



(21)申請案號：109109391

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 03 月 20 日

(51)Int. Cl. : *C08G73/10 (2006.01)*
C08J5/18 (2006.01)
H01L23/14 (2006.01)

C08G77/452 (2006.01)
B32B17/10 (2006.01)

(30)優先權：2019/03/20 日本 2019-052180

(71)申請人：日商鐘化股份有限公司 (日本) KANEKA CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：中山博文 NAKAYAMA, HIROFUMI (JP)；宇野真理 UNO, MARI (JP)

(74)代理人：陳長文

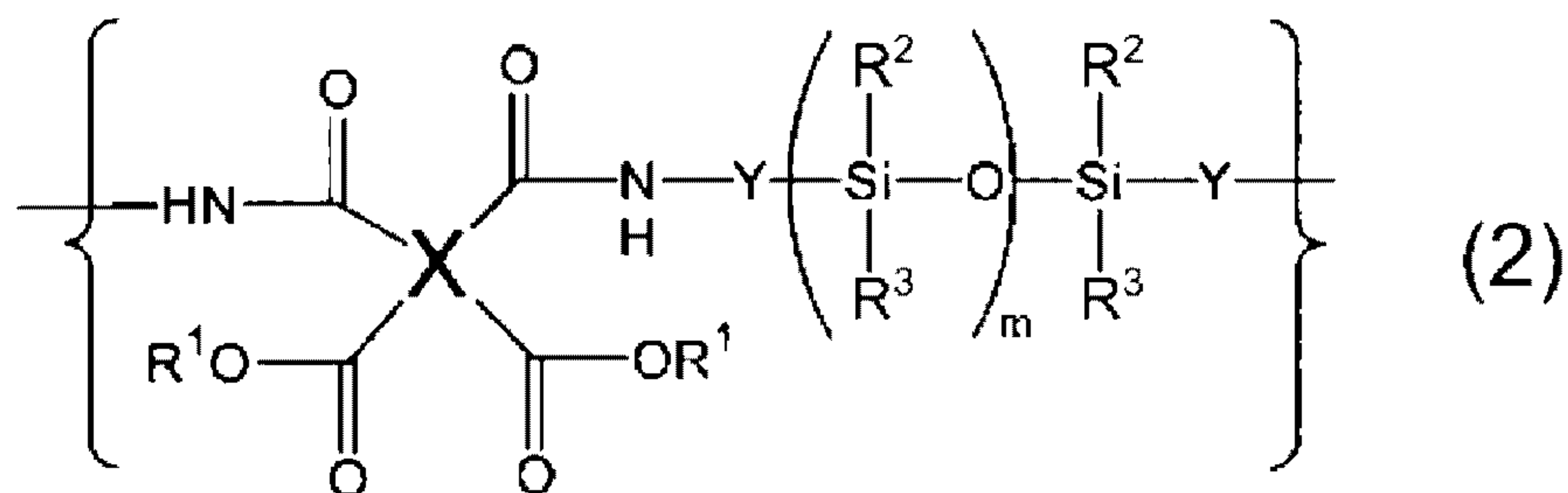
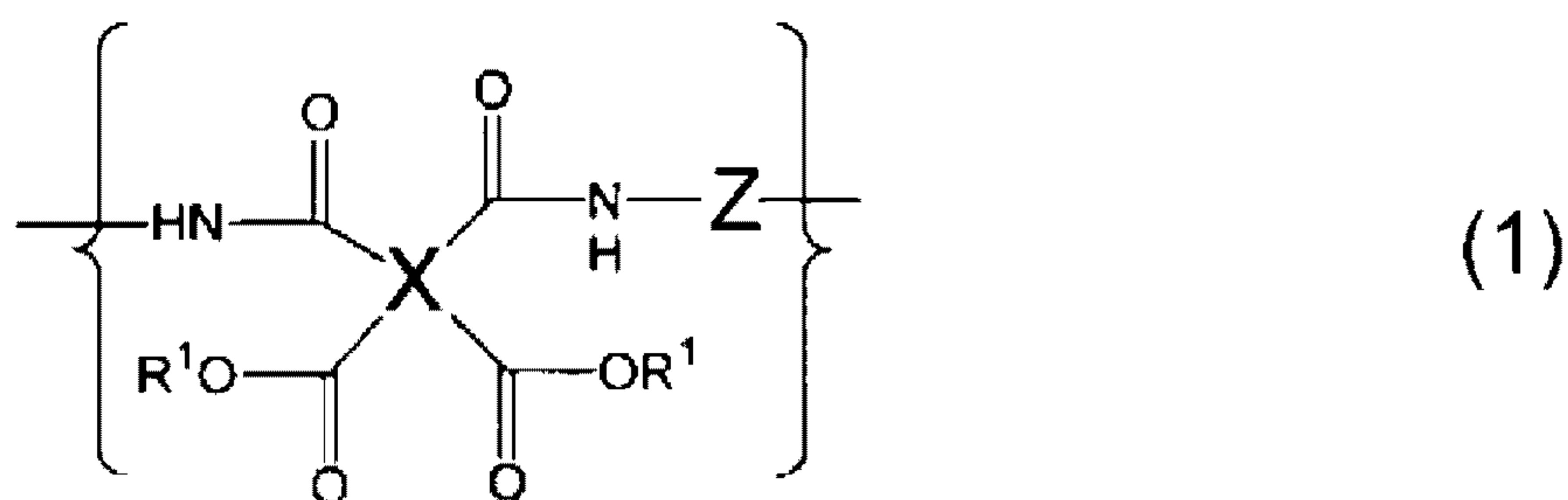
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：5 共 47 頁

(54)名稱

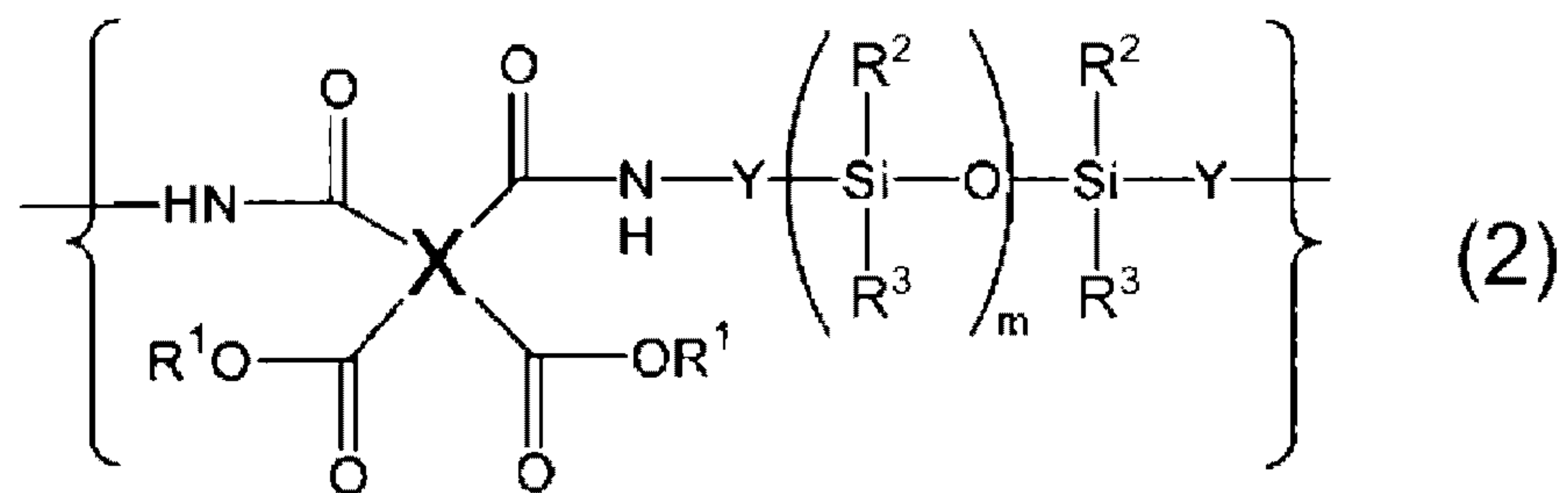
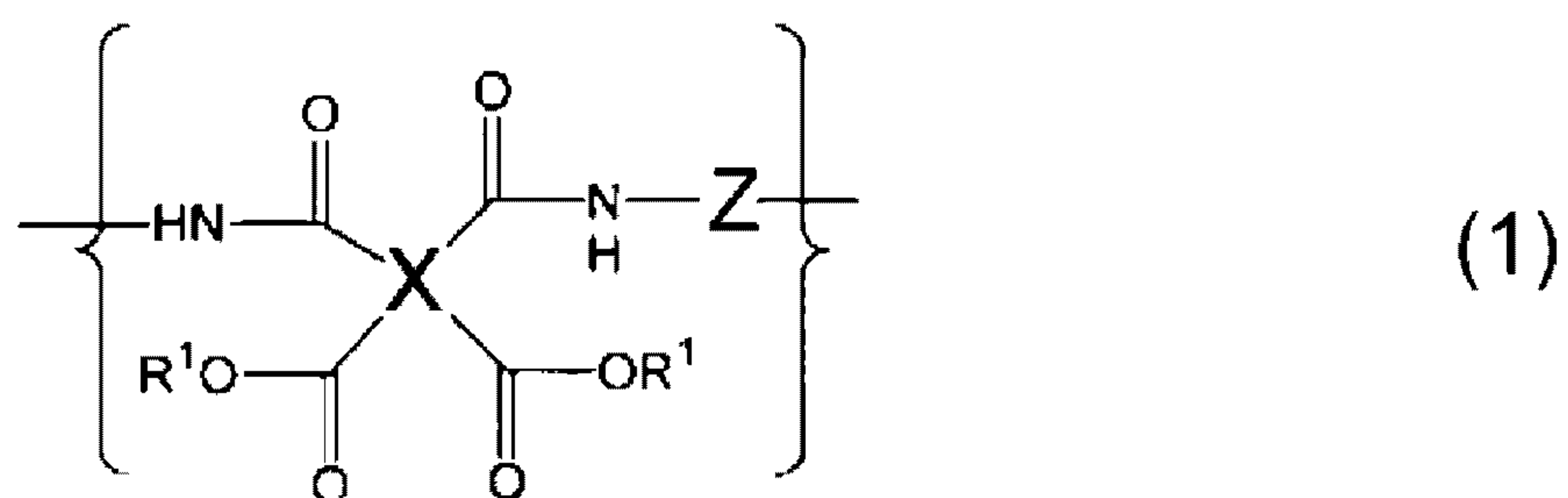
聚醯胺酸組合物及其製造方法、聚醯胺酸溶液、聚醯亞胺、聚醯亞胺膜、積層體及其製造方法、與可撓性裝置及其製造方法

(57)摘要

本發明之聚醯胺酸組合物含有包含下述通式(1)所示之結構單元及下述通式(2)所示之結構單元之聚醯胺酸、與平均一次粒徑為 200 nm 以下之無機微粒子。複數個 R^1 分別獨立為氫原子、烷基或芳基。複數個 R^2 及 R^3 分別獨立為碳數 1～3 之烷基、或碳數 6～10 之芳基。X 為四價有機基，Z 為不含矽原子之二價有機基。複數個 Y 分別獨立為碳數 1～3 之伸烷基、或伸芳基。



特徵化學式：



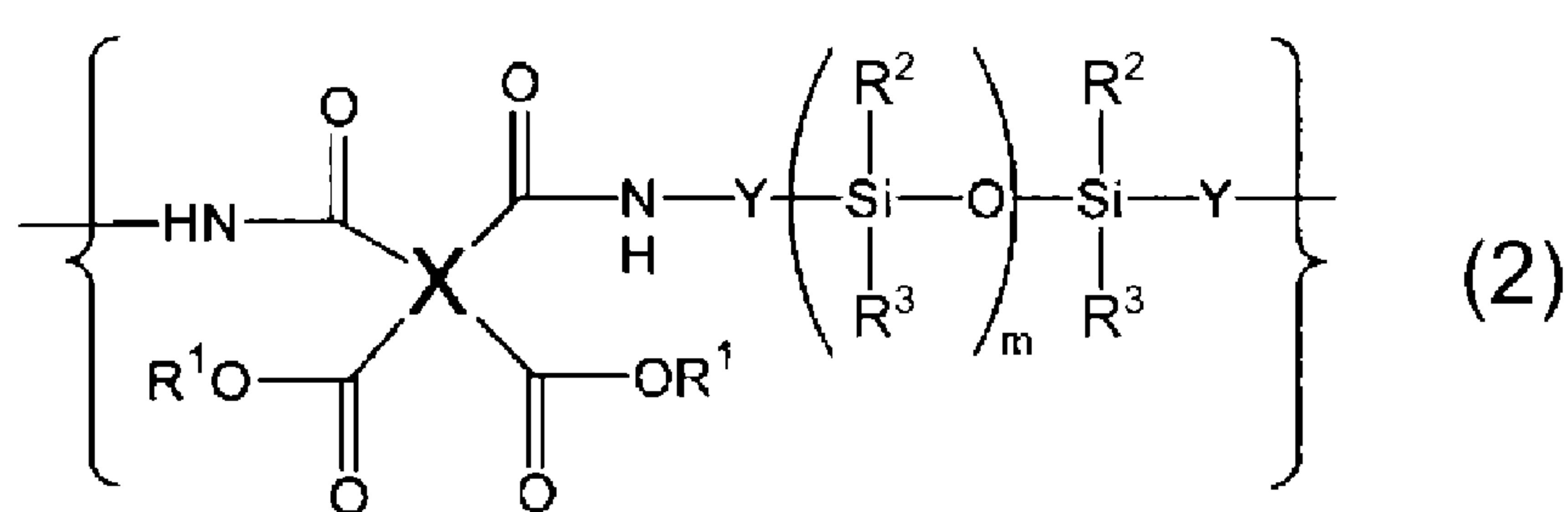
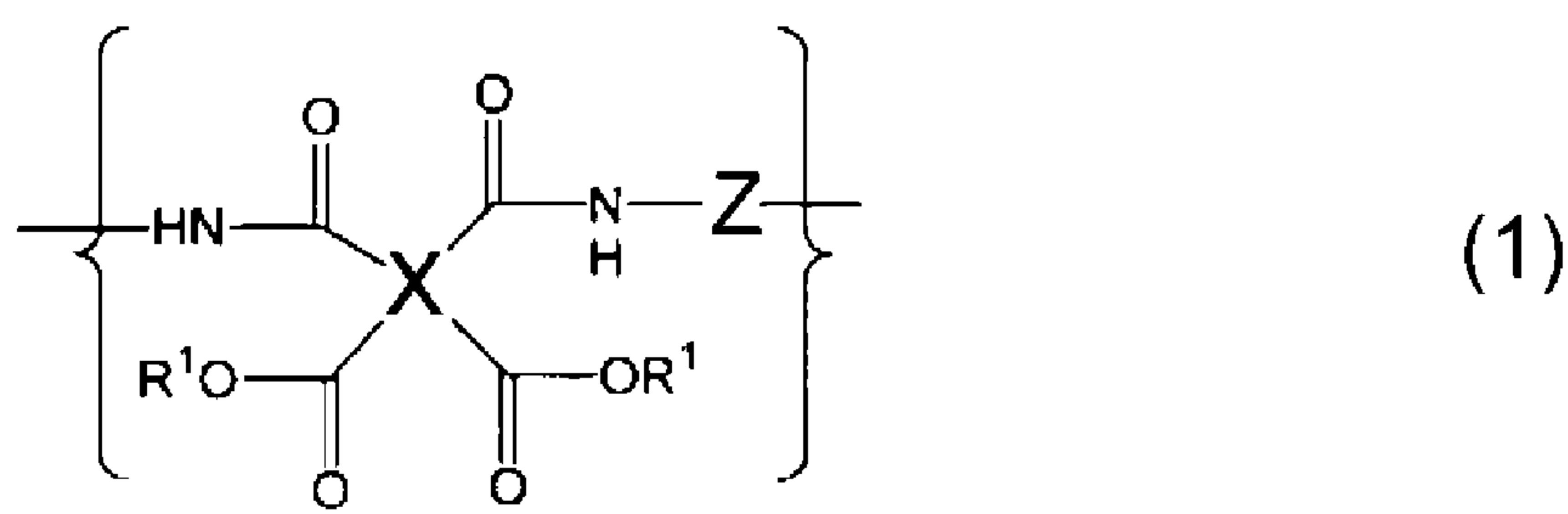
【發明摘要】

【中文發明名稱】

聚醯胺酸組合物及其製造方法、聚醯胺酸溶液、聚醯亞胺、聚醯亞胺膜、積層體及其製造方法、與可撓性裝置及其製造方法

【中文】

本發明之聚醯胺酸組合物含有包含下述通式(1)所示之結構單元及下述通式(2)所示之結構單元之聚醯胺酸、與平均一次粒徑為200 nm以下之無機微粒子。複數個R¹分別獨立為氫原子、烷基或芳基。複數個R²及R³分別獨立為碳數1~3之烷基、或碳數6~10之芳基。X為四價有機基，Z為不含矽原子之二價有機基。複數個Y分別獨立為碳數1~3之伸烷基、或伸芳基。



