烷聚合物KF-640、642、643、KP341、X-70-092、X-70-093(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(商品名、Toray·Dow Corning Silicone公司製造)；SILWET L-77,L-7001,FZ-2105,FZ-2120,FZ-2154,FZ-2164,FZ-2166,L-7604(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(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，例如可例舉：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(住友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，例如可例舉：聚氧乙烯月桂醚、聚氧乙烯硬脂醚、聚氧乙烯油醚、聚氧乙烯辛基苯酚醚等。

【0177】

該等界面活性劑之中，就樹脂組合物之塗佈性(條紋抑制造)之觀點而言，較佳為聚矽氧系界面活性劑、氟系界面活性劑，就降低固化步驟時之基於氧濃度之YI值及對全光線透過率之影響之觀點而言，較佳為聚矽氧系界面活性劑。於使用界面活性劑之情形時，其調配量相對於樹脂組合物中之聚醯亞胺前驅物100質量份，較佳為0.001～5質量份，更佳為0.01～3質

量份。

【0178】

(烷氧基矽烷化合物)

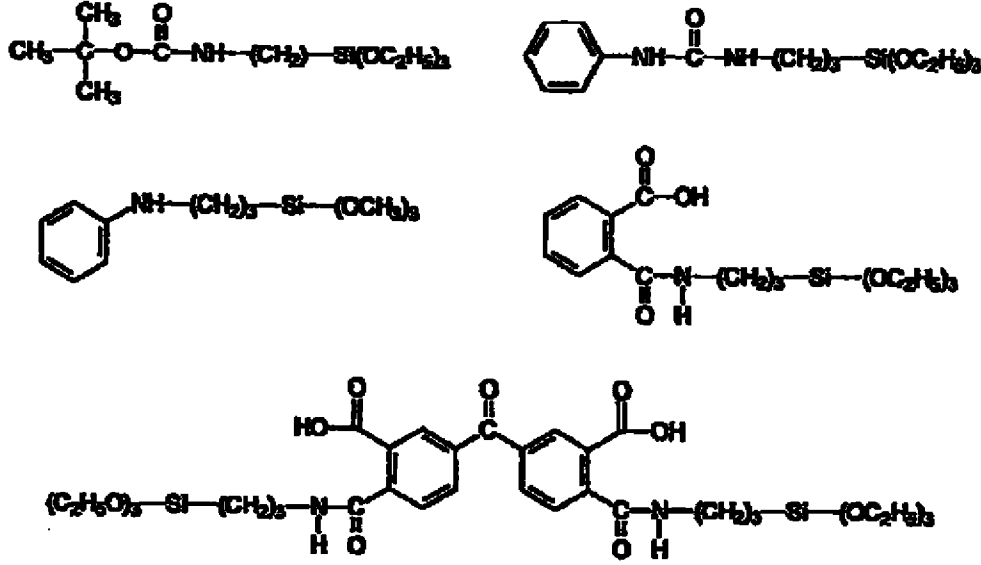
於將由樹脂組合物獲得之聚醯亞胺膜用於可撓性基板等之情形時，就獲得製造製程中之支持體與聚醯亞胺膜之良好之密接性之觀點而言，樹脂組合物可含有相對於聚醯亞胺前驅物100質量份而言為0.01～20質量份之烷氧基矽烷化合物。藉由使烷氧基矽烷化合物之含量相對於聚醯亞胺前驅物100質量份而言為0.01質量份以上，可於支持體與聚醯亞胺膜之間獲得良好之密接性。又，就樹脂組合物之保存穩定性之觀點而言，較佳為烷氧基矽烷化合物之含量為20質量份以下。烷氧基矽烷化合物之含量相對於聚醯亞胺前驅物100質量份，較佳為0.02～15質量份，更佳為0.05～10質量份，進而較佳為0.1～8質量份。藉由使用烷氧基矽烷化合物，除上述密接性之提高以外，亦可提高樹脂組合物之塗佈性(條紋不均抑制製造)、及降低對固化時之基於氧濃度之聚醯亞胺膜之YI值之影響。

【0179】

作為烷氧基矽烷化合物，例如可例舉：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：

[化76]



之各者所表示之烷氧基矽烷化合物等。烷氧基矽烷化合物可單獨使用一種，亦可將兩種以上組合使用。

【0180】

[聚醯胺酸-醯亞胺共聚物之製造方法]

本發明之聚醯胺酸、聚醯亞胺、及聚醯胺酸-醯亞胺共聚物可藉由包含以下步驟之製造方法來合成。例如，聚醯胺酸-醯亞胺共聚物之製造方法具有下述步驟1～步驟3：

步驟1：使構成上述通式(1)之聚醯胺酸部之四羧酸二酐成分(X₃)與二胺成分(X₄)反應，獲得溶劑可溶性之聚醯亞胺溶液之步驟；

步驟2：使上述通式(1)中之聚醯胺酸部之二胺(X₂)溶解於步驟1中所獲得之聚醯亞胺中之步驟；及

步驟3：使構成上述通式(1)之聚醯胺酸部之四羧酸二酐成分(X₁)與步驟2中所獲得之溶液反應，獲得聚醯胺酸-醯亞胺共聚物之步驟。

【0181】

首先，自步驟1起依序對具體之實施方式進行說明。步驟1係合成上述通式(1)中之聚醯亞胺部之步驟。可藉由使上述通式(1)中之聚醯亞胺部之二胺(例如44BAFL)與四羧酸二酐(例如BPAF)進行縮聚反應而合成。該反應較佳為使用將醯亞胺化時所產生之水去除之反應容器，並於可溶解單體及要進行純化之聚醯亞胺之溶劑中進行。具體而言，例如可例舉如下方法：向具備回流管及迪安-斯塔克管之可分離式燒瓶中添加特定量之BAFL與NMP，使BAFL完全溶解後，添加特定量之BPAF、作為水之共沸溶劑之甲苯，加熱至180℃並進行攪拌。於180℃下進行加熱之途中所產生之水及作為共沸溶劑之甲苯較佳為適當排出至容器外。

【0182】

就將所獲得之樹脂膜之熱線膨脹率、殘留應力、伸長率、及黃度(以下，亦稱為YI)控制在所需範圍之觀點而言，合成上述聚醯亞胺前驅物時之四羧酸二酐成分與二胺成分之比(莫耳比)較佳為設為四羧酸二酐：二胺＝100：85～100：200(相對於四羧酸二酐1莫耳份而二胺為0.85～2.00莫耳份)之範圍，更佳為設為100：101～100：125(相對於酸二酐1莫耳份而二胺為1.01～1.25莫耳份)之範圍。藉由設為上述範圍，容易與聚醯胺酸產生反應，霧度(Haze值)降低，就該方面而言較佳。

【0183】

作為反應溫度，就同時實現醯亞胺化與水之去除之觀點而言，較佳為140℃以上，更佳為160℃。又，就抑制因溶劑之分解而導致之著色、及與單體之反應之觀點而言，反應溫度較佳為200℃以下，更佳為190℃以下，並且較佳為反應結束後使溫度迅速成為100℃以下。

【0184】

作為反應時間，就增加分子量之觀點而言，較佳為2小時以上，較佳為3小時以上。另一方面，就抑制因溶劑之分解而導致之著色、及與單體之反應之觀點而言，反應時間較佳為12小時以下，更佳為6小時以下。

【0185】

繼而，對步驟2進行說明。步驟2係使上述通式(1)中之聚醯胺酸部之二胺(X_2)溶解於上述步驟1中所獲得之聚醯亞胺中之步驟。於步驟1中合成聚醯亞胺後，添加特定量之二胺(例如APAB)與NMP並充分進行攪拌，使二胺溶解。就將最終獲得之聚醯亞胺共聚物膜之熱線膨脹率、殘留應力、伸長率、及黃度(以下，亦稱為YI)控制在所需範圍之觀點而言，較佳為設為源自聚醯亞胺部之四羧酸二酐之成分(X_3)：源自聚醯亞胺部及聚醯胺酸部之二胺成分之成分(X_2 與 X_4)=100：150～100：3000(相對於四羧酸二酐1莫耳份而二胺為1.50～30莫耳份)之範圍，更佳為設為100：225～100：2000(相對於四羧酸二酐1莫耳份而二胺為2.25～20莫耳份)之範圍，莫耳比(二胺/四羧酸二酐)進而較佳為2.25～20。藉由設為上述範圍，於步驟3中使四羧酸二酐反應時之反應均勻性提高，分子量分佈接近2.00，獲得分子量1,000以下之低聚物之比率較少之聚醯胺酸-醯亞胺共聚物，製成膜時之高溫區域下之熱穩定性提高。

【0186】

作為使二胺溶解之溫度，就提高二胺之溶解性、提高均勻性之觀點而言，較佳為40℃以上，進而較佳為60℃以上。另一方面，就抑制因與溶劑之副反應而產生之著色之觀點而言，較佳為設為120℃以下，更佳為100℃以下。

【0187】

繼而，對步驟3進行說明。步驟3可藉由向上述步驟2之溶解有聚醯亞胺與二胺之溶液中添加上述通式(1)中之聚醯胺酸部之四羧酸二酐，進行縮聚反應而合成聚醯胺酸-醯亞胺共聚物。

【0188】

作為包括與上述步驟1～3不同之步驟之聚醯胺酸-醯亞胺共聚物之製造方法，已知有國際公開第2020/138360號手冊所記載之製造方法。具體而言，於上述步驟1之醯亞胺化步驟中，可包括使相當與 X_2 及 X_4 之二胺化合物同時進行醯亞胺化之步驟，且使用 X_2 與 X_4 所共通之二胺化合物。

【0189】

然而，根據本發明者等人所確認到之結果，於使用與國際公開第2020/138360號手冊相同之製造方法之情形時，即於步驟1之醯亞胺合成時，將相當與通式(B-1)或者(B-2)之二胺用作原料之情形時，分子量未充分提高，而無法獲得能夠進行評價之聚醯胺酸-醯亞胺共聚物。認為其原因在於：通式(B-1)及(B-2)所表示之二胺之反應性較高，高溫溶劑中之熱穩定欠缺，若胺於相對於酸而言為過剩之狀態下在高溫下(約 180°C)得到加熱，則二胺會與溶劑或氧等發生反應而導致失活，於後續步驟中合成聚醯胺酸-醯亞胺共聚物時分子量不會充分提高。

【0190】

具體而言，在與國際公開第2020/138360號手冊之實施例相同之條件下進行再現試驗而獲得聚醯亞胺-聚醯胺酸共聚物之NMP溶液(以下，亦稱為清漆)，結果確認到所獲得之聚醯胺酸-醯亞胺共聚物之重量平均分子量(M_w)為2,638，數量平均分子量(M_n)為1,326。因此，就共聚物之分子量之觀點而言，包括上述步驟1～3之製造方法較國際公開第2020/138360號

手冊所記載之製造方法更佳。

【0191】

就將所獲得之樹脂膜之熱線膨脹率、殘留應力、伸長率、及YI控制在所需範圍之觀點而言，合成上述聚醯胺酸-醯亞胺共聚物時之聚醯胺酸部之四羧酸二酐成分(X_1)與二胺成分(X_2)之莫耳比(X_2/X_1)較佳為0.85～1.2，更佳為0.90～1.1，進而較佳為0.92～1.00。藉由設為上述範圍，而容易與聚醯亞胺產生反應，霧度(Haze值)降低，就該方面而言較佳。

【0192】

又，就將所獲得之樹脂膜之熱線膨脹率、殘留應力、伸長率、及YI控制在所需範圍之觀點而言，合成上述聚醯胺酸-醯亞胺共聚物時之聚醯亞胺部之四羧酸二酐成分(X_3)與二胺成分(X_4)之莫耳比(X_4/X_3)較佳為0.85～2.0之範圍，更佳為0.95～1.5之範圍，進而較佳為1.01～1.25之範圍。藉由設為上述範圍，高溫下之耐熱性提高，加熱時之分解反應得到抑制，黃度(YI值)、霧度(Haze值)降低，就該方面而言較佳。

【0193】

又，就將所獲得之樹脂膜之熱線膨脹率、殘留應力、伸長率、及YI控制在所需範圍之觀點而言，合成上述聚醯胺酸-醯亞胺共聚物時之聚醯胺酸及聚醯亞胺部之四羧酸二酐成分(X_1 與 X_3)與二胺成分(X_2 與 X_4)之莫耳比($(X_2\text{之莫耳數} + X_4\text{之莫耳數}) / (X_1\text{之莫耳數} + X_3\text{之莫耳數})$)較佳為設為0.92～1.05之範圍，更佳為設為0.94～1.00之範圍。藉由設為上述範圍，聚醯胺酸-醯亞胺共聚物之分子量容易提高，作為樹脂組合物而加工性提高，可抑制製作膜時之塗佈不均，霧度(Haze值)降低，就該觀點而言較佳。又，於上述範圍內，聚醯胺酸-醯亞胺共聚物之封端胺減少，加熱時

之分解反應得到抑制，高溫區域下之熱穩定性提高，黃度(YI值)降低。

【0194】

合成聚醯胺酸-醯亞胺共聚物時，可藉由調整四羧酸二酐成分與二胺成分之比、及添加封端密封劑來控制分子量。酸二酐成分與二胺成分之比越接近1：1及封端密封劑之使用量越少，越能夠增大聚醯亞胺之分子量。

【0195】

作為四羧酸二酐成分及二胺成分，推薦使用高純度品。作為其純度，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整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。

【0196】

作為反應之溶劑，可使用上述(d)有機溶劑中所示之溶劑，並無限定。

【0197】

作為其他成分，可使用上述(e)醯亞胺化觸媒所記載之化合物，並無限定。

【0198】

聚醯亞胺之合成所使用之溶劑於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℃，則存在於乾燥步驟中會產生樹脂膜之表面之不均、氣泡混入樹脂膜中等而無法獲得均勻之膜之情形。

【0199】

如上所述，較佳為溶劑於常壓下之沸點為 $170^{\circ}\text{C} \sim 270^{\circ}\text{C}$ ，就溶解性及塗佈時邊緣收縮之觀點而言，更佳為使用 20°C 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(NMP)、 γ -丁內酯(GBL)、N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)、及N,N-二甲基甲醯胺(DMF)所組成之群中之1種以上，可適當使用上述項目「(d)有機溶劑」所記載之溶劑。溶劑中之水分含量較佳為 3000 質量ppm以下。該等溶劑可單獨或將2種以上混合使用。

【0200】

[聚醯胺酸之製造方法]

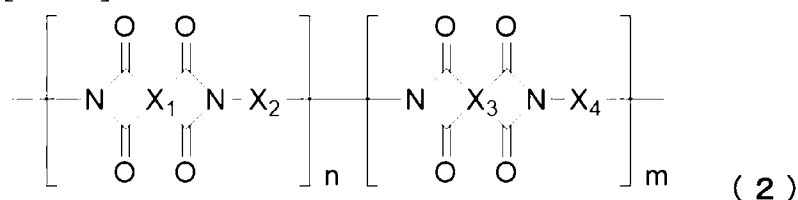
本發明之第四實施方式之聚醯胺酸並無限定，例如可藉由國際公開第2017/051827號手冊所記載之方法製造。

【0201】

<聚醯亞胺共聚物>

作為本發明之另一態樣，提供一種包含上述樹脂組合物中所含有之(c)聚醯胺酸-醯亞胺共聚物經醯亞胺化而成之聚醯亞胺共聚物的膜。更詳細而言，可提供一種聚醯亞胺共聚物，其特徵在於包含下述通式(2)：

[化77]



{式中， X_1 及 X_3 表示四價有機基， X_2 及 X_4 表示二價有機基，並且 n 、及 m 為正之整數}

所表示之結構單元，且具有上述通式(A-1)或上述通式(A-2)所表示之

結構作為 X_2 。

【0202】

聚醯亞胺共聚物就包含其之聚醯亞胺膜之透明性、霧度、耐熱性及線膨脹係數優異之觀點而言，較佳為滿足以下任一者：

- 構成通式(2)中之 X_2 之二胺成分係上述通式(A-1)或上述通式(A-2)所表示之結構中之2個*被取代為 $-NH_2$ 而成之化合物；

- 通式(2)中之 X_3 係選自由上述通式(A-3)所表示之結構、源自ODPA之結構、及源自6FDA之結構所組成之群中之至少1種；

- 通式(2)中之 X_1 係選自由源自BPDA之結構、源自ODPA之結構、及源自TAHQ之結構所組成之群中之至少1種；

- 通式(2)中所包含之 X_1 與 X_2 之莫耳比(X_2/X_1)為0.84～1.00；

- 通式(2)中所包含之 X_3 與 X_4 (X_4/X_3)之莫耳比為1.01～2.00；以及

- 包含通式(2)中之 X_1 及 X_2 之聚醯亞胺之結構單元與包含 X_3 及 X_4 之聚醯亞胺之結構單元之莫耳比(結構單元N之莫耳數：結構單元M之莫耳數)為60：40～95：5之範圍；

- 作為 X_1 或 X_3 ，係選自由上述通式(A-3)所表示之結構、源自4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐(ODPA)之結構、及源自4,4'-(六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸酐(6FDA)之結構所組成之群中之至少1種；

- X_4 係選自由上述通式(A-4)、通式(A-5)及通式(A-6)所表示之結構所組成之群中之至少1種。

【0203】

聚醯亞胺共聚物就包含其之聚醯亞胺膜之透明性、霧度、耐熱性及線膨脹係數優異之觀點而言，較佳為於通式(2)中之 X_2 係源自4-胺基苯甲

酸4-胺基-3-氟苯酯之基之情形時，下述構成1、2除外：

構成1.於X₃係源自9,9-雙(3,4-二羧基苯基)茱二酸酐(BPAF)之基之情形時，X₄係源自4,4'-二胺基二苯基砒、及/或2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺之基；及

構成2.X₃係源自降萆烷-2-螺- α -環戊酮 α - α' -螺-2''-降萆烷-5,5'',6,6''-四羧酸二酐之基。

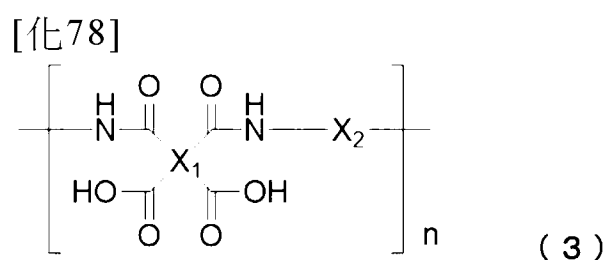
【0204】

聚醯亞胺共聚物就透明性、耐熱性、低殘留應力及耐折彎性之觀點而言，較佳為於X₃係源自9,9-雙(3,4-二羧基苯基)茱二酸酐(BPAF)之基之情形時，通式(2)中之X₄係將源自4,4'-二胺基二苯基砒、2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺之基除外。

