



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I668103 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 08 月 11 日

(21)申請案號：107109443

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 20 日

(51)Int. Cl. : **B29D7/01 (2006.01)****B32B27/28 (2006.01)****B29K79/00 (2006.01)**

(30)優先權：2017/05/24 南韓

10-2017-0064367

2018/02/22 南韓

10-2018-0020865

(71)申請人：南韓商 L G 化學股份有限公司 (南韓) LG CHEM, LTD. (KR)

南韓

(72)發明人：尹哲民 YUN, CHEOLMIN (KR)；鄭惠元 JEONG, HYEWON (KR)；金璟駿 KIM, KYUNGJUN (KR)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

(56)參考文獻：

CN 103660458A

CN 106486497A

審查人員：林春佳

申請專利範圍項數：19 項 圖式數：5 共 57 頁

(54)名稱

層壓膜的卷狀物、製造其的方法及可撓性裝置的製造方法

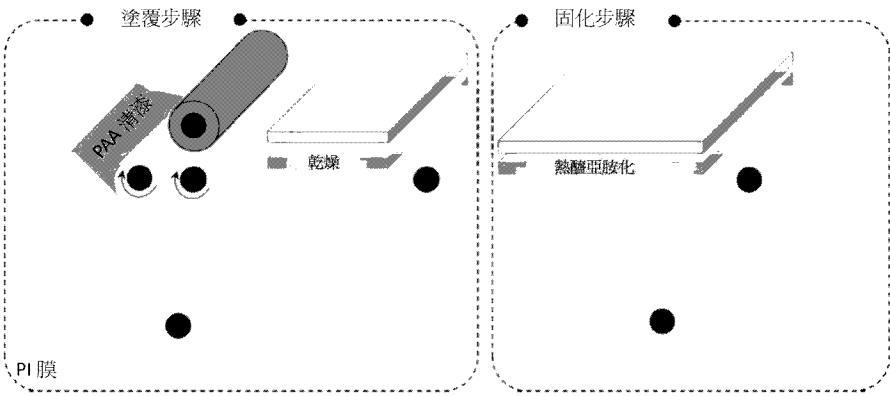
ROLL OF LAMINATED FILM, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, AND MANUFACTURING METHOD OF FLEXIBLE DEVICE

(57)摘要

本發明有關於一種層壓膜的卷狀物、製造其的方法及可撓性裝置的製造方法。被捲取的所述層壓膜包括第 1 聚醯亞胺膜及層壓於第 1 聚醯亞胺膜上且由氟類聚醯胺酸、矽氧烷類聚醯胺酸或胺類聚醯胺酸製造的第 2 聚醯亞胺膜的層壓膜的卷狀物，以 20°C/min 的升溫速度測定到的第 2 聚醯亞胺膜的玻璃轉移溫度為 350°C 以上。層壓膜卷狀物可使用於可撓性裝置的連續製程而提高製程產率及效率。

The present invention relates to a roll of laminated film, a method for producing the same, and a manufacturing method of flexible device. The laminated film comprising a first polyimide film and a second polyimide film laminated on the first polyimide film is wound, the second polyimide film is made of a fluorine-based, siloxane-based or amine-based polyamic acid, and the glass transition temperature of the second polyimide film measured at a temperature raising rate of 20°C/min is not less than 350°C. The laminated film roll can be used in a continuous manufacturing process of a flexible device to improve process yield and efficiency.

指定代表圖：



【圖 3】

【發明說明書】

【中文發明名稱】層壓膜的卷狀物、製造其的方法及可撓性裝置的製造方法

【英文發明名稱】ROLL OF LAMINATED FILM, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, AND MANUFACTURING METHOD OF FLEXIBLE DEVICE

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種層壓有異種（dissimilar）聚醯亞胺膜的聚醯亞胺層壓膜卷狀物的製造方法。

【0002】 本申請案主張以 2017 年 5 月 24 日申請的韓國專利申請案第 10-2017-0064367 號及 2018 年 2 月 22 日申請的韓國專利申請案第 10-2018-0020865 號為基礎的優先權的利益，上述韓國專利申請案的文獻中所揭示的所有內容通過引用併入本文中。

【先前技術】

【0003】 聚醯亞胺（polyimide，PI）作為結晶度相對較低或大部分具有非晶質結構的聚合物，其是一種不僅具有合成容易，可製作成薄膜且無需使用用於固化（curing）的交聯基等優點，而且具有透明性、因堅固的鏈結構所實現的卓越耐熱性與耐化學性、優異的機械物性、電特性及尺寸穩定性的聚合物材料，目前廣泛地用作汽車、航空航天領域、軟性電路板、液晶顯示裝置

（Liquid Crystal Display，LCD）用液晶配向膜、接著劑及塗覆劑等電性、電子材料。

【0004】 特別是，聚醯亞胺樹脂具有優異的耐熱性及機械特性，因此用作各種液晶顯示裝置或有機電致發光

（Electroluminescence，EL）顯示裝置等顯示裝置，例如大型顯示器（如電視）或行動電話、個人電腦、智慧型手機等小型顯示器等各種顯示器的基板。以有機 EL 顯示裝置為例，可藉由如下方式製作：於以聚醯亞胺基板代替現有的玻璃基板而形成薄膜電晶體（以下，稱為 TFT）後，依序層壓電極、發光層、電極。藉由以聚醯亞胺基板代替玻璃基板而可實現薄型化、輕量化且可撓性（flexible）的顯示器，從而可進一步擴大顯示裝置的用途。

【0005】 然而，於使用於可撓性顯示器的包括聚醯亞胺基材的層壓體的製程中，製造聚醯亞胺基材的方法為藉由溶劑澆鑄（solvent casting）實現的方法，其是於在玻璃基板塗覆聚醯胺酸（polyamic acid，PAA）後階段性地對作為聚醯亞胺前驅物溶液的聚醯胺酸溶液進行加熱而固化的方式，存在需要較多的製程時間而生產產率較低的問題。

【發明內容】

[發明欲解決的課題]

【0006】 本發明欲解決的課題在於提供一種可更有效率地提供具有優異的物性的可撓性顯示器用之聚醯亞胺基板的層壓聚醯亞

胺膜卷狀物。

【0007】 本發明欲解決的另一課題在於提供一種用以製造上述層壓聚醯亞胺膜卷狀物的方法。

【0008】 本發明欲解決的又一課題在於提供一種利用上述層壓膜卷狀物製造聚醯亞胺膜與無機基板的層壓體的方法。

【0009】 另外，本發明欲利用上述層壓膜卷狀物提供一種可撓性裝置製造方法。

[解決課題的手段]

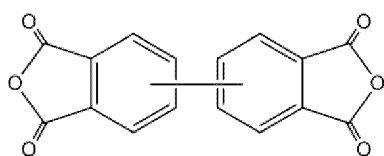
【0010】 為了解決上述技術課題，本發明提供一種層壓膜卷狀物（roll），其是捲取有包括第 1 聚醯亞胺膜及層壓於第 1 聚醯亞胺膜上且由氟類聚醯胺酸（fluorine-based polyamic acid）、矽氧烷類聚醯胺酸（siloxane-based polyamic acid）或胺類聚醯胺酸（amine-based polyamic acid）製造的第 2 聚醯亞胺膜的層壓膜的卷狀物，

以 20℃/min 的升溫速度測定到的第 2 聚醯亞胺膜的玻璃轉移溫度為 350℃ 以上。

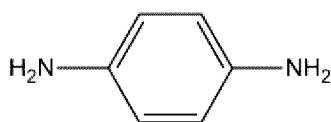
【0011】 根據一實施例，上述第 1 聚醯亞胺膜的厚度可為 60 μm 至 500 μm，第 2 聚醯亞胺膜的厚度為 0.1 μm 至 50 μm。

【0012】 根據一實施例，上述第 1 聚醯亞胺膜可為聚合具有以下述化學式 1 或化學式 3 表示的結構的四羧酸二酐（tetracarboxylic acid dianhydride）與具有以化學式 2 或化學式 4 表示的結構的二胺（diamine）而製造者。

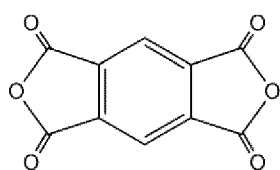
[化學式 1]



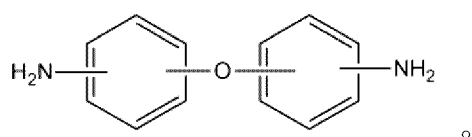
[化學式 2]



[化學式 3]



[化學式 4]



【0013】 根據一實施例，上述第 1 聚醯亞胺膜的熱分解溫度可為 450℃ 以上，模數為 9 GPa 至 11 GPa，拉伸強度為 400 MPa 至 600 MPa，降伏點（yield point）為 130 MPa 至 200 MPa，於 100℃ 至 500℃ 的溫度範圍內的熱膨脹係數（CTE）為 -20 ppm/℃ 至 20 ppm/℃。

【0014】 根據一實施例，層壓膜卷狀物的殘留應力可為 0.1 MPa 至 200 MPa。

【0015】 根據一實施例，於由氟類聚醯胺酸製造上述第 2 聚醯亞胺膜的情形時，能夠以作為酸二酐的 4,4'-(六氟異丙基)二酞酸酐及均苯四甲酸二酐與作為二胺的 2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺為聚

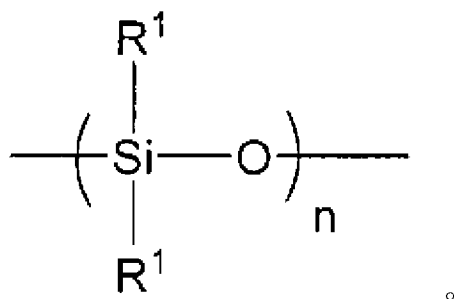
合成分而製造。

【0016】 根據一實施例，於由矽氧烷類聚醯胺酸製造上述第 2 聚醯亞胺膜的情形時，可使（A）包括選自由四羧酸二酐及其反應性衍生物所組成的族群中的至少一種醯化合物的成分與（B）包括亞胺形成化合物（imine-forming compound）的成分進行反應而獲得，且滿足下述（i）及/或（ii）。

【0017】 （i）上述（A）成分包括（A-1）具有以化學式 7 表示的結構單元的醯化合物；

（ii）上述（B）成分包括（B-1）具有以化學式 7 表示的結構單元的亞胺形成化合物；

[化學式 7]



【0018】 根據一實施例，

上述用於製造第 2 聚醯亞胺膜的聚醯胺酸具有藉由下述式 1 所算出之濃度可為 3 重量%至 50 重量%的矽化合物。

【0019】 [式 1]

矽化合物的濃度（重量%）=[具有以化學式 7 表示的結構單元的化合物的總重量/（醯化合物的總重量+亞胺基化合物的總重量）]×100

【0020】 根據一實施例，相對於上述（B）成分的總量 100 重量%，上述（B）成分中的上述（B-1）具有以上述化學式 7 表示的結構單元的亞胺形成化合物的含量可為 5 重量%至 70 重量%。

【0021】 根據一實施例，根據上述（B）成分中的上述（B-1）具有以上述化學式 7 表示的結構單元的亞胺形成化合物的胺值計算的數量平均分子量可為 500 至 10,000。

【0022】 根據一實施例，上述聚醯胺酸可為於（A）成分與（B）成分的莫耳比（（B）成分/（A）成分）為 0.8 至 1.2 的範圍內使上述（A）成分與上述（B）成分進行反應而獲得者。