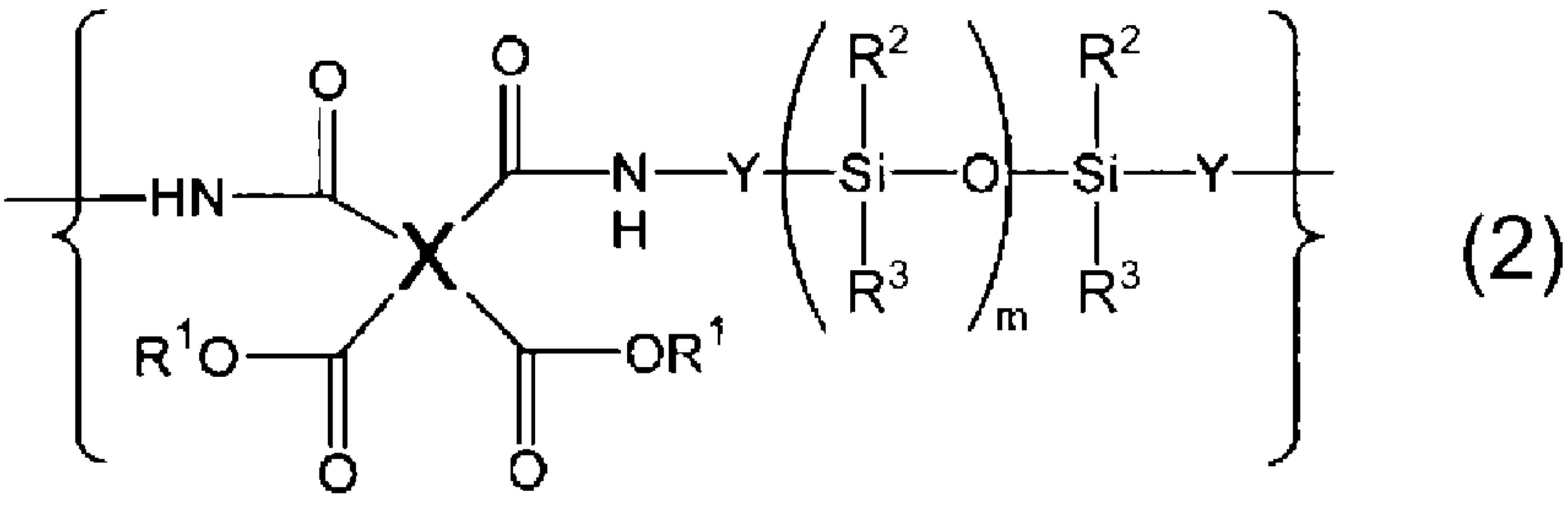
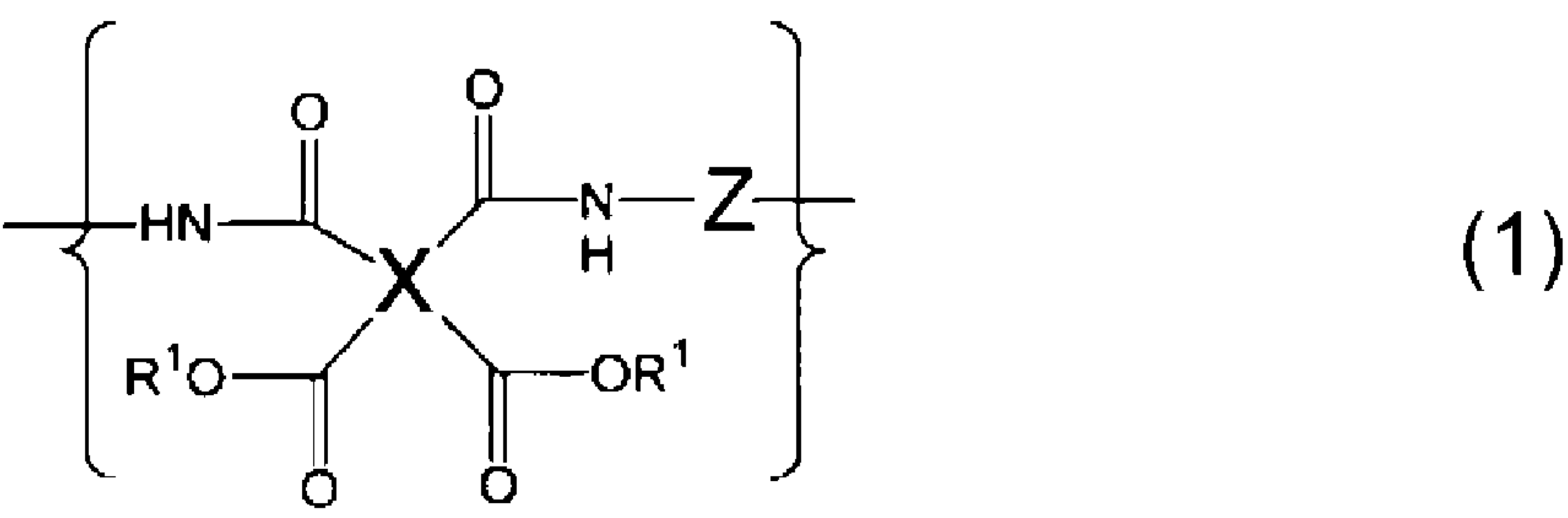
【指定代表圖】

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】

聚醯胺酸組合物及其製造方法、聚醯胺酸溶液、聚醯亞胺、聚醯亞胺膜、積層體及其製造方法、與可撓性裝置及其製造方法

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種聚醯胺酸組合物、聚醯胺酸溶液、聚醯亞胺及聚醯亞胺膜、與使用聚醯亞胺膜之可撓性裝置。

【先前技術】

【0002】

於液晶、有機EL(Electroluminescence，電致發光)、電子紙等顯示器，或太陽電池、觸控面板、照明裝置等裝置中，要求薄型化、輕量化、及可撓化，並研究利用塑膠膜基板來代替玻璃基板。於電子裝置之製造製程中，於基板上設置薄膜電晶體或透明電極等電子元件。電子元件之形成需要高溫製程，對塑膠膜基板要求能夠適應高溫製程之耐熱性，因此研究使用聚醯亞胺作為塑膠膜基板之材料。

【0003】

電子裝置之製造製程分為批次式與卷對卷式。於批次製程中，於玻璃支持體上塗佈樹脂溶液，使其乾燥，形成玻璃支持體與膜基板之積層體，於其上形成元件後，自玻璃支持體將膜基板剝離即可，可利用現行之玻璃基板用製程設備。於膜基板為聚醯亞胺之情形時，於支持體上塗佈作為聚醯亞胺前體之聚醯胺酸溶液，將支持體與聚醯胺酸一同加熱而進行醯亞胺化，藉此可獲得支持體與聚醯亞胺膜之積層體。

【0004】

於顯示器等光學裝置中，由於自元件發出之光通過膜基板而出射，故對基板材料要求透明性。已知使用剛性結構之單體或氟系單體之聚醯亞胺之透明性高，且顯示出低熱膨脹性(專利文獻1、2)。已知藉由使用聚矽氧作為聚醯亞胺之材料，而使玻璃支持體與聚醯亞胺膜之界面之應力降低(專利文獻3、4)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1]日本專利特開2002-161136號公報

[專利文獻2]日本專利特開2012-41530號公報

[專利文獻3]日本專利特開2017-226847號公報

[專利文獻4]日本專利第5948545號說明書

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0006】

為了降低支持體與聚醯亞胺膜之界面之應力而導入有聚矽氧骨架(聚有機矽氧烷結構)之聚醯亞胺之熱分解溫度低，於形成電子元件時，存在由於來自聚醯亞胺膜之釋氣等所引起之生產性降低或製造裝置污染等顧慮。本發明之目的在於提供一種能夠降低與基板之界面之應力且耐熱性優異、熱分解溫度高之聚醯亞胺膜及作為其前體之聚醯胺酸組合物。

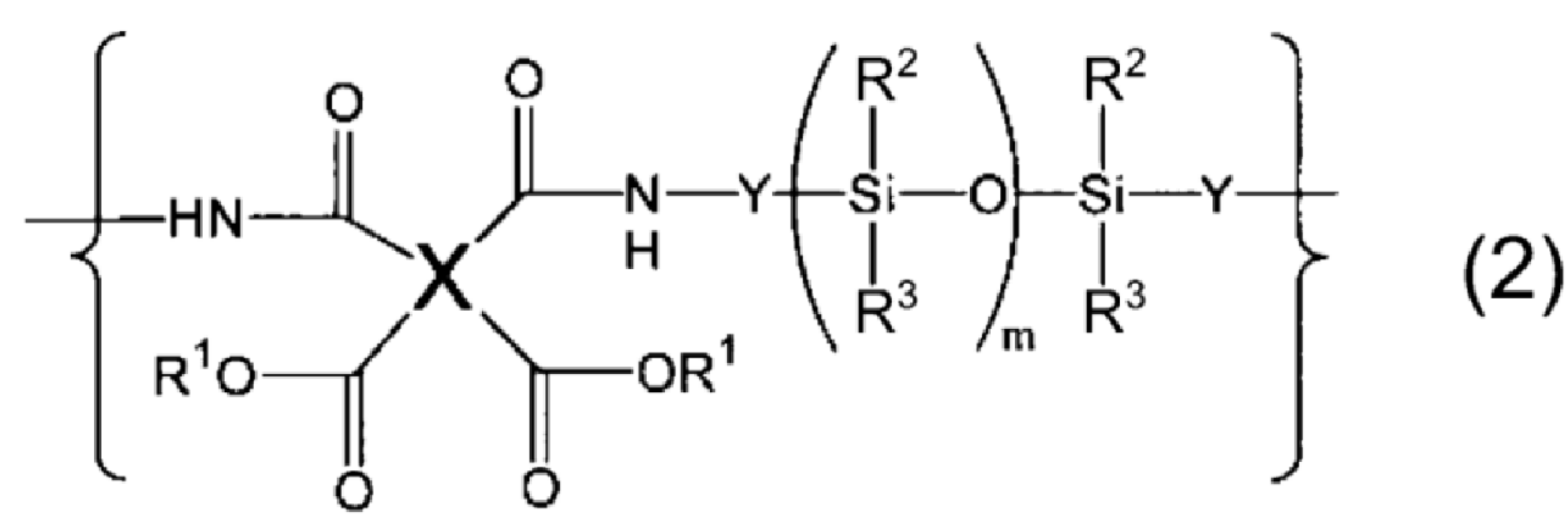
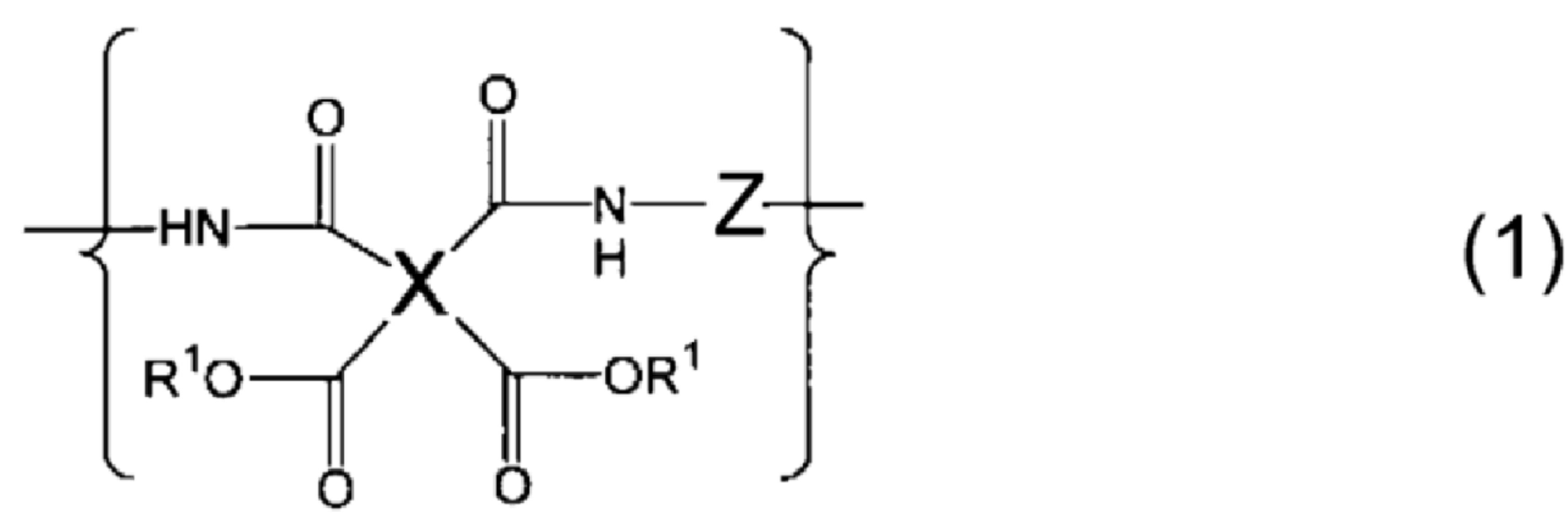
[解決問題之技術手段]

【0007】

本發明之一實施形態係含有包含下述通式(1)所示之結構單元及下述通式(2)所示之結構單元之聚醯胺酸、與無機微粒子的聚醯胺酸組合物。

【0008】

[化1]

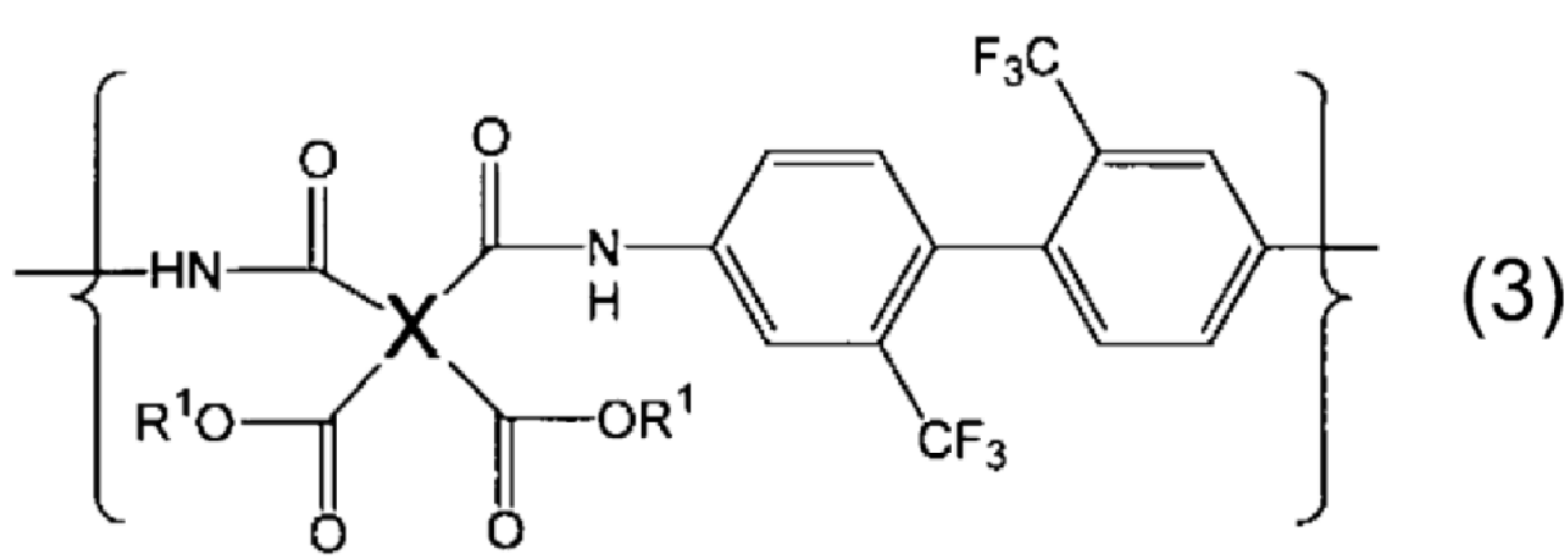


【0009】

聚醯胺酸較佳為包含下述通式(3)所示之結構單元作為上述通式(1)所示之結構單元。

【0010】

[化2]



【0011】

無機微粒子之平均一次粒徑為200 nm以下。無機微粒子可為二氧化矽微粒子。無機微粒子可經表面處理。

【0012】

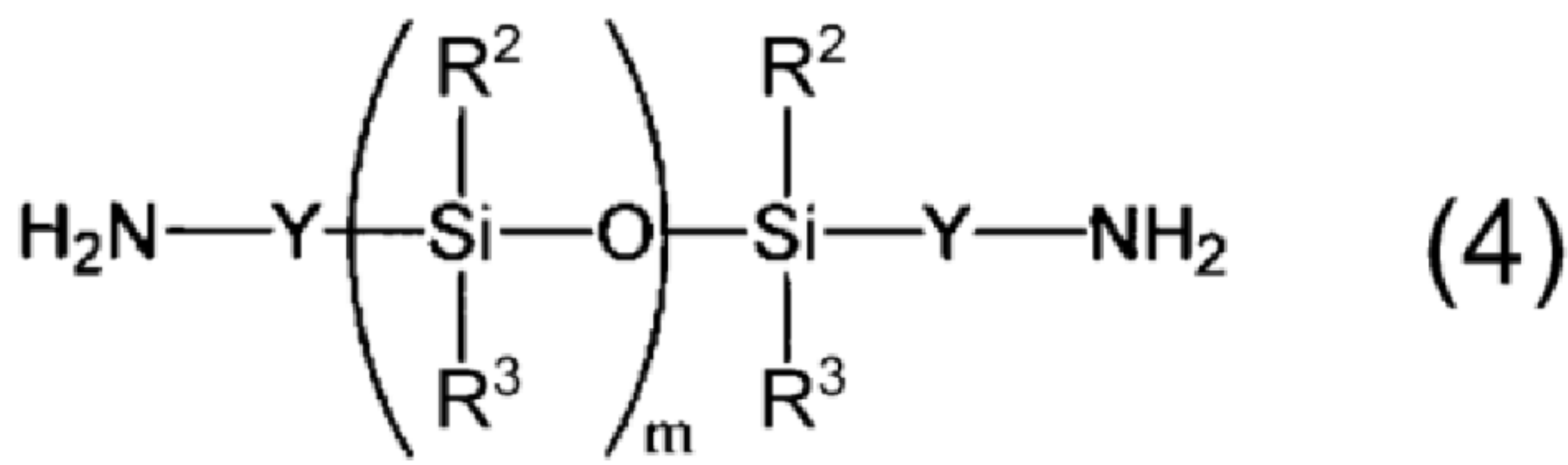
聚醯胺酸例如可藉由使四羧酸二酐與二胺於有機溶劑中反應而獲得。亦可使四羧酸二酐與二胺於分散有無機微粒子之有機溶劑中反應。可藉由於無機微粒子之分散液中進行聚合反應，而獲得聚醯胺酸與無機微粒子複合化(組合化)而成之聚醯胺酸組合物。