【0205】

<包含聚醯胺酸之樹脂組合物>

作為本發明之另一態樣，提供一種樹脂組合物，其特徵在於包含聚醯胺酸、上述所說明之(d)有機溶劑及(e)醯亞胺化觸媒，上述聚醯胺酸包含下述通式(3)所表示之結構單元：



{式中，X₁表示四價有機基，X₂表示二價有機基，並且n為正之整數}

且(e)醯亞胺化觸媒係包含N-第三丁氧基羰基咪唑(N-Boc-咪唑)及/或1-甲基咪唑之咪唑化合物，或其特徵在於(e)醯亞胺化觸媒係咪唑化合物，且(e)醯亞胺化觸媒之含量相對於聚醯胺酸100質量份為5質量份以

上。

【0206】

包含通式(3)所表示之結構單元之樹脂組合物較佳為包含N-第三丁氧基羰基咪唑(N-Boc-咪唑)及1-甲基咪唑作為(e)醯亞胺化觸媒。又，(e)醯亞胺化觸媒之含量相對於具有通式(3)所表示之結構單元之聚醯胺酸之重複單元1莫耳，較佳為處於0.02~0.15之範圍內。

【0207】

通式(3)中之 X_1 、 X_2 及n可如上述通式(1)或(2)所定義，作為 X_1 ，較佳為選自由上述通式(A-3)所表示之結構、源自4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐(ODPA)之結構、源自4,4'-(六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸酐(6FDA)之結構、源自聯苯四羧酸二酐(BPDA)之結構、及源自4,4'-聯苯雙(偏苯三甲酸單酯酸酐)(TAHQ)之結構所組成之群中之至少1種，並且作為 X_2 ，較佳為選自由上述通式(A-1)、上述通式(A-2)、上述通式(A-4)、通式(A-5)、及通式(A-6)所表示之結構所組成之群中之至少1種，更佳為上述通式(A-1)所表示之結構。

【0208】

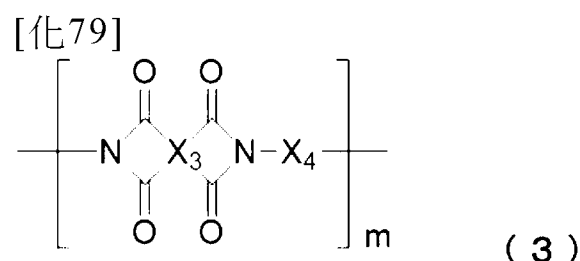
聚醯胺酸之重量平均分子量(Mw)較佳為2,639以上，更佳為2,639~300,000或10,000~300,000，進而較佳為20,000~250,000，尤佳為40,000~200,000。若重量平均分子量為2,639以上，則伸長率、斷裂強度等機械特性優異，殘留應力降低，YI降低。若重量平均分子量為300,000以下，則含聚醯胺酸之清漆之黏度與濃度之平衡性良好，加工性良好，塗佈時之膜不均減小。又，若聚醯胺酸之Mw為170,000以上，則有透明性、霧度、耐熱性及線膨脹係數優異之傾向，故較佳，更佳為220,000以

上之Mw，該傾向於具有上述通式(A-1)所表示之結構作為通式(3)中之X₂時顯著。於本發明中，重量平均分子量係使用凝膠滲透層析法(以下，亦稱為GPC)作為標準聚苯乙烯換算值而求出之值。

【0209】

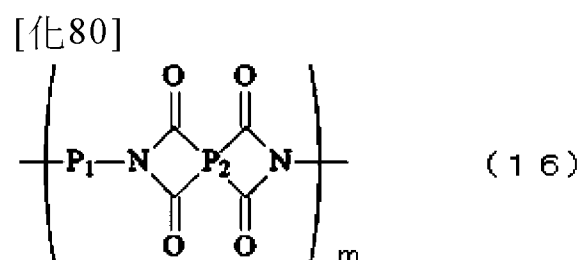
<聚醯亞胺>

作為本發明之另一態樣，提供一種包含下述通式(3)：



{式中，X₃表示四價有機基，X₄表示二價有機基，且m為正之整數}

所表示之結構單元M之聚醯亞胺、或具有下述通式(16)



{式中，P₁及P₂與通式(I)或(II)中之P₁及P₂相同，m為正之整數}

所表示之結構之聚醯亞胺。

【0210】

聚醯亞胺之特徵在於包含選自由上述所說明之通式(A-3)所表示之結構、源自4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐(ODPA)之結構、及源自4,4'-(六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸酐(6FDA)之結構所組成之群中之至少1種作為通式(3)中之X₃。

【0211】

通式(3)中之 X_4 如作為上述通式(1)或(2)中之 X_4 所說明。構成通式(3)中之 X_4 之二胺成分就與上述通式(1)或(2)中之 X_4 相同之觀點而言，較佳為二胺組成或二胺種類之任一者不同，更佳為芳香族二胺之組成或種類，並且進而較佳為通式(3)中之 X_4 係選自由上述所說明之通式(A-4)、通式(A-5)、及通式(A-6)所表示之結構所組成之群中之至少1種。

【0212】

通式(I)或(II)中之較佳之 P_1 及 P_2 因相同原因，於通式(16)之聚醯亞胺中亦較佳。通式(16)之重複單元數 m 並無特別限定，可為2～150之整數。

【0213】

再者，較佳為由樹脂組合物獲得之聚醯亞胺中實質上不包含樹脂組合物中所包含之沸點 $250^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 之非質子性極性物質，亦可以1000 ppm以下包含。

【0214】

《樹脂組合物之製造方法》

上述所說明之樹脂組合物之製造方法並無特別限定，例如可藉由以下方法。

【0215】

<含矽化合物之純化>

樹脂組合物可藉由使包含酸二酐、二胺、及含矽化合物之縮聚成分進行縮聚反應而製造。作為降低樹脂組合物中所包含之環狀含矽化合物之總量之方法，例如可例舉於縮聚反應之前，對含矽化合物進行純化而降低環狀含矽化合物之總量。或者亦可於縮聚反應之後對樹脂組合物進行純化而降低環狀含矽化合物之總量。

【0216】

作為對含矽化合物進行純化之方法，例如可例舉於任意容器內一面向含矽化合物吹送惰性氣體、例如氮氣，一面進行汽提。作為汽提之溫度，較佳為200℃以上且300℃以下，更佳為220℃以上且300℃以下，進而較佳為240℃以上且300℃以下。作為汽提之蒸氣壓，越低越佳，為1000 Pa以下，更佳為300 Pa以下，進而較佳為200 Pa以下，進而更佳為133.32 Pa(1 mmHg)Pa以下。作為汽提之時間，較佳為4小時以上且12小時以下，更佳為6小時以上且10小時以下。藉由調整為上述條件，可有效率地將一環狀含矽化合物去除，又，可將環狀含矽化合物之總量控制在較佳範圍。

【0217】**<聚醯亞胺/聚醯亞胺前驅物之合成>**

聚醯亞胺前驅物可藉由使包含酸二酐、二胺、及含矽化合物之縮聚成分進行縮聚反應而合成。關於聚醯亞胺/聚醯亞胺前驅物之合成，例如提供一種包含如下任一步驟之樹脂組合物之製造方法：

·使選自上述二胺化合物中之至少一種化合物、選自上述酸二酐化合物中之至少一種化合物、及其他化合物進行縮聚反應而提供聚醯亞胺前驅物及/或聚醯亞胺之步驟；

·使選自上述二胺化合物中之至少一種化合物、選自上述酸二酐化合物中之至少一種化合物、通式(13)所表示之含矽化合物、及其他化合物進行縮聚反應而提供聚醯亞胺前驅物及/或聚醯亞胺之步驟。

又，含矽化合物較佳為使用上述經純化而成者。於較佳之態樣中，縮聚成分包含酸二酐、二胺、及含矽化合物。縮聚反應較佳為於適當之溶

劑中進行。具體而言，例如可例舉如下方法：使特定量之二胺成分及含矽化合物溶解於溶劑中後，向所獲得之二胺溶液中添加特定量之酸二酐並進行攪拌。合成聚醯亞胺時之醯亞胺化可為熱醯亞胺化，亦可為使用醯亞胺化觸媒之化學醯亞胺化。

【0218】

就聚醯亞胺前驅物樹脂之高分子量化、樹脂組合物之狹縫塗佈特性之觀點而言，合成聚醯亞胺/聚醯亞胺前驅物時之酸二酐與二胺之莫耳比較佳為酸二酐：二胺＝100：90～100：110(相對於酸二酐1莫耳份而二胺為0.90～1.10莫耳份)之範圍，進而較佳為100：95～100：105(相對於酸二酐1莫耳份而二胺為0.95～1.05莫耳份)之範圍。

【0219】

聚醯亞胺/聚醯亞胺前驅物之分子量可藉由酸二酐、二胺及含矽化合物之種類、酸二酐與二胺之莫耳比之調整、封端密封劑之添加、反應條件之調整等進行控制。酸二酐成分與二胺成分之莫耳比越接近1：1、及封端密封劑之使用量越少，越能夠使聚醯亞胺前驅物成為高分子量。

【0220】

作為酸二酐成分及二胺成分，推薦使用高純度品。作為其純度，分別較佳為98質量%以上，更佳為99質量%以上，進而較佳為99.5質量%以上。亦可藉由減少酸二酐成分及二胺成分中之水分含量來高純度化。於使用複數種酸二酐成分、及/或複數種二胺成分之情形時，較佳為酸二酐成分整體、及二胺成分整體具有上述純度，更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。

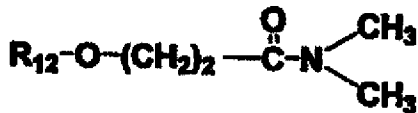
【0221】

作為反應之溶劑，並無特別限定，只要可使酸二酐成分及二胺成分、以及所產生之聚醯亞胺/聚醯亞胺前驅物溶解而獲得高分子量之聚合物之溶劑即可。作為此種溶劑，例如可例舉非質子性溶劑、酚系溶劑、醚及二醇系溶劑等。

【0222】

作為非質子性溶劑，例如可例舉：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、及下述通式之醯胺系溶劑：

[化81]



{式中，R₁₂= 甲基所表示之Equamide M100(商品名：KJ CHEMICALS公司製造)、及R₁₂= 正丁基所表示之Equamide B100(商品名：KJ CHEMICALS公司製造)}；γ-丁內酯、γ-戊內酯等內酯系溶劑；六甲基磷醯三胺、六甲基磷三醯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)等酯系溶劑等。

【0223】

作為酚系溶劑，例如可例舉：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。

【0224】

作為醚及二醇系溶劑，例如可例舉：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。

【0225】

該等溶劑可單獨或將2種以上混合使用。

【0226】

聚醯亞胺/聚醯亞胺前驅物之合成所使用之溶劑於常壓下之沸點較佳為60～300℃，更佳為140～280℃，進而較佳為170～270℃。藉由使溶劑之沸點低於300℃，乾燥步驟時間較短。若溶劑之沸點為60℃以上，則於乾燥步驟中不易產生樹脂膜之表面之不均、氣泡混入樹脂膜中等，可獲得更均勻之膜。就減少溶解性及塗佈時之邊緣異常之觀點而言，尤佳為使用沸點為170～270℃、及/或20℃下之蒸氣壓為250 Pa以下之溶劑。更具體而言，較佳為選自由N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)、 γ -丁內酯(GBL)、及上述通式所表示之化合物所組成之群中之1種以上。

【0227】

為了使縮聚反應良好地進行，溶劑中之水分含量例如較佳為3,000質量ppm以下。樹脂組合物中，分子量未達1,000之分子之含量較佳為未達5質量%。認為樹脂組合物中存在分子量未達1,000之分子係因為與合成時所使用之溶劑或原料(酸二酐、二胺)之水分量有關聯。即，認為一部分酸二酐單體之酸酐基藉由水分而水解後成為羧基，並未高分子量化而是以低分子之狀態殘存。因此，上述縮聚反應所使用之溶劑之水分量越少越佳。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。同樣地，關於原料中所包含之水分量，較佳為設為3,000質量ppm以下，更佳為設為1,000質量ppm以下。

【0228】

認為溶劑之水分量與所使用之溶劑之等級(脫水等級、通用等級等)、溶劑容器(瓶、18 L罐、桶罐等)、溶劑之保管狀態(有無封入稀有氣體等)、自開封至使用之前之時間(開封後立刻使用或開封後經過一段時間後使用等)等有關聯。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有關聯。因此，於聚醯亞胺前驅物之合成時，推薦使用高純度品作為原料，使用水分量較少之溶劑，並且採用於反應前及反應途中來自環境之水分不會混入體系內之處置。

【0229】

於使各縮聚成分溶解於溶劑中時，亦可視需要進行加熱。就獲得聚合度較高之聚醯亞胺前驅物之觀點而言，作為聚醯亞胺前驅物合成時之反應溫度，可較佳為 $0^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 、 $40^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 或 $60 \sim 100^{\circ}\text{C}$ ，作為聚合時間，可較佳為1~100小時或2~10小時。藉由將聚合時間設為1小時以上，成為聚合度均勻之聚醯亞胺前驅物，藉由設為100小時以下，可獲得聚合度較高之聚醯亞胺前驅物。

【0230】

樹脂組合物除上述所說明之聚醯亞胺/聚醯亞胺前驅物以外，亦可包含其他追加之聚醯亞胺前驅物。然而，就降低聚醯亞胺膜之YI值及全光線透過率之氧依存性之觀點而言，相對於樹脂組合物中之聚醯亞胺/聚醯亞胺前驅物之總量，追加之聚醯亞胺/聚醯亞胺前驅物之質量比率較佳為30質量%以下，進而較佳為10質量%以下。

【0231】

聚醯亞胺前驅物亦可其一部分經醯亞胺化(部分醯亞胺化)。藉由使聚醯亞胺前驅物部分醯亞胺化，可提高保存樹脂組合物時之黏度穩定性。就

獲得樹脂組合物中之聚醯亞胺前驅物之溶解性與溶液之保存穩定性之平衡之觀點而言，該情形時之醯亞胺化率較佳為5%以上，更佳為8%以上，較佳為80%以下，更佳為70%以下，進而較佳為50%以下。該部分醯亞胺化可藉由對聚醯亞胺前驅物進行加熱來脫水閉環而獲得。該加熱可於較佳為120~200℃、更佳為150~185℃、進而較佳為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。

【0232】

亦可將藉由向藉由上述反應而獲得之聚醯亞胺/聚醯亞胺前驅物中添加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並進行加熱從而使羧酸之一部分或全部酯化而成者用作聚醯亞胺前驅物。可藉由酯化提高保存時之黏度穩定性。該等酯改性聚醯胺酸亦可藉由使上述酸二酐成分依序與相對於酸酐基而言為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反應後，與二胺成分進行縮合反應之方法來獲得。

【0233】

<聚醯亞胺之合成>

作為更佳之態樣，聚醯亞胺清漆可將酸二酐成分及二胺成分溶解於溶劑、例如有機溶劑中，添加甲苯等共沸溶劑，將醯亞胺化時所產生之水去除至體系外，藉此以含有聚醯亞胺及溶劑之聚醯亞胺溶液(亦稱為聚醯亞胺清漆)之形式製造。此處，反應時之條件並無特別限定，例如反應溫度為0℃~180℃，反應時間為3~72小時。為了使與含砒基之二胺類之反應充分進行，較佳為於180℃下加熱反應12小時左右。又，反應時較佳為氬氣或氮氣等惰性氛圍。

【0234】**<樹脂組合物之製備>**

於合成聚醯亞胺前驅物時所使用之溶劑與樹脂組合物中所含有之溶劑相同之情形時，可將所合成之聚醯亞胺/聚醯亞胺前驅物溶液直接用作樹脂組合物。亦可視需要於室溫(25℃)～80℃之溫度範圍內向聚醯亞胺前驅物中進而添加1種以上之溶劑及追加成分，並進行攪拌混合，藉此製備樹脂組合物。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)、自轉公轉混合機等適當之裝置進行。亦可視需要將樹脂組合物加熱至40℃～100℃。

【0235】

另一方面，於合成聚醯亞胺/聚醯亞胺前驅物時所使用之溶劑與樹脂組合物中所含有之溶劑不同之情形時，亦可藉由例如再沈澱、溶劑蒸餾去除等適當之方法將所合成之聚醯亞胺前驅物溶液中之溶劑去除後將聚醯亞胺/聚醯亞胺前驅物單離。繼而，亦可於室溫(25℃)～80℃之溫度範圍內向經單離之聚醯亞胺前驅物中添加所需溶劑及視需要添加追加成分並進行攪拌混合，藉此製備樹脂組合物。

【0236】

尤佳為於樹脂組合物之製備中，於合成聚醯亞胺/聚醯亞胺前驅物後，最後添加沸點250℃～350℃之非質子性極性物質。藉此，可提高所獲得之聚醯亞胺樹脂膜之膜厚之面內均勻性，亦可降低黃度(YI值)。

【0237】

以如上方式製備樹脂組合物後，將樹脂組合物於例如130～200℃下加熱例如5分鐘～2小時，藉此亦可於聚合物不會產生析出之程度下使聚醯

亞胺前驅物之一部分進行脫水醯亞胺化(部分醯亞胺化)。可藉由控制加熱溫度及加熱時間來控制醯亞胺化率。藉由使聚醯亞胺前驅物部分醯亞胺化，可提高保存樹脂組合物時之黏度穩定性。

【0238】

就狹縫式塗佈性能之觀點而言，樹脂組合物之溶液黏度較佳為500～100,000 mPa·s，更佳為1,000～50,000 mPa·s，進而較佳為3,000～20,000 mPa·s。具體而言，就不易自狹縫式噴嘴漏液之方面而言，較佳為500 mPa·s以上，更佳為1,000 mPa·s以上，進而較佳為3,000 mPa·s以上。就狹縫式噴嘴不易堵塞之方面而言，較佳為100,000 mPa·s以下，更佳為50,000 mPa·s以下，進而較佳為20,000 mPa·s以下。

【0239】

關於聚醯亞胺/聚醯亞胺前驅物合成時之樹脂組合物之溶液黏度，若高於200,000 mPa·s，則有會產生合成時之攪拌變得困難之問題之虞。但是，即便合成時溶液成為高黏度，藉由於反應結束後添加溶劑進行攪拌，亦可獲得操作性良好之黏度之樹脂組合物。樹脂組合物之溶液黏度係使用E型黏度計(例如VISCONICEHD、東機產業製造)於23℃下所測得之值。