【0023】 根據一實施例，於由胺類聚醯胺酸製造第 2 聚醯亞胺膜的情形時，能夠以作為酸二酐的選自 N,N'-雙(1,2-環己烷二羧酸酐-4-基)羰基-3,3'-二胺基二苯基砒 (PSHT)、N,N'-雙(1,2-環己烷二羧酸酐-4-基)羰基-1,4-伸苯基二胺 (PPHT)、N,N'-1,4-伸苯基雙[1,3-二氫-1,3-二氧-5-異苯并呋喃羧醯胺] (N,N'-1,4-Phenylenebis[1,3-dihydro-1,3-dioxo-5-isobenzofurancarboxamide], PPTA)、N,N'-1,3-伸苯基雙[1,3-二氫-1,3-二氧-5-異苯并呋喃羧醯胺] (N,N'-1,3-Phenylenebis[1,3-dihydro-1,3-dioxo-5-isobenzofurancarboxamide], MPTA)、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐 (BPDA)、均苯四甲酸二酐 (PMDA)、4,4'-(六氟異丙烯)二酐酸酐 (6FDA) 及 4,4'-(芴基)二酐酸酐 (BPAF) 中的一種以上與作為二胺的選自 N-(4-胺基苯基)-4-胺基苯甲醯胺 (N-(4-Aminophenyl)-4-aminobenzamide, DABA)、N,N'-雙(4-胺基苯基)-對苯二甲醯胺 (N,N-Bis(4-Aminophenyl)-

terephthalamide，DATA)、4,4-雙(4-胺基苯甲醯胺基)-3,3-三氟甲基聯苯(4,4-Bis(4-aminobenzamido)-3,3-trifluoromethylbiphenyl，CF₃DATA)、2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺(TFMB)、4,4-二胺基二苯基砜(4,4-DDS)及3,4-二胺基二苯基砜(3,4-DDS)中的一種以上為聚合成分而製造。

【0024】 根據一實施例，於觀察膜的剖面時，上述第2聚醯亞胺膜可具有直徑為100 nm以下的空隙，空隙的形狀為平均直徑為10 nm至50 nm的球形。

【0025】 根據一實施例，上述第2聚醯亞胺膜在平面方向上可具有5 nm以下的相位差。

【0026】 根據一實施例，上述第2聚醯亞胺膜於厚度為50 μm時，黃色度(YI)可為50以下。

【0027】 本發明亦提供一種層壓膜卷狀(roll)物的製造方法，其包括如下步驟：

從第1聚醯亞胺膜的捲取輥上捲出第1聚醯亞胺膜的步驟；

於捲出之第1聚醯亞胺膜上塗覆氟類聚醯胺酸溶液、矽氧烷類聚醯胺酸溶液或胺類聚醯胺酸溶液的步驟；

對塗覆的上述聚醯胺酸溶液進行加熱及固化而於第1聚醯亞胺膜上形成第2聚醯亞胺膜的步驟；及

將上述第1聚醯亞胺膜與第2聚醯亞胺膜不分離地捲取在一起以獲得層壓膜卷狀物的步驟；且

上述第1聚醯亞胺膜為不另外由支持基材支持的自持性

(self-supporting) 膜。

【0028】 根據一實施例，可對上述第 1 聚醯亞胺膜施加 0.1 MPa 至 200 MPa 的張力。

【0029】 根據一實施例，上述聚醯胺酸溶液能夠以有機溶劑的總重量為基準而包括 50 重量%以上的分配係數 (LogP) 為正數的溶劑。

【0030】 根據一實施例，塗覆的上述聚醯胺酸溶液的加熱及固化可於 250℃ 至 450℃ 範圍的氮氣環境下在第 2 聚醯亞胺膜的玻璃轉移溫度以下進行。

【0031】 本發明亦提供一種可撓性裝置製造方法，其包括如下步驟：

在上述層壓膜的卷狀物進行捲出而供給之聚醯亞胺層壓膜的第 2 聚醯亞胺膜的表面上形成元件的步驟；及

剝離第 1 聚醯亞胺膜的步驟。

[發明之效果]

【0032】 本發明是有關於一種於製造利用高耐熱性聚醯亞胺膜與溶劑澆鑄製程形成的聚醯亞胺膜重疊的形態的聚醯亞胺層壓膜後將其捲取而製成的卷狀物，如上所述般製造的層壓膜卷狀物可連續供給具有優異的物性的可撓性基板，從而可提高可撓性裝置的連續製程的產率及效率。

【圖式簡單說明】

【0033】

圖 1 是表示先前的方法的聚醯亞胺膜卷狀物製程圖。

圖 2a 和圖 2b 是表示將藉由先前的方法製造的聚醯亞胺膜層壓至玻璃基板的方法的圖。

圖 3 是表示本發明的層壓膜卷狀物的製程圖。

圖 4a 和圖 4b 是表示將自本發明的層壓膜卷狀物供給的層壓膜層壓至玻璃基板的方法的圖。

圖 5 是觀察於實施例 4 中製造的第 2 聚醯亞胺膜的剖面的掃描式電子顯微鏡（Scanning Electron Microscope，SEM）圖像。

【實施方式】

【0034】 本發明可實施多種變換，可具有多種實施例，將特定實施例示於圖中，並於詳細說明中詳細地進行說明。然而，上述實施例並非意欲將本發明限定於特定的實施方式，應理解為包括包含於本發明的思想及技術範圍內的所有變換、等同物或替代物。於對本發明進行說明時，在判斷為對相關公知技術的具體說明會混淆本發明的主旨的情形時，省略其詳細說明。

【0035】 於本說明書中，只要未特別提及，則所有化合物或有機基團可為經取代或未經取代者。此處，「經取代」是指化合物或有機基團中所包括的至少一個氫由選自由鹵素原子、碳數為 1 至 10 的烷基、鹵化烷基、碳數為 3 至 30 的環烷基、碳數為 6 至 30 的芳基、羥基、碳數為 1 至 10 的烷氧基、羧酸基、醛基、環

氧基、氰基、硝基、胺基、磺酸基及其衍生物所組成的族群中的取代基替代。

【0036】 另外，於本說明書中，只要未特別提及，則「其組合」是指兩個以上的官能基藉由如單鍵、雙鍵、三鍵、碳數為 1 至 10 的伸烷基（例如，亞甲基（ $-\text{CH}_2-$ ）、伸乙基（ $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ）等）、碳數為 1 至 10 的氟伸烷基（例如，氟亞甲基（ $-\text{CF}_2-$ ）、全氟伸乙基（ $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ ）等）、如 N、O、P、S 或 Si 的雜原子或包括其的官能基（例如，於分子內包括羰基（ $-\text{C}=\text{O}-$ ）、醚基（ $-\text{O}-$ ）、酯基（ $-\text{COO}-$ ）、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NH}-$ 或 $-\text{N}=\text{N}-$ 等的雜伸烷基）的連接基而鍵結或兩個以上的官能基縮合或連接。

【0037】 於本說明書中，當記載為層、膜、薄膜、基板等部分位於另一部分「上方」或「上」時，不僅包括位於另一部分的「正上方」的情形，而且亦包括在上述層、膜、薄膜、基板等部分與另一部分中間具有又一部分的情形。相反地，當記載為層、膜、薄膜、基板等部分位於另一部分「下方」時，不僅包括位於另一部分的「正下方」的情形，而且亦包括在所述層、膜、薄膜、基板等部分與另一部分中間具有又一部分的情形。

【0038】 作為現有的膜製作方式的溶劑澆鑄（solvent casting）方法為於在玻璃基板塗覆聚醯胺酸後，於烘箱內階段性地進行加熱而固化的方式，存在需要較多的製程時間而生產產率較低的問題。

【0039】 相反地，將聚醯亞胺膜層壓至載體基板的方式縮短製程

時間，藉此可提高生產產率，但於先前的聚醯亞胺製作製程中存在因靜電而難以捲取所製造的聚醯亞胺膜的問題。因此，先前藉由如圖 1 所示的方式將如氧化矽粒子的無機粒子作為抗結塊（**anti-blocking**）用而分散至聚醯胺酸溶液來製造聚醯亞胺膜。然而，如圖 2a 所示，於包括此種無機粒子的聚醯亞胺膜藉由加熱壓接方式而層壓至玻璃基板的情形時，因存在於膜表面的無機粒子而於玻璃基板與膜界面形成空隙（**void**），從而降低玻璃基板與聚醯亞胺膜間的附著力，因此不僅會於製程中產生聚醯亞胺膜自玻璃基板翹起的現象，而且於清洗製程中溶液會混入至聚醯亞胺膜與玻璃基板的界面之間而會變得難以進行後續製程。

【0040】 另外，於藉由拉幅（**tenter**）方式製作聚醯亞胺膜的情形時，僅可沿行進方向施加張力，於此種過程中，聚醯亞胺膜會於 MD（長度方向）與 TD（寬度方向）產生物性差異，從而會於進行後續製程時產生因熱收縮現象引起的基板翹曲現象。

【0041】 另外，使用 PET（聚對苯二甲酸乙二酯）膜作為基板用聚醯亞胺膜的保護膜，PET 膜的耐熱性低於聚醯亞胺。因此，如圖 2b 所示，於使用於以高溫進行的加熱壓接製程的情形時，PET 膜會發生收縮，因此會發生基板的翹曲。另外，PET 保護膜藉由加熱壓接製程而與聚醯亞胺膜的附著力變大，因此於欲剝離保護膜時，會導致聚醯亞胺膜與無機基板剝離。因此，於將 PET 保護膜連同聚醯亞胺膜一併使用於加熱壓接製程時存在較多的問題。

【0042】 為了解決如上所述的問題，本發明欲提供一種可不使用如無機粒子的抗結塊劑（anti-blocking agent）或 PET 保護膜而連續地製造可撓性基板的聚醯亞胺膜的層壓卷狀物及其製造方法。

【0043】 本發明提供一種層壓膜卷狀物，其是捲取有包括第 1 聚醯亞胺膜及層壓於第 1 聚醯亞胺膜上且由氟類聚醯胺酸、矽氧烷類聚醯胺酸或胺類聚醯胺酸製造的第 2 聚醯亞胺膜的層壓膜的卷狀物，以 20℃/min 的升溫速度測定到的第 2 聚醯亞胺膜的玻璃轉移溫度為 350℃ 以上。

【0044】 由氟類聚醯胺酸、矽氧烷類聚醯胺酸或胺類聚醯胺酸製造且以 20℃/min 的升溫速度測定到的玻璃轉移溫度為 350℃ 以上的第 2 聚醯亞胺膜層壓於用作載體膜的第 1 聚醯亞胺膜而成的層壓膜卷狀物即便不使用如無機粒子的防靜電用添加物，亦能夠以捲取形態的卷狀物形式提供聚醯亞胺膜，且無需 PET 保護膜，因此可便利地使用於可撓性裝置的連續製程。

【0045】 另外，本發明提供一種聚醯亞胺層壓膜卷狀物（roll）的製造方法，其是用以製造上述層壓膜卷狀物（roll）的方法，其包括如下步驟：

從第 1 聚醯亞胺膜的捲取輥上捲出第 1 聚醯亞胺膜的步驟；

於捲出的第 1 聚醯亞胺膜上塗覆聚醯胺酸溶液的步驟；

對塗覆的上述聚醯胺酸溶液進行加熱及固化而於第 1 聚醯亞胺膜上形成第 2 聚醯亞胺膜的步驟；及

將上述第 1 聚醯亞胺膜與第 2 聚醯亞胺膜不分離地捲取在一起的步驟；且

上述第 1 聚醯亞胺膜為不另外由支持基材支持的自持性（self-supporting）膜。

【0046】 本發明以自持性（self-supporting）聚醯亞胺膜為基材而藉由利用聚醯胺酸的溶劑澆鑄方法製造於聚醯亞胺基材上形成有聚醯亞胺膜的聚醯亞胺層壓膜，藉此即便不使用如無機粒子的防靜電用添加物，亦能夠以捲取形態的卷狀物形式提供聚醯亞胺膜，其可便利地使用於之後需要聚醯亞胺膜的連續製程。

【0047】 根據一實施例，上述第 1 聚醯亞胺膜的厚度可為 60 μm 至 500 μm 、較佳為 60 μm 至 300 μm ，可藉由具有上述厚度而於進行利用聚醯胺酸的聚醯亞胺製程時不使用如玻璃的不具有可撓性的支持基材（如玻璃）而將聚醯亞胺膜單獨用作支持基材，從而可一併捲取聚醯亞胺基材與形成於基材上的聚醯亞胺膜。於上述第 1 聚醯亞胺膜的厚度未滿 60 μm 的情形時，在進行利用溶劑澆鑄製程的聚醯亞胺製程時，會撕裂或起皺等而無法充分地發揮作為基材的作用，於膜厚超過 500 μm 的情形時，會變得難以進行捲取。

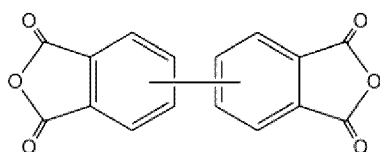
【0048】 另外，在製程中引入上述第 1 聚醯亞胺膜的期間，可對膜施加特定大小的張力，例如可施加具有 0.1 MPa 以上且 200 MPa 以下或 0.1 MPa 至 100 MPa 的大小的張力。該情形是對膜施加張力（tension）而牢固且平坦地保持膜，藉此形成至上述第 1