【0013】

可藉由使用下述通式(4)所示之聚矽氧二胺作為二胺，而獲得具有通式(2)所示之結構單元之聚醯胺酸。

【0014】

[化3]



【0015】

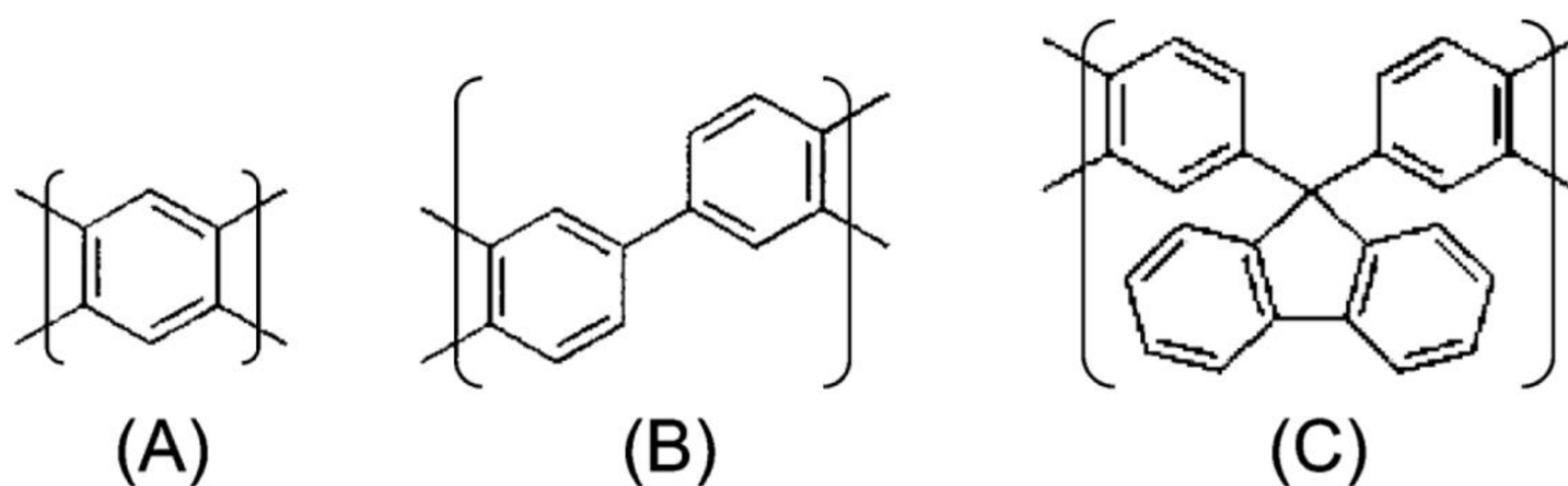
通式(2)及通式(4)中，複數個 R^2 及 R^3 分別獨立為碳數1~3之烷基、或芳基。複數個 Y 分別獨立為碳數1~3之伸烷基、或伸芳基。 m 為1以上之整數，較佳為30以上且未達300。

【0016】

通式(1)~(3)中，複數個 R^1 分別獨立為氫原子、烷基、或芳基，較佳為氫原子。四價有機基 X 為四羧酸二酐之殘基。聚醯胺酸例如可包含下述(A)、(B)或(C)之結構作為有機基 X 。

【0017】

[化4]

**【0018】**

於有機溶劑中使四羧酸二酐與第一二胺反應形成聚醯胺酸鏈段之後，添加第二二胺，藉此可獲得嵌段共聚物。若第一二胺為不含矽原子之二胺，第二二胺為聚矽氧二胺，則可獲得於不含矽原子之第一鏈段之兩末端鍵結有具有聚有機矽氧烷結構之第二鏈段之ABA型三嵌段共聚物。藉由四羧酸二酐與第一二胺之反應而形成聚醯胺酸鏈段(第一鏈段)時之四羧酸二酐之添加量(莫耳數)較佳為第一二胺之添加量(莫耳數)之1.001倍以上且未達1.100倍。

【0019】

聚醯胺酸溶液含有上述聚醯胺酸組合物及有機溶劑。藉由聚醯胺酸之脫水環化而獲得聚醯亞胺。於一實施形態中，將聚醯胺酸溶液塗佈於支持體上，形成於支持體上設置有膜狀之聚醯胺酸之積層體，對積層體進行加熱而使聚醯胺酸醯亞胺化，藉此可獲得聚醯亞胺膜。

【0020】

聚醯亞胺膜之1%重量減少溫度較佳為450℃以上。聚醯亞胺膜之玻璃轉移溫度較佳為300℃以上。支持體與聚醯亞胺膜之積層體較佳為於室溫下之內部應力為25 MPa以下。

【0021】

藉由於聚醯亞胺膜上形成電子元件而獲得可撓性裝置。亦可於在支

持體上設置有聚醯亞胺膜之積層體的聚醯亞胺膜上形成電子元件，於形成電子元件後自支持體剝離聚醯亞胺膜。

[發明之效果]

【0022】

上述聚醯亞胺膜，其與無機支持體之積層體之內部應力小，且耐熱性優異，適合作為電子裝置用之基板材料。

【圖式簡單說明】

【0023】

圖1係表示實施例2及比較例2之聚醯亞胺膜之加熱重量變化之曲線圖。

圖2係表示實施例3及比較例3之聚醯亞胺膜之加熱重量變化之曲線圖。

圖3係表示比較例1B及比較例1C之聚醯亞胺膜之加熱重量變化之曲線圖。

圖4係不含無機微粒子之聚醯亞胺膜(比較例2)之剖面TEM像。

圖5係含有二氧化矽粒子之聚醯亞胺膜(實施例2)之剖面TEM像。

【實施方式】

【0024】

以下，對本發明之實施形態加以說明，但本發明並不限定於該等。

【0025】

[聚醯胺酸組合物]

本發明之一實施形態係含有聚醯胺酸與無機微粒子之聚醯胺酸組合物。於聚醯胺酸組合物中，聚醯胺酸與無機微粒子可複合化。聚醯胺酸係

聚醯亞胺之前體，可藉由聚醯胺酸之脫水閉環反應而獲得聚醯亞胺。

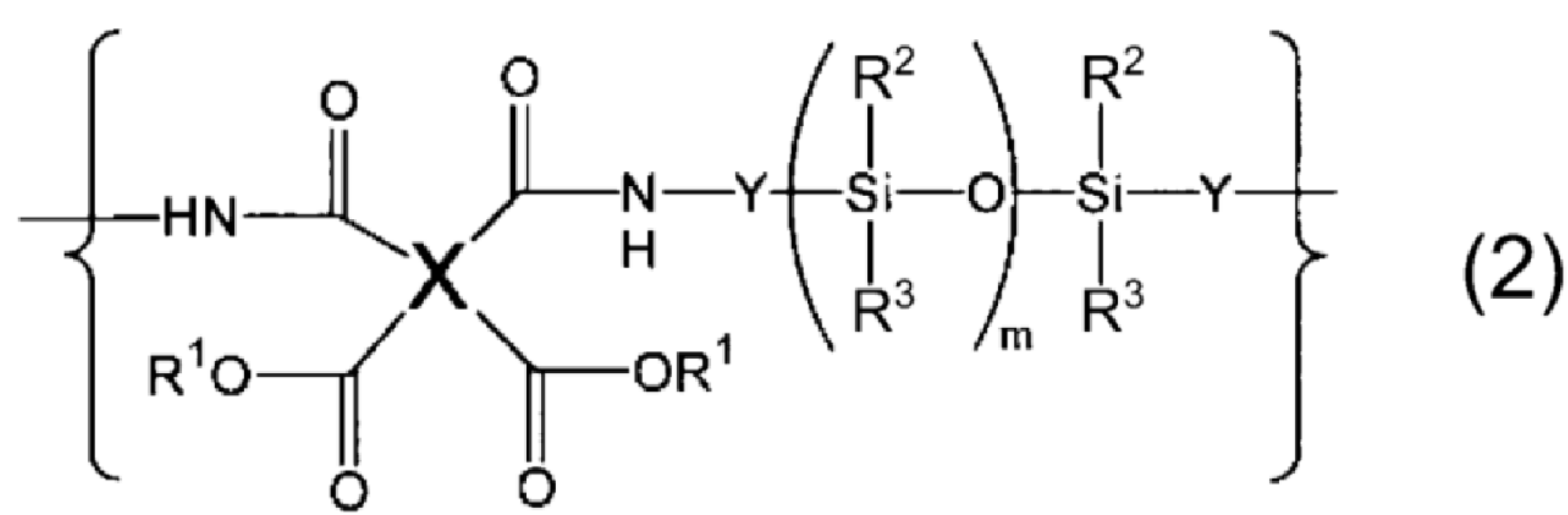
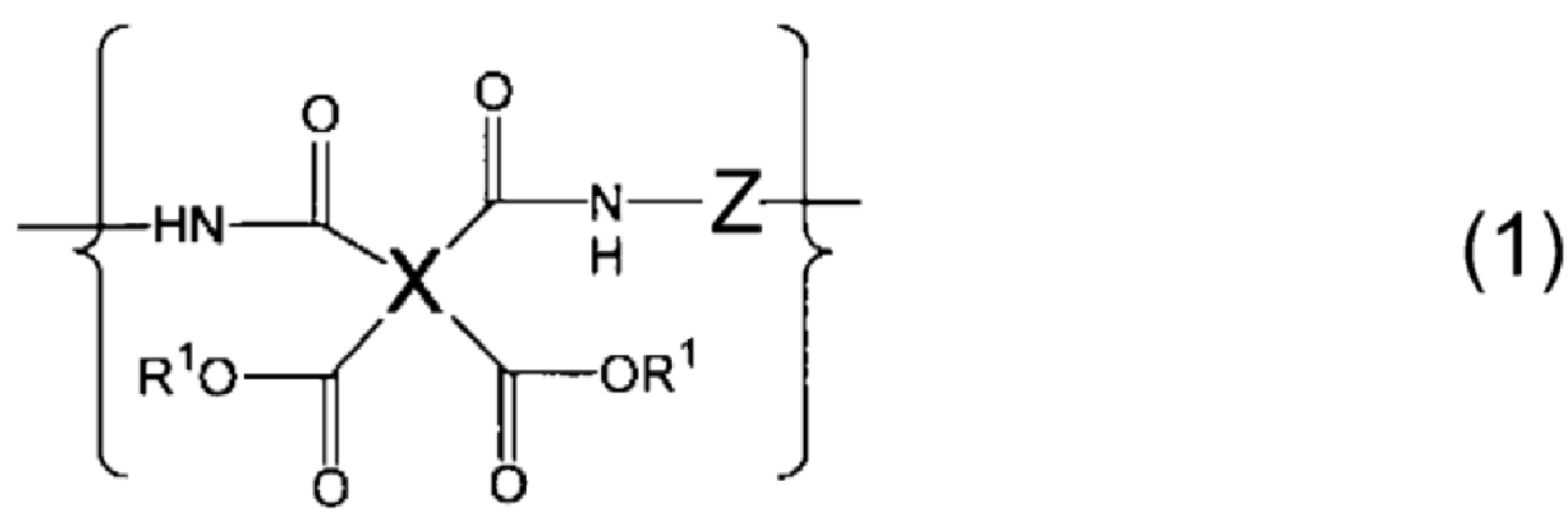
【0026】

< 聚醯胺酸 >

本實施形態之聚醯胺酸組合物中所含有之聚醯胺酸包含下述通式(1)所示之結構單元(以下，有時記載為「結構單元1」)、及下述通式(2)所示之結構單元(以下，有時記載為「結構單元2」)。

【0027】

[化5]

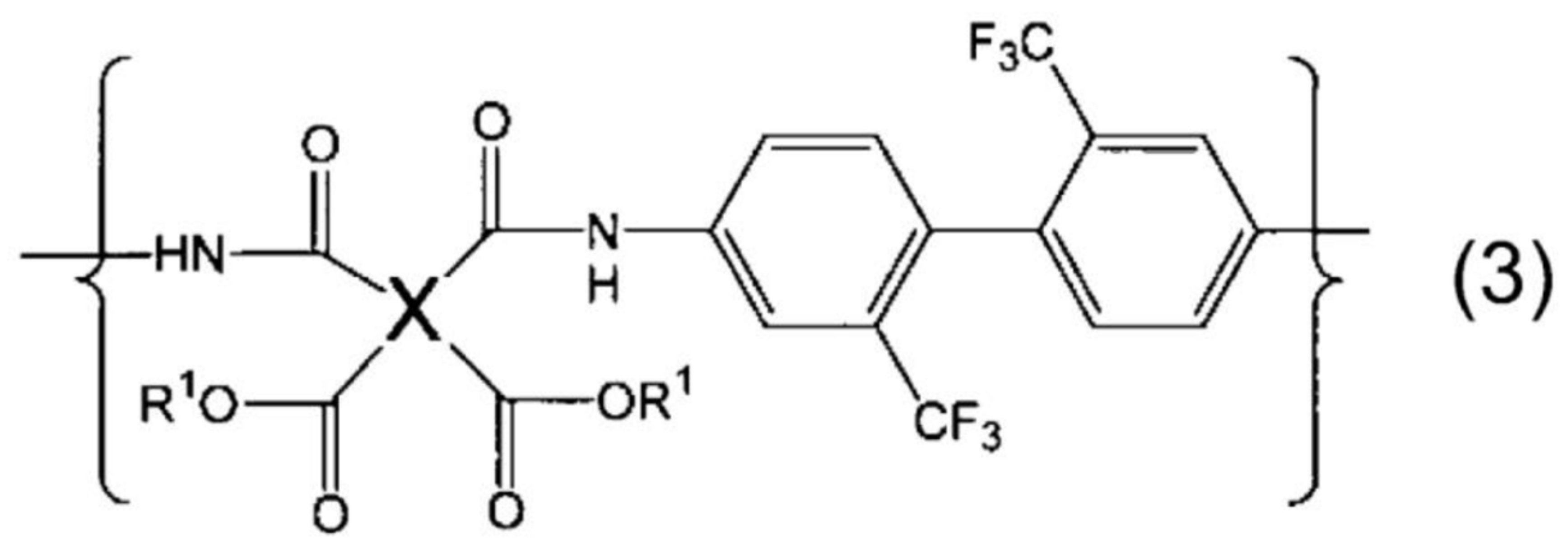


【0028】

結構單元1係藉由具有不含矽原子之二價有機基Z之二胺與具有四價有機基X之四羧酸二酐的反應而形成。通式(1)中，Z為二價有機基，且為二胺之殘基。例如，於二胺為2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺(TFMB)之情形時，結構單元1由下述通式(3)所示。

【0029】

[化6]

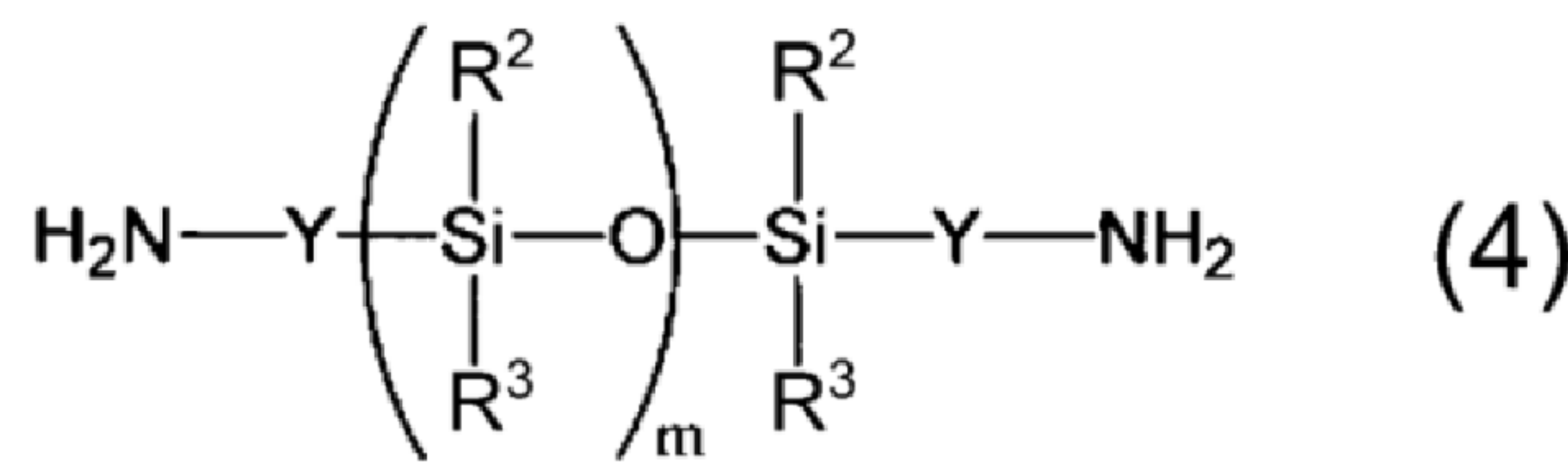


【0030】

結構單元2係藉由下述通式(4)所示之聚矽氧二胺與具有四價有機基X之四羧酸二酐的反應而形成。

【0031】

[化7]



【0032】

於通式(1)及通式(2)中，X為四價有機基，且為四羧酸二酐之殘基。複數個R¹分別獨立為氫原子、烷基或芳基。於藉由四羧酸二酐與二胺之反應而獲得之聚醯胺酸中，R¹為氫原子。藉由使聚醯胺酸之羧基酯化而獲得R¹為烷基或芳基之聚醯胺酸(聚醯胺酸酯)。聚醯胺酸酯不容易產生水解，溶液之穩定性優異。