【0240】

就保存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較佳為3,000質量ppm以下，更佳為2,500質量ppm以下，進而較佳為2,000質量ppm以下，進而更佳為1,500質量ppm以下，尤佳為1,000質量ppm以下，尤佳為500質量ppm以下，尤佳為300質量ppm以下，尤佳為100質量ppm以下。

【0241】

《聚醯亞胺樹脂膜及其製造方法》

可使用上述所說明之樹脂組合物提供聚醯亞胺樹脂膜(以下，亦稱為聚醯亞胺膜)。上述所說明之聚醯亞胺膜之製造方法包括：於支持體之表面上塗佈樹脂組合物之塗佈步驟；對樹脂組合物進行加熱而形成聚醯亞胺樹脂膜之膜形成步驟；及將聚醯亞胺樹脂膜自該支持體剝離之剝離步驟。

【0242】

<塗佈步驟>

於塗佈步驟中，於支持體之表面上塗佈樹脂組合物。支持體並無特別限定，只要對於其後之膜形成步驟(加熱步驟)中之加熱溫度而言具有耐熱性且剝離步驟中之剝離性良好即可。作為支持體，例如可例舉：玻璃基板、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、聚仲苯基砜、聚苯硫醚等樹脂基板；不鏽鋼、氧化鋁、銅、鎳等金屬基板等。

【0243】

於形成薄膜狀聚醯亞胺成形體之情形時，例如較佳為玻璃基板、矽晶圓等，於形成厚膜狀之膜狀或片狀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。

【0244】

作為塗佈方法，通常可例舉：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、棒式塗佈機等塗佈方法；旋轉塗佈、噴霧塗佈、浸漬塗佈等塗佈方法；網版印刷及凹版印刷等所代表之印刷技術等。對於樹脂組合物而言，較佳為藉由狹縫式塗佈而進行之塗佈。

塗佈厚度應該根據所需樹脂膜之厚度與樹脂組合物中之聚醯亞胺前驅物之含量適當調整，較佳為1~1,000 μm左右。塗佈步驟中之溫度可為室溫，為了降低黏度而使作業性良好，亦可將樹脂組合物加溫至例如40℃~80℃。

【0245】

<任意乾燥步驟>

可繼塗佈步驟後進行乾燥步驟，或亦可省略乾燥步驟而直接進入後續膜形成步驟(加熱步驟)。乾燥步驟係為了將樹脂組合物中之有機溶劑去除而進行。於進行乾燥步驟之情形時，例如可使用加熱板、箱型乾燥機、輸送帶型乾燥機等適當之裝置。乾燥步驟之溫度較佳為80℃~200℃，更佳為100℃~150℃。乾燥步驟之實施時間較佳為1分鐘~10小時，更佳為3分鐘~1小時。如上所述般，於支持體上形成含有聚醯亞胺前驅物之塗膜。

【0246】

<膜形成步驟>

繼而，進行膜形成步驟(加熱步驟)。加熱步驟係將上述塗膜中所包含之有機溶劑去除，並且推進塗膜中之聚醯亞胺前驅物之醯亞胺化反應而獲得聚醯亞胺樹脂膜之步驟。該加熱步驟例如可使用惰性氣體烘箱、加熱板、箱型乾燥機、輸送帶型乾燥機等裝置進行。該步驟可與乾燥步驟同時進行，亦可逐一進行兩步驟。

【0247】

加熱步驟可於空氣氛圍下進行，但就獲得安全性、所獲得之聚醯亞胺膜之良好之透明性、較低之厚度方向延遲(Rth)及較低之YI值之觀點而言，較佳為於惰性氣體氛圍下進行。作為惰性氣體，例如可例舉氮氣、氬

氣等。加熱溫度係根據聚醯亞胺前驅物之種類、及樹脂組合物中之溶劑之種類而適當地設定，較佳為 $250^{\circ}\text{C} \sim 550^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $300^{\circ}\text{C} \sim 450^{\circ}\text{C}$ 。若為 250°C 以上，則醯亞胺化良好地進行，若為 550°C 以下，則可避免所獲得之聚醯亞胺膜之透明性降低、耐熱性惡化等不良情況。加熱時間較佳為0.1小時 $\sim$ 10小時左右。

【0248】

尤其是於樹脂組合物含有沸點 $250^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 之非質子性極性物質時，於聚醯亞胺之加熱步驟中，即便成為 250°C 以上之溫度，亦會殘存於膜中而發揮高溫下之作為塑化劑之作用。因此，樹脂變柔軟而具有流動性，結果所獲得之聚醯亞胺樹脂膜之膜厚之面內均勻性提高，並且YI亦降低。

【0249】

就所獲得之聚醯亞胺膜之透明性及YI值之觀點而言，上述加熱步驟中之周圍氛圍之氧濃度較佳為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以下之氛圍中進行加熱，可使所獲得之聚醯亞胺膜之YI值為30以下。

【0250】

<剝離步驟>

於剝離步驟中，將支持體上之聚醯亞胺樹脂膜冷卻至例如室溫(25°C) $\sim 50^{\circ}\text{C}$ 左右後剝離。作為該剝離步驟，例如可例舉下述(1) $\sim$ (4)之態樣。

【0251】

(1)藉由上述方法製作包含聚醯亞胺樹脂膜/支持體之構成體後，自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，藉此將聚醯亞胺樹脂剝離之方法。作為雷射之種類，可例舉固體(YAG)雷射、氣體(UV準分子)雷射等。較佳為使用波長308 nm等之光譜(參照日本專利特表2007-512568號公報、日本專利特表2012-511173號公報等)。

【0252】

(2)將樹脂組合物塗佈於支持體前，於支持體形成剝離層，其後獲得包含聚醯亞胺樹脂膜/剝離層/支持體之構成體，並將聚醯亞胺樹脂膜剝離之方法。作為剝離層，可例舉Parylene(註冊商標，日本Parylene合同會公司製造)、氧化鎢；亦可使用植物油系、聚矽氧系、氟系、醇酸系等脫模劑(參照日本專利特開2010-067957號公報、日本專利特開2013-179306號公報等)。

亦可將該方法(2)與方法(1)之雷射照射併用。

【0253】

(3)使用能夠進行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，利用蝕刻劑對金屬進行蝕刻，藉此獲得聚醯亞胺樹脂膜之方法。作為金屬，例如可使用銅(作為具體例，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，針對銅使用三氯化鐵等，針對鋁使用稀鹽酸等。

【0254】

(4)藉由上述方法獲得包含聚醯亞胺樹脂膜/支持體之構成體後，將黏著膜貼附於聚醯亞胺樹脂膜表面，將黏著膜/聚醯亞胺樹脂膜自支持體分離，其後將聚醯亞胺樹脂膜自黏著膜分離之方法。

【0255】

該等剝離方法之中，就所獲得之聚醯亞胺樹脂膜之正反面之折射率差、YI值及伸長率之觀點而言，較佳為方法(1)或(2)。就所獲得之聚醯亞胺樹脂膜之正反面之折射率差之觀點而言，更佳為於方法(1)、即剝離步驟之前，進行自支持體側照射鐳射之照射步驟。再者，於方法(3)中，於使用銅作為支持體之情形時，出現所獲得之聚醯亞胺樹脂膜之YI值增大、伸長率減小之傾向。認為該情況係源於銅離子之影響。

【0256】

所獲得之聚醯亞胺膜之厚度並無限定，較佳為1~200 μm ，更佳為5~100 μm 。

【0257】

<聚醯亞胺膜>

於本發明之另一態樣中，提供一種聚醯亞胺膜，其特徵在於：於以膜厚為10 μm 進行測定之情形時，25℃下之拉伸彈性模數為6 GPa以上，350℃下之拉伸彈性模數為0.5 GPa以上，且黃度(YI值)為12以下。

【0258】

聚醯亞胺膜較佳為使用上述所說明之聚醯胺酸-醯亞胺共聚物、及/或聚醯亞胺共聚物作為原料而製備。就獲得與透明性、耐熱性及線膨脹係數之平衡之觀點而言，聚醯亞胺膜之霧度(Haze值)較佳為小於0.5%，且/或就獲得與Haze值、耐熱性及線膨脹係數之平衡之觀點而言，聚醯亞胺膜於430℃下保持1小時時之黃度(YI值)之變化率較佳為20%以下。

【0259】

使用上述所說明之聚醯胺酸-醯亞胺共聚物、聚醯胺酸、聚醯亞胺、及樹脂組合物而製造之樹脂膜例如可用作半導體絕緣膜、TFT-LCD絕緣

膜、電極保護膜等，此外，於可撓性裝置之製造中，亦可尤佳為用作基板。此處，作為可應用樹脂膜及積層體之可撓性裝置，例如可例舉：可撓性顯示器、可撓性太陽電池、可撓性觸控面板電極基板、可撓性照明、可撓性電池等。

【0260】

《聚醯亞胺膜之用途》

由上述所說明之樹脂組合物獲得之聚醯亞胺膜例如可用作半導體絕緣膜、薄膜電晶體液晶顯示器(TFT-LCD)絕緣膜、電極保護膜，又，可用作液晶顯示器、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等。

【0261】

尤其是聚醯亞胺膜於可撓性裝置之製造中，可較佳地用作薄膜電晶體(TFT)基板、彩色濾光片基板、觸控面板基板、透明導電膜(ITO、Indium Thin Oxide(氧化銦錫))之可撓性基板。作為可應用聚醯亞胺膜之可撓性裝置，例如可例舉：可撓性顯示器用TFT裝置、可撓性太陽電池、可撓性觸控面板、可撓性照明、可撓性電池、可撓性印刷基板、可撓性彩色濾光片、用於智慧型手機之表面蓋板等。

【0262】

於使用聚醯亞胺膜之可撓性基板上形成TFT之步驟典型而言，係於 $150^{\circ}\text{C} \sim 650^{\circ}\text{C}$ 之廣範圍之溫度下實施。具體而言，於製造使用非晶矽之TFT裝置之情形時，通常需要 $250^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 之製程溫度，聚醯亞胺膜必須能夠耐受該溫度，故具體而言，必須適當選擇具有製程溫度以上之玻璃轉移溫度、熱分解起始溫度之聚合物結構。

【0263】

於製作使用金屬氧化物半導體(IGZO等)之TFT裝置之情形時，通常需要320℃～400℃之製程溫度，聚醯亞胺膜必須能夠耐受該溫度，故必須適當選擇具有TFT製作製程最高溫度以上之玻璃轉移溫度、熱分解起始溫度之聚合物結構。

【0264】

於製作使用低溫多晶矽(LTPS)之TFT裝置之情形時，通常需要380℃～520℃之製程溫度，聚醯亞胺膜必須能夠耐受該溫度，故必須適當選擇TFT製作製程最高溫度以上之玻璃轉移溫度、熱分解起始溫度。另一方面，因該等熱歷程，具有越是曝露於高溫製程中，聚醯亞胺膜之光學特性(尤其是光線透過率、延遲特性及YI值)越低之傾向。然而，有聚醯亞胺前驅物獲得之聚醯亞胺即便經過熱歷程，亦具有良好之光學特性。

【0265】

以下，作為聚醯亞胺膜之用途例，對顯示器及積層體之製造方法進行說明。

【0266】**<顯示器之製造方法>**

於本發明之一態樣中，顯示器之製造方法包括：於支持體之表面上塗佈樹脂組合物之塗佈步驟；對樹脂組合物進行加熱而形成聚醯亞胺膜(聚醯亞胺樹脂膜)之膜形成步驟；於聚醯亞胺膜上形成元件之元件形成步驟；及將形成有元件之聚醯亞胺膜自支持體剝離之剝離步驟。

【0267】

可撓性有機EL顯示器之製造例

圖1係表示作為本發明之一態樣之顯示器之例的頂部發光型可撓性有機EL顯示器之較聚醯亞胺基板更靠上部之結構的模式圖。對圖1之有機EL結構部25進行說明。例如，將發出紅色光之有機EL元件250a、發出綠色光之有機EL元件250b、發出藍色光之有機EL元件250c作為1個單元排列成矩陣狀，並藉由間隔壁(擋堤)251劃定各有機EL元件之發光區域。各有機EL元件包含下部電極(陽極)252、電洞傳輸層253、發光層254、上部電極(陰極)255。於示出包含氮化矽(SiN)或氧化矽(SiO)之CVD複數層膜(多屏障層)之下部層2a上設置有複數個用於驅動有機EL元件之TFT256(選自低溫多晶矽(LTPS)或金屬氧化物半導體(IGZO等)中)、具備接觸孔257之層間絕緣膜258、及下部電極259。有機EL元件由密封基板2b封入，於各有機EL元件與密封基板2b之間形成有中空部261。

【0268】

可撓性有機EL顯示器之製造步驟包含：於玻璃基板支持體上製作聚醯亞胺膜，於其上部製造圖1所示之有機EL基板之步驟；製造密封基板之步驟；將兩基板貼合之組裝步驟；及將製作於聚醯亞胺膜上之有機EL顯示器自玻璃基板支持體剝離之剝離步驟。有機EL基板製造步驟、密封基板製造步驟、及組裝步驟可應用周知之製造步驟。以下例舉其一例，但並不限定於此。剝離步驟與上述聚醯亞胺膜之剝離步驟相同。

【0269】

例如，若參照圖1，首先，藉由上述方法於玻璃基板支持體上製作聚醯亞胺膜，藉由CVD法或濺鍍法於其上部製作包含氮化矽(SiN)及氧化矽(SiO)之複數層構造之多障壁層(圖1中之下部基板2a)，並使用光阻等於其上部製作用以驅動TFT之金屬配線層。使用CVD法於其上部製作SiO等主

動緩衝液層，並於其上部製作金屬氧化物半導體(IGZO)或低溫多晶矽(LTPS)等TFT裝置(圖1中之TFT256)。製作可撓性顯示器用TFT基板後，利用感光性丙烯酸系樹脂等形成具備接觸孔257之層間絕緣膜258。利用濺鍍法等成膜ITO膜，並以與TFT形成對之方式形成下部電極259。

【0270】

繼而，利用感光性聚醯亞胺等形成間隔壁(擋堤)251後，於由間隔壁劃分之各空間內形成電洞傳輸層253、發光層254。以覆蓋發光層254及間隔壁(擋堤)251之方式形成上部電極(陰極)255。其後，將精細金屬遮罩等作為遮罩，利用公知之方法對發出紅色光之有機EL材料(與圖1中之發出紅色光之有機EL元件250a對應)、發出綠色光之有機EL材料(與圖1中之發出綠色光之有機EL元件250b對應)及發出藍色光之有機EL材料(與圖1中之發出藍色光之有機EL元件250c對應)進行蒸鍍，藉此製作有機EL基板。利用密封膜等(圖1中之密封基板2b)對有機EL基板進行密封，藉由雷射剝離等公知之剝離方法將較聚醯亞胺基板更靠上部之裝置自玻璃基板支持體剝離，藉此可製作頂部發光形可撓性有機EL顯示器。於使用本發明之一態樣之聚醯亞胺之情形時，可製作透視型可撓性有機EL顯示器。亦可利用公知之方法製作底部發光型可撓性有機EL顯示器。

【0271】

可撓性液晶顯示器之製造例

可使用本發明之一態樣之聚醯亞胺膜來製作可撓性液晶顯示器。作為具體製作方法，利用上述方法於玻璃基板支持體上製作聚醯亞胺膜，並使用上述方法而製作包含例如非晶矽、金屬氧化物半導體(IGZO等)、及低溫多晶矽之TFT基板。另外，依據本發明之一態樣之塗佈步驟及膜形成

步驟，於玻璃基板支持體上製作聚醯亞胺膜，依據公知之方法並使用彩色抗蝕劑等製作具備聚醯亞胺膜之彩色濾光片玻璃基板(CF基板)。藉由網版印刷將包含熱硬化性環氧樹脂等之密封材料於TFT基板及CF基板之一者上塗佈成缺少了液晶注入口之部分的框狀圖案，於另一基板散佈具有與液晶層之厚度相當之直徑且包含塑膠或二氧化矽之球狀間隔物。

【0272】

繼而，將TFT基板與CF基板貼合，使密封材料硬化。接下來，藉由減壓法將液晶材料注入由TFT基板及CF基板以及密封材料所包圍之空間內，於液晶注入口塗佈熱硬化樹脂，並藉由加熱將液晶材料密封，藉此形成液晶層。最後，藉由雷射剝離法等於聚醯亞胺膜與玻璃基板之界面將CF側之玻璃基板與TFT側之玻璃基板剝離，藉此可製作可撓性液晶顯示器。

【0273】

<積層體之製造方法>

本發明之一態樣之積層體之製造方法包括：塗佈步驟，其於支持體之表面上塗佈樹脂組合物；膜形成步驟，其對樹脂組合物進行加熱而形成聚醯亞胺膜(聚醯亞胺樹脂膜)；及元件形成步驟，其於聚醯亞胺膜上形成元件。

【0274】

作為積層體中之元件，可例舉上述關於可撓性顯示器等可撓性裝置之製造所例示者。

作為支持體，例如可使用玻璃基板。塗佈步驟及膜形成步驟之較佳之具體順序係與上述關於聚醯亞胺膜之製造方法所記載者相同。於元件形

成步驟中，於形成於支持體上之作為可撓性基板之聚醯亞胺樹脂膜之上形成上述元件。其後，亦可任意於剝離步驟中將形成有元件之聚醯亞胺樹脂膜及元件自支持體剝離。

又，本發明之一態樣之可撓性裝置之製造方法包括藉由上述積層體之製造方法來製造積層體。

【0275】

以上，對本發明之實施方式進行了說明，但本發明並不限定於該等，可於不脫離發明主旨之範圍內適當變更。

[實施例]

【0276】

以下，基於實施例對本發明進一步詳細說明，但該等係用以說明之記述，本發明之範圍並不限定於下述實施例。

【0277】

實施例及比較例中之各種評價係以如下方式進行。

【0278】

<重量平均分子量及數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)並藉由下述條件進行測定。

【0279】

使用N,N-二甲基甲醯胺(Fuji Film Wako Pure Chemical Industries公司製造，高效液相層析儀用，將要測定前添加24.8 mmol/L之溴化鋰一水合物(Fuji Film Wako Pure Chemical Industries公司製造，純度99.5%)及63.2 mmol/L之磷酸(Fuji Film Wako Pure Chemical Industries公司製造，

高效液相層析儀用)並使之溶解而成者)作為溶劑。用於算出重量平均分子量之校準曲線係使用標準聚苯乙烯(Easical Type PS-1, 安捷倫科技公司製造)而製作。

裝置：HLC-8220GPC(Tosoh公司製造)

管柱：Tsk gel Super HM-H 2根(Tosoh公司製造)

流速：0.5 mL/min

管柱溫度：40℃

檢測器：UV-8220(UV-VIS：紫外可見吸光計，Tosoh公司製造)