聚醯亞胺膜上的第 2 聚醯亞胺膜可更均勻地形成。

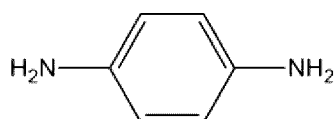
【0049】 根據一實施例，上述第 1 聚醯亞胺膜與第 2 聚醯亞胺膜可表現出約 1 N/cm 以上、約 2 N/cm 以上或約 3 N/cm 至 5 N/cm 的附著力，可藉由簡單的切割製程而表現出 0.1 N/cm 以下或約 0.001 N/cm 至 0.05 N/cm 的剝離強度。

【0050】 根據一實施例，上述第 1 聚醯亞胺膜可為高耐熱性聚醯亞胺膜，例如上述第 1 聚醯亞胺膜可為聚合具有以下述化學式 1 或化學式 3 表示的結構的四羧酸二酐與具有以化學式 2 或化學式 4 表示的結構的二胺而製造者。

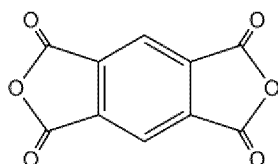
[化學式 1]



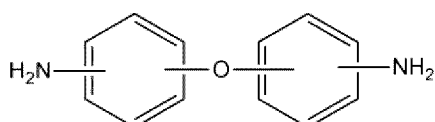
[化學式 2]



[化學式 3]



[化學式 4]



【0051】 根據較佳的實施例，上述第 1 聚醯亞胺膜可為聚合以
上述化學式 1 表示的四羧酸二酐與以化學式 2 表示的二胺而製造
者或聚合以化學式 3 表示的四羧酸二酐與以化學式 4 表示的二胺
而製造者。

【0052】 上述第 1 聚醯亞胺膜具有 450℃ 以上或 450℃ 至 600℃
的較高的分解溫度 (Td)。如上所述，上述第 1 聚醯亞胺膜具有
優異的耐熱性，故而亦可抑制因於用以對第 2 聚醯亞胺膜進行固
化及醯亞胺化的加熱製程及作為後續製程的加熱壓接製程中附加
的高溫的熱而翹曲或其他元件的可靠性下降的問題的產生，其結
果，可製造具有進一步提高的特性及可靠性的元件。

【0053】 根據一實施例，上述第 1 聚醯亞胺膜可為於 100℃ 至
470℃ 的條件下具有約 20 ppm/℃ 以下、約 17 ppm/℃ 以下或約 -20
ppm/℃ 至 20 ppm/℃ 的熱膨脹係數 (Coefficient of Thermal
Expansion, CTE) 以及 450℃ 以上或 470℃ 以上的 1% 熱分解溫度
(Td1%) 者。根據一實施例，上述第 1 聚醯亞胺膜的模數可為 9
GPa 至 11 GPa。另外，上述第 1 聚醯亞胺膜的拉伸強度可為 400
MPa 至 600 MPa，降伏點為 130 MPa 至 200 MPa。

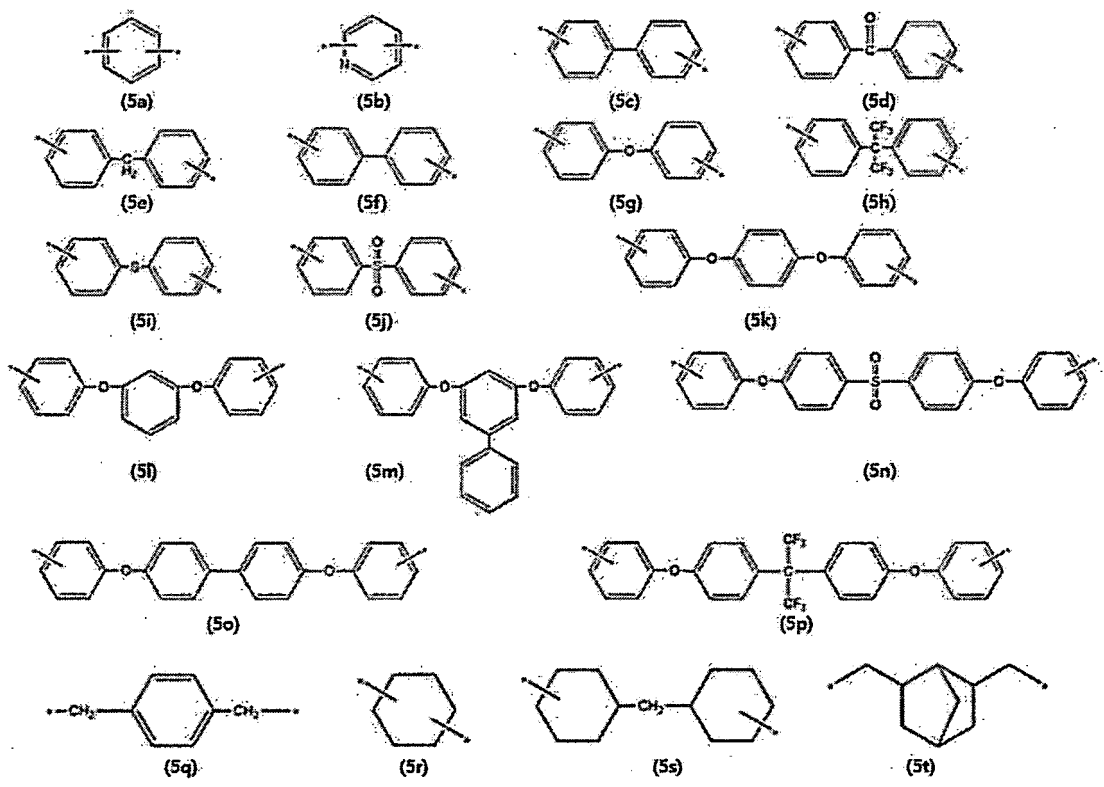
【0054】 滿足如上所述的必要條件的第 1 聚醯亞胺膜可徹底地
與用作可撓性基板的第 2 聚醯亞胺膜剝離，因此不對第 2 聚醯亞
胺膜的透明度及光學特性產生影響。

【0055】 根據一實施例，上述層壓卷狀物的殘留應力可為 0.1
MPa 至 100 MPa、較佳為 0.1 MPa 至 10 MPa。如上所述，於具有

較低的殘留應力時，可抑制層壓基板的翹曲現象。

【0056】 另一方面，使用於本案發明的層壓卷狀物的第 2 聚醯亞胺膜由氟類聚醯胺酸、矽氧烷類聚醯胺酸或胺類聚醯胺酸製造，且以 20℃/min 的升溫速度測定到的玻璃轉移溫度為 350℃ 以上。

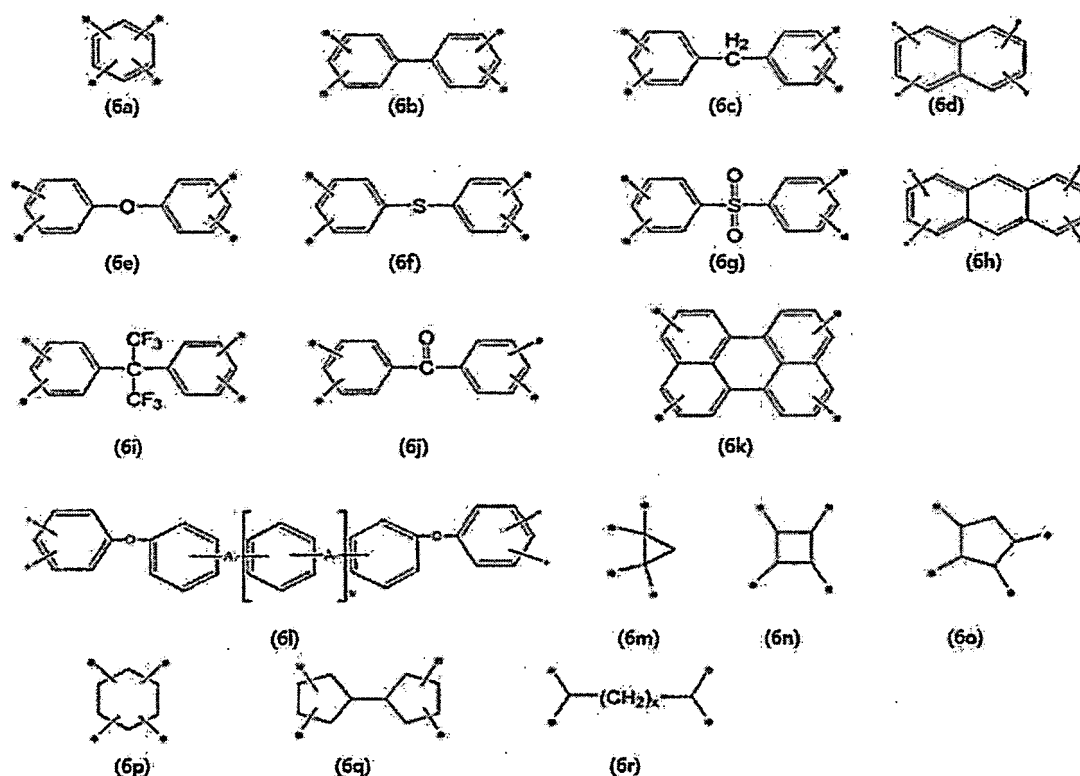
【0057】 根據一實施例，用於製造上述第 2 聚醯亞胺膜時所使用的氟類聚醯胺酸、矽氧烷類聚醯胺酸或胺類聚醯胺酸的二胺可連同氟類二胺、矽氧烷類二胺或胺類二胺一併使用包括選自下述化學式 5a 至化學式 5t 中的一個以上的 2 價有機基團的二胺，但並不限定於此。



【0058】 存在於以上述 5a 至 5t 表示的 2 價有機基團中的 1 個以上的氫原子可由選自包括 -F、-Cl、-Br 及 -I 的鹵素原子、經基（-

OH)、硫醇基(-SH)、硝基(-NO₂)、氰基、碳數為 1 至 10 的烷基、碳數為 1 至 4 的鹵代烷氧基、碳數為 1 至 10 的鹵代烷基、碳數為 6 至 20 的芳基中的取代基取代。

【0059】 根據一實施例，用於製造第 2 聚醯亞胺膜時所使用的氟類聚醯胺酸、矽氧烷類聚醯胺酸或胺類聚醯胺酸的四羧酸二酐可連同氟類四羧酸二酐、矽氧烷類四羧酸二酐或胺類四羧酸二酐一併使用包括選自下述化學式 6a 至化學式 6r 中的一個以上的 4 價有機基團，但並不限定於此。



【0060】 於上述 6l 中，A 可為選自由單鍵、-O-、-C(=O)-、-C(=O)NH-、-S-、-SO₂-、伸苯基及其組合所組成的族群中的一者，v 為 0 或 1 的整數，於上述 6r 中，x 為 1 至 10 的整數。

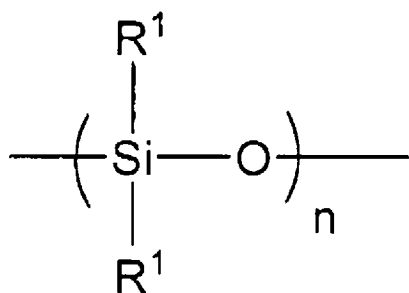
【0061】 另外，存在於以上述 6a 至 6r 表示的 4 價有機基團中的

1 個以上的氫原子可由選自包括 -F、-Cl、-Br 及 -I 的鹵素原子、
 羥基 (-OH)、硫醇基 (-SH)、硝基 (-NO₂)、氰基、碳數為 1 至
 10 的烷基、碳數為 1 至 4 的鹵代烷氧基、碳數為 1 至 10 的鹵代
 烷基、碳數為 6 至 20 的芳基中的取代基取代。

【0062】 根據一實施例，使用上述氟類聚醯胺酸製造的第 2 聚
 醯亞胺膜可為以作為酸二酐的 4,4'-(六氟異丙烯)二酞酸酐及均苯
 四甲酸二酐與作為二胺的 2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺為聚合成分而
 製造者。

【0063】 根據另一實施例，於由矽氧烷類聚醯胺酸製造第 2 聚
 醯亞胺膜的情形時，可於分子結構中包括以下述化學式 7 表示的
 結構單元。

[化學式 7]