【0033】

於通式(2)及通式(4)中，複數個R²及R³分別獨立為碳數1～3之烷基、或芳基。複數個Y分別獨立為碳數1～3之伸烷基、或伸芳基。m為1以上之整數。

【0034】

藉由包含結構單元2，有降低藉由聚醯胺酸之醯亞胺化而獲得之聚醯

亞胺膜之內部應力之傾向。聚醯胺酸中之通式(2)所示之結構單元之含量較佳為0.3～7 mol%，更佳為0.5～5 mol%，進而較佳為0.7～4 mol%。

【0035】

聚醯胺酸之重量平均分子量例如為10,000～1,000,000，較佳為30,000～500,000，更佳為40,000～100,000。若重量平均分子量為10,000以上，則能夠確保聚醯亞胺膜之機械強度。若重量平均分子量為1,000,000以下，則聚醯胺酸對溶劑顯示出充分之溶解性，可獲得表面平滑且膜厚均勻之塗膜或膜。分子量係利用凝膠滲透層析法(GPC)所得之聚環氧乙烷換算值。

【0036】

<四羧酸二酐>

於通式(1)～(3)中，有機基X為四羧酸二酐之殘基，且為來自用於聚醯胺酸之聚合的四羧酸二酐之四價有機基。

【0037】

作為四羧酸二酐之具體例，可例舉：均苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四羧酸、1,4-伸苯基雙(偏苯三酸二酐)、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、2,2',3,3'-聯苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐、9,9-雙(3,4-二羧基苯基)蒽酸二酐、4,4'-(六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸酐、二環己基-3,3',4,4'-四羧酸二酐、1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐、環丁烷四羧酸二酐、2'-側氧二螺[2.2.1]庚烷-2,1''-環庚烷-3,2''-雙環[2.2.1]庚烷-5,5'-6,6'-四羧酸二酐等。於使用複數種四羧酸二酐之情形時，可獲得具有複數種有機基X之聚醯胺酸。

【0038】

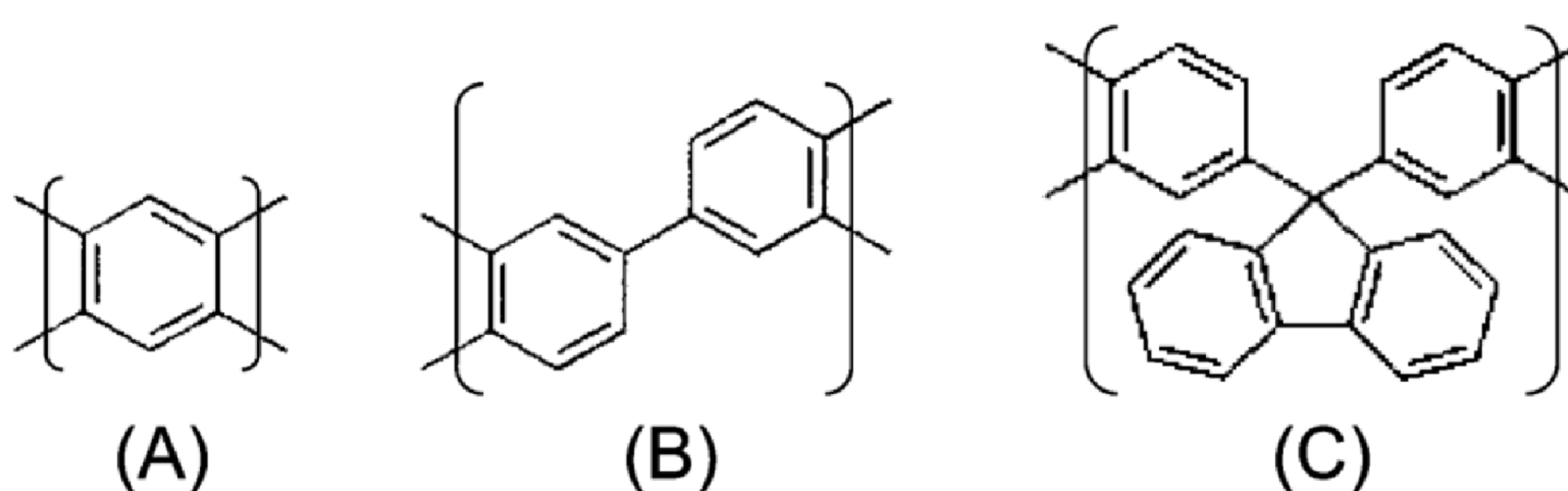
於例示之四羧酸二酐之中，就聚醯亞胺膜之耐熱性及機械強度提高之觀點而言，較佳為均苯四甲酸二酐(PMDA)及3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐(BPDA)。就聚醯亞胺膜之透明性提高(黃度降低)之觀點而言，較佳為使用9,9-雙(3,4-二羧基苯基)蒽酸二酐(BPAF)、4,4'-(六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸酐(6FDA)、4,4'-氧鄰苯二甲酸二酐(OPDA)等具有彎曲結構之四羧酸二酐作為四羧酸二酐。於該等中，就能夠降低聚醯亞胺膜之雙折射而言，較佳為BPAF。

【0039】

就獲得耐熱性優異、且低雙折射之聚醯亞胺膜之觀點而言，較佳為使用PMDA及/或BPDA、以及BPAF作為四羧酸二酐。PMDA之殘基為式(A)所示之四價有機基，BPDA之殘基為式(B)所示之四價有機基，BPAF之殘基為式(C)所示之四價有機基。

【0040】

[化8]



【0041】

即，聚醯胺酸較佳為包含選自由式(A)所示之四價有機基及式(B)所示之四價有機基所組成之群之1種以上、以及式(C)所示之四價有機基作為來自四羧酸二酐之結構(通式(1)~(3)中之有機基X)。四羧酸二酐之較佳之組合為PMDA與BPAF之組合、BPDA與BPAF之組合、以及PMDA、

BPDA、及BPAF之組合。

【0042】

就聚醯亞胺膜之透明性及耐熱性之提高、以及雙折射及內部應力降低之觀點而言，PMDA、BPDA及BPAF之合計較佳為相對於聚醯胺酸之四羧酸二酐成分之總量100 mol%而言為60 mol%以上，更佳為70 mol%，進而較佳為80 mol%以上。PMDA、BPDA及BPAF之合計可為90 mol%以上，亦可為100 mol%。

【0043】

就獲得低雙折射之聚醯亞胺膜之觀點而言，BPAF之量相對於聚醯胺酸之四羧酸二酐成分之總量100 mol%而言較佳為30 mol%以上，更佳為35 mol%以上，進而較佳為40 mol%以上。就獲得耐熱性優異之聚醯亞胺膜之觀點而言，PMDA及BPDA之合計相對於聚醯胺酸之四羧酸二酐成分之總量100 mol%而言較佳為10 mol%以上，更佳為20 mol%以上，進而較佳為30 mol%以上。

【0044】

於四羧酸二酐為PMDA與BPAF之組合之情形時，就獲得高透明且低雙折射之聚醯亞胺膜之觀點而言，BPAF之量相對於PMDA與BPAF之合計而言較佳為30～90 mol%，更佳為35～70 mol%，進而較佳為40～60 mol%。就獲得耐鹼性優異之聚醯亞胺膜之觀點而言，四羧酸二酐較佳為BPDA與BPAF之組合，BPAF之量相對於BPDA與BPAF之合計而言較佳為30～90 mol%，更佳為35～70 mol%，進而較佳為40～60 mol%。

【0045】

<二胺>

二胺可使用不含矽原子之二胺、及聚矽氧二胺。藉由使用不含矽原子之二胺而形成具有二價殘基Z之結構單元1。

【0046】

藉由使用通式(4)所示之聚矽氧二胺作為二胺而形成具有聚有機矽氧烷結構之結構單元2。通式(4)所示之聚矽氧二胺為來自聚矽氧化合物之二胺(兩末端胺基改性聚矽氧)。作為通式(2)及通式(4)中之Y之具體例，可例舉伸乙基、伸丙基及伸苯基，其中較佳為伸丙基。作為 R^2 及 R^3 ，可例舉甲基、乙基、丙基及苯基等。就抑制聚醯亞胺之耐熱性降低之觀點而言， R^2 及 R^3 較佳為至少一個為烷基，其中較佳為甲基。

【0047】

矽氧烷結構之重複單元數m較佳為30以上，更佳為40以上，進而較佳為51以上。藉由使結構單元2包含重複單元數m為30以上之聚有機矽氧烷結構，有容易形成微相區域，因應力緩和效果使得聚醯亞胺膜之內部應力降低之傾向。另一方面，當重複單元數m過大時，存在結構單元1與結構單元2之相容性過度降低，聚醯亞胺膜之霧度變大之情形。因此，重複單元數m較佳為未達300，更佳為未達250，進而較佳為未達200。m亦可未達160、未達100或未達80。

【0048】

作為聚矽氧二胺之具體例，可例舉：兩末端胺基改性甲基苯基聚矽氧(例如，信越化學製造之「X22-1660B-3」(數量平均分子量為4,400)、「X22-9409」(數量平均分子量為1,300))、兩末端胺基改性二甲基聚矽氧(例如，信越化學製造之「X22-161A」(數量平均分子量為1,600)、「X22-161B」(數量平均分子量為3,000)、「KF-8010」(數量平均分子量為

860)、「KF-8012」(數量平均分子量為4,400)、及「KF-8008」(數量平均分子量為11,400)；Dow製造之「BY16-835U」(數量平均分子量為900)；以及Chisso製造之「Silaplane FM-3321」(數量平均分子量為5,000))等。就聚醯亞胺膜與無機支持體之積層體之內部應力降低之觀點而言，較佳為兩末端胺基改性二甲基聚矽氧。

【0049】

通式(4)所示之聚矽氧二胺之量相對於聚醯胺酸之二胺成分之總量100 mol%而言較佳為0.3～7 mol%，更佳為0.5～5 mol%，進而較佳為0.7～4 mol%。聚矽氧二胺之共聚比率較佳為相對於聚醯胺酸之質量(四羧酸二酐及二胺之合計添加量)而言為2～30質量%之範圍，更佳為5～25質量%，進而較佳為10～20質量%。若聚矽氧二胺之量為上述範圍，則有藉由聚醯胺酸之醯亞胺化而獲得之聚醯亞胺膜與玻璃等無機基板之積層體之內部應力變小的傾向。

【0050】

藉由包含結構單元1，可控制藉由聚醯胺酸之醯亞胺化而獲得之聚醯亞胺膜之透明性、耐熱性、機械強度等特性。就獲得著色少且透明性高之聚醯亞胺之觀點而言，結構單元1中之二價有機基Z較佳為含氟之芳香族基。作為具有含氟之芳香族基之二胺，可例舉經氟烷基取代之聯苯胺。

【0051】

經氟烷基取代之聯苯胺於聯苯胺(4,4'-二胺基聯苯)之一個或兩個苯環上具有氟烷基。作為氟烷基，較佳為三氟甲基。經氟烷基取代之聯苯胺之中，較佳為於2個苯環分別具有1個以上之三氟甲基之經三氟甲基取代之聯苯胺，其中，就可獲得透明性高之聚醯亞胺而言，特佳為2,2'-雙(三氟甲

基)聯苯胺(TFMB)。如上所述，使用TFMB作為二胺之聚醯胺酸具有通式(3)所示之結構作為結構單元1。

【0052】

TFMB之量相對於聚醯胺酸之二胺成分之總量100 mol%而言較佳為60～99.7 mol%，更佳為70～99.5 mol%，進而較佳為80～99.3 mol%。又，聚醯胺酸中之通式(3)所示之結構單元之含量較佳為60～99.7 mol%，更佳為70～99.5 mol%，進而較佳為80～99.3 mol%。

【0053】

聚醯胺酸亦可包含除通式(3)以外之結構作為結構單元1。即，亦可使用除TFMB以外之不含矽原子之二胺作為聚醯胺酸之二胺成分。作為不含矽原子之二胺，可例舉：1,4-二胺基環己烷、1,4-苯二胺、1,3-苯二胺、4,4'-二胺基二苯醚、3,4'-二胺基二苯醚、2,2'-雙(三氟甲基)-4,4'-二胺基二苯醚、4,4'-二胺基苯甲醯苯胺、4'-胺基苯基-4-胺基苯、N,N'-雙(4-胺基苯基)對苯二甲醯胺、4,4'-二胺基二苯基砒、間聯甲苯胺、鄰聯甲苯胺、4,4'-雙(胺基苯氧基)聯苯、2-(4-胺基苯基)-6-胺基苯并噁唑、3,5-二胺基苯甲酸、4,4'-二胺基-3,3'-二羥基聯苯、4,4'-亞甲基雙(環己胺)等。

【0054】

<聚醯胺酸之序列>

聚醯胺酸中之結構單元1與結構單元2之排列可為無規，亦可為嵌段。聚醯胺酸可為具有包含結構單元1而不含結構單元2之第一鏈段、及包含結構單元2之第二鏈段的嵌段共聚物。作為嵌段共聚物中之嵌段之排列，可例舉：於第一鏈段之一末端鍵結有第二鏈段之AB型、於第一鏈段之兩末端鍵結有第二鏈段之ABA型、第一鏈段與第二鏈段交替排列之

(AB)_n型等。就聚醯胺酸之聚合容易且容易形成嵌段結構而言，嵌段共聚物較佳為ABA型三嵌段結構。

【0055】

第一鏈段為由結構單元1重複而成之鏈段。於僅使用TFMB與聚矽氧二胺作為聚醯胺酸之二胺成分之情形時，第一鏈段為由通式(3)之重複單元構成之鏈段。於使用除TFMB及聚矽氧二胺以外之二胺作為二胺成分之情形時，第一鏈段中之通式(3)之結構之比率較佳為60 mol%以上，更佳為70 mol%以上，進而較佳為80 mol%以上。

【0056】

第二鏈段可僅包含結構單元2，亦可包含結構單元1及結構單元2。於聚矽氧二胺為高分子量(例如，通式(4)中之m為30以上)之情形時，即便於聚合物序列中結構單元2不連續之情形時，亦可構成與嵌段結構相同之微相區域。

【0057】

作為結構單元2，若使包含聚矽氧烷結構之聚醯胺酸於玻璃等無機支持體上醯亞胺化而形成聚醯亞胺膜，則存在無機支持體與聚醯亞胺膜之積層體之內部應力變小之傾向。其詳細之機制尚不明確，但認為若於聚醯亞胺膜中存在來自聚矽氧(聚有機矽氧烷)之域，則於聚醯亞胺膜中產生應力時，由於來自聚矽氧之域進行微小之塑性變形而緩和應力，因此聚醯亞胺膜整體之內部應力降低。

【0058】

尤其是於聚醯胺酸及聚醯亞胺為嵌段共聚物且包含域(第二鏈段)與連續相(第一鏈段)，並且域與連續相具有彈性模數差之情形時，認為應力集

中於由第二鏈段所形成之域，從而有效地緩和應力。於構成域之成分與構成連續相之成分之相容性高之情形時存在如下之傾向：並未形成明確之界面，由於局部之相容而變得難以產生對域之應力集中，從而造成應力緩和效果降低。又，聚矽氧之玻璃轉移溫度低，因此若第二鏈段之域與連續相局部地相容，則存在玻璃轉移溫度(T_g)向低溫側移動之傾向。因此，較佳為來自聚矽氧之域(第二鏈段)與聚醯胺酸及聚醯亞胺之連續相之相容性低。如上所述，認為若聚醯胺酸為具有不含結構單元2之第一鏈段的嵌段共聚物，則第一鏈段與第二鏈段之相容性低，容易形成因微相區域產生之相分離結構，因此促進應力緩和。

【0059】

[無機微粒子]

如上所述，藉由於聚醯胺酸中導入來自聚矽氧二胺之結構單元2，有聚醯亞胺膜與基板之積層體之內部應力變小之傾向。另一方面，藉由聚矽氧烷結構之導入，有聚醯亞胺之耐熱性降低，熱分解溫度變低之傾向。本實施形態中，製備如下聚醯胺酸組合物，其具有包含來自不含矽原子之二胺之結構單元1及來自聚矽氧二胺之結構單元2的聚醯胺酸、與平均一次粒徑為200 nm以下之無機微粒子，藉由使該組合物中之聚醯胺酸醯亞胺化，從而能夠提高具有聚有機矽氧烷結構之聚醯亞胺之耐熱性。

【0060】

作為無機微粒子之材料，較佳為二氧化矽、氧化鋯、二氧化鈦、氧化鋁、氧化鎂、鈦酸鋇、氮化矽等絕緣性材料。無機微粒子可為蒙脫石、膨潤土、層狀矽酸鹽等。其中，就透明性高，由與具有聚有機矽氧烷結構之聚醯胺酸之相互作用產生之耐熱性提高效果優異而言，無機微粒子之材

料較佳為二氧化矽。

【0061】

就維持聚醯亞胺之透明性之觀點而言，無機微粒子之平均粒徑較佳為200 nm以下，更佳為100 nm以下，進而較佳為50 nm以下，亦可為30 nm以下。另一方面，就確保分散性之觀點而言，無機微粒子之平均一次粒徑較佳為5 nm以上，更佳為10 nm以上。