【0280】

<玻璃轉移溫度(Tg)之評價>

溫度50～500℃之範圍內之玻璃轉移溫度(Tg)之測定係以將聚醯亞胺膜切成3 mm×20 mm之大小而成者作為試片，並藉由熱機械分析來進行。使用精工電子股份有限公司製造之(EXSTAR6000)作為測定裝置，於拉伸負載49 mN、升溫速度10℃/min及氮氣流下(流量100 mL/min)之條件下，進行溫度50℃～500℃之範圍內之試片伸長率之測定。根據所獲得之曲線之反曲點求出聚醯亞胺膜(厚度10 μm)之玻璃轉移溫度。將於50℃～500℃之範圍內未出現反曲點視作Tg為500℃以上，有時以「-」之形式示於下述表中。

【0281】

<殘留應力之評價>

於預先測定了「翹曲量」之厚度625 μm±25 μm之6英吋矽晶圓上，藉由旋轉塗佈機塗佈各樹脂組合物，並於100℃下預烘烤7分鐘。其後，以庫內之氧濃度達到10質量ppm以下之方式進行調整，於430℃下實施1小

時加熱硬化處理(固化處理)，製作附硬化後膜厚為10 μm 之聚醯亞胺樹脂膜之矽晶圓。

【0282】

使用殘留應力測定裝置(Tencor公司製造，型號名FLX-230)測定該晶圓之翹曲量，並對矽晶圓與樹脂膜之間所產生之殘留應力進行評價。

S：殘留應力超過-5 MPa且為15 MPa以下(殘留應力之評價「優秀」)

A：殘留應力超過15 MPa且為25 MPa以下(殘留應力之評價「良好」)

B：殘留應力超過25 MPa(殘留應力之評價「不良」)

【0283】

<黃度(YI值)及霧度(Haze值)之評價>

於100 mm見方(厚度0.7 mm)之Eagle XG玻璃上，藉由旋轉塗佈機塗佈各樹脂組合物，並於80℃下預烘烤30分鐘。其後，以庫內之氧濃度達到10質量ppm以下之方式進行調整，於430℃下實施1小時加熱硬化處理(固化處理)，製作附硬化後膜厚為10 μm 之聚醯亞胺樹脂膜之玻璃基板。針對所獲得之附聚醯亞胺之玻璃基板，利用日本電色工業(股)製造之Spectotometer(SE6000)並使用D65光源測定黃度(YI值)，利用柯尼卡美能達(股)製造之分光測色計(CM-3600A)並使用D65光源測定霧度(Haze值)。

S：YI值為8以上且12以下 (YI值之評價「S」)

A：YI值為12以上且15以下 (YI值之評價「A」)

B：YI值為15以上 (YI值之評價「B」)

S：Haze值為0.2%以下 (Haze值之評價「S」)

A：Haze值超過0.2%且為0.5%以下 (Haze值之評價「A」)

B：Haze值超過0.5% (Haze值之評價「B」)

【0284】

＜耐折彎性之評價＞

於預先濺鍍有約100 nm之鋁(Al)之厚度 $625\ \mu\text{m} \pm 25\ \mu\text{m}$ 之6英吋矽晶圓上，藉由旋轉塗佈機塗佈各樹脂組合物，並於100℃下進行7分鐘預烘烤。其後，以庫內之氧濃度達到10質量ppm以下之方式進行調整，於430℃下實施1小時加熱硬化處理(固化處理)，製作附硬化後膜厚為10 μm 之聚醯亞胺樹脂膜之附Al濺鍍膜之矽晶圓。將所製作之樣品於10質量%鹽酸水溶液中浸漬1天，將聚醯亞胺樹脂膜自矽晶圓上剝離。以將經剝離之聚醯亞胺膜切成15 mm×100 mm之大小而成者作為試片。

【0285】

使用MIT型重複彎折試驗機(MIT-DA，東洋精機製造)，於對所製作之試片施加有250 g負載之狀態下，於彎折半徑(R)2 mm、彎折角度135°、及速度90次/分鐘之條件下，進行100,000次往返之重複彎折試驗。將試驗後樣品自裝置卸下，將目視不存在損傷者評價為A，將存在損傷者評價為B。

【0286】

＜保存穩定性之評價＞

於23℃下保存樹脂組合物，1週後以與＜黃度(YI值)及霧度(Haze值)之評價＞相同之評價製作附聚醯亞胺樹脂膜之玻璃基板，將霧度(Haze值)為0.5%以下者評價為「A」，將0.5%以上者評價為「B」。

【0287】

＜彈性模數之評價＞

彈性模數之測定係以將聚醯亞胺膜切成3 mm×20 mm之大小而成者作為試片，並藉由熱機械分析而進行。使用精工電子股份有限公司製造之(EXSTAR6000)作為測定裝置，將設定溫度固定為25℃或者350℃，於氮氣氛圍下，自初始拉伸負載20 mN施加負載並以負載變化率100 mN/min使負載變化直至最大1200 mN，進行伸長率之測定。根據所獲得之曲線之斜率求出聚醯亞胺膜(厚度10 μm)之彈性模數。膜脆弱而測定過程中斷裂、或者Tg較低而中途斷裂者於表4中評價為「B」。評價基準如下。

25℃下之彈性模數

S：彈性模數為6 GPa以上 (彈性模數之評價「S」)

B：YI值為6 GPa以下 (彈性模數之評價「B」)

350℃下之彈性模數

S：彈性模數為0.5 GPa以上 (彈性模數之評價「S」)

B：YI值為0.5 GPa以下 (彈性模數之評價「B」)

【0288】

<濺鍍再加熱試驗>

於上述以與<黃度(YI值)及霧度(Haze值)之評價>相同之方法而製作之附聚醯亞胺樹脂之玻璃基板濺鍍約100 nm之鋁(Al)膜。Al膜成膜於聚醯亞胺膜上。

【0289】

針對所製作之樣品，以庫內之氧濃度達到10質量ppm以下之方式進行調整，於430℃下實施1小時加熱處理，獲得附膜厚為10 μm之聚醯亞胺樹脂膜之玻璃基板。針對所獲得之經Al濺鍍之附聚醯亞胺之玻璃基板，將目視不存在鼓起或破裂者評價為「S」，將存在破裂或鼓起者評價為

「B」。

【0290】

<430℃再加熱試驗之評價>

藉由上述以與<黃度(YI值)及霧度(Haze值)之評價>相同之方法而製作之附聚醯亞胺樹脂膜之玻璃基板、及裝置進行評價。

【0291】

利用日本電色工業(股)製造之Spectotometer(SE6000)並使用D65光源測定於430℃下加熱硬化而獲得之附聚醯亞胺之玻璃基板之YI值(YI(A))後，以庫內之氧濃度達到10質量ppm以下之方式進行調整，於430℃下實施1小時加熱處理，獲得附膜厚10 μm之聚醯亞胺樹脂膜之玻璃基板。

【0292】

針對所獲得之附聚醯亞胺之玻璃基板，利用日本電色工業(股)製造之Spectotometer(SE6000)並使用D65光源再次測定YI值(YI(B))，對相對於加熱前之YI值之變化率進行評價。YI值(變化率)係利用下述式而求出。

YI值之變化率： $((YI(B) - YI(A)) / YI(A) \times 100(\%))$

S：YI值之變化率為0%以上且10%以下 (YI值(變化率)之評價「S」)

A：YI值之變化率超過10%且為20%以下 (YI值(變化率)之評價「A」)

B：YI值之變化率超過20% (YI值(變化率)之評價「B」)

【0293】

<IR固化缺陷評價>

於該評價中，假定量產之情形，對連續對樹脂組合物進行IR(紅外線)加熱硬化(固化)處理之情形時之聚醯亞胺膜表面之缺陷之多少進行評價。

於長100 mm×寬100 mm×厚0.5 mm之無鹼玻璃基板(以下，亦稱為「玻璃基板」或簡稱為「基板」)，於距離玻璃基板之端為5 mm內側之區域，以硬化後之膜厚成為10 μm 之方式塗佈實施例及比較例之樹脂組合物。塗佈係使用狹縫式塗佈機(LC-R300G、SCREEN Finetech Solutions 製造)。針對所獲得之附塗膜之玻璃基板，使用減壓乾燥機(東京應化工業製造)，於80℃、100 Pa、30分鐘之條件下將溶劑去除，獲得塗佈膜樣品。

【0294】

其後，使用IR固化爐AMK-1707(光源：陶瓷加熱器、爐之容積50 L、AMK製造)，將相同樹脂組合物之塗佈膜樣品10片一組，於氮氣氛圍下且於120℃下加熱10分鐘後，以10℃/min升溫，於430℃下加熱60分鐘。將其作為1批，使用5批相同樹脂組合物進行加熱處理(實施10片*5批共計50片處理)。再者，進行其他組合物之處理時，將IR固化爐於500℃下空燒5小時以上，對導管等配管進行清掃後使用。接下來，使用自第5批上段起第5片聚醯亞胺樹脂膜，並使用缺陷檢查裝置(LCF-5505XU、Takano(股)製造)進行聚醯亞胺樹脂膜表面之缺陷之評價。檢查10 μm 以上之缺陷之個數。並以下述基準進行評價。

缺陷之個數未達25個 : A(極佳)

缺陷之個數為25個以上且未達50個 : B(優)

缺陷之個數為50個以上且未達100個 : C(良)

缺陷之個數為100個以上且未達200個 : D(合格)

缺陷之個數為200個以上 : E(不合格)

【0295】

<脫氣評價>

於將聚醯亞胺樹脂膜用作TFT之基板之情形時，於所獲得之聚醯亞胺樹脂膜上形成無機膜(例如SiN)，並進行無機膜之退火處理。若於該退火處理時產生脫氣，則成為不良樣品，故脫氣起始溫度越高越良好。利用下述方法進行該脫氣起始溫度之評價。

【0296】

於長100 mm×寬100 mm×厚0.5 mm之無鹼玻璃基板(以下，亦稱為「玻璃基板」或簡稱為「基板」)，於距離玻璃基板之端為5 mm內側之區域，以硬化後之膜厚成為10 μm之方式塗佈實施例及比較例之樹脂組合物。塗佈係使用狹縫式塗佈機(LC-R300G、SCREEN Finetech Solutions 製造)。針對所獲得之附塗膜之玻璃基板，利用減壓乾燥機(東京應化工業製造)，於80℃、100 Pa、30分鐘之條件下將溶劑去除，獲得塗佈膜樣品。其後，將樹脂組合物之塗佈膜樣品5片1組，使用IR固化爐AMK-1707(光源：陶瓷加熱器、爐之容積50 L、AMK製造)，於氮氣氛圍下並於120℃下加熱10分鐘後，以10℃/min升溫，於430℃下加熱60分鐘，獲得形成於玻璃基板之聚醯亞胺樹脂膜。

【0297】

藉由電漿CVD於所獲得之聚醯亞胺樹脂膜上形成厚度100 nm之SiN成膜。針對所獲得之形成有SiN/聚醯亞胺樹脂膜之積層體之玻璃基板，使用IR固化爐AMK-1707於下述條件下進行加熱處理。

a.於氮氣氛圍下，於120℃下加熱10分鐘後以10℃/min升溫，並於480℃下加熱60分鐘

b.於氮氣氛圍下，於120℃下加熱10分鐘後以10℃/min升溫，並於

470°C下加熱60分鐘

c.於氮氣氛圍下，於120°C下加熱10分鐘後以10°C/min升溫，並於460°C下加熱60分鐘

d.於氮氣氛圍下，於120°C下加熱10分鐘後以10°C/min升溫，並於450°C下加熱60分鐘

e.於氮氣氛圍下，於120°C下加熱10分鐘後以10°C/min升溫，並於440°C下加熱60分鐘

並且，以下述基準對有無脫氣進行評價；

於上述a.之條件下，SiN膜產生/未產生鼓起：A(極佳)

於上述b.之條件下，SiN膜產生鼓起：B(優)

於上述c.之條件下，SiN膜產生鼓起：C(良)

於上述d.之條件下，SiN膜產生鼓起：D(合格)

於上述e.之條件下，SiN膜產生鼓起：E(不合格)

【0298】

[合成例1及2]

(合成例1-1-1)

對具備回流管與迪安-斯塔克管之500 ml之四口燒瓶進行氮氣置換後，添加N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)20 g、9,9-雙(4-胺基苯基)蒽(44BAFL)22.22 mmol，並進行攪拌而使44BAFL溶解。其後，於40°C下添加9,9-雙(3,4-二羧基苯基)蒽二酸酐(BPAF)20.00 mmol、N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)11.41 g、甲苯21.76 g後，於氮氣流下並於180°C下進行4小時聚合反應。達到180°C後1小時後，自迪安-斯塔克管中提取水及甲苯之混合物。經過4小時反應後之醯亞胺之重量平均分子量(Mw)為19,178，數量

平均分子量(Mn)為8,283。

【0299】

經過4小時反應後，進行冷卻直至內溫成為80℃為止，添加苯甲酸4-胺基苯基-4'-胺基酯(APAB)82.82 mmol、NMP 100 g，一面進行攪拌，一面使APAB完全溶解。目視確認APAB完全溶解後，添加3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐(BPDA)86.17 mmol，於氮氣流下並於80℃下攪拌1小時，於60℃下攪拌2小時後，於室溫下進行整夜聚合反應。其後，添加上述NMP，並以固形物成分成為12質量%之方式進行調整，獲得聚醯亞胺-聚醯胺酸共聚物之NMP溶液(以下，亦稱為清漆)。所獲得之聚醯胺酸-醯亞胺共聚物之重量平均分子量(Mw)為155,382，數量平均分子量(Mn)為64,063。

【0300】

(合成例1-1-2)

(a)聚醯亞胺合成

對具備回流管與迪安-斯塔克管之500 ml之四口燒瓶進行氮氣置換後，添加N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)20 g、9,9-雙(4-胺基苯基)蒽(44BAFL)22.22 mmol，並進行攪拌而使44BAFL溶解。其後，於40℃下添加9,9-雙(3,4-二羧基苯基)蒽二酸酐(BPAF)20.00 mmol、N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)11.41 g、甲苯21.76 g後，於氮氣流下並於180℃下進行4小時聚合反應。達到180℃後1小時後自迪安-斯塔克管中提取水及甲苯之混合物。經過4小時反應後之醯亞胺之重量平均分子量(Mw)為19,804，數量平均分子量(Mn)為8,886。經過4小時反應後進行冷卻直至內溫成為80℃為止，添加NMP，獲得製成20質量%之濃度之聚醯亞胺之NMP溶液(以下，亦稱為聚醯亞胺清漆)。

【0301】**(b)聚醯胺酸合成**

對500 ml之四口燒瓶進行氮氣置換後，添加4'-胺基苯甲酸4-胺基苯酯(APAB)82.82 mmol、NMP 100 g，一面進行攪拌，一面使APAB完全溶解。目視確認APAB完全溶解後，添加3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐(BPDA)86.17 mmol，於氮氣流下並於80℃下攪拌5小時後，於室溫下進行整夜聚合反應。其後，添加上述NMP並以固形物成分成為20質量%之方式進行調整，獲得聚醯胺酸之NMP溶液(以下，亦稱為聚醯胺酸清漆)。所獲得之聚醯胺酸之重量平均分子量(Mw)為73,044，數量平均分子量(Mn)為34,917。

【0302】**(c)聚醯胺酸-醯亞胺共聚物合成**

將(a)中所獲得之聚醯亞胺清漆與(b)中所獲得之聚醯胺酸清漆進行混合，於室溫下進行24小時攪拌，獲得聚醯胺酸-醯亞胺共聚物之NMP溶液。

【0303】**(合成例1-12)**

對具備回流管與迪安-斯塔克管之500 ml之四口燒瓶進行氮氣置換後，添加N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)20 g、9,9-雙(4-胺基苯基)蒽(44BAFL)22.22 mmol，並進行攪拌而使44BAFL溶解。其後，於40℃下添加9,9-雙(3,4-二羧基苯基)蒽二酸酐(BPAF)10.00 mmol、聯苯四羧酸二酐10.00 mmol、N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)11.41 g、甲苯21.76 g後，於氮氣流下並於180℃下進行4小時聚合反應。達到180℃後1小時後自迪安-斯

塔克管中提取水及甲苯之混合物。經過4小時反應後之醯亞胺之重量平均分子量(Mw)為19,342，數量平均分子量(Mn)為9,242。

【0304】

經過4小時反應後進行冷卻直至內溫成為80℃為止，添加苯甲酸4-胺基苯基-4'-胺基酯(APAB)82.82 mmol、NMP 100 g，一面進行攪拌，一面使APAB完全溶解。目視確認APAB完全溶解後，添加3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐(BPDA)86.17 mmol，於氮氣流下並於80℃下進行1小時聚合反應。其後，添加上述NMP並以固形物成分成為12質量%之方式進行調整，藉此獲得聚醯亞胺-聚醯胺酸共聚物之NMP溶液(以下，亦稱為清漆)。所獲得之聚醯胺酸-醯亞胺共聚物之重量平均分子量(Mw)為40,578，數量平均分子量(Mn)為19,128。

【0305】

(合成例1-2～1-11、及1-13～1-30)

於上述合成例1-1-1中，將原料之種類與添加量分別如表1所記載般進行變更，除此以外，以與合成例1-1-1相同之方式獲得聚醯胺酸-醯亞胺共聚合清漆。

【0306】

(合成例1-1-3)

向上述合成例1-1-1中所合成之NMP溶液中添加相對於聚醯亞胺-聚醯胺酸共聚物之重複單元1莫耳而言為0.04莫耳之1-甲基咪唑，獲得聚醯胺酸-醯亞胺共聚合清漆。

【0307】

(合成例1-1-4)

向上述合成例1-1-1中所合成之NMP溶液中添加相對於聚醯亞胺-聚醯胺酸共聚物之重複單元1莫耳而言為0.13莫耳之1-甲基咪唑，獲得聚醯胺酸-醯亞胺共聚清漆。

【0308】

(合成例1-1-5)

向上述合成例1-1-1中所合成之NMP溶液中添加相對於聚醯亞胺-聚醯胺酸共聚物之重複單元1莫耳而言為0.13莫耳之N-Boc-咪唑，獲得聚醯胺酸-醯亞胺共聚清漆。

【0309】

(合成例1-1-6)

向上述合成例1-1-1中所合成之NMP溶液中添加相對於聚醯亞胺-聚醯胺酸共聚物之重複單元1莫耳而言為0.04莫耳之1-甲基咪唑、0.04莫耳之N-Boc-咪唑，獲得聚醯胺酸-醯亞胺共聚清漆。

【0310】

(合成例2-1)