於上述式中，R¹ 分別獨立地為碳數為 1 至 20 的 1 價有機基
 團，n 為 1 至 200 的整數。

【0064】 作為以 R¹ 表示的碳數為 1 至 20 的烴基，可列舉碳數
 為 1 至 20 的烷基、碳數為 3 至 20 的環烷基或碳數為 6 至 20 的
 芳基等。

【0065】 作為碳數為 1 至 20 的烷基，較佳為碳數為 1 至 10 的

烷基，具體而言，可列舉甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第三丁基、戊基、己基等。作為碳數為 3 至 20 的環烷基，較佳為碳數為 3 至 10 的環烷基，具體而言，可列舉環戊基、環己基等。

【0066】 作為碳數為 6 至 20 的芳基，較佳為碳數為 6 至 12 的芳基，具體而言，可列舉苯基、甲苯基、萘基等。

【0067】 作為包括氧原子的碳數為 1 至 20 的有機基團，可列舉包括氫原子、碳原子及氧原子的有機基團，具體而言，可列舉具有醚鍵、羰基及酯基的碳數為 1 至 20 的有機基團等。

【0068】 作為具有醚鍵的碳數為 1 至 20 的有機基團，可列舉碳數為 1 至 20 的烷氧基、碳數為 2 至 20 的烯氧基、碳數為 2 至 20 的炔氧基、碳數為 6 至 20 的芳氧基及碳數為 1 至 20 的烷氧基烷基等。具體而言，可列舉甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、戊氧基、丙烯氧基、環己氧基及甲氧基甲基等。

【0069】 另外，作為具有羰基的碳數為 1 至 20 的有機基團，可列舉碳數為 2 至 20 的醯基等。具體而言，可列舉乙醯基、丙醯基、異丙醯基及苯甲醯基等。

【0070】 作為具有酯基的碳數為 1 至 20 的有機基團，可列舉碳數為 2 至 20 的醯氧基等。具體而言，可列舉乙醯氧基、丙醯氧基、異丙醯氧基及苯甲醯氧基等。

【0071】 作為包括氮原子的碳數為 1 至 20 的有機基團，可列舉包括氫原子、碳原子及氮原子的有機基團，具體而言，可列舉咪

唑基、三唑基、苯并咪唑基及苯并三唑基等。

【0072】 作為包括氧原子及氮原子的碳數為 1 至 20 的有機基團，可列舉包括氫原子、碳原子、氧原子及氮原子的有機基團，具體而言，可列舉噁唑基（oxazole group）、噁二唑基（oxadiazole group）、苯并噁唑基（benzoxazole group）及苯并噁二唑基（benzoxadiazole group）等。

【0073】 上述化學式 7 中的多個 R^1 中的至少一者包括芳基的情形於有效地避免獲得的聚醯亞胺類膜發生彎曲或應變等方面較佳。更具體而言，多個 R^1 較佳為碳數為 1 至 10 的烷基及碳數為 6 至 12 的芳基。於此情形時，在以上述化學式 7 表示的結構單元（以下，亦稱為“結構單元 7”）中的所有 R^1 中，碳數為 1 至 10 的烷基的莫耳數（i）與碳數為 6 至 12 的芳基的莫耳數（ii）之比（其中， $(i) + (ii) = 100$ ）較佳為 $(i):(ii) = 90$ 至 $10:10$ 至 90 ，更佳為 $(i):(ii) = 85$ 至 $15:15$ 至 85 ，進而較佳為 $(i):(ii) = 85$ 至 $65:15$ 至 35 。若於結構單元 7 中的所有 R^1 中烷基的莫耳數（i）與芳基的莫耳數（ii）之比處於上述範圍內，則可更有效地避免獲得的聚醯亞胺類膜發生彎曲或應變。

【0074】 上述碳數為 1 至 10 的烷基（i）較佳為甲基，上述碳數為 6 至 12 的芳基（ii）較佳為苯基。上述化學式 7 中的 n 為 1 至 200 的整數、較佳為 3 至 200 的整數、更佳為 10 至 200 的整數、更佳為 20 至 150 的整數、進而較佳為 30 至 100 的整數、特佳為 35 至 80 的整數。若上述化學式 7 中的 n 處於上述範圍內，則自

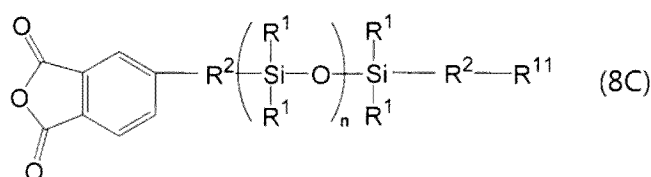
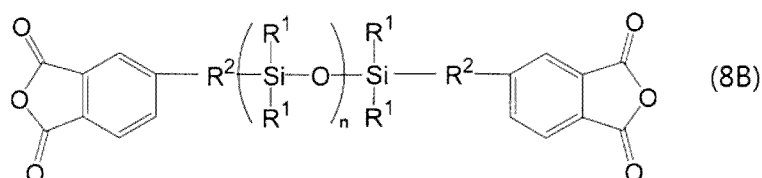
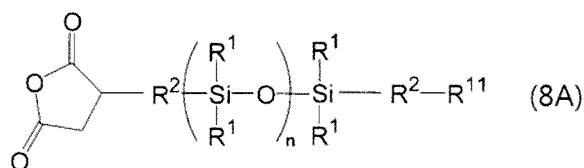
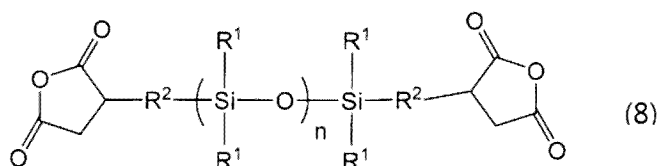
聚醯胺酸獲得的聚醯亞胺易於形成微相分離結構，故而可抑制獲得的聚醯亞胺類膜發生彎曲或應變，且抑制聚醯亞胺類膜白濁或機械強度下降。

【0075】 具有結構單元 7 的聚醯胺酸較佳為藉由如下方式獲得：使（A）包括選自由四羧酸二酐及其反應性衍生物所組成的族群中的至少一種醯化合物的成分（於本發明中，亦稱為“（A）成分”）與（B）包括亞胺形成化合物的成分（於本發明中，亦稱為“（B）成分”）進行反應。於此情形時，較佳為利用（A-1）具有結構單元 7 的醯化合物（以下，亦稱為“化合物（A-1）”）作為（A）成分或利用（B-1）具有結構單元 7 的亞胺形成化合物（以下，亦稱為“化合物（B-1）”）作為（B）成分。另外，亦可利用化合物（A-1）與化合物（B-1）兩者。根據上述反應，可獲得與利用的原料化合物的結構對應的聚醯胺酸，亦能夠以與利用的原料化合物的使用量對應的量獲得具有來自上述化合物的結構單元的聚醯胺酸。

【0076】 [（A）成分]

（A）成分包括選自由四羧酸二酐及其反應性衍生物中的至少一種醯化合物。較佳為包括選自由上述化合物（A-1）及除化合物（A-1）以外的醯化合物（A-2）所組成的族群中的至少一種化合物。作為上述化合物（A-1），具體可列舉選自具有結構單元 7 的四羧酸二酐及其反應性衍生物中的至少一種醯化合物，較佳為可列舉以下述化學式（8）、化學式（8A）、化學式（8B）及化學

式(8C)表示的化合物等。作為上述反應性衍生物，可列舉具有結構單元7的四羧酸、上述四羧酸的醯酯化物、上述四羧酸的醯氯化物等。



【0077】 於上述化學式(8)、化學式(8A)、化學式(8B)及化學式(8C)中，多個R¹及n分別獨立地與上述化學式7中的R¹及n相同，較佳的範圍亦相同。R²分別獨立地表示碳數為1至20的2價烴基。於上述化學式(8A)及化學式(8C)中，R¹¹分別獨立地表示氫原子或碳數為1至20的1價有機基團，作為碳數為1至20的1價有機基團，可列舉上述化學式(8)中的R¹中的碳數為1至20的1價有機基團等。

【0078】 作為R²中的碳數為1至20的2價烴基，可列舉亞甲基、碳數為2至20的伸烷基、碳數為3至20的伸環烷基或碳數

為 6 至 20 的伸芳基等。作為碳數為 2 至 20 的伸烷基，較佳為碳數為 2 至 10 的伸烷基，可列舉二亞甲基、三亞甲基、四亞甲基、五亞甲基、六亞甲基等。作為碳數為 3 至 20 的伸環烷基，較佳為碳數為 3 至 10 的伸環烷基，可列舉伸環丁基、伸環戊基、伸環己基、伸環庚基等。作為碳數為 6 至 20 的伸芳基，較佳為碳數為 6 至 12 的伸芳基，可列舉伸苯基、伸萘基等。

【0079】 作為化合物（A-1），就獲得耐熱性（較高的玻璃轉移溫度）及耐水性優異的聚醯胺酸及/或聚醯亞胺的觀點而言，數量平均分子量較佳為 200 至 10,000、更佳為 500 至 8,000。作為化合物（A-1），具體可列舉 Gelest 公司製造的 DMS-Z21（數量平均分子量為 600 至 800， $n=4$ 至 7）等。另外，於合成聚醯胺酸時，上述化合物（A-1）可單獨利用一種或混合兩種以上而利用。

【0080】 於（A）成分包括上述化合物（A-1）的情形時，相對於整體醯化合物（（A）成分）的總量 100 重量%，（A）成分較佳為包括 10 重量%至 60 重量%、更佳為包括 20 重量%至 50 重量%、進而較佳為包括 25 重量%至 50 重量%、特佳為包括 30 重量%至 50 重量%的化合物（A-1）。

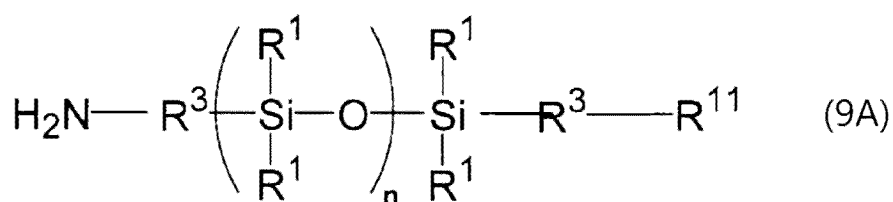
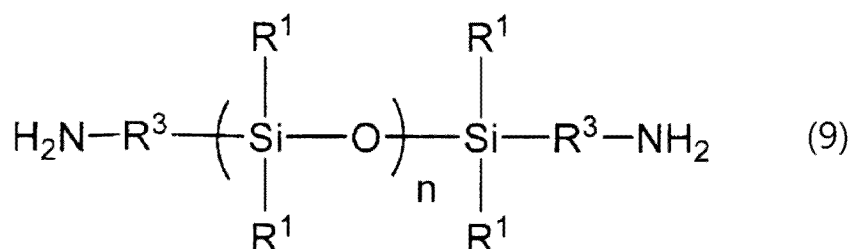
【0081】 就獲得耐熱性及對支持體的密接性與剝離性優異的基板（聚醯亞胺類膜）的觀點而言，化合物（A-1）的使用量較佳為包括於上述範圍內。然而，相對於上述化合物（A-1）的整體醯化合物（（A）成分）的總量 100 重量%的較佳的調配量是於合

成聚醯胺酸時不利用上述化合物 (B-1) 的情形，於在合成聚醯胺酸時利用化合物 (A-1) 及化合物 (B-1) 作為其原料的情形時，較佳為使用的化合物 (A-1) 與化合物 (B-1) 的合計量成為與上述化合物 (A-1) 的較佳的調配量相同的程度。

【0082】 於作為 (A) 成分的 (A-1) 化合物並非為 100 重量% 的情形時，可一併使用包括選自上述化學式 6a 至化學式 6r 中的一個以上的 4 價有機基團的成分。

【0083】 [(B) 成分]

(B) 成分為亞胺形成化合物。此處，“亞胺形成化合物”是指與 (A) 成分進行反應而形成亞胺 (基) 的化合物，具體而言，可列舉二胺化合物、二異氰酸酯化合物、雙(三烷基矽烷基)胺基化合物等。(B) 成分較佳為包括選自由上述化合物 (B-1) 及除化合物 (B-1) 以外的亞胺形成化合物 (B-2) 所組成的族群中的至少一種。作為 (B-1) 具有結構單元 7 的亞胺形成化合物，例如可列舉以下述化學式 (9) 及化學式 (9A) 表示的化合物。