【0062】

亦可以提高分散性、或增大與聚醯胺酸及聚醯亞胺之相互作用等為目的，對無機微粒子進行表面處理。作為表面處理，可應用各種公知之處理。例如，奈米二氧化矽粒子可利用矽烷偶合劑等實施表面處理。作為奈米二氧化矽之表面處理所使用之矽烷偶合劑，可良好地使用具有胺基或縮水甘油基等作為官能基之烷氧基矽烷化合物，其中，就提高與聚醯胺酸及聚醯亞胺之相互作用之觀點而言，較佳為含胺基之烷氧基矽烷。作為含胺基之烷氧基矽烷，可例舉：3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-胺基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-(2-胺基乙基)胺基丙基三甲氧基矽烷、3-苯基胺基丙基三甲氧基矽烷、2-胺基苯基三甲氧基矽烷及3-胺基苯基三甲氧基矽烷等。其中，就原料之穩定性之觀點而言，較佳為3-胺基丙基三乙氧基矽烷。例如，可藉由於非晶形奈米二氧化矽之分散液(有機二氧化矽溶膠)中添加矽烷偶合劑，並於20～80℃下攪拌1～10小時左右而進行表面處理。亦可以促進反應等為目的使用觸媒。

【0063】

聚醯胺酸組合物中之無機微粒子之含量相對於聚醯胺酸100重量份而

言較佳為1～30重量份，更佳為3～20重量份。若無機微粒子之含量為1重量份以上，則可有助於耐熱性提高。若無機微粒子之含量為30重量份以下，則可抑制對於聚醯亞胺膜之機械特性及透明性之不良影響。

【0064】

含有聚醯胺酸與無機微粒子之聚醯胺酸組合物例如可藉由於聚醯胺酸溶液中添加無機微粒子而製備。亦可於無機微粒子分散於有機溶劑中而成之分散液中添加二胺及四羧酸二酐，於分散液中進行聚醯胺酸之聚合。藉由於無機微粒子之分散液中進行聚合，從而可製備聚醯胺酸與無機微粒子複合化而成之聚醯胺酸組合物。藉由使用聚醯胺酸與無機微粒子複合化而成之組合物，有藉由聚醯亞胺之脫水而獲得之聚醯亞胺之耐熱性提高之傾向。

【0065】

[聚醯胺酸之聚合]

藉由使二胺與四羧酸二酐於有機溶劑中反應而獲得聚醯胺酸。例如，使二胺溶解於有機溶劑中或分散為漿體狀，製成二胺溶液，將四羧酸二酐以溶解於有機溶劑或分散為漿體狀之溶液或固體之狀態添加至上述二胺溶液中即可。亦可於四羧酸二酐溶液中添加二胺。

【0066】

聚醯胺酸之聚合所使用之有機溶劑並無特別限定。有機溶劑較佳為能夠溶解所使用之四羧酸二酐及二胺，且能夠溶解由於聚合而生成之聚醯胺酸者。作為聚醯胺酸之聚合所使用之有機溶劑之具體例，可例舉：四甲基脲、N,N-二甲基乙基脲等脲系溶劑，二甲基亞砒、二苯基砒、四甲基砒等亞砒或砒系溶劑，N,N-二甲基乙醯胺(DMAC)、N,N-二甲基甲醯胺

(DMF)、N,N'-二乙基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)、 γ -丁內酯等酯系溶劑，六甲基磷酸三醯胺等醯胺系溶劑，氯仿、二氯甲烷等鹵代烷系溶劑，苯、甲苯等芳香族烴系溶劑，苯酚、甲酚等酚系溶劑，環戊酮等酮系溶劑，四氫呋喃、1,3-二氧戊環、1,4-二噁烷、二甲醚、二乙醚、對甲酚甲醚等醚系溶劑。通常單獨使用該等溶劑，但亦可根據需要適當組合2種以上。為了使聚醯胺酸之溶解性及反應性提高，聚醯胺酸之聚合所使用之有機溶劑較佳為選自醯胺系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑及醚系溶劑，尤其較佳為DMF、DMAC、NMP等醯胺系溶劑。為了使溶液之穩定性提高，亦可添加二乙二醇或四氫呋喃等醚系溶劑。

【0067】

如上所述，亦可使四羧酸二酐與二胺於無機微粒子分散於有機溶劑中而成之分散液中反應而合成聚醯胺酸。於該情形時，較佳為選擇除能夠溶解四羧酸二酐及二胺以外，無機微粒子之分散性亦優異之有機溶劑。

【0068】

於藉由二胺與四羧酸二酐之聚合而製備聚醯胺酸之情形時，二胺及四羧酸二酐之任一者或兩者使用複數種，調整其添加量，藉此可獲得具有複數種結構單元之聚醯胺酸共聚物。例如，藉由使用TFMB等不含矽原子之二胺與聚矽氧二胺作為二胺，可獲得具有結構單元1及結構單元2之聚醯胺酸。藉由變更二胺之比率，可任意地調整聚醯胺酸中之結構單元1與結構單元2之比率。同樣地，藉由使用複數種四羧酸二酐，可獲得具有複數種有機基X之聚醯胺酸。例如，藉由使用PMDA及BPAF作為四羧酸二酐，可獲得具有結構(A)及結構(C)作為四價有機基X之聚醯胺酸，藉由使用BPDA及BPAF，可獲得具有結構(B)及結構(C)作為四價有機基X之聚醯

胺酸。亦可摻合2種以上聚醯胺酸而獲得含有複數種四羧酸二酐及二胺之聚醯胺酸。

【0069】

二胺及四羧酸二酐之溶解及反應較佳為於氫氣、氮氣等惰性氣體環境中實施。二胺與四羧酸二酐反應之溫度條件無特別限定，例如為25℃～150℃，就充分進行聚矽氧二胺之反應、且抑制聚醯胺酸分解之觀點而言，較佳為40～150℃，更佳為60～120℃。反應時間例如於10分鐘～30小時之範圍內任意設定即可。隨著反應之進行，聚醯胺酸之分子量變大，反應液之黏度上升。

【0070】

與不含氟之芳香族二胺相比而言，TFMB等含氟之二胺之反應速度慢。藉由提高反應溶液中之四羧酸二酐及二胺之濃度，能夠使反應速度上升。反應溶液中之原料(二胺及四羧酸二酐)之添加濃度較佳為15～30重量%。

【0071】

製備於末端具有酸酐基之第一鏈段之聚醯胺酸，添加聚矽氧二胺，藉此而獲得於第一鏈段之兩末端鍵結有第二鏈段之ABA型三嵌段共聚物。首先，藉由使四羧酸二酐與第一二胺於有機溶劑中反應而形成第一鏈段。第一二胺係構成聚醯胺酸之二胺中的除聚矽氧二胺以外之成分，且係不含矽原子之二胺。第一二胺例如為TFMB。第一二胺亦可包含除TFMB以外之二胺。

【0072】

較佳為形成第一鏈段時之四羧酸二酐類之投入量(總莫耳數)比第一二

胺之投入量(總莫耳數)多。藉由使四羧酸二酐之投入量多而形成於末端具有酸酐基之聚醯胺酸(第一鏈段)。另一方面，若四羧酸二酐之投入量過大，則存在第一鏈段之分子量並不充分上升之情形。於第一鏈段之形成中，四羧酸二酐之總莫耳數較佳為第一二胺之總莫耳數之1.001倍以上且未達1.100倍，更佳為1.01~1.09倍，進而較佳為1.03~1.08倍。

【0073】

若於藉由四羧酸二酐與第一二胺之反應而形成第一鏈段後添加第二二胺，則第一鏈段之末端之酸酐基與第二二胺發生反應，從而獲得於兩末端具有第二二胺之殘基的聚醯胺酸。於形成第一鏈段時四羧酸二酐之一部分未反應而殘存之情形時，藉由未反應之四羧酸二酐與第二二胺之反應，第二鏈段於第一鏈段之兩末端伸長。於形成第一鏈段後，除第二二胺以外，亦可追加添加四羧酸二酐。

【0074】

若第二二胺包含聚矽氧二胺，則可獲得於不含結構單元2之第一鏈段之兩末端鍵結有包含結構單元2之第二鏈段之嵌段共聚物。第二二胺可僅為聚矽氧二胺，亦可包含除聚矽氧二胺以外之二胺。第二鏈段亦可除來自聚矽氧二胺之聚矽氧烷結構以外包含來自形成第一鏈段時未反應而殘存之第一二胺之結構。

【0075】

[聚醯胺酸溶液]

含無機微粒子之聚醯亞胺之製備所使用之聚醯胺酸溶液包含上述聚醯胺酸組合物(聚醯胺酸及無機微粒子)與溶劑。於無機微粒子之分散液中使二胺與四羧酸二酐反應而成之溶液可直接用作含無機微粒子之聚醯胺酸

溶液。亦可於聚醯胺酸溶液中添加無機微粒子。亦可藉由自聚合溶液去除溶劑之一部分或添加溶劑而調整聚醯胺酸之濃度及溶液之黏度。添加之溶劑亦可與聚醯胺酸之聚合中所使用之溶劑不同。又，亦可將自聚合溶液去除溶劑而獲得之固體之聚醯胺酸樹脂溶解於溶劑中而製備聚醯胺酸溶液。作為聚醯胺酸溶液之有機溶劑，較佳為醯胺系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑及醚系溶劑，其中較佳為DMF、DMAC、NMP等醯胺系溶劑。

【0076】

亦可以加工特性或各種功能之賦予等為目的，於聚醯胺酸溶液中調配有機或無機之低分子或高分子化合物。作為添加劑，可例舉染料、顏料、界面活性劑、調平劑、塑化劑、聚矽氧、矽烷偶合劑、增感劑、填料等。聚醯胺酸溶液除聚醯胺酸以外，亦可包含光硬化性成分、熱硬化性成分、非聚合性樹脂等樹脂成分。

【0077】

亦可以促進醯亞胺化反應等為目的，於聚醯胺酸溶液中添加醯亞胺化劑及/或脫水劑。醯亞胺化劑並無特別限定，較佳為使用三級胺，其中較佳為雜環式三級胺。作為雜環式三級胺，可例舉吡啶、甲基吡啶、喹啉、異喹啉等。作為脫水觸媒，可例舉乙酸酐、丙酸酐、正丁酸酐、苯甲酸酐、三氟乙酸酐等。

【0078】

亦可於聚醯胺酸溶液中添加咪唑類。咪唑類係指1H-咪唑、2-甲基咪唑、2-十一烷基咪唑、2-十七烷基咪唑、1,2-二甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-苄基2-苯基咪唑等含有1,3-二唑環結構之化合物。其中，較佳為1,2-二甲基咪

唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑，特佳為1,2-二甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑。

【0079】

咪唑類之添加量較佳為相對於聚醯胺酸之醯胺基1莫耳而言為0.005～0.1莫耳左右，更佳為0.01～0.08莫耳，進而較佳為0.015～0.050莫耳。

「聚醯胺酸之醯胺基」係指藉由二胺與四羧酸二酐之聚加成反應而生成之醯胺基。若咪唑類之添加量為上述範圍，則除了使聚醯胺酸溶液之保存穩定性提高以外，可期待聚醯亞胺膜之耐熱性提高、或無機支持體與聚醯亞胺膜之積層體之內部應力降低。

【0080】

於添加咪唑類之情形時，較佳為於使聚醯胺酸聚合後進行添加。咪唑類可直接添加至聚醯胺酸溶液中，亦可製成咪唑溶液而添加至聚醯胺酸溶液。

【0081】

[聚醯亞胺及聚醯亞胺膜]

藉由聚醯胺酸之脫水閉環而獲得聚醯亞胺。脫水閉環可藉由使用共沸溶劑之共沸法、熱處理方法或化學方法而進行。自聚醯胺酸至聚醯亞胺之醯亞胺化可採用1～100%之任意比率，亦可合成一部分被醯亞胺化之聚醯胺酸。

【0082】

為了獲得聚醯亞胺膜，較佳為於玻璃板、金屬板、PET(聚對苯二甲酸乙二酯)膜等支持體上，將聚醯胺酸溶液塗佈成膜狀，藉由加熱使聚醯胺酸脫水閉環之方法。為了縮短加熱時間或表現特性，如前所述，亦可將

醯亞胺化劑及/或脫水觸媒添加至聚醯胺酸溶液中。為了適應批次式裝置製造製程，較佳為使用玻璃基板作為支持體，可適宜地使用無鹼玻璃。

【0083】

於支持體上形成聚醯亞胺膜時，首先於支持體上塗佈含無機微粒子之聚醯胺酸溶液而形成塗膜，將支持體與聚醯胺酸之塗膜之積層體於40～200℃之溫度下加熱3～120分鐘而去除溶劑。例如，可以於50℃下進行30分鐘、繼而於100℃下進行30分鐘之方式，於2階段以上之溫度下進行乾燥。

【0084】

藉由將支持體與聚醯胺酸之積層體於200～400℃之溫度下加熱3分鐘～300分鐘，聚醯胺酸進行脫水閉環，從而獲得於支持體上設有包含微粒子之聚醯亞胺膜之積層體。此時，較佳為自低溫起逐漸變為高溫，升溫至最高溫度。升溫速度較佳為2～10℃/分鐘，更佳為4～10℃/分鐘。最高溫度較佳為250～400℃。若最高溫度為250℃以上，則充分地進行醯亞胺化，若最高溫度為400℃以下，則能夠抑制聚醯亞胺之熱劣化或著色。於用以醯亞胺化之加熱中，可於到達最高溫度之前，於任意溫度下保持任意時間。

【0085】

加熱環境可為空氣下、減壓下、或氮氣等惰性氣體中之任一者。為了表現出更高之透明性，較佳為於減壓下、或惰性氣體中進行加熱。作為加熱裝置，可例舉熱風烘箱、紅外烘箱、真空烘箱、無氧化烘箱、加熱板等。

【0086】

[聚醯亞胺之特性及用途]

聚醯亞胺可直接供至用以製作製品或構件之塗佈或成形製程。如上所述，聚醯亞胺亦可製成成形為膜狀之聚醯亞胺膜。於聚醯亞胺膜之表面亦可形成金屬氧化物或透明電極等各種無機薄膜。該等無機薄膜之製膜方法並無特別限定，例如可例舉：CVD(chemical vapor deposition，化學氣相沈積)法、濺鍍法、真空蒸鍍法、離子鍍覆法等PVD(Physical Vapor Deposition，物理氣相沈積)法。

【0087】

本實施形態之聚醯亞胺膜具有耐熱性及透明性，因此能夠用作玻璃之代替材料，可應用於印刷物、彩色濾光片、可撓性顯示器、光學膜、液晶顯示裝置、有機EL及電子紙等圖像顯示裝置、3D顯示器、觸控面板、透明導電膜基板、太陽電池等中。於該等用途中，聚醯亞胺膜之厚度例如為1～200 μm 左右，較佳為5～100 μm 左右。

【0088】

本實施形態之聚醯亞胺膜與玻璃支持體之積層體之內部應力小，因此可應用如下之批次式裝置製作製程，即，於支持體上塗佈聚醯胺酸溶液，進行加熱使其醯亞胺化，而於積層體之聚醯亞胺膜上形成電子元件等之後，自支持體剝離聚醯亞胺膜。

【0089】

於批次式裝置製作製程中，藉由上述方法，於支持體上塗佈聚醯胺酸溶液並藉由加熱進行醯亞胺化，形成於支持體上密接積層有聚醯亞胺膜之積層體。於該積層體之聚醯亞胺膜上形成TFT(thin-film transistor，薄膜電晶體)等電子元件。於TFT元件之形成中，通常於300℃以上之高溫下

形成氧化物半導體或非晶矽等。

【0090】

於聚醯亞胺膜之熱分解溫度低之情形時，由於形成元件時之加熱而自聚醯亞胺膜產生釋氣，從而可能成為形成於聚醯亞胺膜上之元件之性能降低或剝離之原因。因此，聚醯亞胺膜之1%重量減少溫度Td1較佳為450℃以上。Td1亦可為460℃以上、或465℃以上、470℃以上或475℃以上。

【0091】

於聚醯亞胺膜之玻璃轉移溫度低於形成電子元件時之製程溫度之情形時，由於元件形成中及元件形成後之冷卻時之尺寸變化，於支持體與聚醯亞胺膜之界面產生應力，從而可能成為翹曲或破損之原因。因此，聚醯亞胺膜之Tg較佳為300℃以上，更佳為350℃以上，更佳為380℃以上。Tg亦可為390℃以上、395℃以上或400℃以上。

【0092】

如上所述，通常情況下，具有來自聚矽氧二胺之聚有機矽氧烷結構之聚醯亞胺與不含聚有機矽氧烷結構之聚醯亞胺相比而言，有耐熱性降低之傾向，如圖1(比較例2)及圖2(比較例3)之加熱重量變化所示，自200～300℃附近開始可觀察到重量減少。

【0093】

圖4係不含無機微粒子之聚醯亞胺膜(後述之比較例2)之剖面之穿透式電子顯微鏡(TEM)像，可知形成有聚矽氧之域(白色島狀區域)。若對具有聚有機矽氧烷結構之聚醯亞胺進行加熱，則容易因鄰近之矽氧烷鍵間之縮合而生成環狀矽氧烷，認為其成為200～300℃附近之熱分解(熱重量減少)之原因之一。

【0094】

圖5係包含二氧化矽微粒子之聚醯亞胺膜(後述之實施例2)之剖面TEM像，除與圖4相同之白色之島狀區域以外，確認出黑色區域。可知該黑色區域為二氧化矽粒子，且二氧化矽粒子以進入至聚矽氧之域間之方式分散。推定藉由如上所述無機微粒子分散於聚矽氧之域間，使得相鄰之域彼此之鄰近受到阻礙，因此抑制因加熱生成環狀矽氧烷，故而熱分解溫度上升。

【0095】

如前所述，具有聚有機矽氧烷之域之聚醯亞胺膜存在應力容易分散，內部應力降低之傾向。認為本實施形態中，藉由使具有聚有機矽氧烷結構之聚醯亞胺與無機微粒子複合化，從而保持由聚有機矽氧烷之域產生之應力緩和效果，並且抑制起因於矽氧烷之縮合環化等之熱分解，因此聚醯亞胺膜之內部應力小，且耐熱性優異。