對500 ml之四口燒瓶進行氮氣置換後，添加4'-胺基苯甲酸4-胺基苯酯(APAB)49.50 mmol、NMP 80 g，一面進行攪拌，一面使APAB完全溶解。目視確認APAB完全溶解後，添加3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐(BPDA)50.00 mmol，於氮氣流下並於80℃下攪拌5小時後，於室溫下進行整夜聚合反應。其後，添加上述NMP並以固形物成分成為12質量%之方式進行調整，藉此獲得聚醯胺酸之NMP溶液(以下，亦稱為聚醯胺酸清漆)。所獲得之聚醯胺酸之重量平均分子量(Mw)為63,353，數量平均分子量(Mn)為29,472。

【0311】

(合成例2-2)

對500 ml之四口燒瓶進行氮氣置換後，添加4'-胺基苯甲酸4-胺基苯酯(APAB)31.68 mmol、9,9-雙(胺基苯基)蒽(BAFL)7.92 mmol、NMP 70 g，一面進行攪拌，一面使APAB及BAFL完全溶解。目視確認APAB及BAFL完全溶解後，添加3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐(BPDA)32.00 mmol、9,9-雙(3,4-二羧基苯基)蒽二酸酐(BPAF)8.00 mmol、NMP22.29 g，於氮氣流下並於80℃下攪拌5小時後，於室溫下進行整夜聚合反應。其後，添加上述NMP並以固形物成分成為12質量%之方式進行調整，藉此獲得聚醯胺酸之NMP溶液(以下，亦稱為聚醯胺酸清漆)。所獲得之聚醯胺酸之重量平均分子量(Mw)為72,118，數量平均分子量(Mn)為33,741。

【0312】

(合成例2-3)

以與國際公開第2020/138360號手冊之實施例1相同之方法合成聚醯胺酸-醯亞胺共聚物清漆。

【0313】

(合成例2-4)

以與國際公開第2019/188305號之實施例1相同之方法合成聚醯亞胺清漆。

【0314】

下述表中之各成分之簡稱分別為以下意義。

BPDA：3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐

ODPA：4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐

BPAF：9,9-雙(3,4-二羧基苯基)茚二酸酐

TAHQ：對苯雙(偏苯三酸酐)

BPF-PA：9,9-雙[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]茚二酸酐

6FDA：4,4'-(六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸酐

APAB：4-胺基苯基-4'-胺基苯甲酸酯

pPD：對苯二胺

44BAFL：9,9-雙(4-胺基苯基)茚

33BAFL：9,9-雙(3-胺基苯基)茚

BFAF：9,9-雙(3-氟-4-胺基苯基)茚

33DAS：3,3'-二胺基二苯基砜

44DAS：4,4'-二胺基二苯基砜

44ODA：4,4'-二胺基二苯醚

34ODA：3,4'-二胺基二苯醚

BAOFL：9,9-雙[4-(胺基苯氧基)苯基]茚

BAHF：9,9-雙[3-胺基-4-羥基苯基]茚

NMP：N-甲基-2-吡咯啉酮

DMF：N,N-二甲基甲醯胺

【0315】

<實施方式I>

將各合成例中所獲得之清漆直接用作樹脂組合物，並依據上述方法進行評價。合成結果示於表1中，評價結果示於表2～4中。

【0316】

根據表1及表2明確，僅由結構單元N(聚醯胺酸)構成之聚醯亞胺膜

(比較例1-1)雖殘留應力優異，但YI值、Haze值較大。又，比較例1-2所記載之由以與聚醯胺酸-醯亞胺共聚物相同組成(構成 $X_1 \sim X_4$ 之單體之莫耳比相同)合成之聚醯胺酸獲得之聚醯亞胺膜雖YI值、Haze值優異，但殘留應力較大，未表現出足以用作光學顯示器用基板之性能。

【0317】

進而，由未使用通式(A-1)或者(A-2)作為結構單元N中之 X_2 且利用國際公開第2020/138360號手冊之實施例1所記載之方法而獲得之聚醯胺酸-醯亞胺共聚物獲得之聚醯亞胺膜(比較例1-3)於430℃加熱處理步驟中著色成黃色，YI值及Haze值較大。又，僅由結構單元M(聚醯亞胺)構成且由利用國際公開第2019/188305號手冊之實施例1所記載之方法而獲得之聚醯亞胺獲得之聚醯亞胺膜(比較例1-4)於430℃加熱處理步驟中之黃變得到抑制，但另一方面，殘留應力較高，用作光學顯示器用之基板時性能不足。

【0318】

另一方面，實施例1-1～1-30所記載之由包含通式(1)所表示之結構單元、及作為 X_2 之通式(A-1)或者(A-2)所表示之結構的聚醯胺酸-醯亞胺共聚物獲得之聚醯亞胺膜之黃度(YI值)較低為15以下，霧度(Haze值)亦為0.5%以下，具有足以用作光學顯示器用之基板之性能。又，殘留應力亦較低為25 MPa以下，機械特性亦充分。根據以上情況，確認到由本發明之樹脂組合物獲得之聚醯亞胺樹脂膜係黃度較小、霧度較小、殘留應力較低之樹脂膜。

【0319】

具體而言，於本發明中獲得殘留應力為25 MPa以下、黃度為15以下、霧度為0.5%以下之樹脂膜。

【0320】

又，可獲得藉由如合成例1-1-2般分別合成聚醯胺酸與聚醯亞胺後，將各者加以混合以進行反應而獲得之聚醯胺酸-醯亞胺共聚物清漆。由該清漆獲得之聚醯亞胺膜如實施例1-1-2所示，與實施例1-1-1為同等性能。其表示藉由將以特定莫耳比合成之(a)聚醯胺酸與(b)聚醯亞胺加以混合以進行反應，可獲得(c)聚醯胺酸-醯亞胺共聚物。

【0321】

又，表2中，於包含 X_1 及 X_2 之聚醯胺酸之結構單元N與包含 X_3 及 X_4 之聚醯亞胺之結構單元M之莫耳比(結構單元N之莫耳數：結構單元M之莫耳數)為60：40之實施例1-8中，可獲得黃度及霧度優異之透明之膜，殘留應力亦較低為25 MPa以下，機械特性亦充分。

【0322】

又，表2中，如實施例1-6、1-14、1-15所示，若 X_4/X_3 比為1.01~2及相對於酸二酐提高二胺之比率，則聚醯亞胺之末端成為胺之比率提高，因此與聚醯胺酸反應時，聚醯胺酸與聚醯亞胺之反應性提高，形成膜時聚醯亞胺彼此良好地分散，故可獲得黃度(YI值)及霧度(Haze值)優異之透明之膜。又，根據實施例1-6、1-14、1-15得知， X_4/X_3 之比成為1.11之組成之黃度(YI值)較低而尤佳。

【0323】

又，表3中，如實施例2-2~2-5所示，由包含1-甲基咪唑或者N-Boc-咪唑作為醯亞胺化觸媒之聚醯亞胺-聚醯胺酸共聚物獲得之膜之黃度(YI值)較低，可較佳地用作顯示器用之基板。

【0324】

又，表4中，如比較例2-1(合成例2-1)所示，由僅由結構單元N構成之聚醯胺酸獲得之聚醯亞胺膜於25℃、350℃下之彈性模數較高，即便於Al濺鍍後再加熱至430℃，亦不會產生鼓起或破裂，但YI值較高，作為光學顯示器用之基板之性能不足。

【0325】

又，表4中，如比較例2-2(合成例2-2)所示，於350℃下之彈性模數較低之情形時，若於Al濺鍍後再加熱至430℃，則會產生鼓起或破裂。認為其原因在於由於聚醯亞胺部分之含量較多，高溫下之彈性模數較低，故於350℃以上之高溫區域下Al與聚醯亞胺之間之收縮力之差增大而成為破裂或鼓起。

【0326】

另一方面，於350℃下之彈性模數為0.5 GPa以上之情形時，即便於高溫區域下收縮力之差增大，膜之強度亦較高，故不會產生破裂或鼓起，可較佳地用作顯示器用之基板。進而，如表4之實施例3-1～3-3所示，350℃下之彈性模數較高、霧度(Haze值)為0.5%以下之未產生相分離之膜於430℃再加熱試驗中YI值之變化率較小，可較佳地用作顯示器用之基板。

【0327】

具體而言，於本發明中，可獲得25℃下之彈性模數為6 GPa以上、350℃下之彈性模數為0.5 GPa以上、霧度為0.5%以下之樹脂膜。

【0328】

[表1]

表1	編號	聚醯胺酸部						聚醯亞胺部														醯亞胺部含量	莫耳比			
		四羧酸二酐(A-1) [莫耳%]			二胺(B-1) [莫耳%]			四羧酸二酐(A-2) [莫耳%]				二胺(B-2) [莫耳%]														
		BPDA	ODPA	TAHQ	APAB	pPD	44BAFL	BPAF	BPDA	ODPA	BPF-PA	6FDA	APAB	44BAFL	33BAFL	BFAF	33DAS	44DAS	44ODA	34ODA	BAOFL	BAHF	mol%	[B-2]/[A-2]	[B-1]/[A-1]	([B-1] + [B-2])/([A-1A-2]))
合成例1	1-1	100			100			100						100									20	1.11	0.96	0.988
	1-2	100			100			100						100									20	1.11	0.96	0.988
	1-3	100			100			100						100									20	1.11	0.96	0.988
	1-4	100			100			100						100									20	1.11	0.96	0.988
	1-5	100			100			100						100									20	1.11	0.96	0.988
	2	100			100			100							100								20	1.11	0.96	0.99
	3	100			100			100							100	100							20	1.11	0.96	0.988
	4	100			100			100									100						20	1.11	0.969	0.996
	5	100			100			100									100						30	1.11	0.95	0.996
	6	100			100			100									100						5	1.01	0.99	0.996
	7	100			100			100									100						40	1.11	0.92	0.992
	8	100			100			100										100					20	1.11	0.969	0.996
	9	100			100			100											100				20	1.11	0.969	0.996
	10	100			100			100												100			20	1.11	0.969	0.996
	11	100			100			100												100			20	1.11	0.96	0.988
	12	100			100			50	50					100								100	20	1.11	0.96	0.988
	13	100			100			50	50							100							20	1.11	0.96	0.988
	14	100			100			50	50							100							20	1.25	0.94	0.991
	15	100			100			50	50							100							20	2	0.84	0.99
	16	100			100			100									50	50					20	1.11	0.969	0.996
	17	100			100			100									50	50			50		20	1.11	0.96	0.988
	18	100			100			100										50			50		30	1.11	0.96	0.988
	19	100			100				50	50				100				50					20	1.11	0.96	0.988
	20	100			100					100				50									20	1.11	0.969	0.996
	21	100			100			50		50								100					20	1.11	0.96	0.988
	22	100			100			50			50			100									20	1.11	0.96	0.988
	23	100			100			75				25		100									20	1.11	0.969	0.996
	24	80	20		100			100						100									20	1.11	0.96	0.988
	25	100				100	100																20	1.11	0.96	0.988
	26	100			80	20		100						100									20	1.11	0.96	0.988
	27	100			80		20	100						100									20	1.11	0.96	0.988
	28	50		50	100			100						100									20	1.11	0.96	0.988
	29	100			100					100													20	1.11	0.969	0.996
	30	100			100			100					65	35									20	1.11	0.969	0.996

【0329】

[表2]

表2		合成例	黄度 (YI値)	霧度 (Haze値)	残留應力
實施例1	1-1	1-1-1	A	S	A
	1-2	1-1-2	A	S	A
	1-3	1-1-3	S	S	A
	1-4	1-1-4	S	S	A
	1-5	1-1-5	S	S	A
	1-6	1-1-6	S	S	A
	2	1-2	A	S	A
	3	1-3	A	S	A
	4	1-4	S	S	S
	5	1-5	S	S	A
	6	1-6	A	S	S
	7	1-7	S	S	A
	8	1-8	A	S	A
	9	1-9	A	S	S
	10	1-10	A	S	S
	11	1-11	A	S	A
	12	1-12	S	S	A
	13	1-13	S	S	A
	14	1-14	A	S	A
	15	1-15	A	S	A
	16	1-16	A	S	A
	17	1-17	S	A	A
	18	1-18	S	A	A
	19	1-19	A	S	A
	20	1-20	A	S	A
	21	1-21	S	S	A
	22	1-22	A	A	S
	23	1-23	A	S	A
	24	1-24	A	S	A
	25	1-25	A	A	A
	26	1-26	A	A	S
	27	1-27	A	S	A
	28	1-28	A	S	A
	29	1-29	A	S	A
	30	1-30	A	S	A
比較例 1	1	2-1	B	B	A
	2	2-2	A	A	B
	3	2-3	B	B	A
	4	2-4	A	A	B

【0330】

[表3]

表3		合成例	保存穩定性
實施例2	1	1-1	A
	2	1-3	A
	3	1-4	A
	4	1-5	A
	5	1-6	A

【0331】

[表4]

表4		合成例	YI值	25℃ 彈性模數	350℃ 彈性模數	濺鍍 再加熱試驗	430℃再加熱試驗
實施例3	1	1-4	S	S	S	S	S
	2	1-12	S	S	S	S	S
	3	1-13	S	S	S	S	S
比較例 2	1	2-1	B	S	S	S	S
	2	2-2	S	B	B	B	B

【0332】

<實施方式IV>

【0333】

(合成例1-31)

將上述合成例1-1-1之APAB之量變更為83.02 mmol，除此以外，以與合成例1-1-1相同之方式。所獲得之聚醯胺酸-醯亞胺共聚物之重量平均分子量(Mw)為173,000。

【0334】

(合成例1-32)

將上述合成例1-1-1之BAFL變更為33DAS，將APAB之量變更為83.02 mmol，除此以外，以與合成例1-1-1相同之方式進行。所獲得之聚醯胺酸-醯亞胺共聚物之重量平均分子量(Mw)為171,000。

【0335】

(合成例1-33)

將上述合成例1-1-1之APAB之量變更為83.45 mmol，除此以外，以與合成例1-1-1相同之方式進行。所獲得之聚醯胺酸-醯亞胺共聚物之重量平均分子量(Mw)為224,000。

【0336】

(合成例1-34)

將上述合成例1-1-1之BAFL變更為33DAS，將APAB之量變更為83.45 mmol，除此以外，以與合成例1-1-1相同之方式進行。所獲得之聚醯胺酸-醯亞胺共聚物之重量平均分子量(Mw)為221,000。

【0337】

(合成例3-1)

向經氮氣置換後之5 L可分離式燒瓶中添加相當於固形物成分含量25 wt%-量的將18 L罐剛開封後之N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)(水分量250質量ppm)，添加4-胺基苯甲酸4-胺基苯酯(APAB、純度99.5%、日本純良藥品股份有限公司製造)180.77 g(800 mmol)，並進行攪拌而使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)235.38 g(792 mmol)，於氮氣流下並於70℃下且於攪拌下進行5小時聚合反應。其後，冷卻至室溫為止，並於氮氣流下靜置8天。添加上述NMP並以溶液黏度成為10,000 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)。所獲得之聚醯胺酸之重量平均分子量(Mw)為152,000。

【0338】

(合成例3-2)

向經氮氣置換後之5 L可分離式燒瓶中添加相當於固形物成分含量25 wt%-之量的將18 L罐剛開封後之N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)(水分量250質量ppm)，添加4-胺基苯甲酸4-胺基苯酯(APAB、純度99.5%、日本純良藥品股份有限公司製造)181.69 g(800 mmol)，並進行攪拌而使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)235.38 g(792 mmol)，於氮氣流下並於70℃下且於攪拌下進行5小時聚合反應。其後，冷卻至室溫為止，並於氮氣流下靜置8天。添加上述NMP並以溶液黏度成為10,000 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)。所獲得之聚醯胺酸之重量平均分子量(Mw)為175,000。

【0339】

(合成例3-3)

向經氮氣置換後之5 L可分離式燒瓶中添加相當於固形物成分含量25 wt%-之量的將18 L罐剛開封後之N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)(水分量250質量ppm)，添加4-胺基苯甲酸4-胺基苯酯(APAB、純度99.5%、日本純良藥品股份有限公司製造)145.35 g(800 mmol)、及4,4'-二胺基二苯基砒(4,4'-DAS、純度99.5%、Seika股份有限公司)39.53 g(159 mmol)，並進行攪拌而使APAB及4,4'-DAS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)235.38 g(800 mmol)，於氮氣流下並於70℃下且於攪拌下進行5小時聚合反應。其後，冷卻至室溫為止，並於氮氣流下靜置8天。添加上述NMP並以溶液黏度成為10,000 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)。所獲得之聚醯胺酸之重量平均分子量(Mw)為173,000。

【0340】

(合成例3-4)

向經氮氣置換後之5 L可分離式燒瓶中添加相當於固形物成分含量25 wt%-量的將18 L罐剛開封後之N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)(水分量250質量ppm)，添加4-胺基苯甲酸4-胺基苯酯(APAB、純度99.5%、日本純良藥品股份有限公司製造)181.69 g(800 mmol)，並進行攪拌而使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)235.38 g(796 mmol)，於氮氣流下並於70℃下且於攪拌下進行5小時聚合反應。其後，冷卻至室溫為止，並於氮氣流下靜置8天。添加上述NMP並以溶液黏度成為10,000 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)。所獲得之聚醯胺酸之重量平均分子量(Mw)為242,000。

【0341】

(合成例3-5)

向經氮氣置換後之5 L可分離式燒瓶中添加相當於固形物成分含量25 wt%-量的將18 L罐剛開封後之N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)(水分量250質量ppm)，添加4-胺基苯甲酸4-胺基苯酯(APAB、純度99.5%、日本純良藥品股份有限公司製造)182.42 g(800 mmol)，並進行攪拌而使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)235.38 g(799 mmol)，於氮氣流下並於70℃下且於攪拌下進行5小時聚合反應。其後，冷卻至室溫為止，並於氮氣流下靜置8天。添加上述NMP並以溶液黏度成為10,000 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)。所獲得之聚醯胺酸之重量平均分

子量(Mw)為241,000。

【0342】

(合成例3-6)

向經氮氣置換後之5 L可分離式燒瓶中添加相當於固形物成分含量25 wt%之量的將18 L罐剛開封後之N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)(水分量250質量ppm)，添加4-胺基苯甲酸4-胺基苯酯(APAB、純度99.5%、日本純良藥品股份有限公司製造)80 mmol，並進行攪拌而使APAB溶解。其後，添加雙(1,3-二氧雜-1,3-二氫異苯并呋喃-5-羧酸)2,2',3,3',5,5'-六甲基聯苯-4,4'-二基(本州化學工業股份有限公司製造)79.6 mmol，於氮氣流下並於70℃下且於攪拌下進行5小時聚合反應。其後，冷卻至室溫為止，並於氮氣流下靜置8天。添加上述NMP並以溶液黏度成為10,000 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)。所獲得之聚醯胺酸之重量平均分子量(Mw)為172,000。