於上述化學式（9）中，多個 R^1 及 n 分別獨立地與上述化學式（8）中的 R^1 及 n 相同，較佳的範圍亦相同。於上述化學式（9A）中， R^{11} 與上述化學式（8A）及（8C）中的 R^{11} 相同。 R^3 分別獨立地表示碳數為 1 至 20 的 2 價烴基，作為碳數為 1 至 20 的上述 2 價烴基，可列舉與上述化學式（8）、化學式（8A）、化學式（8B）及化學式（8C）中的 R^2 中的碳數為 1 至 20 的 2 價烴基相同的基團等。

【0084】 作為上述化合物（B-1），就獲得耐熱性（高玻璃轉移溫度）及耐水性優異的聚醯胺酸及/或聚醯亞胺的觀點而言，根據胺值計算的數量平均分子量較佳為 500 至 10,000、更佳為 1,000 至 9,000、進而較佳為 3,000 至 8,000。作為上述化合物（B-1），具體可列舉兩封端胺基改質甲基苯基矽酮（信越化學公司製造的 X22-1660B-3（數量平均分子量為 4,400，聚合度 $n=41$ ，苯基：甲基 = 25 莫耳%：75 莫耳%）、X22-9409（數量平均分子量為 1,300）、兩封端胺基改質二甲基矽酮（信越化學公司製造的 X22-161A（數量平均分子量為 1,600，聚合度 $n=20$ ）、X22-161B（數量平均分子量為 3,000，聚合度 $n=39$ ）、KF8012（數量平均分子量為 4400，聚合度 $n=58$ ）、Dow Corning 製造的 BY16-835U（數量平均分子量為 900，聚合度 $n=11$ ）等。另外，於合成聚醯胺酸時，上述亞胺形成化合物（B-1）可單獨利用一種或組合兩種以上而利用。於（B）成分包括具有以上述化學式 7 表示的結構單元的亞胺形成化合物（B-1）的情形時，相對於整體

亞胺形成化合物（(B)成分）的總量 100 重量%，(B)成分較佳為包括 5 重量%至 70 重量%、更佳為包括 10 重量%至 60 重量%、進而較佳為包括 15 重量%至 55 重量%的化合物（B-1）。就獲得耐熱性及對基板的密接性與剝離性優異的聚醯亞胺類膜的觀點而言，亞胺形成化合物（B-1）的使用量較佳為包括於上述範圍內。

【0085】 然而，相對於上述化合物（B-1）的整體亞胺形成化合物（(B)成分）的總量 100 重量%的較佳的調配量是於合成聚醯胺酸時不利用上述化合物（A-1）的情形。

【0086】 於作為（B）成分的（B-1）化合物並非為 100 重量%的情形時，可一併使用包括選自上述化學式 6a 至化學式 6r 中的一個以上的 4 價有機基團的成分。

【0087】 較佳為使上述（A）成分與（B）成分於作為使用比率（引入量之比）的（A）成分與（B）成分的莫耳比（(B)成分/（A）成分）成為 0.8 至 1.2 的範圍內進行反應，更佳為於成為 0.95 至 1.0 的範圍內進行反應。若（A）醯化合物與（B）亞胺形成化合物的莫耳比未滿 0.8 當量或超過 1.2 當量，則存在分子量變小而變得難以形成聚醯亞胺類膜的情形。

【0088】 另一方面，用以形成第 2 聚醯亞胺膜的矽氧烷類聚醯胺酸的藉由下述式 1 算出的矽化合物的濃度較佳為 3%至 50%、更佳為 5%至 40%、進而較佳為 8%至 30%。

【0089】 [式 1]

矽化合物的濃度[單位：重量%] = (矽化合物的重量)
/ { ((A) 醯化合物的總重量) + ((B) 亞胺形成化合物的總重
量) } × 100

【0090】 另外，“矽化合物的重量”是指具有以上述化學式 7 表示的結構單元的化合物的總重量。

【0091】 於觀察膜的剖面時，由上述矽氧烷類聚醯胺酸製造的第 2 聚醯亞胺膜具有直徑為 100 nm 以下的空隙，空隙的形狀可為平均直徑為 10 nm 至 50 nm 的球形。此種空隙形狀可發揮可緩和因與第 1 聚醯亞胺膜的 CTE 差異產生的基板翹曲現象的海綿作用。另外，第 2 聚醯亞胺膜在平面方向上的相位差較佳為 5 nm 以下，其原因在於，在上述相位差為 5 nm 以上的情形時，因外部光源的光反射而對正面反射視感性產生影響。

【0092】 根據又一實施例，於由胺類聚醯胺酸製造第 2 聚醯亞胺膜的情形時，在分子結構中具有醯胺鍵，醯胺鍵可包括於作為聚醯胺酸製造原料的四羧酸二酐及/或二胺。例如，能夠以作為酸二酐的選自 N,N'-雙(1,2-環己烷二羧酸酐-4-基)羰基-3,3'-二胺基二苯基砒 (PSHT)、N,N'-雙(1,2-環己烷二羧酸酐-4-基)羰基-1,4-伸苯基二胺 (PPHT)、N,N'-1,4-伸苯基雙[1,3-二氫-1,3-二氧-5-異苯并呋喃羧醯胺] (N,N'-1,4-Phenylenebis[1,3-dihydro-1,3-dioxo-5-isobenzofurancarboxamide], PPTA)、N,N'-1,3-伸苯基雙[1,3-二氫-1,3-二氧-5-異苯并呋喃羧醯胺] (N,N'-1,3-Phenylenebis[1,3-dihydro-1,3-dioxo-5-isobenzofurancarboxamide], MPTA)、3,3',4,4'-

聯苯四羧酸二酐 (BPDA)、均苯四甲酸二酐 (PMDA)、4,4'-(六氟異丙烯)二酞酸酐 (6FDA) 及 4,4'-(芴基)二酞酸酐 (BPAF) 中的一種以上與作為二胺的選自 N-(4-胺基苯基)-4-胺基苯甲醯胺 (N-(4-Aminophenyl)-4-aminobenzamide, DABA)、N,N-雙(4-胺基苯基)-對苯二甲醯胺 (N,N-Bis(4-Aminophenyl)-terephthalamide, DATA)、4,4-雙(4-胺基苯甲醯胺基)-3,3-三氟甲基聯苯 (4,4-Bis(4-aminobenzamido)-3,3-trifluoromethylbiphenyl, CF3DATA)、2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺 (TFMB)、4,4-二胺基二苯基砒 (4,4-DDS) 及 3,4-二胺基二苯基砒 (3,4-DDS) 中的一種以上為聚合成成分而製造。

【0093】 在製造用於製造第 1 聚醯亞胺膜與第 2 聚醯亞胺膜的聚醯胺酸時，四羧酸二酐與二胺能夠以 1：0.8 至 1：1.2 或 1.1：1 至 1：1.1 的莫耳比進行反應。

【0094】 上述聚醯胺酸的重量平均分子量 (M_w) 較佳為 10,000 至 1,000,000、更佳為 10,000 至 200,000、進而較佳為 20,000 至 150,000。數量平均分子量 (M_n) 較佳為 5,000 至 10,000,000、更佳為 5,000 至 500,000、特佳為 20,000 至 200,000。若聚醯胺酸的重量平均分子量或數量平均分子量未滿上述下限，則存在塗膜的強度下降的情形。另外，存在獲得的聚醯亞胺類膜的線膨脹係數上升至需求以上的情形。另一方面，若聚醯胺酸的重量平均分子量或數量平均分子量超過上述上限，則聚醯亞胺類膜形成用組成物的黏度上升，故而於將上述組成物塗佈至支持體而形成膜時可調配至組成物的聚醯胺酸的量變少，因此存在獲得的塗膜的平坦

性等膜厚精確度變差的情形。

【0095】 可藉由聚醯胺酸的典型聚合製備方法（如溶液聚合）來實施使上述四羧酸二酐與二胺反應的方法。具體而言，可藉由如下方法製備：將二胺溶解於有機溶劑中後，於所獲得的混合溶液中添加四羧酸二酐以進行聚合反應。上述反應可於惰性氣體或氮氣氣流中實施，且可於無水條件下執行。

【0096】 另外，於進行上述聚合反應時，可於-20℃至 60℃、較佳為 0℃至 45℃的溫度下實施。於反應溫度過高的情形時，反應性變高而分子量會變大，聚醯亞胺前驅物溶液的黏度上升，因此會於製程上不利。

【0097】 考量到塗覆性及塗佈性等加工性，根據上述製備方法製備的聚醯亞胺前驅物溶液較佳為包括能使上述溶液具有適當的黏度的量的固體成分。根據一實施例，能夠以聚醯亞胺前驅物溶液的整體含量成為 5 重量%至 20 重量%、較佳為 8 重量%至 18 重量%、更佳為 8 重量%至 12 重量%的方式調節組成物的含量。

【0098】 可選地，上述聚醯亞胺前驅物溶液可為以具有 2,000 cP 以上或 3,000 cP 以上的黏度的方式調節，上述聚醯亞胺前驅物溶液的黏度較佳為以具有 10,000 cP 以下、較佳為 9,000 cP 以下、更佳為 8,000 cP 以下的黏度的方式調節。於聚醯亞胺前驅物溶液的黏度超過 10,000 cP 的情形時，在形成聚醯亞胺層時，消泡的效率下降，因此不僅製程效率會下降，而且所製造的膜亦因氣泡的產生而表面粗糙度下降等電特性、光學特性、機械特性會下

降。

【0099】 含有於本發明的聚醯亞胺前驅物溶液中的上述有機溶劑可使用與上述合成反應時使用的有機溶劑相同者。

【0100】 具體而言，作為可使用於上述聚合反應的有機溶劑，可使用選自由 γ -丁內酯、1,3-二甲基-咪唑啉酮、甲基乙基酮、環己酮、環戊酮、4-羥基-4-甲基-2-戊酮等酮類；甲苯、二甲苯、四甲基苯等芳香族烴類；乙二醇單乙醚、乙二醇單甲醚、乙二醇單丁醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、二丙二醇二乙醚、三乙二醇單乙醚等二醇醚類（賽路蘇）；乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、乙二醇單丁醚乙酸酯、二乙二醇單乙醚乙酸酯、二丙二醇單甲醚乙酸酯、乙醇、丙醇、乙二醇、丙二醇、卡必醇、二甲基乙醯胺（DMAc）、N,N-二乙基乙醯胺、二甲基甲醯胺（DMF）、二乙基甲醯胺（DEF）、N-甲基吡咯啉酮（NMP）、N-乙基吡咯啉酮（NEP）、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、N,N-二甲基甲氧基乙醯胺、二甲基亞砷、吡啶、二甲基砷、六甲基磷醯胺、四甲基脲、N-甲基己內醯胺、四氫呋喃、間二噁烷、對二噁烷、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)]醚及其混合物所組成的族群中的一者。

【0101】 較佳為，上述有機溶劑可使用於 25℃ 下測定到的分配係數（LogP）為正數的有機溶劑，上述 LogP 為正數的有機溶劑可單獨使用選自 N,N-二乙基乙醯胺（N,N-diethylacetamide，

DEAc)、N,N-二乙基甲醯胺 (N,N-diethylformamide, DEF)、N-乙基吡咯啉酮 (N-ethylpyrrolidone, NEP)、二甲基丙醯胺 (DMPA)、二乙基丙醯胺 (DEPA) 或其混合物中的一者或與 LogP 為負數的溶劑混合而使用。分配係數 (LogP) 為正數的溶劑較佳為以溶劑總重量為基準而為 50 重量%以上或 70 重量%以上。

【0102】 此處，分配係數 (LogP) 是指於在不相溶的兩種溶劑混合物 (水與辛醇) 中混合任意的化合物而形成平衡狀態時各溶劑中的化合物的濃度比率。將求出的 log 的值用作濃度比率，將未離子化的化合物的濃度比率稱為 logP。

$$\log P_{oct/wat} = \log \left(\frac{[\text{溶質}]_{\text{辛醇}}}{[\text{溶質}]_{\text{水}}} \right)$$