【0096】

通常情況下，玻璃之熱膨脹係數比樹脂小，因此由於形成電子元件時之加熱、或其後之冷卻之溫度變化，於支持體與聚醯亞胺膜之積層體之界面產生應力。若支持體與形成於支持體上之聚醯亞胺膜之界面之應力殘留，則存在如下之情形：於電子元件之形成製程等中加熱至高溫後，向常溫冷卻時聚醯亞胺膜會收縮，從而產生積層體之翹曲或玻璃支持體之破損、可撓性基板(聚醯亞胺膜)自玻璃支持體剝離等問題。

【0097】

如上所述，使用本實施形態之含無機微粒子之聚醯胺酸溶液所製作之聚醯亞胺膜除耐熱性、透明性及低熱膨脹性以外，能夠使其與玻璃支持

體之積層體之內部應力變小。支持體與聚醯亞胺膜之積層體之內部應力較佳為30 MPa以下，更佳為25 MPa以下，進而較佳為20 MPa以下。

【0098】

於批次式裝置製作製程中，為了於聚醯亞胺膜上正確地形成或安裝電子元件等，較佳為支持體與聚醯亞胺膜之密接性高。密接積層於支持體上之聚醯亞胺膜的自支持體90℃剝離之強度較佳為0.05 N/cm以上，更佳為0.1 N/cm以上。另一方面，就於安裝後自支持體剝離聚醯亞胺膜時之作業性等觀點而言，剝離強度較佳為0.25 N/cm以下。

【0099】

自支持體剝離聚醯亞胺膜之方法並無特別限定。例如，可用手剝離，亦可使用驅動輥、機器人等剝離裝置。亦可藉由使支持體與聚醯亞胺膜之密接性降低而進行剝離。例如，可於設置有剝離層之支持體上形成聚醯亞胺膜。亦可於具有多個槽之基板上形成氧化矽膜，藉由浸潤蝕刻液而促進剝離。亦可藉由照射雷射光而進行剝離。

【0100】

藉由照射雷射而自支持體剝離聚醯亞胺膜之情形時，需要使聚醯亞胺膜吸收雷射光，因此要求聚醯亞胺膜之截止波長(透過率為0.1%以下之波長)為比剝離所使用之雷射光之波長更長之波長。於雷射剝離中，大多使用波長為308 nm之XeCl準分子雷射，因此聚醯亞胺膜之截止波長較佳為320 nm以上，更佳為330 nm以上。另一方面，若截止波長為長波長，則存在聚醯亞胺膜著色為黃色之傾向，因此，截止波長較佳為390 nm以下。就兼顧透明性(黃度低)與雷射剝離之加工性之觀點而言，聚醯亞胺膜之截止波長較佳為320～390 nm，更佳為330～380 nm。

【0101】

聚醯亞胺膜之透明性可藉由根據JIS K7105-1981之全光線透過率及霧度進行評價。聚醯亞胺膜之全光線透過率較佳為80%以上，更佳為85%以上。聚醯亞胺膜之霧度較佳為1.5%以下，更佳為1.2%以下，進而較佳為1.0%以下。於顯示器等用途中，要求於可見光之全波長區域中透過率高。聚醯亞胺膜之黃度(YI)較佳為15以下，更佳為10以下。YI可根據JIS K7373-2006進行測定。如此之透明性高的聚醯亞胺膜可用作玻璃代替用途等之透明基板。

【0102】

作為以聚醯亞胺膜為基板之可撓性裝置，可例舉有機EL顯示器或有機EL照明。有機EL裝置有2種：自基板側提取光之底部發光方式、及自基板之相反面提取光之頂部發光方式。可見光之透過率高且YI小之透明聚醯亞胺膜亦適合作為底部發光方式之有機EL裝置之基板材料。

【0103】

於底部發光方式之有機EL裝置中，光通過基板而出射，因此除了透明性以外，就視認性提高之觀點而言，存在要求基板材料具有光學等向性、由雙折射導致之厚度方向之延遲(Rth)小之情形。同樣地，存在對觸控面板用基板亦要求Rth小之情形。具體而言，以聚醯亞胺膜之厚度10 μm 為基準，Rth較佳為300 nm以下，更佳為200 nm以下，進而較佳為100 nm以下，特佳為50 nm以下。Rth為厚度方向之雙折射(面內之平均折射率與厚度方向之折射率之差)與厚度之積。即，聚醯亞胺膜之厚度方向之雙折射較佳為0.03以下，更佳為0.02以下，進而較佳為0.01以下，特佳為0.005以下。

[實施例]

【0104】

以下，示出實施例並進行具體說明，但該等係為了說明而記述者，本發明並不限定於下述實施例。

【0105】

[評價方法]

<黃度>

使用紫外可見近紅外分光光度計(日本分光製造之「V-650」)，測定聚醯亞胺膜之於200～800 nm下之透光率，根據JIS K7373中記載之式算出黃度(YI)。

【0106】

<霧度>

藉由積分球式霧度儀(村上色彩技術研究所製造之「HM-150N」)，利用JIS K7136中記載之方法進行測定。

【0107】

<內部應力>

於預先測量了翹曲量之康寧公司製造之無鹼玻璃(厚度0.7 mm、100 mm×100 mm)上，藉由旋轉塗佈機塗佈實施例及比較例中製備之聚醯胺酸溶液，於空氣中、80℃下加熱30分鐘，於氮氣環境下、380℃下加熱60分鐘，獲得於玻璃基板上具備膜厚為10 μm之聚醯亞胺膜之積層體。為了排除聚醯亞胺膜吸水之影響，使積層體於120℃下乾燥10分鐘後，使用薄膜應力測定裝置(Tencor製造之「FLX-2320-S」)測定於氮氣環境下、25℃下之積層體之翹曲量，對玻璃基板與聚醯亞胺膜之間之內部應力進行評

價。

【0108】

<延遲(Rth)>

使用Shintech公司製造之相位差計「OPTIPRO」，測定對於波長為590 nm之光之厚度方向延遲Rth，根據試樣之膜厚D(μm)，基於下述式，算出厚度10 μm下之厚度方向延遲Rth(10)。

$$Rth(10) = Rth \times 10 / D$$

【0109】

<玻璃轉移溫度(Tg)>

使用熱機械分析裝置(Hitachi High-Tech Science 製造之「TMA/SS7100」)，對寬度為3 mm、長度為10 mm之試樣施加98.0 mN之負載，以10℃/min自20℃升溫至450℃，對溫度與應變量(伸長)進行繪圖(TMA曲線)。將自傾斜變化前後之TMA曲線之切線外插之交點作為玻璃轉移溫度。

【0110】

<1%重量減少溫度(Td1)>

使用SH Nano Technology製造之「TG/DTA/7200」，於氮氣環境下，以20℃/min自25℃升溫至500℃(比較例1B及比較例1C中為550℃)，將重量減少1%時之溫度作為聚醯亞胺膜之Td1。

【0111】

[化合物及試劑類之簡稱]

以下，化合物及試劑類以下述之簡稱進行記載。

<溶劑>

NMP：1-甲基-2-吡咯啉酮

DGDE：二乙二醇二乙醚

<四羧酸二酐>

PMDA：均苯四甲酸二酐

BPAF：9,9-雙(3,4-二羧基苯基)萘酸二酐

BPDA：3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐

<二胺>

TFMB：2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺

<聚矽氧二胺：均為信越化學工業製造之兩末端改性聚矽氧>

X-22-1660B-3：通式(4)中之 R^2 為甲基， R^3 為苯基，苯基之比率為25莫耳%， $m=40$ 之化合物； $M_w=4400$

KF-8012：通式(4)中之 R^2 及 R^3 為甲基， $m=57\sim 65$ 之化合物； $M_w=4400\sim 5000$

<其他>

APS：3-胺基丙基三乙氧基矽烷

【0112】

[實施例1]

<聚醯胺酸溶液之製備>

(奈米二氧化矽之表面處理)

於安裝有具備不鏽鋼製攪拌棒之攪拌機及氮氣導入管的300 mL之玻璃製可分離式燒瓶中添加有機二氧化矽溶膠(日產化學製造之「NMP-ST-R2」，奈米二氧化矽之平均一次粒徑：10~15 nm、奈米二氧化矽含量：30 wt%之NMP分散液)：4.6 g及NMP：37.1 g進行攪拌。其後，添加APS

之3 wt% NMP溶液4.2 g，於25℃下攪拌1小時，實施奈米二氧化矽之表面處理。

【0113】

(聚醯胺酸之聚合)

於上述表面處理奈米二氧化矽粒子之NMP溶液中添加TFMB：7.012 g進行攪拌。向該溶液中加入PMDA：3.244 g，攪拌10分鐘以上之後，加入BPAF：3.764 g，於室溫下攪拌12小時。於該溶液中加入NMP稀釋至聚醯胺酸濃度變為15重量%，於80℃之油浴中加熱5分鐘後，緩緩滴加KF-8012之10%DGDE溶液：2.0 g。滴加後，於80℃下攪拌30分鐘，以冰水進行驟冷而獲得均勻且透明之聚醯胺酸溶液。該聚醯胺酸溶液相對於四羧酸二酐(PMDA及BPAF)與二胺(TFMB)之添加量之合計100重量份而言，包含10重量份之奈米二氧化矽。

【0114】

[比較例1A]

於可分離式燒瓶中添加NMP 56.0 g作為溶劑，且未添加有機二氧化矽溶膠及APS。除此以外，以與實施例1相同之方式製備不含無機微粒子之聚醯胺酸溶液。

【0115】

[比較例1B]

與實施例1相同地進行奈米二氧化矽之表面處理，於表面處理奈米二氧化矽粒子之NMP溶液中依序添加TFMB、PMDA及BPAF，於室溫下攪拌12小時後，利用NMP稀釋，製備濃度15重量%之聚醯胺酸溶液。未實施與聚矽氧二胺之反應。

【0116】**[比較例1C]**

未添加有機二氧化矽溶膠及APS，於NMP 56.0 g中依序添加TFMB、PMDA及BPAF，於室溫下攪拌12小時之後，利用NMP稀釋，製備不含無機微粒子之聚醯胺酸溶液。未實施與聚矽氧二胺之反應。

【0117】**[實施例2、3及實施例4C]**

如表1所示地變更聚醯胺酸之聚合中之四羧酸二酐之種類及添加量、以及聚矽氧二胺之種類，除此以外，以與實施例1相同之方式製備包含奈米二氧化矽之聚醯胺酸溶液。

【0118】**[實施例4A、4B及4D]**

以相對於四羧酸二酐與二胺之合計100重量份之奈米二氧化矽之量變為3重量份、5重量份、20重量份之方式變更奈米二氧化矽之表面處理中之有機二氧化矽溶膠之添加量，並與之對應地變更APS之添加量。除此以外，以與實施例4C相同之方式製備包含奈米二氧化矽之聚醯胺酸溶液。

【0119】**[比較例2～4]**

如表1所示地變更聚醯胺酸之聚合中之四羧酸二酐之種類及添加量、以及聚矽氧二胺之種類，除此以外，以與比較例1A相同之方式製備不含無機微粒子之聚醯胺酸溶液。

【0120】**[聚醯亞胺膜之製作]**

藉由旋轉塗佈機將上述實施例及比較例之聚醯胺酸溶液塗佈於玻璃板上，於空氣中、80℃下加熱30分鐘，於氮氣環境下、380℃下加熱1小時，獲得膜厚10~15 μm之聚醯亞胺膜。

【0121】

將實施例及比較例之聚醯胺酸之組成、及聚醯亞胺膜之特性之評價結果示於表1。又，將實施例2及比較例2之聚醯亞胺膜之TG-DTA(Thermo Gravimetric-Differential Thermal Analysis，示差熱-熱重量分析)圖示於圖1，將實施例3及比較例3之聚醯亞胺膜之TG-DTA圖示於圖2，將比較例1B及比較例1C之聚醯胺膜之TG-DTA圖示於圖3，將比較例2及實施例2之聚醯亞胺膜之剖面TEM像示於圖4、5。

【0122】

表1中之四羧酸二酐之量(mol%)為相對於二胺之合計100 mol%之值，聚矽氧二胺及奈米二氧化矽之量(phr)為相對於二胺與四羧酸二酐之添加量之合計100重量份之值。任一實施例及比較例之聚醯亞胺膜均霧度未達1%，且YI為10以下。

【0123】

[表1]

	聚醯胺酸組成						聚醯亞胺膜特性				
	四羧酸二酐 [mol%]			二胺 [mol%]	聚矽氧二胺 [phr]		SiO ₂ [phr]	Td1 [°C]	Tg [°C]	應力 [MPa]	Rth(10) [nm]
	PMDA	BPAF	BPDA	TFMB	KF-8012	x-22-1660					
實施例1	67.5	37.5	-	100	20	-	10	480	402	21	120
比較例1A	67.5	37.5	-	100	20	-	-	460	390	22	150
比較例1B	67.5	37.5	-	100	-	-	10	518	401	55	200
比較例1C	67.5	37.5	-	100	-	-	-	514	391	56	230
實施例2	52.5	52.5	-	100	20	-	10	479	400	25	15
比較例2	52.5	52.5	-	100	20	-	-	460	385	29	20
實施例3	52.5	52.5	-	100	-	20	10	477	395	28	20
比較例3	52.5	52.5	-	100	-	20	-	445	380	30	40
實施例4A	57.5	37.5	10	100	20	-	3	466	392	22	70

實施例4B	57.5	37.5	10	100	20	-	5	470	395	22	70
實施例4C	57.5	37.5	10	100	20	-	10	476	398	18	70
實施例4D	57.5	37.5	10	100	20	-	20	483	400	20	70
比較例4	57.5	37.5	10	100	20	-	-	455	380	22	100

【0124】

不含聚矽氧二胺之比較例1C之聚醯亞胺膜中，Td1為500℃以上，顯示出優異之耐熱性，但積層體之內部應力超過50 MPa。藉由與聚矽氧二胺之反應而導入有聚有機矽氧烷結構之比較例1A中，內部應力降低為比較例1A之一半以下，且隨之聚醯亞胺膜之雙折射亦變小。然而，比較例1A中，與比較例1C相比而言，Td1大幅地降低。根據該等結果可知：使用藉由與聚矽氧二胺之反應而導入有聚矽氧烷結構之聚醯胺酸所製作的聚醯亞胺膜雖能夠降低其與基板之積層體之內部應力，但有因聚矽氧烷結構之導入而使耐熱性降低之傾向。

【0125】

於奈米二氧化矽之分散液中合成與比較例1A相同組成之聚醯胺酸之實施例1中，維持與比較例1A相同之低內部應力，且與比較例1A相比而言，Td1上升20℃。根據比較例2與實施例2之對比、比較例3與實施例3之對比、及比較例4與實施例4A～4D之對比，亦可知藉由與無機微粒子之複合化，維持低內部應力不變且使耐熱性提高。又，實施例4A～4D中，可觀察到隨著無機微粒子之添加量之增大，Td1及Tg上升之傾向。

【0126】

根據該等結果可知：使用藉由與聚矽氧二胺之反應而導入有聚矽氧烷結構，且與無機微粒子複合化而成之聚醯胺酸所製作的聚醯亞胺膜，其與基板之積層體之內部應力小，且耐熱性優異。

【0127】

如圖1所示，比較例2中，於210℃～300℃確認出重量減少，與之相對，包含無機微粒子之實施例2中，於該溫度區域內之重量減少得到抑制。如圖2所示，比較例3中，自270℃附近開始產生重量減少，與之相對，包含無機微粒子之實施例3中，400℃附近為止幾乎未出現重量減少，且與比較例3相比而言，1%重量減少溫度Td1上升。根據該等結果可知：藉由包含無機微粒子，而使於低溫下之熱分解得到抑制，1%重量減少溫度Td1上升。又，可知實施例2、3與比較例2、3相比而言，即便於400℃以上之高溫區域，重量減少(熱分解)亦得到抑制。

【0128】

對於不含聚矽氧烷結構之聚醯亞胺進行無機微粒子之有無之對比之比較例1B與比較例1C中，比較例1B與比較例1C相比而言，Td1略高，但圖3中，兩者之重量減少之傾向無明確之差，即便於不含無機微粒子之比較例1C中，亦並未出現如比較例2(圖1)或比較例3(圖2)般之於200～300℃附近之熱重量減少。根據該等結果，藉由使用無機微粒子而產生之耐熱性之提高可謂係具有聚矽氧烷結構之聚醯亞胺所特異之效果。

【0129】

根據比較例1A與比較例1C之對比(因聚矽氧二胺之有無造成之耐熱性之不同)及圖1～3所示之重量減少之曲線圖，認為不含無機微粒子之聚醯亞胺之於200～300℃附近之熱重量減少、及與之伴隨之Td1之降低係起因於聚矽氧烷結構之導入。如各實施例與比較例之對比所示，藉由使導入有聚矽氧烷結構之聚醯亞胺與無機微粒子複合化而抑制起因於聚矽氧烷結構之熱分解，因此認為藉由具有聚矽氧烷結構之聚醯亞胺與無機微粒子之組合，特異性地提高耐熱性。