【0343】

(參考例4-1)

使用合成例1-1-1中所合成之聚醯亞胺-聚醯胺酸共聚物(以下亦稱為PAI)之NMP溶液進行上述IR固化缺點評價、脫氣評價。將結果記載於表6中。

【0344】

(實施例4-1)

使用合成例1-32中所合成之聚醯亞胺-聚醯胺酸共聚物之NMP溶液，添加相對於聚醯亞胺-聚醯胺酸共聚物100質量份而言為1質量份之表6所記載之醯亞胺化觸媒1(1-甲基咪唑)，並於室溫下進行24小時攪拌，獲得聚

醯胺酸-醯亞胺共聚合清漆。使用該清漆進行上述IR固化缺點評價、脫氣評價。將結果記載於表6中。

【0345】

(實施例4-2～30)

使用表6所記載之聚醯亞胺-聚醯胺酸共聚物之NMP溶液，添加表6所記載之添加量之表5所記載之醯亞胺化觸媒，除此以外，以與實施例4-1相同之方式獲得聚醯胺酸-醯亞胺共聚合清漆。使用所獲得之清漆進行上述IR固化缺點評價、脫氣評價。將結果記載於表6中。

【0346】

(實施例4-31)

使用表6所記載之聚醯亞胺-聚醯胺酸共聚物之NMP溶液，添加表6所記載之添加量之表5所記載之醯亞胺化觸媒，進而添加相對於NMP100質量份而言為20質量份之作為沸點250-350℃之非質子性極性物質之環丁砜，除此以外，以與實施例4-1相同之方式獲得聚醯胺酸-醯亞胺共聚合清漆。使用所獲得之清漆進行上述IR固化缺點評價、脫氣評價。將結果記載於表6中。

【0347】

(比較例5-1)

使用合成例3-1中合成之聚醯胺酸(以下亦稱為PAA)之NMP溶液進行上述IR固化缺點評價、脫氣評價。將結果記載於表7中。

【0348】

(實施例5-1)

使用合成例3-2中合成之聚醯胺酸之NMP溶液，添加相對於聚醯胺酸

共聚物100質量份而言為1質量份之表5所記載之醯亞胺化觸媒1(1-甲基咪唑)，並於室溫下進行24小時攪拌，獲得聚醯胺酸清漆。使用該清漆進行上述IR固化缺點評價、脫氣評價。將結果記載於表7中。

【0349】

(實施例5-2～29、比較例5-2)

使用表7所記載之聚醯胺酸之NMP溶液，添加表7所記載之添加量之表5所記載之醯亞胺化觸媒，除此以外，以與實施例5-1相同之方式獲得聚醯胺酸清漆。使用所獲得之清漆進行上述IR固化缺點評價、脫氣評價。將結果記載於表7中。

【0350】

(實施例5-30)

使用表7所記載之聚醯胺酸之NMP溶液，添加表7所記載之添加量之表5所記載之醯亞胺化觸媒，進而添加相對於NMP100質量份而言為20質量份之作為沸點250-350℃之非質子性極性物質之環丁砜，除此以外，以與實施例5-1相同之方式獲得聚醯胺酸清漆。使用所獲得之清漆進行上述IR固化缺點評價、脫氣評價。將結果記載於表7中。

【0351】

[表5]

表5	
醃亞胺化觸媒	化合物名
1	1-甲基咪唑
2	N-BOC咪唑
3	2-甲基咪唑
4	2-苯基咪唑
5	苯并咪唑
6	2-乙基-4-甲基咪唑
7	4-乙基-2-甲基咪唑
8	4-甲基-2-苯基咪唑
9	2-十一烷基咪唑
10	1-苄基-2-甲基咪唑
11	1-苄基-2-苯基咪唑
12	1H-咪唑
13	1,2-二甲基咪唑
14	4-二甲基胺基吡啶
15	2,2'-聯吡啶
16	菸鹼酸-吡啶羧酸
17	異喹啉
18	吡啶
19	2-甲基吡啶
20	1,8-二氮雜雙環[5.4.0]-7-十一烯
21	1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷
22	N-甲基嗎啉
23	三乙基胺

【0352】

[表6]

表6

參考例/實施例/比較例		樹脂		重量平均分子量[Mw]	醯亞胺化觸媒		b.p.250-350℃之非質子性極性物質	評價項目	
		合成例	聚合物結構		種類	添加量(質量份)		IR固化缺陷評價	脫氣評價
參考例4	1	1-1-1	PAI	155,382	無	-	-	E	E
實施例4	1	1-31	PAI	173,000	無	-	-	D	D
實施例4	2	1-31	PAI	173,000	1	1	-	B	C
實施例4	3	1-32	PAI	171,000	2	1	-	B	C
實施例4	4	1-32	PAI	171,000	1	5	-	B	B
實施例4	5	1-31	PAI	173,000	2	5	-	B	B
實施例4	6	1-31	PAI	173,000	1	10	-	B	B
實施例4	7	1-32	PAI	171,000	2	10	-	B	B
實施例4	8	1-31	PAI	173,000	3	10	-	C	C
實施例4	9	1-32	PAI	171,000	4	10	-	C	C
實施例4	10	1-31	PAI	173,000	5	10	-	C	C
實施例4	11	1-32	PAI	171,000	6	10	-	C	C
實施例4	12	1-31	PAI	173,000	7	10	-	C	C
實施例4	13	1-32	PAI	171,000	8	10	-	C	C
實施例4	14	1-31	PAI	173,000	9	10	-	C	C
實施例4	15	1-32	PAI	171,000	10	10	-	C	C
實施例4	16	1-31	PAI	173,000	11	10	-	C	C
實施例4	17	1-31	PAI	173,000	12	10	-	D	C
實施例4	18	1-32	PAI	171,000	13	10	-	D	C
實施例4	19	1-31	PAI	173,000	14	10	-	C	C
實施例4	20	1-32	PAI	171,000	15	10	-	C	C
實施例4	21	1-31	PAI	173,000	16	10	-	C	C
實施例4	22	1-32	PAI	171,000	17	10	-	C	C
實施例4	23	1-31	PAI	173,000	18	10	-	D	C
實施例4	24	1-31	PAI	173,000	19	10	-	C	C
實施例4	25	1-32	PAI	171,000	20	10	-	C	C
實施例4	26	1-31	PAI	173,000	21	10	-	C	C
實施例4	27	1-32	PAI	171,000	22	10	-	C	C
實施例4	28	1-32	PAI	171,000	23	10	-	D	C
實施例4	29	1-33	PAI	224,000	1	10	-	A	B
實施例4	30	1-34	PAI	221,000	2	10	-	A	B
實施例4	31	1-33	PAI	224,000	2	10	環丁砜	A	A

【0353】

[表7]

表7

實施例/比較例		樹脂		重量平均分子量[Mw]	醃亞胺化觸媒		b.p.250-350℃之非質子性極性物質	評價項目	
		合成例	聚合物結構		種類	添加量(質量份)		IR固化缺陷評價	脫氣評價
比較例5	1	3-1	PAA	152,000	無	-	-	E	E
實施例5	1	3-2	PAA	175,000	1	1	-	C	C
實施例5	2	3-3	PAA	173,000	2	1	-	C	C
實施例5	3	3-2	PAA	175,000	1	5	-	C	B
實施例5	4	3-3	PAA	173,000	2	5	-	C	B
實施例5	5	3-2	PAA	175,000	1	10	-	B	B
實施例5	6	3-3	PAA	173,000	2	10	-	B	B
實施例5	7	3-2	PAA	175,000	3	10	-	D	D
實施例5	8	3-3	PAA	173,000	4	10	-	D	D
實施例5	9	3-2	PAA	175,000	5	10	-	D	D
實施例5	10	3-3	PAA	173,000	6	10	-	D	D
實施例5	11	3-2	PAA	175,000	7	10	-	D	D
實施例5	12	3-3	PAA	173,000	8	10	-	D	D
實施例5	13	3-2	PAA	175,000	9	10	-	D	D
實施例5	14	3-3	PAA	173,000	10	10	-	D	D
實施例5	15	3-2	PAA	175,000	11	10	-	D	D
實施例5	16	3-3	PAA	173,000	12	10	-	D	D
比較例5	2	3-2	PAA	175,000	13	10	-	E	E
實施例5	17	3-3	PAA	173,000	14	10	-	D	D
實施例5	18	3-2	PAA	175,000	15	10	-	D	D
實施例5	19	3-3	PAA	173,000	16	10	-	D	D
實施例5	20	3-2	PAA	175,000	17	10	-	D	D
實施例5	21	3-3	PAA	173,000	18	10	-	D	D
實施例5	22	3-2	PAA	175,000	19	10	-	D	D
實施例5	23	3-3	PAA	173,000	20	10	-	D	D
實施例5	24	3-2	PAA	175,000	21	10	-	D	D
實施例5	25	3-3	PAA	173,000	22	10	-	D	D
實施例5	26	3-2	PAA	175,000	23	10	-	D	D
實施例5	27	3-6	PAA	172,000	1	10	-	B	B
實施例5	28	3-5	PAA	241,000	2	10	-	A	B
實施例5	29	3-4	PAA	242,000	1	10	-	A	B
實施例5	30	3-5	PAA	241,000	2	10	環丁砜	A	A

【0354】

<實施方式II>

將各合成例中所獲得之清漆直接用作樹脂組合物，並依據上述方法進行評價。合成結果示於表8中，評價結果示於表9及10中。

【0355】

根據表8及表9明確，僅由結構單元N(聚醯胺酸)構成之聚醯亞胺膜(比較例II-1-1)雖殘留應力優異，但YI值、Haze值較大。又，實施例II-1-1所記載之由以與聚醯胺酸-醯亞胺共聚物相同組成(構成X₁～X₄之單體之莫耳比相同)合成之聚醯胺酸獲得之聚醯亞胺膜雖YI值、Haze值優異，但殘留應力增大，兩者均未示出足以用作光學顯示器用基板之性能。

【0356】

進而，由未使用通式(A-1)或者(A-2)作為結構單元N中之X₂且利用國際公開第2020/138360號手冊所記載之實施例1所記載之方法而獲得之聚醯胺酸-醯亞胺共聚物獲得之聚醯亞胺膜(比較例II-1-3)於430℃加熱處理步驟中著色成黃色，YI值及Haze值較大。又，僅由結構單元M(聚醯亞胺)構成且由利用國際公開第2019/188305號手冊所記載之實施例1所記載之方法而獲得之聚醯亞胺獲得之聚醯亞胺膜(比較例II-1-4)於430℃加熱處理步驟中之黃變得到抑制，但另一方面，殘留應力較高，用作光學顯示器用之基板之性能不足。

【0357】

另一方面，如實施例II-1-1-1般，由包含選自由通式(A-1)、及所表示之結構、源自4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐(ODPA)之結構、及源自4,4'-(六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸酐(6FDA)之結構所組成之群中之至少1種作為X₃的聚醯胺酸-醯亞胺共聚物獲得之聚醯亞胺膜之黃度(YI值)較低為15以下，霧度(Haze值)亦為0.5%以下，而具有足以用作光學顯示器用之基板

之性能。又，殘留應力亦較低為25 MPa以下，且耐折彎性亦優異，機械特性亦充分。根據以上情況確認到由本發明之樹脂組合物獲得之聚醯亞胺樹脂膜係黃度較小、霧度較小、殘留應力較低之樹脂膜。

【0358】

具體而言，於本發明中，可獲得殘留應力為25 MPa以下、黃度為15以下、霧度為0.5%以下、耐折彎性優異之樹脂膜。

【0359】

又，可獲得藉由如合成例1-1-2般分別合成聚醯胺酸與聚醯亞胺後，將各者加以混合以進行反應而獲得之聚醯胺酸-醯亞胺共聚物清漆。由該清漆獲得之聚醯亞胺膜如實施例II-1-1-2所示，與實施例II-1-1-1為同等性能。其表示藉由將以特定莫耳比合成之(b)聚醯胺酸與(a)聚醯亞胺加以混合以進行反應，可獲得(c)聚醯胺酸-醯亞胺共聚物。

【0360】

另一方面，表9中，如比較例II-1-1所示，由僅為結構單元N之聚醯胺酸獲得之聚醯亞胺膜之殘留應力優異，但另一方面，耐折彎性不足。認為其係因僅由結構單元N構成之聚醯亞胺膜非常剛直，故折彎試驗時會進行面內之結晶化而產生損傷。因此，由包含結構單元N與結構單元M之聚醯胺酸-醯亞胺共聚物獲得之聚醯亞胺共聚膜之黃度及霧度優異，殘留應力較低，且耐折彎性亦優異。

【0361】

又，如實施例II-1-6、II-1-12、及II-1-13所示，若使 X_4/X_3 比為1.01~2且相對於酸二酐提高二胺之比率，則聚醯亞胺之末端成為胺之比率提高，因此與聚醯胺酸反應時，聚醯胺酸與聚醯亞胺之反應性提高，形成膜

時聚醯亞胺彼此良好地分散，故獲得黃度(YI值)及霧度(Haze值)優異、耐折彎性優異且透明之膜。又，根據實施例II-1-6、II-1-12、及II-1-13得知， X_4/X_3 之比成為1.11之組成之黃度(YI值)較低而尤佳。

【0362】

又，表10中，如實施例II-2-1～II-2-5所示，由包含1-甲基咪唑或者N-Boc-咪唑作為醯亞胺化觸媒之聚醯亞胺-聚醯胺酸共聚物獲得之膜之黃度(YI值)較低，可較佳地用作顯示器用之基板。

【0363】

[表8]

表8	編號	聚醯胺酸部						聚醯亞胺部														醯亞胺部含量	莫耳比			
		四羧酸二酐(A-1) [莫耳%]			二胺(B-1) [莫耳%]			四羧酸二酐(A-2)[莫耳%]				二胺(B-2) [莫耳%]														
		BPDA	ODPA	TAHQ	APAB	pPD	44BAFL	BPAF	BPDA	ODPA	BPF-PA	6FDA	APAB	44BAFL	33BAFL	BFAF	33DAS	44DAS	44ODA	34ODA	BAOFL	BAHF	mol%	[B-2]/[A-2]	[B-1]/[A-1]	([B-1] + [B-2])/([A-1] + [A-2])
合成例 1	1-1	100			100			100						100									20	1.11	0.96	0.988
	1-2	100			100			100						100									20	1.11	0.96	0.988
	1-3	100			100			100						100									20	1.11	0.96	0.988
	1-4	100			100			100						100									20	1.11	0.96	0.988
	1-5	100			100			100						100									20	1.11	0.96	0.988
	2	100			100			100							100								20	1.11	0.96	0.99
	3	100			100			100							100								20	1.11	0.96	0.988
	4	100			100			100								100							20	1.11	0.969	0.996
	5	100			100			100								100							30	1.11	0.95	0.996
	6	100			100			100								100							5	1.01	0.99	0.996
	7	100			100			100								100							40	1.11	0.92	0.992
	8	100			100			100									100						20	1.11	0.969	0.996
	9	100			100			100									100						20	1.11	0.969	0.996
	10	100			100			100										100					20	1.11	0.969	0.996
	11	100			100			100											100				20	1.11	0.96	0.988
	12	100			100			50	50					100								100	20	1.11	0.96	0.988
	13	100			100			50	50						100								20	1.11	0.96	0.988
	14	100			100			50	50						100								20	1.25	0.94	0.991
	15	100			100			50	50						100								20	2	0.84	0.99
	16	100			100			100								50	50						20	1.11	0.969	0.996
	17	100			100			100									50	50				50	20	1.11	0.96	0.988
	18	100			100			100									50	50				50	30	1.11	0.96	0.988
	19	100			100				50	50				100									20	1.11	0.96	0.988
	20	100			100					100				50				50					20	1.11	0.969	0.996
	21	100			100			50		50								100					20	1.11	0.96	0.988
	22	100			100			50			50			100									20	1.11	0.96	0.988
	23	100			100			75				25		100									20	1.11	0.969	0.996
	24	80	20		100			100						100									20	1.11	0.96	0.988
	25	100				100	20	100							100								20	1.11	0.96	0.988
	26	100			80			100						100									20	1.11	0.96	0.988
	27	100			80		20	100						100									20	1.11	0.96	0.988
	28	50		50	100			100						100									20	1.11	0.96	0.988
	29	100			100					100				100									20	1.11	0.969	0.996
	30	100			100			100					65	35									20	1.11	0.969	0.996

【0364】

[表9]

表9		合成例	黄度 (YI値)	雾度 (Haze値)	残留應力	耐折彎性
實施例 II-1	1-1	1-1-1	A	S	A	A
	1-2	1-1-2	A	S	A	A
	1-3	1-1-3	S	S	A	A
	1-4	1-1-4	S	S	A	A
	1-5	1-1-5	S	S	A	A
	1-6	1-1-6	S	S	A	A
	2	1-2	A	S	A	A
	3	1-3	A	S	A	A
	4	1-4	S	S	S	A
	5	1-5	S	S	A	A
	6	1-6	A	S	S	A
	7	1-7	S	S	A	A
	8	1-8	A	S	A	A
	9	1-9	A	S	A	A
	10	1-10	A	S	S	A
	11	1-11	A	S	A	A
	12	1-12	S	S	A	A
	13	1-13	S	S	A	A
	14	1-14	A	S	A	A
	15	1-15	A	S	A	A
	16	1-16	A	S	A	A
	17	1-17	S	A	A	A
	18	1-18	S	A	A	A
	19	1-19	A	S	A	A
	20	1-20	A	S	A	A
	21	1-21	S	S	A	A
	22	1-22	A	A	S	A
	23	1-23	A	S	A	A
	24	1-24	A	S	A	A
	25	1-25	A	A	A	A
	26	1-26	A	A	S	A
	27	1-27	A	S	A	A
	28	1-28	A	S	A	A
	29	1-29	A	S	A	A
	30	1-30	A	S	A	A
比較例II-1	1	2-1	B	B	A	B
	2	2-2	A	A	B	A
	3	2-3	B	B	A	B
	4	2-4	A	A	B	B

【0365】

[表10]

表10		合成例	保存穩定性
實施例 II-2	1	1-1-1	A
	2	1-1-3	A
	3	1-1-4	A
	4	1-1-5	A
	5	1-1-6	A

【0366】

< 實施方式III >

[實施例III-1]