【0103】 例如，將分子結構的一部分或構成分子的單原子貢獻至分子的 LogP 的程度累加而推測分配係數，例如可使用 ACD/Labs 公司的 ACD/Percepta 平台 (platform) 的 ACD/LogP 模組 (module) (此處，ACD/LogP 模組利用分子的二維結構，基於定量結構性質關係 (Quantitative Structure-Property Relationship, QSPR) 方法論的演算法) 進行計算。典型的溶劑於 25°C 下的分配係數 (LogP 的值) 如下。

【0104】 [表 1]

	DEF	DMF	DEAc	DMAc	NMP	NEP	DMPA	DEPA
LogP (25°C)	0.05	-1.01	0.32	-0.75	-0.28	0.22	0.25	1.28

【0105】 於上述表 1 中，英文縮寫的含義如下：

DMAc：N,N-二甲基乙醯胺（N,N-Dimethylacetamide）

DEAc：N,N-二乙基乙醯胺（N,N-Diethylacetamide）

DEF：N,N-二乙基甲醯胺（N,N-diethyl formamide）

DMF：N,N-二甲基甲醯胺（N,N-dimethyl formamide）

NMP：N-甲基吡咯啉酮（N-methylpyrrolidone）

NEP：N-乙基吡咯啉酮（N-ethylpyrrolidone）

DMPA：二甲基丙醯胺

DEPA：二乙基丙醯胺

【0106】 根據另一實施例，第 2 聚醯亞胺膜的面內相位差值（ R_{in} ）可為約 5 nm 以下、較佳為可為 0.05 nm 至 5 nm，於加熱壓接製程後亦可保持上述數值。

【0107】 根據一實施例，可於第 1 聚醯亞胺膜上以 0.1 μm 至 50 μm 、較佳為 5 μm 至 30 μm 的厚度形成上述第 2 聚醯亞胺膜。第 2 聚醯亞胺膜於上述厚度範圍內可容易地自第 1 聚醯亞胺膜剝離而活用於可撓性裝置用基板的連續製程。

【0108】 另外，上述第 2 聚醯亞胺膜於厚度為 50 μm 時，黃色度（YI）可為 50 以下，另外，於厚度為 40 μm 時，上述黃色度可為 40 以下，於厚度為 30 μm 時，上述黃色度為 30 以下，於厚度為 20 μm 時，上述黃色度為 20 以下，於厚度為 10 μm 時，上述黃色度為 10 以下。於製造本發明的聚醯亞胺層壓膜時，可對第 1 聚醯亞胺膜施加特定的張力，但不對在上述第 1 聚醯亞胺膜上藉由溶劑澆鑄法而製造的第 2 聚醯亞胺膜施加張力，因此長度

方向（MD）與寬度方向（TD）的機械強度差較小而不產生翹曲現象，因此膜的面內相位差值會較小。

【0109】 將上述聚醯亞胺前驅物溶液塗佈至基板，於紅外線（Infrared，IR）烘箱、熱風烘箱內或加熱板上進行熱處理，此時，上述熱處理溫度可為 300℃ 至 450℃、較佳為 320℃ 至 400℃ 的溫度範圍，亦可於上述溫度範圍內按照多步驟進行加熱處理。上述熱處理製程可進行 10 分鐘至 70 分鐘，較佳為可進行 10 分鐘至 60 分鐘左右。

【0110】 根據一實施例，本發明的構成第 1 聚醯亞胺膜的聚醯亞胺於上述熱處理溫度範圍，即聚醯亞胺的固化溫度範圍內不會表現出玻璃轉移溫度（T_g），較佳為可具有 400℃ 以上、更佳為 450℃ 以上的熱分解溫度。

【0111】 根據一實施例，上述聚醯亞胺層壓膜卷狀物的製造方法可藉由輥對輥方式進行。例如，可藉由圖 3 所示的方式製造聚醯亞胺基材（第 1 聚醯亞胺膜）與第 2 聚醯亞胺膜結合而成的層壓膜的卷狀物。於此情形時，用作支持基材的第 1 聚醯亞胺膜亦可發揮第 2 聚醯亞胺膜的保護膜作用，從而無需另外形成保護膜的製程，可解決因使用 PET 保護膜引起的各種問題。

【0112】 可由藉由上述製造方法製造的聚醯亞胺層壓膜的卷狀物連續供給第 2 聚醯亞胺膜，從而可於應用至使用聚醯亞胺膜的裝置的連續製程的情形時提高製程效率。

【0113】 本發明提供一種可撓性裝置製造方法，其包括如下步

驟：於自藉由上述製造方法製造的聚醯亞胺層壓膜卷狀物供給的聚醯亞胺層壓膜的第 2 聚醯亞胺膜的表面形成元件的步驟；及於形成元件後剝離第 1 聚醯亞胺膜的步驟。

【0114】 作為形成於第 2 聚醯亞胺膜的上述元件，可列舉有機電致發光（EL）元件、薄膜電晶體（TFT）元件等發光元件、金屬配線、半導體積體電路等模組等。

【0115】 於在聚醯亞胺類膜上形成有機 EL 元件、TFT 元件等發光元件等的情形時，可用作可撓性顯示器基板等。另外，於形成金屬配線、半導體積體電路等模組的情形時，可用作可撓性配線用基板等。

【0116】 作為形成 TFT 元件的方法，例如於藉由濺鍍法等形成金屬或金屬氧化物等膜後藉由蝕刻等而設置閘極電極。藉由濺鍍法等形成金屬或金屬氧化物等膜時的溫度可根據利用的聚醯亞胺類膜形成用組成物、支持體或形成的元件而適當地選擇，但較佳為 210℃ 至 450℃、更佳為 220℃ 至 370℃、進而較佳為 230℃ 至 350℃。

【0117】 其次，例如藉由電漿化學氣相沈積（Chemical Vapor Deposition，CVD）法等而於設置有閘極電極的聚醯亞胺類膜上形成氮化矽膜等閘極絕緣膜。另外，藉由電漿 CVD 法等而於閘極絕緣膜上形成包括有機半導體等的活化層。藉由電漿 CVD 法等形成閘極絕緣膜或有機半導體等的膜時的溫度可根據利用的聚醯亞胺類膜形成用組成物、支持體或形成的元件而適當地選擇，

較佳為 210℃ 至 400℃、更佳為 220℃ 至 370℃、進而較佳為 230℃ 至 350℃。其次，藉由利用濺鍍法等活化層上形成金屬或金屬氧化物等膜後進行蝕刻等來設置源極電極及汲極電極。最終，視需要而藉由電漿 CVD 法等形成氮化矽膜等來作為保護膜，藉此可製造薄膜電晶體元件。

【0118】 以上，對底閘極型薄膜電晶體元件進行了說明，但上述 TFT 元件並不限定於上述構造，亦可為頂閘極型等。

【0119】 閘極電極、源極電極、汲極電極只要由導電性材料形成，則並無特別限制。作為導電性材料，可列舉金屬或金屬氧化物等。

【0120】 作為金屬的示例，可列舉鉑、金、銀、鎳、鉻、銅、鐵、錫、含銻鉛、鈹、銮、鋁、鋅、鎂及其合金，作為金屬氧化物的示例，可列舉 ITO、IZO、ZnO 及 In_2O_3 。除此之外，考量到與聚醯亞胺類膜的接著性，亦可將導電性聚合物用作上述導電性材料。

【0121】 若於上述材料中利用金屬氧化物，則可形成透明電極，故而較佳。

【0122】 另外，作為形成有機 EL 元件的方法，例如可列舉於上述聚醯亞胺類膜上自膜表面側依序形成絕緣層、第 1 電極、有機半導體層、第 2 電極及保護層的方法。

【0123】 另外，作為形成金屬配線的方法，可藉由如下方式設置金屬配線：例如，藉由層壓法、金屬噴敷法等在聚醯亞胺類膜上設置銅層，藉由公知的方法對上述銅層進行處理。層壓法例如

可藉由將銅箔等金屬箔熱壓至上述膜上而設置銅層。金屬噴敷法例如藉由沈積法或濺鍍法而形成與上述聚醯亞胺類膜結合的包括 Ni 類金屬的晶種層。並且，可藉由濕式鍍覆法等設置特定的膜厚的銅層。另外，於利用金屬噴敷法的情形時，亦可為了表現出與金屬的親和性而預先執行上述聚醯亞胺類膜的表面改質。

【0124】 藉由本發明的方法製造的第 2 聚醯亞胺膜的耐熱性優異且與支持體的密接性優異，故而於在膜上形成元件時可施加的溫度範圍較廣，可獲得性能優異的基板。

【0125】 根據另一實施例，將形成有上述元件的第 2 聚醯亞胺膜層壓至無機基板上，之後可剝離第 1 聚醯亞胺膜。

【0126】 根據一實施例，可為如下方法：如圖 4a 所示，於以特定的尺寸自聚醯亞胺層壓膜切割第 2 聚醯亞胺膜後，與用作基材的第 1 聚醯亞胺膜剝離，之後藉由加熱壓接至無機基板的製程而製造與無機基板的層壓體。

【0127】 作為另一方法，如圖 4b 所示，可包括如下步驟：於使上述聚醯亞胺層壓膜的第 2 聚醯亞胺膜的表面接觸至無機基板上後，進行加熱壓接而將上述聚醯亞胺層壓膜層壓至無機基板的步驟；

以特定的尺寸切割上述聚醯亞胺層壓膜部分而降低第 1 聚醯亞胺膜與第 2 聚醯亞胺膜的附著力的步驟；及

自上述第 2 聚醯亞胺膜分離第 1 聚醯亞胺膜的步驟。

【0128】 於實際製程中，如下情形會更為有效：於將層壓膜形

態的卷狀物直接引入至連續製程而進行加熱壓接製程後，切割成特定尺寸而自接著於無機基板上的第 2 聚醯亞胺膜分離第 1 聚醯亞胺膜。

【0129】 用作先前的保護膜的 PET 膜的耐熱性較低，因此於直接使用於加熱壓接製程的情形時，不僅會因如收縮的變形而發生基板翹曲，而且會因與聚醯亞胺膜的附著力變高而難以剝離保護膜，且於無機基板與聚醯亞胺膜的界面發生剝離。本發明將高耐熱性的聚醯亞胺膜用作保護膜，因此即便於高溫的加熱壓接製程中，物性的變化亦較少或不會發生變化。例如，於上述加熱壓接製程後，上述層壓體的翹曲度以基板的末端為基準而可為 30°以下，例如翹曲度可為 0.1°至 15°。本發明中的翹曲度是指以連接基板的兩端的水平線為基準而自兩端向上的角度的程度。較佳為可提供一種幾乎不發生翹曲而更均勻且平坦的層壓體。

【0130】 上述聚醯亞胺層壓膜的切割製程可藉由雷射切割或金剛石劃線（scribing）實現，但只要為可切割膜的方法，則可無限定地使用任一種方法。

【0131】 可於下述表 2 的條件下測定本發明的剝離強度及附著力。另外，於本說明書中，“附著力”是指進行切割製程前的第 1 聚醯亞胺膜對第 2 聚醯亞胺膜的附著力，“剝離強度”是指進行切割製程後的第 1 聚醯亞胺膜對第 2 聚醯亞胺膜的附著力。

【0132】 [表 2]

剝離強度	膜的寬度 (mm)	10
測定條件	膜的長度 (mm)	100

	速度 (mm/min)	50
	測定設備	物性分析儀 (Texture Analyser) (TA.XT plus, Stable micro systems 公司製造)
	剝離角度	90°

【0133】 具體而言，可藉由如下方式計算上述層壓膜的剝離強度：準備第 1 聚醯亞胺層壓膜樣品及第 2 聚醯亞胺層壓膜樣品或層壓於玻璃基板上的聚醯亞胺層壓膜，將上述聚醯亞胺層壓膜切割成寬度為 10 mm 的長方形形態，之後藉由上述測定設備及條件測定抓持所切割的第 1 聚醯亞胺膜的端部而自第 2 聚醯亞胺膜以 90°的角度進行剝離時所用的力。

【0134】 另外，可藉由如下方式計算切割前的上述附著力，即，準備聚醯亞胺層壓膜樣品或層壓於有機基板上的聚醯亞胺層壓膜，利用寬度為 10 mm 的膠帶黏附此種樣品中的第 1 聚醯亞胺膜的端部，測定抓持膠帶的末端而自第 2 聚醯亞胺膜以 90°的角度剝離時所用的力，此時，上述力的測定設備及條件可與上述表 2 所示的剝離強度的測定設備及條件相同。