【0130】

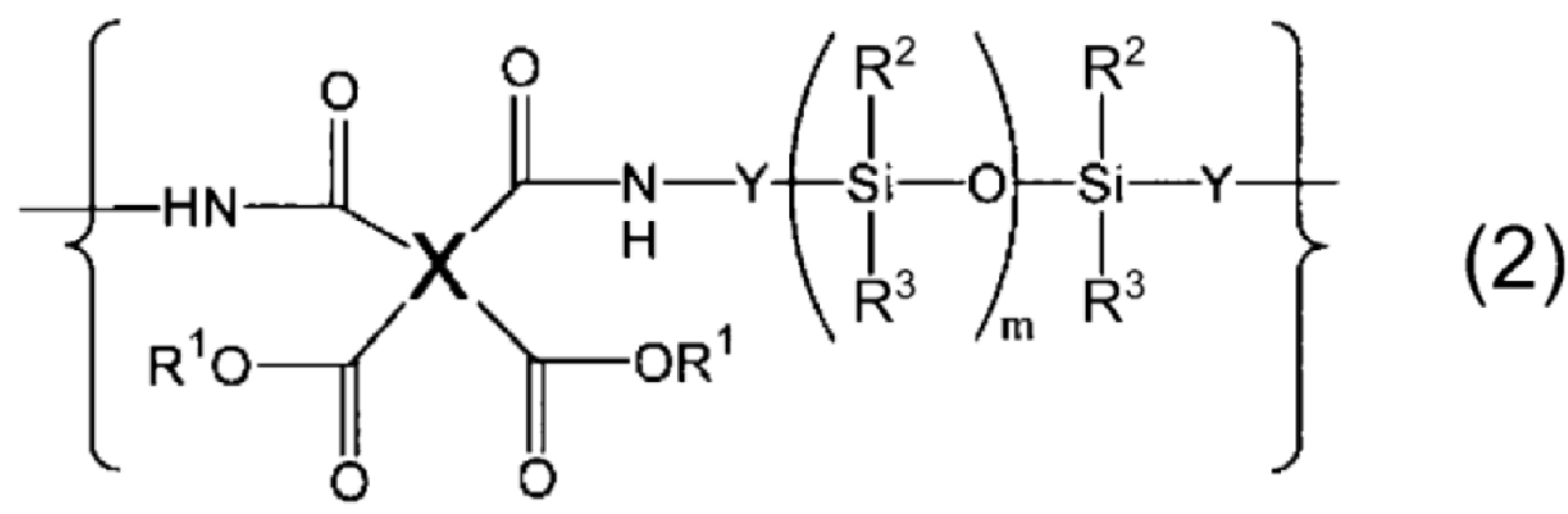
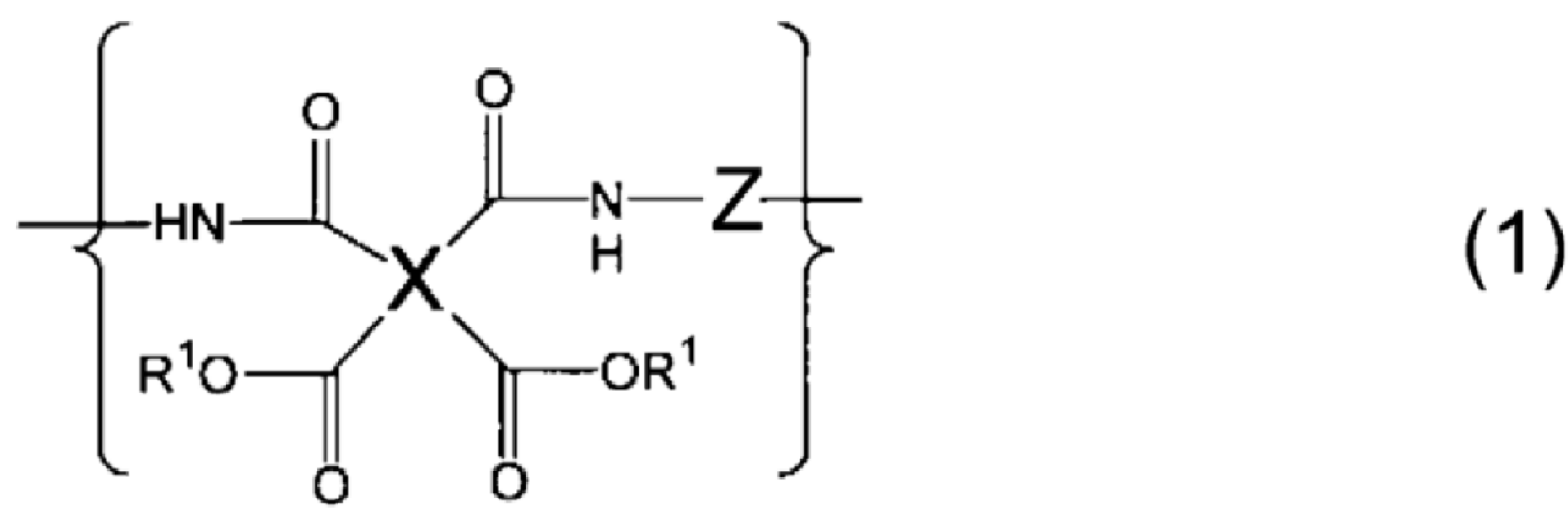
圖4(比較例2之聚醯亞胺膜之剖面TEM像)中，觀察出白色島狀區域。認為其係聚矽氧(聚矽氧烷結構)之域，推定該域具有內部應力降低作用，但另一方面係200～300℃附近之重量減少之原因。圖5(實施例2之聚醯亞胺膜之剖面TEM像)中，除白色域以外，觀察出黑色區域。認為該黑色區域係二氧化矽粒子。該黑色區域(二氧化矽粒子)以進入至白色域(聚矽氧之域)之間之方式分散，認為二氧化矽粒子具有阻礙或抑制域間之相互作用(例如，因藉由加熱之矽氧烷彼此之反應生成環狀矽氧烷)的作用有助於耐熱性提高。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種聚醯胺酸組合物，其含有包含下述通式(1)所示之結構單元及下述通式(2)所示之結構單元的聚醯胺酸，與平均一次粒徑為200 nm以下之無機微粒子，

[化1]

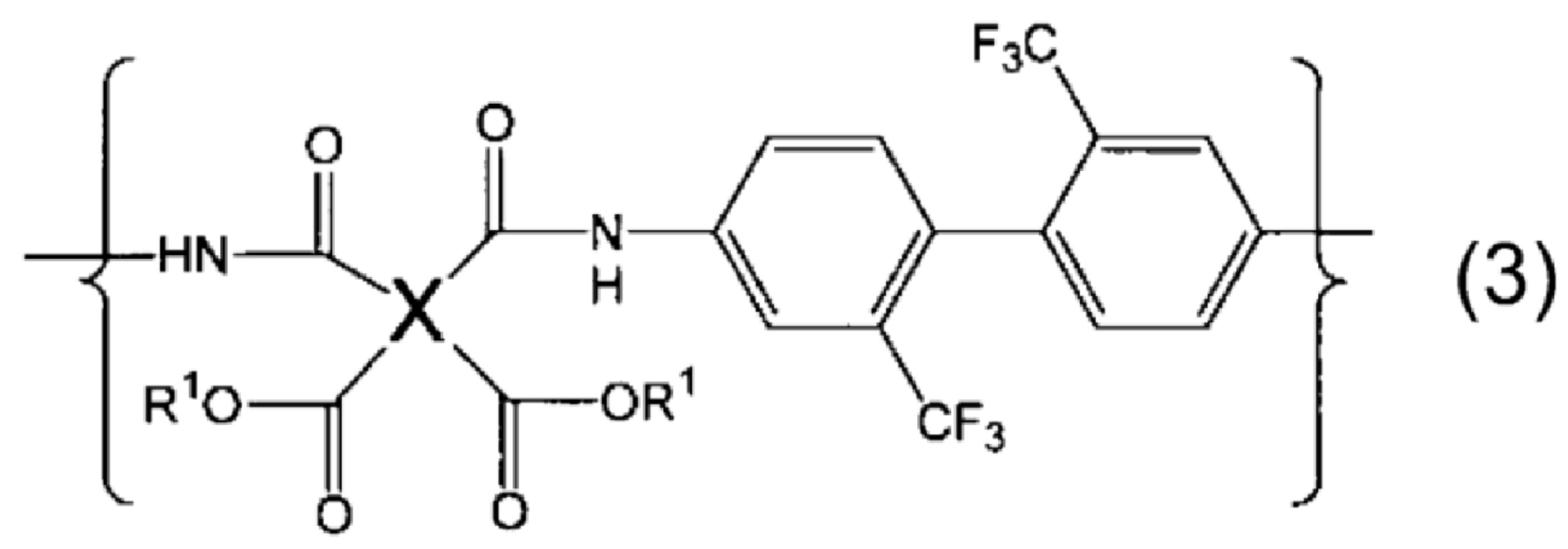


複數個R¹分別獨立為氫原子、烷基或芳基，
複數個R²及R³分別獨立為碳數1～3之烷基、或芳基，
X為四價有機基，
Z為不含矽原子之二價有機基，
複數個Y分別獨立為碳數1～3之伸烷基、或伸芳基，
m為1以上之整數。

【請求項2】

如請求項1之聚醯胺酸組合物，其包含下述通式(3)所示之結構單元作為上述通式(1)所示之結構單元，

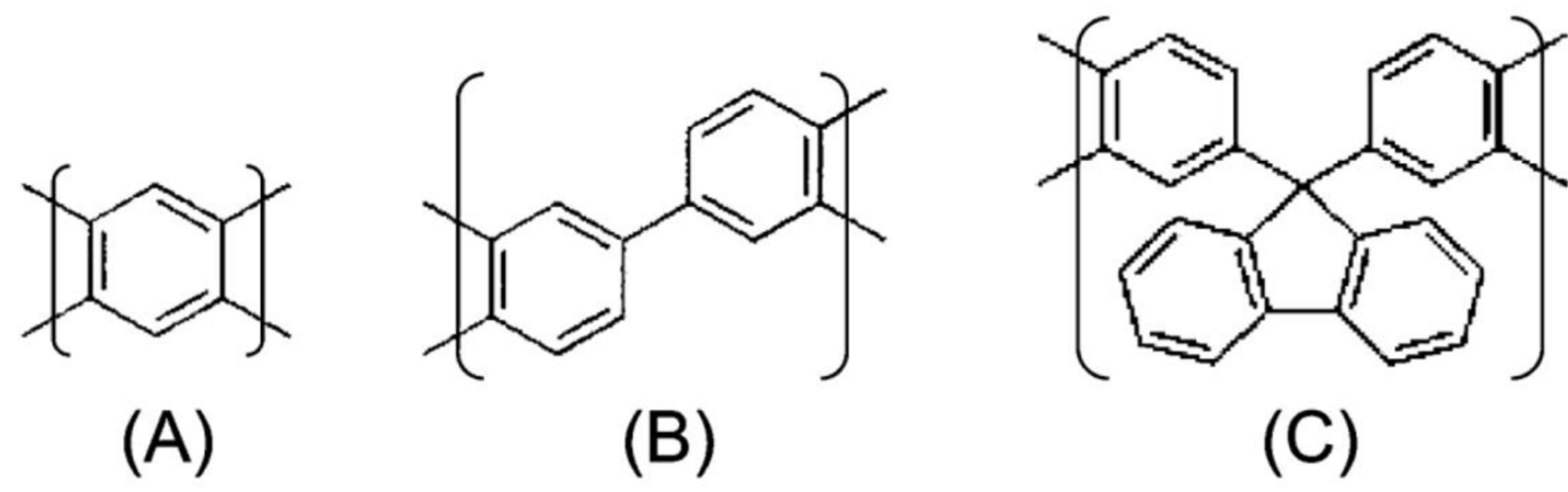
[化2]



【請求項3】

如請求項1或2之聚醯胺酸組合物，其中於上述通式(1)及上述通式(2)中，X包含選自由下述式(A)、(B)及(C)所示之四價有機基所組成之群之1種以上，

[化3]



【請求項4】

如請求項1至3中任一項之聚醯胺酸組合物，其中上述無機微粒子為二氧化矽粒子。

【請求項5】

如請求項1至4中任一項之聚醯胺酸組合物，其中相對於上述聚醯胺酸100重量份而言含有上述無機微粒子1～30重量份。

【請求項6】

一種聚醯胺酸之製造方法，其係如請求項1至5中任一項之聚醯胺酸組合物之製造方法，

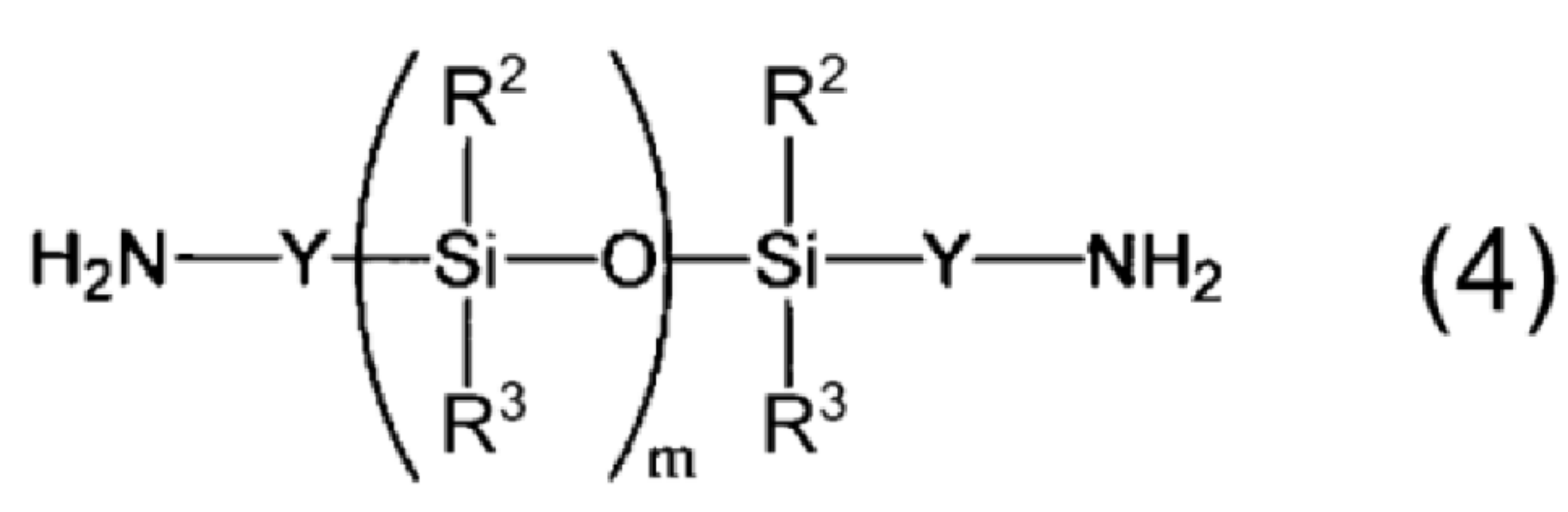
於分散有上述無機微粒子之有機溶劑中使四羧酸二酐與二胺反應。

【請求項7】

如請求項6之聚醯胺酸組合物之製造方法，其中於有機溶劑中使四羧酸二酐與第一二胺反應而形成聚醯胺酸鏈段之後，添加第二二胺，

上述第一二胺含有不含矽原子之二胺，上述第二二胺為下述通式(4)所示之聚矽氧二胺；

[化4]



其中，通式(4)中之 R^2 、 R^3 、Y、及m與上述通式(2)中之 R^2 、 R^3 、Y、及m相同。

【請求項8】

如請求項7之聚醯胺酸組合物之製造方法，其中上述第一二胺包含2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺。