對500 ml可分離式燒瓶進行氮氣置換，向該可分離式燒瓶中添加相當於固形物成分含量15 wt%-之量的作為溶劑之將18 L罐剛開封後之N-甲基吡咯啉酮(NMP：水分量250 ppm)，添加2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺(TFMB)15.69 g(49.0 mmol)，並進行攪拌而使TFMB溶解。其後，添加均苯四甲酸二酐(PMDA)9.27 g(42.5 mmol)及4,4'-(六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸二酐(6FDA)3.33 g(7.5 mmol)，於氮氣流下並於80℃下攪拌4小時，冷卻至室溫後，以將(溶劑之質量+環丁砜之質量)作為100 wt%而成為3 wt%-之方式添加作為沸點250℃～350℃之非質子性極性物質之環丁砜，進而攪拌1小時，獲得聚醯胺酸之溶液(以下，亦稱為清漆)。

【0367】

藉由MIKASA Coater將該清漆旋轉塗佈於6英吋之矽晶圓及10 cm見方之EAGLE玻璃上，於加熱板上預烘烤100℃×6分鐘後，放入火爐中並於氮氣流下且於380℃下加熱硬化1小時，獲得聚醯亞胺樹脂膜。針對形成於矽晶圓上之聚醯亞胺樹脂膜，使用Lambda ACE測定面內39個部位之膜厚，[(最偏離平均值之膜厚)-(平均膜厚)]除以平均膜厚所得之值(以下，亦稱為面內膜厚均勻性)為6.0%。

【0368】

針對形成於EAGLE玻璃上之聚醯亞胺樹脂膜，使用測霧計測定YI，結果以膜厚10 μm 換算計為7.9。

又，將形成於EAGLE玻璃上之聚醯亞胺樹脂膜再加熱至400°C，利用GCMS對所產生之氣體成分進行分析，結果未檢測到環丁砜。

【0369】**[實施例III-2]**

於實施例III-1中，將所添加之環丁砜之量自3 wt%變為20 wt%，除此以外，以與實施例III-1相同之方式獲得聚醯胺酸之溶液。將該清漆以與實施例III-1相同之方式進行固化，測定聚醯亞胺樹脂膜之面內膜厚均勻性、YI、再加熱時之脫氣量，結果分別為2.0%、7.3、0 ppm。

【0370】**[實施例III-3]**

對500 ml可分離式燒瓶進行氮氣置換，向該可分離式燒瓶中添加相當於固形物成分含量15 wt%之量的作為溶劑之將18 L罐剛開封後之N-甲基吡咯啉酮(NMP：水分量250 ppm)，添加2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺(TFMB)15.69 g(49.0 mmol)，並進行攪拌而使TFMB溶解。其後，添加均苯四甲酸二酐(PMDA)9.27 g(42.5 mmol)及4,4'-(六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸二酐(6FDA)3.33 g(7.5 mmol)，於氮氣流下並於80°C下攪拌4小時，冷卻至室溫，進而將該溶液一面進行攪拌，一面滴加至溶液之6倍量之水中，使聚合物析出。對該聚合物進行過濾分離後，使用真空乾燥機於40°C下真空乾燥24小時。此後將聚合物以成為15 wt%之方式溶解於環丁砜中，獲得聚醯胺酸之溶液。將該清漆以與實施例III-1相同之方式進行固

化，測定聚醯亞胺樹脂膜之面內膜厚均勻性、YI、再加熱時之脫氣量，結果分別為2.0%、7.3、600 ppm。

【0371】

[比較例III-1]

於實施例III-1中，未添加環丁砜，除此以外，以與實施例III-1相同之方式獲得聚醯胺酸之溶液。將該清漆以與實施例III-1相同之方式進行固化，測定聚醯亞胺樹脂膜之面內膜厚均勻性、YI、再加熱時之脫氣量，結果分別為12.0%、8.1、0 ppm。

【0372】

[實施例III-4]

於實施例III-2中，將環丁砜變成3-甲基環丁砜，除此以外，以與實施例III-2相同之方式獲得聚醯胺酸之溶液。將該清漆以與實施例III-1相同之方式進行固化，測定聚醯亞胺樹脂膜之面內膜厚均勻性、YI、再加熱時之脫氣量，結果分別為2.0%、7.6、0 ppm。

【0373】

[實施例III-5]

於實施例III-2中，將環丁砜變成二苯甲酮，除此以外，以與實施例III-2相同之方式獲得聚醯胺酸之溶液。將該清漆以與實施例III-1相同之方式進行固化，測定聚醯亞胺樹脂膜之面內膜厚均勻性、YI、再加熱時之脫氣量，結果分別為4.2%、7.4、0 ppm。

【0374】

[實施例III-6]

於實施例III-2中，將環丁砜變成乙酸2-苯氧基乙酯，除此以外，以

與實施例III-2相同之方式獲得聚醯胺酸之溶液。將該清漆以與實施例III-1相同之方式進行固化，測定聚醯亞胺樹脂膜之面內膜厚均勻性、YI、再加熱時之脫氣量，結果分別為3.3%、7.6、0 ppm。

【0375】

[實施例III-7]

於實施例III-2中，將環丁砜變成碳酸二苯酯，除此以外，以與實施例III-2相同之方式獲得聚醯胺酸之溶液。將該清漆以與實施例III-1相同之方式進行固化，測定聚醯亞胺樹脂膜之面內膜厚均勻性、YI、再加熱時之脫氣量，結果分別為3.0%、7.5、0 ppm。

【0376】

[實施例III-8]

於實施例III-2中，將環丁砜變成己二醯胺，除此以外，以與實施例III-2相同之方式獲得聚醯胺酸之溶液。將該清漆以與實施例III-1相同之方式進行固化，測定聚醯亞胺樹脂膜之面內膜厚均勻性、YI、再加熱時之脫氣量，結果分別為4.1%、7.6、0 ppm。

【0377】

[實施例III-9]

於實施例III-2中，將環丁砜變成己二腈，除此以外，以與實施例III-2相同之方式獲得聚醯胺酸之溶液。將該清漆以與實施例III-1相同之方式進行固化，測定聚醯亞胺樹脂膜之面內膜厚均勻性、YI、再加熱時之脫氣量，結果分別為4.0%、7.5、0 ppm。

【0378】

[實施例III-10]

於實施例III-2中，將環丁砜變成二丁基亞砜，除此以外，以與實施例III-2相同之方式獲得聚醯胺酸之溶液。將該清漆以與實施例III-1相同之方式進行固化，測定聚醯亞胺樹脂膜之面內膜厚均勻性、YI、再加熱時之脫氣量，結果分別為3.0%、7.6、0 ppm。

【0379】

[比較例III-2]

於實施例III-2中，將環丁砜變成二甲基砜，除此以外，以與實施例III-2相同之方式獲得聚醯胺酸之溶液。將該清漆以與實施例III-1相同之方式進行固化，測定聚醯亞胺樹脂膜之面內膜厚均勻性、YI、再加熱時之脫氣量，結果分別為12.0%、8.1、0 ppm。

【0380】

[比較例III-3]

於實施例III-2中，將環丁砜變成二苯基砜，除此以外，以與實施例III-2相同之方式獲得聚醯胺酸之溶液。將該清漆以與實施例III-1相同之方式進行固化，測定聚醯亞胺樹脂膜之面內膜厚均勻性、YI、再加熱時之脫氣量，結果分別為4.0%、7.5、1500 ppm。

【0381】

[實施例III-11]

對500 ml可分離式燒瓶進行氮氣置換，向該可分離式燒瓶中添加相當於固形物成分含量20 wt%-之量的作為溶劑之將18 L罐剛開封後之N-甲基吡咯啉酮(NMP：水分量250 ppm)，添加4-胺基苯甲酸4-胺基苯酯(APAB)8.95 g(39.2 mmol)及4,4'-二胺基苯基砜(4,4'-DAS)2.43 g(9.8 mmol)，並進行攪拌而使兩者溶解。其後，添加4,4'-二鄰苯二甲酸二酐

(BPDA)14.71 g(50 mmol)，於氮氣流下並於80℃下攪拌4小時，冷卻至室溫，以將(溶劑之質量+環丁砜之質量)作為100 wt%而成為20 wt%之方式添加環丁砜，進而攪拌1小時，獲得聚醯胺酸之溶液(以下，亦稱為清漆)。

將該清漆以與實施例III-1相同之方式進行固化，測定聚醯亞胺樹脂膜之面內膜厚均勻性、YI、再加熱時之脫氣量，結果分別為2.2%、12.6、0 ppm。

【0382】

[比較例III-4]

於實施例11中，未添加環丁砜，除此以外，以與實施例III-11相同之方式獲得聚醯胺酸之溶液。將該清漆以與實施例III-1相同之方式進行固化，測定聚醯亞胺樹脂膜之面內膜厚均勻性、YI、再加熱時之脫氣量，結果分別為11.0%、13.5、0 ppm。

【0383】

[實施例III-12]

對500 ml可分離式燒瓶進行氮氣置換，向該可分離式燒瓶中添加作為溶劑之將18 L罐剛開封後之N-甲基吡咯啉酮(NMP：水分量250 ppm)22.2 g，添加3,3'-二胺基苯基砜(3,3'-DAS)2.61 g(10.53 mmol)並加以攪拌溶解後，添加4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐(ODPA)2.94 g(9.47 mmol)、甲苯20 g，將回流管與迪安-斯塔克管安裝於燒瓶，於氮氣流下並於180℃下，自迪安-斯塔克管中將所產生之水抽出，同時於氮氣流下反應2小時，進而於180℃下加熱1小時，自迪安-斯塔克管中將所添加之甲苯全部抽出。其後，將反應液冷卻至室溫，添加作為溶劑之將18 L罐剛開封後

之N-甲基吡咯啉酮(NMP：水分量250 ppm)81.96 g、4,4'-二鄰苯二甲酸二酐(BPDA)11.77 g(40 mmol)、4-胺基苯甲酸4-胺基苯酯(APAB)8.72 g(38.2 mmol)，進行攪拌並使其等溶解。此後，於氮氣流下並於80℃下反應4小時，冷卻至室溫後，添加環丁砜，以相對於(溶劑之質量+環丁砜之質量)100 wt%達到20 wt%，進而攪拌1小時，獲得聚醯胺酸-可溶性聚醯亞胺之溶液(以下，亦稱為清漆)。

將該清漆以與實施例III-1相同之方式進行固化，測定聚醯亞胺樹脂膜之面內膜厚均勻性、YI、再加熱時之脫氣量，結果分別為2.3%、12.9、0 ppm。

【0384】

[比較例III-5]

除於實施例III-12中不添加環丁砜以外，以與實施例III-12相同之方式獲得聚醯胺酸-可溶性聚醯亞胺之溶液。將該清漆以與實施例III-1相同之方式進行固化，測定聚醯亞胺樹脂膜之面內膜厚均勻性、YI、再加熱時之脫氣量，結果分別為12.0%、13.6、0 ppm。

【0385】

[實施例III-13]

對500 ml可分離式燒瓶進行氮氣置換，向該可分離式燒瓶中添加相當於固形物成分含量20 wt%-之量的作為溶劑之將18 L罐剛開封後之N-甲基吡咯啉酮(NMP：水分量250 ppm)，添加9,9-雙(4-胺基苯基)蒾(BAFL)17.07 g(49 mmol)，並進行攪拌而使BAFL溶解。其後，添加9,9-雙(3,4-二羧基苯基)蒾酸二酐(BPAF)22.92 g(50 mmol)，於氮氣流下並於80℃下攪拌4小時，冷卻至室溫後，添加環丁砜，以相對於(溶劑之質量+

環丁砜之質量)100 wt%而達到20 wt%，進而攪拌1小時，獲得聚醯胺酸之溶液(以下，亦稱為清漆)。

將該清漆以與實施例III-1相同之方式進行固化，測定聚醯亞胺樹脂膜之面內膜厚均勻性、YI、再加熱時之脫氣量，結果分別為2.1%、12.8、0 ppm。

【0386】

[比較例III-6]

除於實施例III-13中不添加環丁砜以外，以與實施例III-13相同之方式獲得聚醯胺酸亞胺之溶液。將該清漆以與實施例III-1相同之方式進行固化，測定聚醯亞胺樹脂膜之面內膜厚均勻性、YI、再加熱時之脫氣量，結果分別為12.0%、13.5、0 ppm。

【0387】

[實施例III-14]

對300 ml可分離式燒瓶進行氮氣置換，向該可分離式燒瓶中添加僅相當於固形物成分含量26 wt%之量的作為溶劑之二甲基乙醯胺(DMAc)，添加4,4'-二胺基苯甲醯苯胺(DABAN)2.27 g(10 mmol)，並進行攪拌而使DABAN溶解。其後，添加降萆烷-2-螺- α -環戊酮- α' -螺-2'-降萆烷-5,5',6,6'-四羧酸二酐(CpODA)3.84 g(10 mmol)，於氮氣流下並於室溫下攪拌12小時後，添加3-甲基環丁砜，以相對於(溶劑之質量+3-甲基環丁砜之質量)100 wt%而達到20 wt%，進而攪拌1小時，獲得聚醯胺酸之溶液(以下，亦稱為清漆)。

將該清漆以與實施例III-1相同之方式進行固化，測定聚醯亞胺樹脂膜之面內膜厚均勻性、YI、再加熱時之脫氣量，結果分別為2.4%、1.5、

0 ppm。

【0388】

[比較例III-7]

除於實施例III-14中不添加3-甲基環丁砜以外，以與實施例III-14相同之方式獲得聚醯胺酸之溶液。將該清漆以與實施例III-1相同之方式進行固化，測定聚醯亞胺樹脂膜之面內膜厚均勻性、YI、再加熱時之脫氣量，結果分別為11.0%、2.3、0 ppm。

【0389】

[實施例III-15]

對500 ml可分離式燒瓶進行氮氣置換，向該可分離式燒瓶中添加相當於固形物成分含量15 wt%-之量的作為溶劑之將18 L罐剛開封後之N-甲基吡咯啉酮(NMP：水分量250 ppm)，添加1,4-環己烷二胺(1,4-CHDA)5.6 g(49 mmol)，並進行攪拌而使其等溶解。其後，添加4,4'-二鄰苯二甲酸二酐(BPDA)13.8 g(47.5 mmol)、對苯雙偏苯三甲酸二酐(TM HQ)0.7 g(1.5 mmol)，於氮氣流下並於80℃下攪拌1小時，於室溫下攪拌5小時後，添加環丁砜，以相對於(溶劑之質量+環丁砜之質量)100 wt%而達到20 wt%，進而攪拌1小時，獲得聚醯胺酸之溶液(以下，亦稱為清漆)。

將該清漆以與實施例III-1相同之方式進行固化，測定聚醯亞胺樹脂膜之面內膜厚均勻性、YI、再加熱時之脫氣量，結果分別為2.2%、1.6、0 ppm。

【0390】

[實施例III-16]

對500 ml可分離式燒瓶進行氮氣置換，向該可分離式燒瓶中添加相當於固形物成分含量15 wt%-之量的作為溶劑之將18 L罐剛開封後之N-甲基吡咯啉酮(NMP：水分量250 ppm)，添加1,4-環己烷二胺(1,4-CHDA)5.6 g(49 mmol)，並進行攪拌而使其等溶解。其後，添加4,4'-二鄰苯二甲酸二酐(BPDA)13.8 g(47.5 mmol)、對苯雙偏苯三甲酸二酐(TM HQ)0.7 g(1.5 mmol)，於氮氣流下且於80℃下攪拌1小時，於室溫下攪拌5小時後，將該溶液一面進行攪拌，一面滴加至溶液之6倍量之水中，使聚合物析出。對該聚合物進行過濾分離後，使用真空乾燥機於40℃下真空乾燥24小時。此後，將聚合物以成為15 wt%-之方式溶解於環丁砜中，獲得聚醯胺酸之溶液。將該清漆以與實施例III-1相同之方式進行固化，測定聚醯亞胺樹脂膜之面內膜厚均勻性、YI、再加熱時之脫氣量，結果分別為2.2%、1.6、600 ppm。

【0391】

[比較例III-8]

除於實施例III-15中不添加環丁砜以外，以與實施例III-15相同之方式獲得聚醯胺酸之溶液。將該清漆以與實施例III-1相同之方式進行固化，測定聚醯亞胺樹脂膜之面內膜厚均勻性、YI、再加熱時之脫氣量，結果分別為12.0%、2.3、0 ppm。

【0392】

[實施例III-17]

向500 ml可分離式燒瓶中添加 γ -丁內酯(GBL)168 g，添加3,5-二氨基苯甲酸(DABA)15.2 g(100 mmol)並進行攪拌溶解後，添加降萆烷-2-螺- α -環戊酮- α' -螺-2'-降萆烷-5,5',6,6'-四羧酸二酐(CpODA)38.4 g(100

mmol)、甲苯30 g。將回流管與迪安-斯塔克管安裝於燒瓶，一面自迪安-斯塔克管中抽出於氮氣流下且於180℃下所產生之水，一面於氮氣流下反應2小時，進而於180℃下加熱1小時，自迪安-斯塔克管中將所添加之甲苯全部抽出。添加環丁砜，以相對於(溶劑之質量+環丁砜之質量)100 wt%而達到20 wt%，進而攪拌1小時，獲得可溶性聚醯亞胺之溶液(以下，亦稱為清漆)。

將該清漆以與實施例III-1相同之方式進行固化，測定聚醯亞胺樹脂膜之面內膜厚均勻性、YI、再加熱時之脫氣量，結果分別為2.5%、1.4、0 ppm。

【0393】

[實施例III-18]

除於實施例III-17中，將所添加之環丁砜之量自20 wt%變成50 wt%以外，以與實施例III-17相同之方式獲得聚醯胺酸之溶液。將該清漆以與實施例III-1相同之方式進行固化，測定聚醯亞胺樹脂膜之面內膜厚均勻性、YI、再加熱時之脫氣量，結果分別為2.5%、1.4、600 ppm。

【0394】

[比較例III-9]

向500 ml可分離式燒瓶中添加 γ -丁內酯(GBL)168 g，添加3,5-二胺基苯甲酸(DABA)15.2 g(100 mmol)並進行攪拌溶解後，添加降萆烷-2-螺- α -環戊酮- α' -螺-2'-降萆烷-5,5',6,6'-四羧酸二酐(CpODA)38.4 g(100 mmol)、甲苯30 g。將回流管與迪安-斯塔克管安裝於燒瓶，一面自迪安-斯塔克管中抽出於氮氣流下且於180℃下所產生之水，一面於氮氣流下反應2小時，進而於180℃下加熱1小時，自迪安-斯塔克管中將所添加之甲苯

全部抽出。其後將該溶液一面進行攪拌，一面滴加至溶液之6倍量之水中，使聚合物析出。對該聚合物進行過濾分離後，使用真空乾燥機於40℃下真空乾燥24小時。此後，將聚合物以成為15 wt%之方式溶解於環丁砜中，獲得可溶性聚醯亞胺之溶液。將該清漆以與實施例III-1相同之方式進行固化，測定聚醯亞胺樹脂膜之面內膜厚均勻性、YI、再加熱時之脫氣量，結果分別為2.5%、1.4、1500 ppm。