【0135】 本發明的聚醯亞胺層壓膜無需雷射、光照射或溶解製程，亦不使用使剝離較為容易的脫模劑，可僅藉由簡單的切割製程而容易地自上述第 2 聚醯亞胺膜剝離第 1 聚醯亞胺膜。

【0136】 根據一實施例，上述加熱壓接製程可於 400℃ 至 500℃ 的製程溫度下以 10 kN/m 至 300 kN/m 大小的壓力進行線壓（夾持壓（nip pressure）），但並不限定於此。此處，線壓是於層壓（lamination）製程中輥與基板相接的面所受的壓力，其指將輥與基板相接的面看作線而輥的每單位長度的壓力。

【0137】 根據一實施例，於在結合有上述第 1 聚醯亞胺膜的狀態下進行加熱壓接製程後進行剝離的情形時，上述第 1 聚醯亞胺膜與第 2 聚醯亞胺膜的剝離強度較佳為與進行加熱壓接製程前的剝離強度相同，例如可表現出約 0.3 N/cm 以下，例如約 0.2 N/cm 以下、約 0.1 N/cm 以下或約 0.001 N/cm 至 0.05 N/cm 的剝離強度。

【0138】 根據一實施例，上述無機基板可列舉玻璃基板、不鏽鋼基板等金屬基板或上述基板的 2 層以上的多層構造體等。其中，較佳為可為可最容易地應用玻璃基板用元件製程等的玻璃基板。

【0139】 以下，詳細地對本發明的實施例進行說明，以便在本發明所屬的技術領域內具有常識者可容易地實施。然而，本發明能夠以多種不同的形態實現，並不限定於此處所說明的實施例。

【0140】 於下述實施例中使用的縮寫如下。

BPDA：3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐

PDA：伸苯基二胺

6FDA：4,4'-(六氟異丙烯)二酞酸酐

PMDA：均苯四甲酸二酐

TFMB：2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺

ODA：氧基二苯胺

BPAF：4,4'-(芴基)二酞酸酐

PMDA-HS：1R,2S,4S,5R-環己烷四羧酸二酐

DABA：N-(4-胺基苯基)-4-胺基苯甲醯胺

DMAc：二甲基乙醯胺

DEAc：二乙基乙醯胺

NMP：N-甲基吡咯啉酮

【0141】 實施例 1

將包括聚合 1 mol 的 BPDA 與 0.99 mol 的 PDA 而製造的聚醯胺酸類樹脂 20 重量%與作為溶劑的 DMAc80 重量%的組成物作為第 1 聚醯亞胺膜澆鑄至支持體上，之後連續地實施 120℃ 的溫度下的乾燥製程及 150℃ -230℃ -300℃ -480℃ 的溫度下的固化製程（30 分鐘）而將厚度為 60 微米的用作載體基板的第 1 聚醯亞胺膜製造成寬度為 600 mm 的輥形態。

【0142】 另一方面，準備包括聚合 0.12 mol 的 6FDA、0.55 mol 的 PMDA 與 0.66 mol 的 TFMB 而製造的聚醯胺酸類樹脂 10 重量%與作為溶劑的 DEAc90 重量%的第 2 聚醯亞胺膜形成用組成物。

【0143】 以 0.5 m/min 的速度捲出及移送（施加至第 1 聚醯亞胺膜的張力為 0.5 MPa）輥形態的第 1 聚醯亞胺膜而乾燥第 2 聚醯亞胺膜形成用組成物，之後以厚度成為 10 μm 的方式進行塗佈（澆鑄），連續地實施 100℃ 下的乾燥製程及 400℃ 下的 30 分鐘的固化製程而於第 1 聚醯亞胺膜上形成第 2 聚醯亞胺膜。於捲取部以 0.1 m/min 的速度捲取第 1 聚醯亞胺膜與第 2 聚醯亞胺膜層壓體而獲得聚醯亞胺層壓膜卷狀物。

【0144】 實施例 2

於使在實施例 1 中製造的聚醯亞胺層壓膜的第 2 聚醯亞胺膜的表面接觸至 (370 mm×470 mm) 尺寸的玻璃基板上後，在 350℃ 的溫度下以 75 KN/m 的壓力進行加熱壓接而將聚醯亞胺層壓膜層壓至無機基板。以不切割第 1 聚醯亞胺膜的方式切割層壓體的聚醯亞胺層壓膜，自第 1 聚醯亞胺膜剝離第 2 聚醯亞胺膜而獲得於玻璃基板上層壓有第 2 聚醯亞胺膜的層壓體。

【0145】 實施例 3

使用 PMDA-ODA 作為第 1 聚醯亞胺膜，除此之外，藉由與實施例 1 及實施例 2 相同的方法製造層壓卷狀物及與無機基板的層壓體。

【0146】 膜及層壓體的物性測定方法如下。

【0147】 機械物性

使用 Instron 公司的萬能試驗機 (Universal Testing Machines, UTM) 測定膜的機械物性 (模數、最高應力、最高拉伸率)。具體而言，於以 5 mm×60 mm 以上切割膜後，將握把間の間隔設定為 40 mm 而以 20 mm/min 的速度拉伸樣品來確定拉伸強度等其他機械物性 (KS M ISO 527)。

【0148】 相位差

利用 Axoscan 測定膜的厚度方向的相位差 (Rth) 及面方向的相位差 (Ro)。

【0149】 熱膨脹係數 (CTE) 及玻璃轉移溫度 (Tg)

利用 TA 公司的 Q400 測定膜的熱膨脹係數（CTE）及尺寸變化。於以 5 mm×20 mm 的尺寸準備 15 微米厚度的膜後，利用配件裝載試樣。將實際測定的膜的長度統一設為 16 mm。將拉伸膜的力設定為 0.02 N，測定開始溫度是於 30℃ 下以 5℃/min 的速度加熱至 300℃，於再次將其以 -5℃/min 冷卻至 80℃ 後，再次以 5℃/min 的速度加熱至 450℃，於 100℃ 至 400℃ 的範圍內測定聚醯亞胺類膜的 MD 方向及 TD 方向的線熱膨脹係數而作為平均值。觀察玻璃轉移溫度前後發生變化的斜率而將曲線的反曲點定義為 T_g 來進行測定。

【0150】 重量平均分子量

使用東曹（TOSOH）製造的 HLC-8020 型凝膠滲透層析（Gel Permeation Chromatography，GPC）裝置進行測定。利用添加有溴化鋰及磷酸的 N-甲基-2-吡咯啉酮（NMP）作為溶劑，於 40℃ 的測定溫度下求出以聚苯乙烯換算的分子量。

【0151】 膜翹曲

以 40 mm×40 mm 的尺寸切割自支持體剝離的聚醯亞胺類膜，將翹曲（於水平的基板上放置所獲得的聚醯亞胺類膜，於上述膜的 4 個角（corner）測定膜與基板的相隔距離而取其平均值）未滿 1.0 mm 的情形評估為[◎]，將翹曲為 1.0 mm 以上且未滿 2.0 mm 的情形評估為[○]，將翹曲為 2.0 mm 以上且未滿 3.0 mm 的情形評估為[△]，將翹曲為 3.0 mm 以上的情形評估為[×]。

【0152】 比較例 1

使用 0.27 mol 的 6FDA 與 0.26 mol 的 TFMB 作為第 1 聚醯亞胺膜，除此之外，藉由與實施例 1 及實施例 2 相同的方法製造層壓卷狀物及與無機基板的層壓體。

【0153】 實施例 4（使用矽氧烷類聚醯胺酸製造第 2 聚醯亞胺膜）

使用包括聚合 0.0019 mol 的兩封端胺基改質甲基苯基矽酮（信越化學製造，DMS-DPS，數量平均分子量為 5500）與 0.0988 mol 的 TFMB、0.05 mol 的 BPAF 及 0.058 mol 的 PMDA 而製造的聚醯胺酸類樹脂（10 重量%）與作為溶劑的 DEAc（90 重量%）的第 2 聚醯亞胺膜形成用組成物，除此之外，藉由與實施例 1 相同的方法準備層壓卷狀物及與無機基板的層壓體。

【0154】 圖 5 是觀察第 2 聚醯亞胺膜的剖面的 SEM 圖像。根據圖 5，可知具有直徑為 100 nm 以下的空隙，空隙的形狀為平均直徑為 10 nm 至 50 nm 的球形。

【0155】 實施例 5（使用胺類聚醯胺酸製造第 2 聚醯亞胺膜）

使用包括聚合 0.067 mol 的 PMDA-HS 與 0.067 mol 的 DABA 而製造的聚醯胺酸類樹脂（10 重量%）與作為溶劑的 DEAc（90 重量%）的第 2 聚醯亞胺膜形成用組成物，除此之外，藉由與實施例 1 相同的方法準備層壓卷狀物及與無機基板的層壓體。

【0156】 比較例 2

使用包括聚合 0.136 mol 的 BPDA 與 0.134 mol 的 PDA 而製造的聚醯胺酸類樹脂（10 重量%）與作為溶劑的 DEAc（90 重量

%) 的第 2 聚醯亞胺膜形成用組成物，除此之外，藉由與實施例 1 相同的方法準備層壓卷狀物及與無機基板的層壓體。

【0157】 將於實施例及比較例中製造的第 1 聚醯亞胺膜的 1%熱分解溫度、模數、拉伸強度、降伏點及熱膨脹係數的測定結果示於表 3。

【0158】 [表 3]

第 1 聚醯亞胺膜	Mw	1%熱分解溫度 (°C)	模數 (GPa)	拉伸強度 (MPa)	降伏點 (MPa)	CTE (100°C 至 500°C) (ppm/°C)
實施例 1	125,000	580	11	562	190	3
比較例 1	98,000	501	4.0	160	90	160

【0159】 根據上述結果，可知用於製造實施例的卷狀物的第 1 聚醯亞胺膜的 1%熱分解溫度、模數、拉伸強度、降伏點及熱膨脹係數等各種物性優異。

【0160】 將於實施例及比較例中製造的第 2 聚醯亞胺膜的玻璃轉移溫度、面方向的相位差、第 1 聚醯亞胺膜與第 2 聚醯亞胺膜層壓體的殘留應力測定結果示於表 4。

【0161】 [表 4]

第 2 聚醯亞胺膜	厚度 (μm)	Mw	玻璃轉移溫度 (°C)	空隙尺寸 (nm)	MD 方向 CTE (100°C ~ 500°C) (ppm/°C)	TD 方向 CTE (100°C ~ 500°C) (ppm/°C)	層壓體殘留應力 (MPa)	YI	彎曲程度
實施例 1	10	112,000	N.D.	-	8	7	0.15	6.5	1.5°
實施例 4	10	105,000	405	10 至 15	58	57	0.21	5.3	2.3°
實施例 5	10	89,500	420	-	49	48	0.87	9.5	10.2°
比較例 2	10	125,000	因無法剝離膜而無法測定						

【0162】 比較例 1 及比較例 2 的層壓膜於捲取後因較高的殘留應力而產生捲曲現象或無法剝離膜，因此不適於連續製程。

【0163】 相反地，可知實施例的膜於厚度為 10 μm 時，黃色度為 10 以下，MD 方向與 TD 方向幾乎不存在 CTE 差，殘留應力較低而彎曲較小，因此適於連續製程。

【0164】 與厚度對應的剝離強度

對於藉由實施例 1 的方法製造的卷狀物，於對第 1 聚醯亞胺膜與第 2 聚醯亞胺膜的厚度進行各種改變而製造層壓卷狀物後測定剝離強度，結果如表 5。測定方法與於表 2 中所說明的內容相同。

【0165】 [表 5]

第 2 聚醯亞胺膜的厚度 (μm)	第 1 聚醯亞胺膜的厚度 (μm)					
	60	90	120	150	200	250
5	0.1 N/cm	0.05 N/cm	0.05 N/cm	0.05 N/cm	0.05 N/cm	0.05 N/cm
10	0.05 N/cm	0.05 N/cm	0.05 N/cm	0.05 N/cm	0.05 N/cm	0.05 N/cm
15	0.03 N/cm	0.02 N/cm	0.02 N/cm	0.05 N/cm	0.02 N/cm	0.02 N/cm
20	0.03 N/cm	0.02 N/cm	0.02 N/cm	0.05 N/cm	0.02 N/cm	0.02 N/cm
30	0.03 N/cm	0.02 N/cm	0.02 N/cm	0.05 N/cm	0.02 N/cm	0.02 N/cm
35	0.02 N/cm	0.02 N/cm	0.02 N/cm	0.02 N/cm	0.01 N/cm	0.01 N/cm
40	0.02 N/cm	0.01 N/cm	0.02 N/cm	0.02 N/cm	0.01 N/cm	0.01 N/cm
45	0.02 N/cm	0.01 N/cm	0.02 N/cm	0.02 N/cm	0.01 N/cm	0.01 N/cm
50	0.02 N/cm	0.01 N/cm	0.02 N/cm	0.02 N/cm	0.01 N/cm	0.01 N/cm