【請求項9】

如請求項7或8之聚醯胺酸組合物之製造方法，其中上述四羧酸二酐之總莫耳數為上述第一二胺之總莫耳數之1.001倍以上且未達1.100倍。

【請求項10】

一種聚醯胺酸溶液，其含有如請求項1至5中任一項之聚醯胺酸組合物及有機溶劑。

【請求項11】

一種含無機微粒子之聚醯亞胺，其係如請求項1至5中任一項之聚醯胺酸組合物中之上述聚醯胺酸脫水環化而成。

【請求項12】

一種聚醯亞胺膜，其包含如請求項11之含無機微粒子之聚醯亞胺。

【請求項13】

如請求項12之聚醯亞胺膜，其中1%重量減少溫度為450℃以上。

【請求項14】

如請求項12或13之聚醯亞胺膜，其中玻璃轉移溫度為300℃以上。

【請求項15】

一種積層體，其於支持體上設置有如請求項12至14中任一項之聚醯亞胺膜。

【請求項16】

一種積層體之製造方法，其係將如請求項10之聚醯胺酸溶液塗佈於支持體上，於支持體上形成膜狀之聚醯胺酸，藉由加熱使聚醯胺酸醯亞胺化，而於上述支持體上形成聚醯亞胺膜。

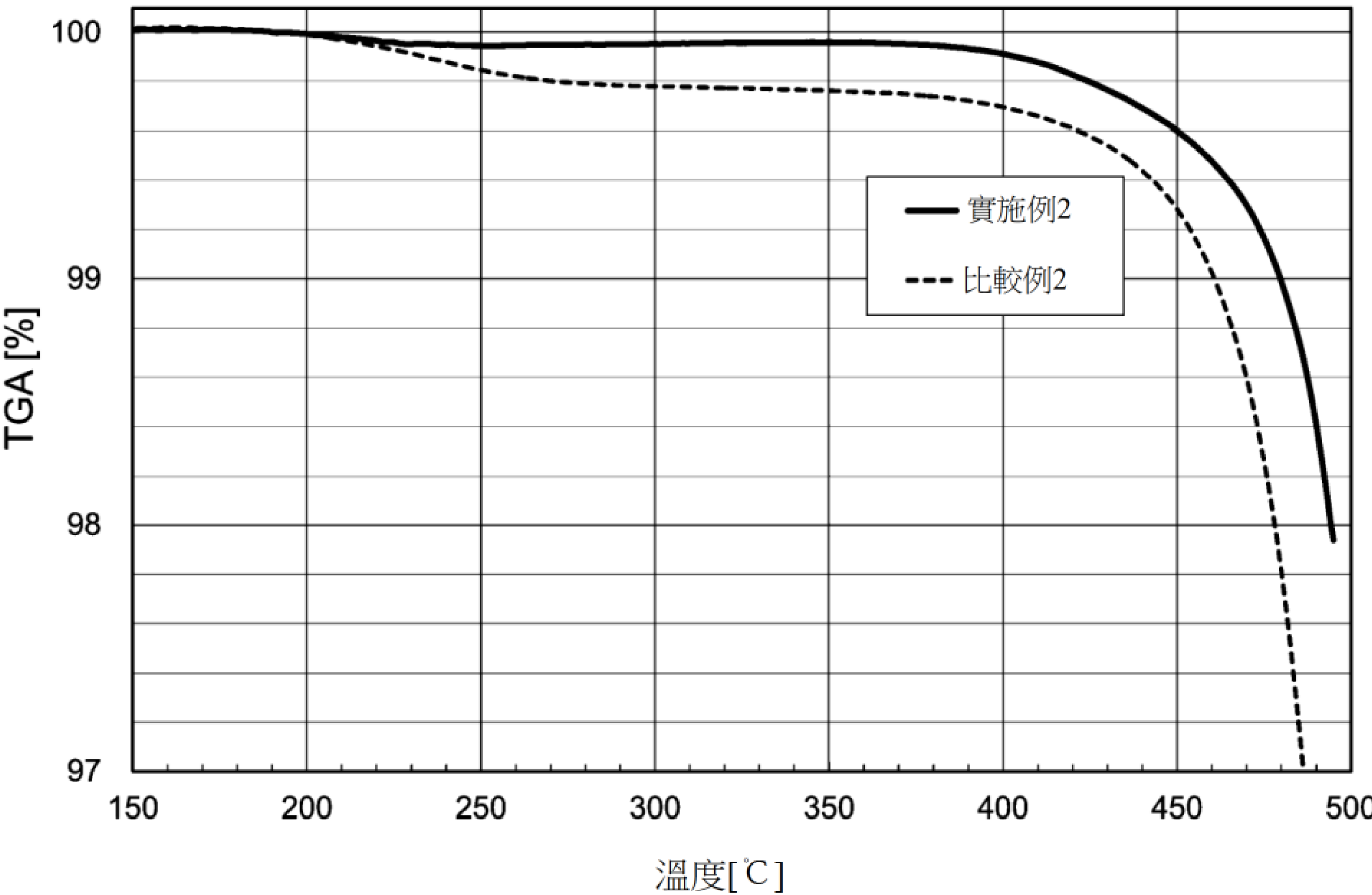
【請求項17】

一種可撓性裝置，其具有如請求項12至14中任一項之聚醯亞胺膜、及形成於上述聚醯亞胺膜上之電子元件。

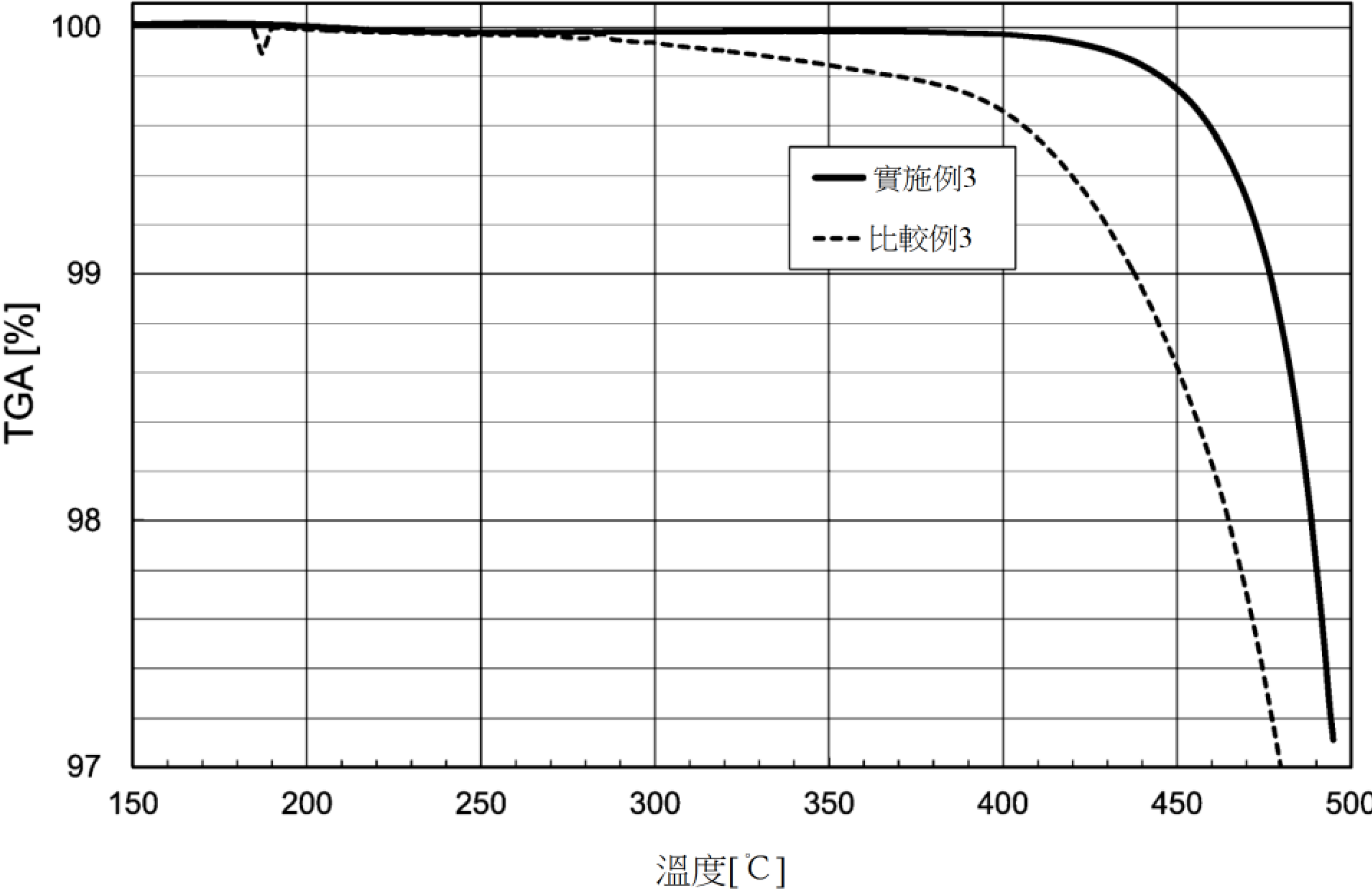
【請求項18】

一種可撓性裝置之製造方法，其係藉由如請求項16之方法形成積層體，於上述積層體之上述聚醯亞胺膜上形成電子元件後，自上述支持體剝離上述聚醯亞胺膜。

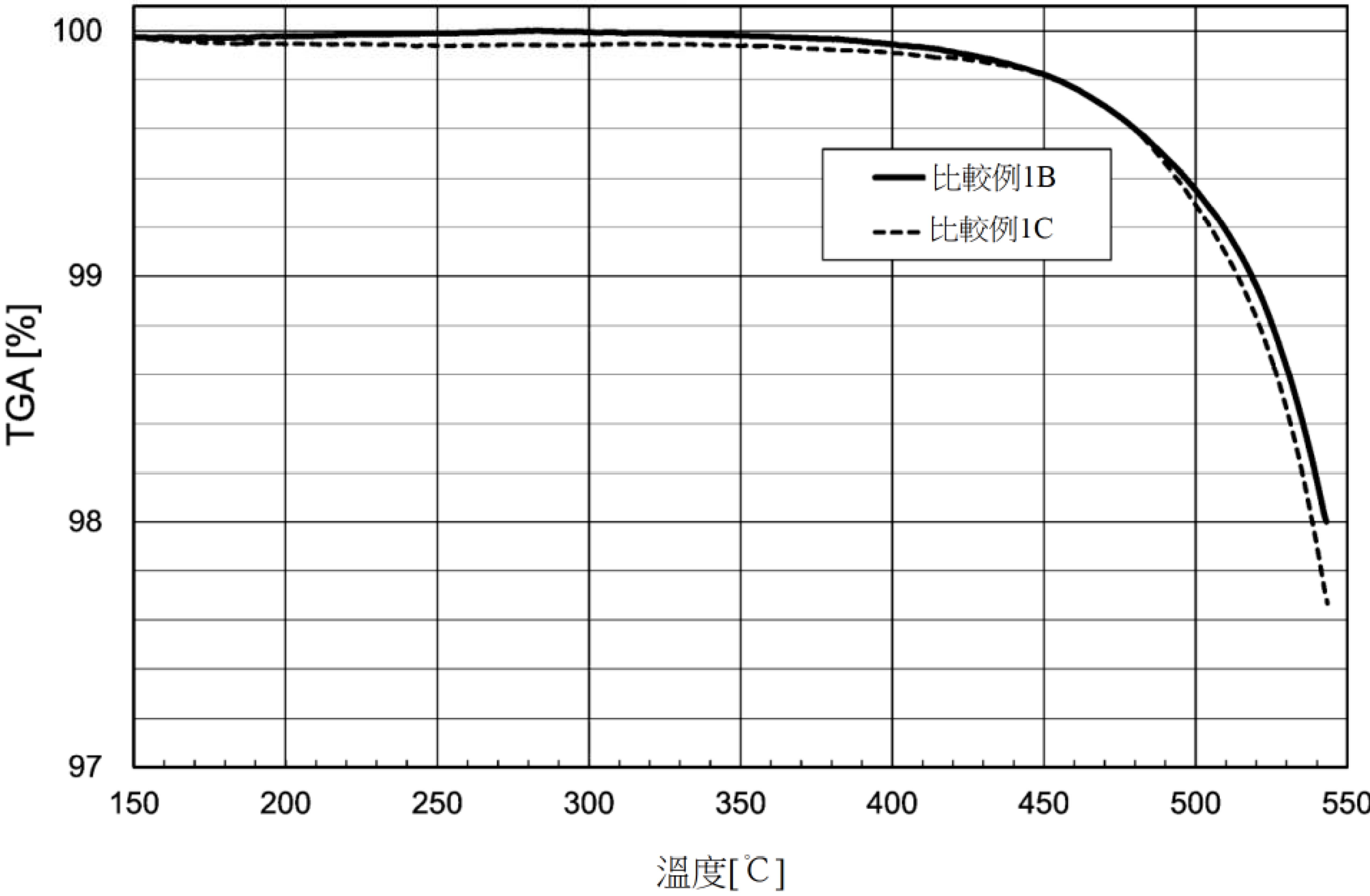
【發明圖式】



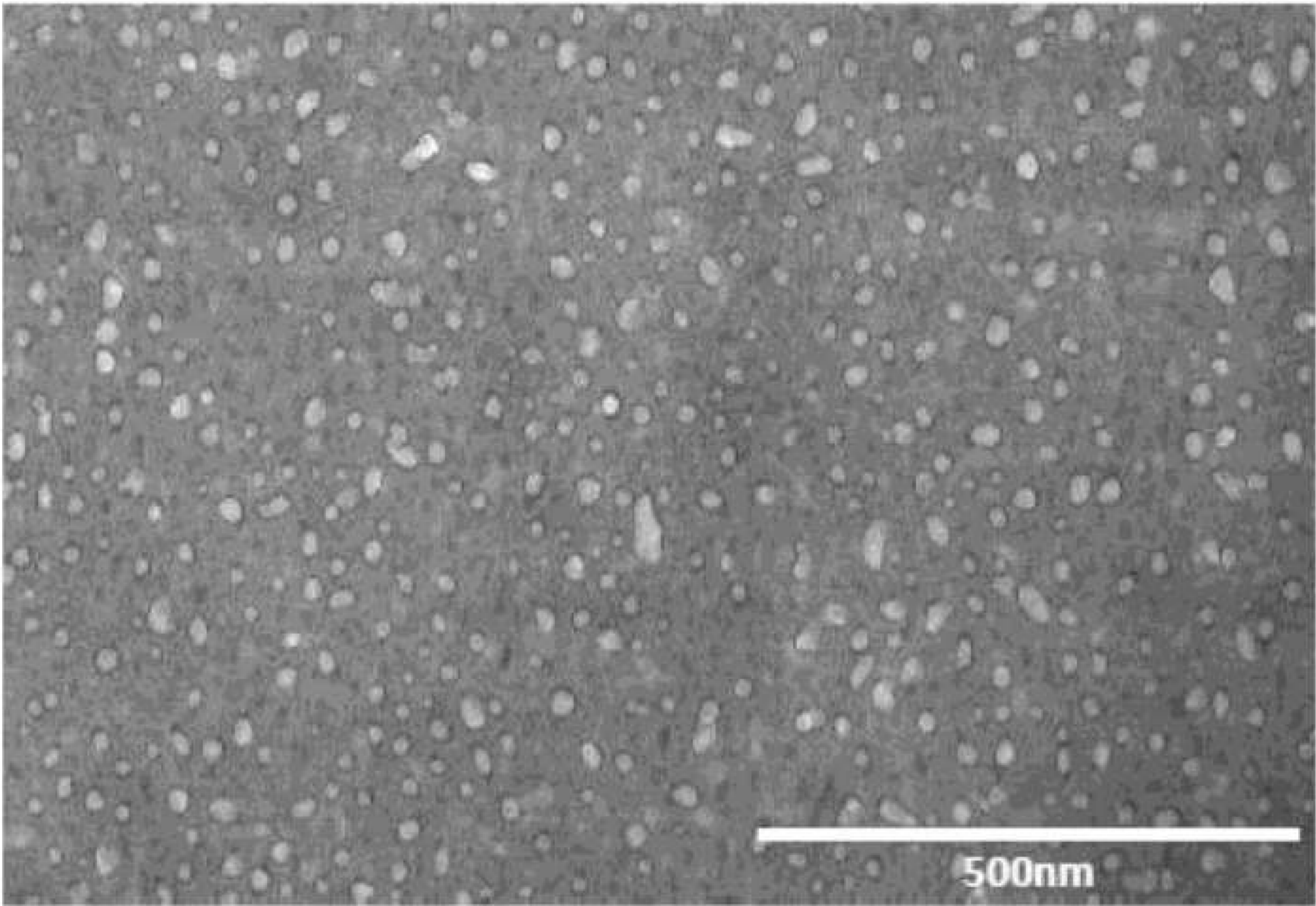
【圖1】



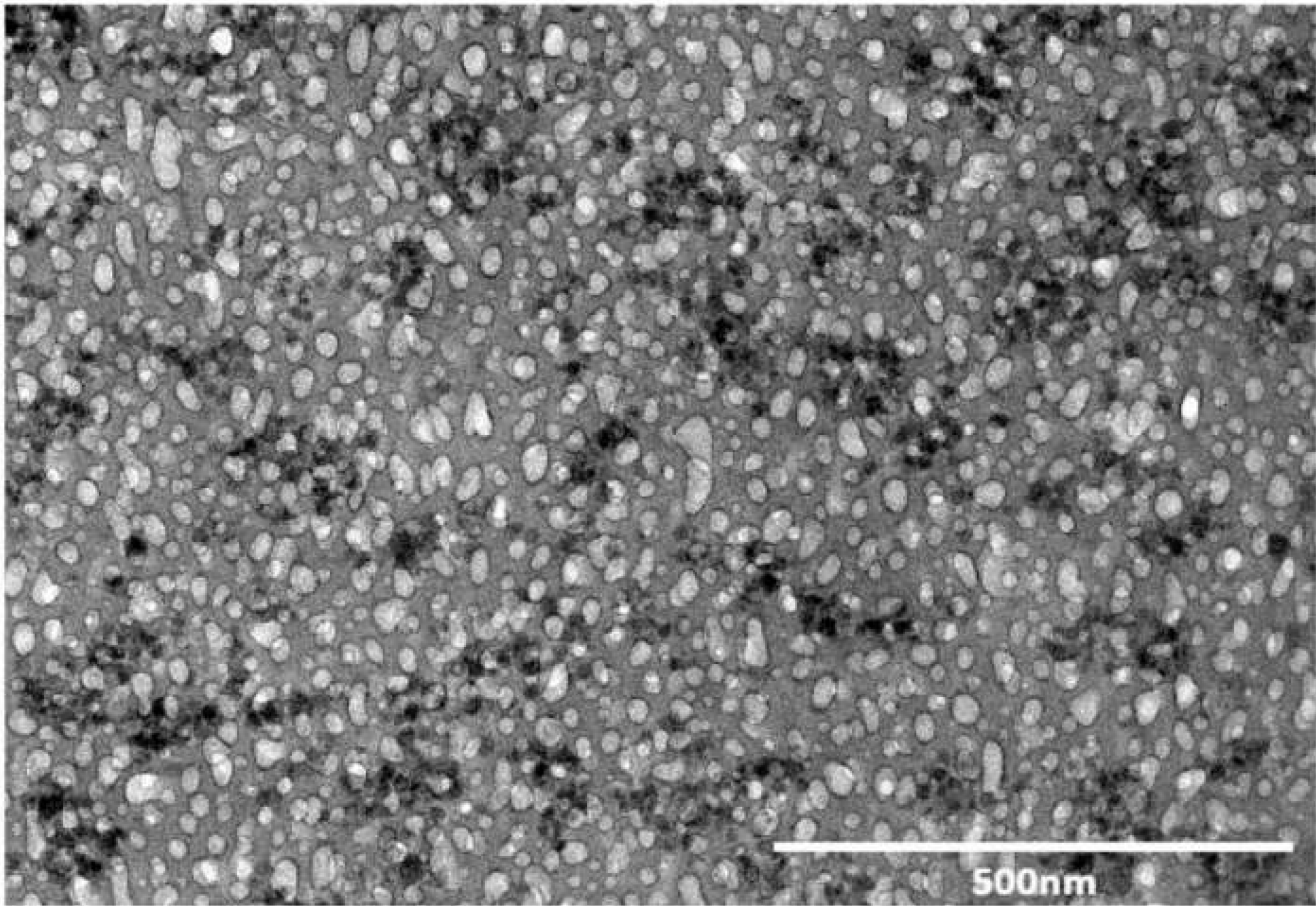
【圖2】



【圖3】



【圖4】



【圖5】