【0395】

[比較例III-10]

除於實施例III-17中不添加環丁砜以外，以與實施例III-17相同之方式獲得聚醯胺酸之溶液。將該清漆以與實施例III-1相同之方式進行固化，測定聚醯亞胺樹脂膜之面內膜厚均勻性、YI、再加熱時之脫氣量，結果分別為12.6%、2.2、0 ppm。

【0396】

[實施例III-19]

向500 ml可分離式燒瓶中添加N-甲基吡咯啉酮(NMP：水分量250 ppm)130 g，添加2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基二苯醚(6FODA)32.858 g(97.7 mmol)並進行攪拌溶解後，添加降萆烷-2-螺- α -環戊酮- α' -螺-2'-降萆烷-5,5',6,6'-四羧酸二酐(CpODA)22.936 g(60 mmol)、甲苯30 g。將回流管與迪安-斯塔克管安裝於燒瓶，一面自迪安-斯塔克管中抽出於氮氣流下且於180℃下所產生之水，一面於氮氣流下反應2小時，進而於180℃下加熱1小時，自迪安-斯塔克管中將所添加之甲苯全部抽出。將該溶液冷卻至50℃後，添加NMP 25 g，添加4,4'-二鄰苯二甲酸二酐(BPDA)11.704 g(40 mmol)並於50℃下攪拌4小時，冷卻至室溫，進而添加信越化學製造

之聚矽氧二胺X-22-1660-B-3 7.723 g(2 mmol)並攪拌1小時。此後，添加環丁砜，以相對於(溶劑之質量+環丁砜之質量)100 wt%而達到20 wt%，進而攪拌1小時，獲得聚醯胺酸-可溶性聚醯亞胺之溶液(以下，亦稱為清漆)。

將該清漆以與實施例III-1相同之方式進行固化，測定聚醯亞胺樹脂膜之面內膜厚均勻性、YI、再加熱時之脫氣量，結果分別為2.2%、1.3、0 ppm。

【0397】

[實施例III-20]

向500 ml可分離式燒瓶中添加N-甲基吡咯啉酮(NMP：水分量250 ppm)130 g，添加2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基二苯醚(6FODA)32.858 g(97.7 mmol)並進行攪拌溶解後，添加降萆烷-2-螺- α -環戊酮- α' -螺-2'-降萆烷-5,5',6,6'-四羧酸二酐(CpODA)22.936 g(60 mmol)、甲苯30 g。將回流管與迪安-斯塔克管安裝於燒瓶，一面自迪安-斯塔克管中抽出於氮氣流下且於180℃下所產生之水，一面於氮氣流下反應2小時，進而於180℃下加熱1小時，自迪安-斯塔克管中將所添加之甲苯全部抽出。將該溶液冷卻至50℃後，添加NMP 25 g，添加4,4'-二鄰苯二甲酸二酐(BPDA)11.704 g(40 mmol)並於50℃下攪拌4小時，冷卻至室溫，進而添加信越化學製造之聚矽氧二胺X-22-1660-B-3 7.723 g(2 mmol)並攪拌1小時。其後，將該溶液一面進行攪拌，一面滴加至溶液之6倍量之水中，使聚合物析出。對該聚合物進行過濾分離後，使用真空乾燥機於40℃下真空乾燥24小時。此後，將聚合物以成為15 wt%之方式溶解於環丁砜中，獲得聚醯胺酸-可溶性聚醯亞胺之溶液。將該清漆以與實施例III-1相同之方式進行固化，測定

聚醯亞胺樹脂膜之面內膜厚均勻性、YI、再加熱時之脫氣量，結果分別為2.2%、1.3、500 ppm。

【0398】

[比較例III-11]

除於實施例III-19中不添加環丁砜以外，以與實施例III-19相同之方式獲得聚醯胺酸-可溶性聚醯亞胺之溶液。將該清漆以與實施例III-1相同之方式進行固化，測定聚醯亞胺樹脂膜之面內膜厚均勻性、YI、再加熱時之脫氣量，結果分別為12.0%、2.2、0 ppm。

【0399】

[實施例III-21]

對500 ml可分離式燒瓶進行氮氣置換，向該可分離式燒瓶中添加相當於固形物成分含量15 wt%-之量的作為溶劑之將18 L罐剛開封後之N-甲基吡咯啉酮(NMP：水分量250 ppm)，添加1,4-環己烷二胺(1,4-CHDA)3.4576 g(30.3 mmol)、4,4'-雙(胺基苯氧基)聯苯(BAPB)26.0326 g(70.7 mmol)，並進行攪拌而使其等溶解。其後，添加十氫-1,4：5,8-二亞甲基萘-2,3,6,7-四羧酸二酐(DNDA)30.5098 g(100.9 mmol)，於氮氣流下且於室溫下攪拌一夜後，添加環丁砜，以相對於(溶劑之質量+環丁砜之質量)100 wt%而達到20 wt%，進而攪拌1小時，獲得聚醯胺酸之溶液(以下，亦稱為清漆)。

將該清漆以與實施例III-1相同之方式進行固化，測定聚醯亞胺樹脂膜之面內膜厚均勻性、YI、再加熱時之脫氣量，結果分別為2.1%、1.8、0 ppm。

【0400】

[比較例III-12]

除於實施例III-21中不添加環丁砜以外，以與實施例III-21相同之方式獲得聚醯胺酸-可溶性聚醯亞胺之溶液。將該清漆以與實施例III-1相同之方式進行固化，測定聚醯亞胺樹脂膜之面內膜厚均勻性、YI、再加熱時之脫氣量，結果分別為12.2%、2.9、0 ppm。

將上述各實施例及比較例之結果彙總示於表11～表13中。

【0401】

[表11]

		例III												
		實施例1	實施例2	實施例3	比較例1	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7	實施例8	實施例9	實施例10	比較例2	比較例3
酸酐(wt%)		PMDA(85)	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
		6FDA(15)	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
二胺(wt%)		TFMB	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
溶劑		NMP	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
聚合物結構		PAA	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
沸點250℃～350℃之非質子性極性物質	種類	環丁砜	←	←	←	3-甲 基環丁砜	二 苯甲酮	乙 酸 2- 苯氧基乙酯	碳 酸 二 苯酯	己 二醯胺	己二腈	二丁基亞砜	二 甲 基砜	二 苯 基砜
	沸點℃	285	←	←	←	276	305	260	302	263	295	250	238	379
	添加量	3 wt%	20 wt%	100 wt%	0 wt%	20 wt%	20 wt%	20 wt%	20 wt%	20 wt%	20 wt%	20 wt%	20 wt%	20 wt%
面內膜厚均勻性		6.0%	2.0%	2.0%	12.0%	2.0%	4.2%	3.3%	3.0%	4.1%	4.0%	3.0%	12.0%	4.0%
YI		7.9	7.3	7.3	8.1	7.6	7.4	7.6	7.5	7.6	7.5	7.6	8.1	7.5
固化膜中所殘存之非質子性極性物質濃度ppm		0	0	600	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1500

【0402】

[表12]

		例III										
		實施例11	比較例4	實施例12	比較例5	實施例13	比較例6	實施例14	比較例7	實施例15	實施例16	比較例8
酸酐		BPDA	←	BPDA(80)	←	BPAF	←	CpODA	←	BPDA(97)	←	←
				ODPA(20)	←					TMHQ(3)	←	←
二胺		APAB(80)	←	APAB(80)	←	BAFL	←	DABAN	←	CHDA	←	←
		44DAS(20)	←	33DAS(20)	←							
溶劑		NMP	←	←	←	←	←	DMAc	←	NMP	←	←
聚合物結構		PAA	←	PI-PAA	←	PAA	←	PAA	←	PAA	←	←
沸點250℃～350℃之非質子性極性物質	種類	環丁砜	←	環丁砜	←	環丁砜	←	3- 甲 基 環丁砜	←	環丁砜	←	←
	沸點℃	285	←	285	←	285	←	276	←	285	←	←
	添加量	20 wt%	0 wt%	20 wt%	0 wt%	20 wt%	0 wt%	20 wt%	0 wt%	20 wt%	100 wt%	0 wt%
面內膜厚均勻性		2.2%	11.0%	2.3%	12.0%	2.1%	12.0%	2.4%	11.0%	2.2%	2.2%	12.0%
YI		12.6	13.5	12.9	13.6	12.8	13.5	1.5	2.3	1.6	1.6	2.3
固化膜中所殘存之非質子性極性物質濃度ppm		0	0	0	0	0	0	0	0	0	600	0

【0403】

[表13]

		例III								
		實施例17	實施例18	比較例9	比較例10	實施例19	實施例20	比較例11	實施例21	比較例12
酸酐		CpODA	←	←	←	CpODA	←	←	DNDA	←
二胺		DABA	←	←	←	6FODA	←	←	BAPB	←
						SiDA	←	←		
溶劑		GBL	←	←	←	NMP	←	←	←	←
聚合物結構		PI	←	←	←	PI-PAA	←	←	PAA	←
沸點250C～350C之非質 子性極性物質	種類	環丁砜	←	←	←	環丁砜	←	←	環丁砜	←
	沸點℃	285	←	←	←	285	←	←	285	←
	添加量	20 wt%	50 wt%	100 wt%	0 wt%	20 wt%	100 wt%	0 wt%	20 wt%	0 wt%
面內膜厚均勻性		2.5%	2.5%	2.5%	12.6%	2.2%	2.2%	12.0%	2.1%	12.2%
YI		1.4	1.4	1.4	2.2	1.3	1.3	2.2	1.8	2.9
固化膜中中所殘存之非質 子性極性物質濃度ppm		0	600	1500	0	0	500	0	0	0

【0404】

如上所述，實施例之樹脂組合物與比較例相比，樹脂柔軟而變得具有流動性，製成聚醯亞胺樹脂膜時，膜厚之面內均勻性提高，並且YI亦得到降低，顯示器用途所需之特性優異。

【符號說明】**【0405】**

2a:下部基板

2b:密封基板

25:有機EL構造部

250a:發出紅色光之有機EL元件

250b:發出綠色光之有機EL元件

250c:發出藍色光之有機EL元件

251:間隔壁(擋堤)

252:下部電極(陽極)

253:電洞傳輸層

254:發光層

255:上部電極(陰極)

256:TFT

257:接觸孔

258:層間絕緣膜

259:下部電極

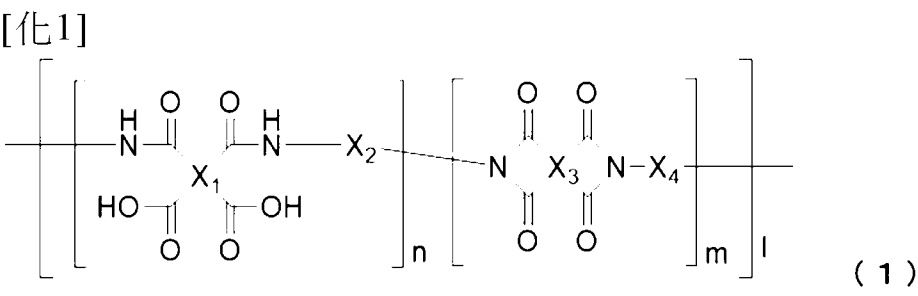
261:中空部

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

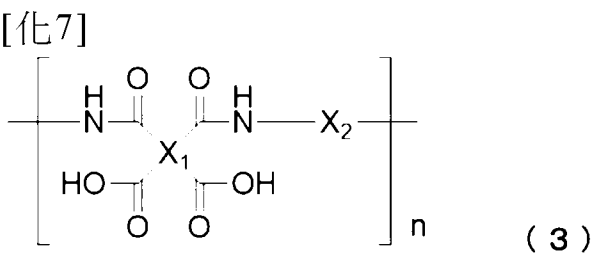
一種樹脂組合物，其特徵在於包含聚醯胺酸-醯亞胺共聚物或聚醯胺酸、及(e)醯亞胺化觸媒，上述(e)醯亞胺化觸媒係咪唑化合物，且上述咪唑化合物係N-第三丁氧基羰基咪唑(N-Boc-咪唑)，

上述聚醯胺酸-醯亞胺共聚物包含下述通式(1)所表示之結構單元：



{式中，X₁及X₃表示四價有機基，X₂及X₄表示二價有機基，n、m、及1為正之整數}，

上述聚醯胺酸包含下述通式(3)所表示之結構單元：



{式中，X₁表示四價有機基，X₂表示二價有機基，並且n為正之整數}。

【請求項2】

如請求項1之樹脂組合物，其中上述(e)醯亞胺化觸媒之含量相對於上述聚醯胺酸-醯亞胺共聚物或聚醯胺酸100質量份為5質量份以上。

【請求項3】

如請求項1或2之樹脂組合物，其中

上述聚醯胺酸-醯亞胺共聚物或聚醯胺酸之重量平均分子量為170,000以上。

【請求項4】

如請求項1或2之樹脂組合物，其中上述(e)醯亞胺化觸媒之含量相對於上述聚醯胺酸-醯亞胺共聚物100質量份或上述聚醯胺酸100質量份為10質量份以上。

【請求項5】

如請求項1或2之樹脂組合物，其中上述聚醯胺酸-醯亞胺共聚物或上述聚醯胺酸之重量平均分子量為220,000以上。

【請求項6】

如請求項1或2之樹脂組合物，其進而包含沸點 $250^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 之非質子性極性物質。

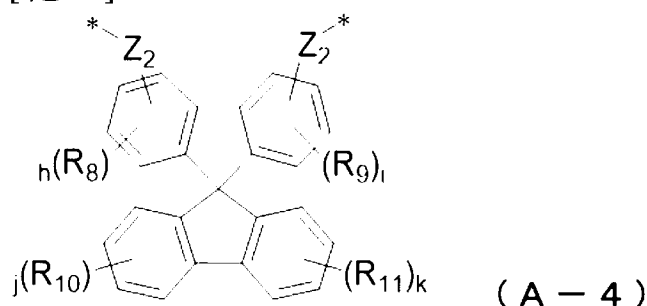
【請求項7】

如請求項6之樹脂組合物，其中上述非質子性極性物質為環丁砜。

【請求項8】

如請求項1或2之樹脂組合物，其中上述通式(1)中之 X_4 或(3)中之 X_2 係選自由下述通式(A-4)、下述通式(A-5)及下述通式(A-6)：

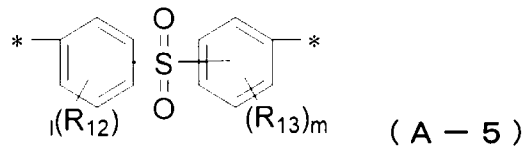
[化11]



{式中， $R_8 \sim R_{11}$ 分別獨立地表示碳數1～20之一價有機基、或鹵素，並且 $h \sim k$ 分別獨立地為0～4之整數， Z_2 表示鍵結基，並且*表示鍵結部}

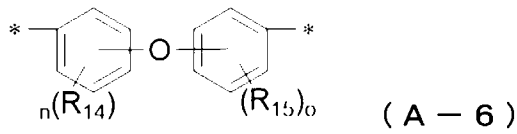
第2頁(發明申請專利範圍)

[化12]



{式中，R₁₂及R₁₃分別獨立地表示碳數1～20之一價有機基、或鹵素，1及m分別獨立地為0～4之整數，並且*表示鍵結部}

[化13]



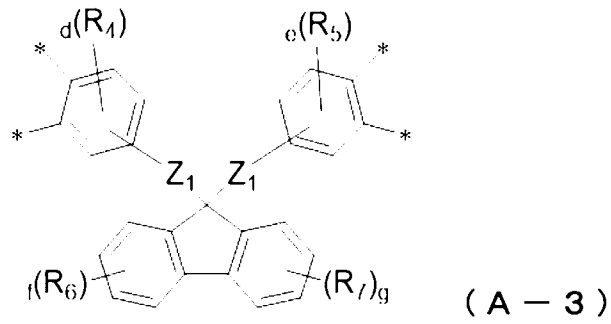
{式中，R₁₄及R₁₅分別獨立地表示碳數1～20之一價有機基、或鹵素，n及o分別獨立地為0～4之整數，並且*表示鍵結部}

所表示之結構所組成之群中之至少1種。

【請求項9】

如請求項1或2之樹脂組合物，其中上述通式(1)中之X₃係選自由下述通式(A-3)：

[化14]



{式中，R₄～R₇分別獨立地表示碳數1～20之一價有機基、或鹵素，d～g分別獨立地為0～4之整數，Z₁表示鍵結基，並且*表示鍵結部}

所表示之結構、源自4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐(ODPA)之結構、源自4,4'-(六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸酐(6FDA)之結構、源自聯苯四羧酸二酐(BPDA)之結構、及源自4,4'-聯苯雙(偏苯三甲酸單酯酸酐)(TAHQ)之結構

所組成之群中之至少1種。

【請求項10】

如請求項1或2之樹脂組合物，其中上述(e)醯亞胺化觸媒之含量相對於上述聚醯胺酸-醯亞胺共聚或聚醯胺酸之重複單元1莫耳為0.02~0.15莫耳%之範圍。

【請求項11】

如請求項1或2之樹脂組合物，其中構成上述通式(1)中之 X_2 之二胺成分與構成 X_4 之二胺成分之二胺組成或二胺種類之任一者不同。

【請求項12】

如請求項1或2之樹脂組合物，其中上述通式(1)中所包含之 X_1 與 X_2 之莫耳比(X_2/X_1)為0.84~1.00，且上述通式(1)中所包含之 X_3 與 X_4 (X_4/X_3)之莫耳比為1.01~2.00。

【請求項13】

如請求項1或2之樹脂組合物，其中包含上述通式(1)中之 X_1 及 X_2 之聚醯胺酸之結構單元N與包含 X_3 及 X_4 之聚醯亞胺之結構單元M的莫耳比(結構單元N之莫耳數：結構單元M之莫耳數)為60：40~95：5之範圍。

【請求項14】

如請求項1或2之樹脂組合物，其中上述樹脂組合物中所包含之全部聚合物中，包含 X_1 及 X_2 之聚醯胺酸之結構單元N之比率為60~95莫耳%。

【請求項15】

如請求項1或2之樹脂組合物，其中上述聚醯胺酸-醯亞胺共聚物係嵌段共聚物。

【請求項16】

如請求項1或2之樹脂組合物，其中上述通式(1)中之 X_1 及 X_3 係源自碳數8～36之芳香族四羧酸二酐之四價有機基。

【請求項17】

一種聚醯亞胺膜，其係如請求項1至16中任一項之樹脂組合物硬化而成者。

【請求項18】

一種可撓性裝置，其包含如請求項17之聚醯亞胺膜。

$$\left\| \begin{bmatrix} \hat{r} \\ \hat{q} \end{bmatrix} \right\|$$