【0166】 根據上述結果，可根據本發明製造高耐熱性聚醯亞胺膜與利用溶劑澆鑄製程形成的聚醯亞胺膜重疊的形態的聚醯亞胺層壓膜，其可實現於不進行剝離作業而捲取上述層壓膜來製作卷狀物後使用加熱壓接法將聚醯亞胺膜層壓至玻璃基板的層壓體的連續製程，因此可提高製程的產率及效率。

【0167】 以上，詳細地對本發明的內容中的特定部分進行了記

述，於業界具有常識者應瞭解，此種具體的記述僅為較佳的實施方式，本發明的範圍並不限於此。因此，本發明的實質性的範圍由隨附的發明申請專利範圍與其等效物定義。

【符號說明】

無



公告本

107-07-16

I668103

【發明摘要】

【中文發明名稱】層壓膜的卷狀物、製造其的方法及可撓性裝置的製造方法

【英文發明名稱】ROLL OF LAMINATED FILM, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, AND MANUFACTURING METHOD OF FLEXIBLE DEVICE

【中文】本發明有關於一種層壓膜的卷狀物、製造其的方法及可撓性裝置的製造方法。被捲取的所述層壓膜包括第 1 聚醯亞胺膜及層壓於第 1 聚醯亞胺膜上且由氟類聚醯胺酸、矽氧烷類聚醯胺酸或胺類聚醯胺酸製造的第 2 聚醯亞胺膜的層壓膜的卷狀物，以 20℃/min 的升溫速度測定到的第 2 聚醯亞胺膜的玻璃轉移溫度為 350℃ 以上。層壓膜卷狀物可使用於可撓性裝置的連續製程而提高製程產率及效率。

【英文】The present invention relates to a roll of laminated film, a method for producing the same, and a manufacturing method of flexible device. The laminated film comprising a first polyimide film and a second polyimide film laminated on the first polyimide film is wound, the second polyimide film is made of a fluorine-based, siloxane-based or amine-based polyamic acid, and the glass transition temperature of the second polyimide film measured at a temperature raising rate of 20℃/min is not less than 350℃. The laminated film

roll can be used in a continuous manufacturing process of a flexible device to improve process yield and efficiency.

【指定代表圖】圖 3。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種層壓膜的卷狀物，其殘留應力為 0.1 MPa 至 200 MPa，其中被捲取的所述層壓膜包括：

第 1 聚醯亞胺膜；以及

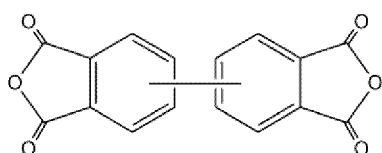
第 2 聚醯亞胺膜，層壓於第 1 聚醯亞胺膜上，且所述第 2 聚醯亞胺膜包括由氟類聚醯胺酸、矽氧烷類聚醯胺酸或胺類聚醯胺酸製造，

其中以 20℃/min 的升溫速度測定到所述第 2 聚醯亞胺膜的玻璃轉移溫度為 350℃ 以上。

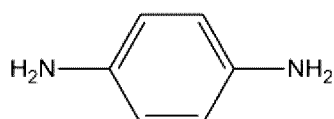
【第2項】 如申請專利範圍第 1 項所述的層壓膜的卷狀物，其中所述第 1 聚醯亞胺膜的厚度為 60 μm 至 500 μm ，第 2 聚醯亞胺膜的厚度為 0.1 μm 至 50 μm 。

【第3項】 如申請專利範圍第 1 項所述的層壓膜的卷狀物，其中所述第 1 聚醯亞胺膜是通過聚合具有以下化學式 1 或化學式 3 所表示之結構的四羧酸二酐與具有以下化學式 2 或化學式 4 表示之結構的二胺來製造：

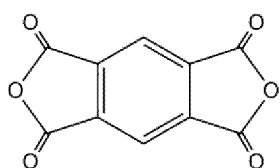
[化學式 1]



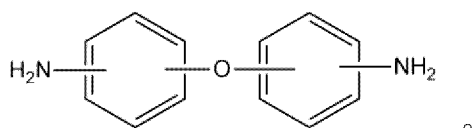
[化學式 2]



[化學式 3]



[化學式 4]



【第4項】如申請專利範圍第 1 項所述的層壓膜的卷狀物，其中所述第 1 聚醯亞胺膜的熱分解溫度為 450℃ 以上，所述第 1 聚醯亞胺膜的模數為 9 GPa 至 11 GPa，所述第 1 聚醯亞胺膜的拉伸強度為 400 MPa 至 600 MPa，所述第 1 聚醯亞胺膜的降伏點為 130 MPa 至 200 MPa，所述第 1 聚醯亞胺膜於 100℃ 至 500℃ 的溫度範圍內的熱膨脹係數（CTE）為 -20 ppm/℃ 至 20 ppm/℃。

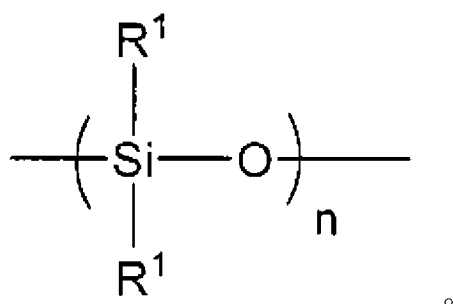
【第5項】如申請專利範圍第 1 項所述的層壓膜的卷狀物，其中當所述第 2 聚醯亞胺膜由氟類聚醯胺酸製造時，以作為酸二酐的 4,4'-(六氟異丙烯)二酐酸酐和均苯四甲酸二酐以及作為二胺的 2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺為聚合成分而製造。

【第6項】如申請專利範圍第 1 項所述的層壓膜的卷狀物，其中當所述第 2 聚醯亞胺膜由矽氧烷類聚醯胺酸製造時，使（A）成分與（B）成分進行反應而獲得，其中所述（A）成分包括選自由四羧酸二酐及其反應性衍生物所組成的族群中的至少一種醯化合物，而所述（B）成分包括亞胺形成化合物，且滿足下述（i）及/或（ii）：

(i) 所述 (A) 成分包括 (A-1) 具有以化學式 7 表示的結構單元的醯化合物；

(ii) 所述 (B) 成分包括 (B-1) 具有以化學式 7 表示的結構單元的亞胺形成化合物；

[化學式 7]



【第7項】 如申請專利範圍第 6 項所述的層壓膜的卷狀物，其中用於製造所述第 2 聚醯亞胺膜的聚醯胺酸具有藉由下述式 1 所算出之濃度為 3 重量%至 50 重量%的矽化合物：

[式 1]

矽化合物的濃度（重量%）=[具有以化學式 7 表示之結構單元的化合物的總重量/（醯化合物的總重量+亞胺基化合物的總重量）]×100。

【第8項】 如申請專利範圍第 6 項所述的層壓膜的卷狀物，其中相對於所述 (B) 成分的總量 100 重量%，所述 (B) 成分中的所述 (B-1) 具有以所述化學式 7 表示之結構單元的亞胺形成化合物的含量為 5 重量%至 70 重量%。

【第9項】 如申請專利範圍第 6 項所述的層壓膜的卷狀物，其中根據所述 (B) 成分中的所述 (B-1) 具有以所述化學式 7 表示之結

構單元的亞胺形成化合物由胺值計算的數量平均分子量為 500 至 10,000。

【第10項】如申請專利範圍第 6 項所述的層壓膜的卷狀物，其中所述聚醯胺酸為使所述 (A) 成分與所述 (B) 成分於 (A) 成分與 (B) 成分的莫耳比 ((B) 成分 / (A) 成分) 為 0.8 至 1.2 的範圍內進行反應而獲得。

【第11項】如申請專利範圍第 1 項所述的層壓膜的卷狀物，其中當所述第 2 聚醯亞胺膜由胺類聚醯胺酸製造時，以作為酸二酐的選自 N,N'-雙(1,2-環己烷二羧酸酐-4-基)羰基-3,3'-二胺基二苯基砒 (PSHT)、N,N'-雙(1,2-環己烷二羧酸酐-4-基)羰基-1,4-伸苯基二胺 (PPHT)、N,N'-1,4-伸苯基雙[1,3-二氫-1,3-二氧-5-異苯并呋喃羧醯胺] (PPTA)、N,N'-1,3-伸苯基雙[1,3-二氫-1,3-二氧-5-異苯并呋喃羧醯胺] (MPTA)、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐 (BPDA)、均苯四甲酸二酐 (PMDA)、4,4'-(六氟異丙烯)二酞酸酐 (6FDA) 及 4,4'-(芴基)二酞酸酐 (BPAF) 中的一種以上與作為二胺的選自 N-(4-胺基苯基)-4-胺基苯甲醯胺 (DABA)、N,N-雙(4-胺基苯基)-對苯二甲醯胺 (DATA)、4,4'-雙(4-胺基苯甲醯胺基)-3,3'-三氟甲基聯苯 (CF3DATA)、2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺 (TFMB)、4,4'-二胺基二苯基砒 (4,4-DDS) 及 3,4'-二胺基二苯基砒 (3,4-DDS) 中的一種以上為聚合成分而製造。

【第12項】如申請專利範圍第 1 項所述的層壓膜的卷狀物，其中於觀察膜的剖面時，所述第 2 聚醯亞胺膜具有直徑為 100 nm 以下

的空隙，所述空隙的形狀為平均直徑為 10 nm 至 50 nm 的球形。

【第13項】 如申請專利範圍第 1 項所述的層壓膜的卷狀物，其中所述第 2 聚醯亞胺膜在平面方向上具有 5 nm 以下的相位差。

【第14項】 如申請專利範圍第 1 項所述的層壓膜的卷狀物，其中所述第 2 聚醯亞胺膜於厚度為 50 μm 時，黃色度(YI)為 50 以下。

【第15項】 一種製造如申請專利範圍第 1 項至第 14 項中任一項所述的層壓膜的卷狀物的方法，所述方法包括：

從所述第 1 聚醯亞胺膜的捲取輥上捲出所述第 1 聚醯亞胺膜；

於捲出之所述第 1 聚醯亞胺膜上塗覆氟類聚醯胺酸溶液、矽氧烷類聚醯胺酸溶液或胺類聚醯胺酸溶液；

對塗覆的所述聚醯胺酸溶液進行加熱及固化而於所述第 1 聚醯亞胺膜上形成所述第 2 聚醯亞胺膜；以及

將所述第 1 聚醯亞胺膜與所述第 2 聚醯亞胺膜不分離地捲取在一起以獲得所述層壓膜的卷狀物，

其中所述第 1 聚醯亞胺膜為不另外藉由支持基材來支持的自持性膜。

【第16項】 如申請專利範圍第 15 項所述的製造層壓膜的卷狀物的方法，其中對所述第 1 聚醯亞胺膜施加 0.1 MPa 至 200 MPa 的張力。

【第17項】 如申請專利範圍第 15 項所述的方法，其中所述聚醯胺酸溶液以有機溶劑的總重量為基準而包括 50 重量%以上的於 25℃

下測定到的分配係數（LogP）為正數的溶劑。

【第18項】 如申請專利範圍第 15 項所述的製造層壓膜的卷狀物的方法，其中於溫度在 250℃ 至 450℃ 範圍內的氮氣環境下在所述第 2 聚醯亞胺膜的玻璃轉移溫度以下，對塗覆的所述聚醯胺酸溶液進行加熱及固化。

【第19項】 一種可撓性裝置的製造方法，包括：

在如申請專利範圍第 1 項至第 14 項中任一項所述的層壓膜的卷狀物進行捲出而供給之聚醯亞胺層壓膜的所述第 2 聚醯亞胺膜的表面上形成元件；以及

在形成所述元件後剝離所述第 1 聚醯亞胺膜。