



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115803365 B

(45) 授权公告日 2024. 07. 30

(21) 申请号 202180045105.7

(22) 申请日 2021.05.31

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115803365 A

(43) 申请公布日 2023.03.14

(30) 优先权数据
2020-107900 2020.06.23 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.12.23

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/020630 2021.05.31

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/261177 JA 2021.12.30

(73) 专利权人 株式会社钟化
地址 日本大阪府

(72) 发明人 中山博文

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.
C08G 73/10 (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 115803365 A, 2023.03.14
审查员 孟浩文

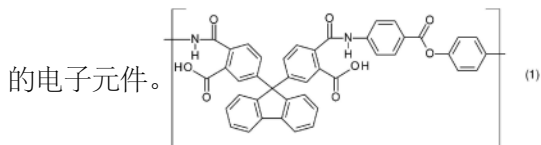
权利要求书2页 说明书18页

(54) 发明名称

聚酰胺酸、聚酰胺酸溶液、聚酰亚胺、聚酰亚胺膜、层叠体、层叠体的制造方法及电子器件

(57) 摘要

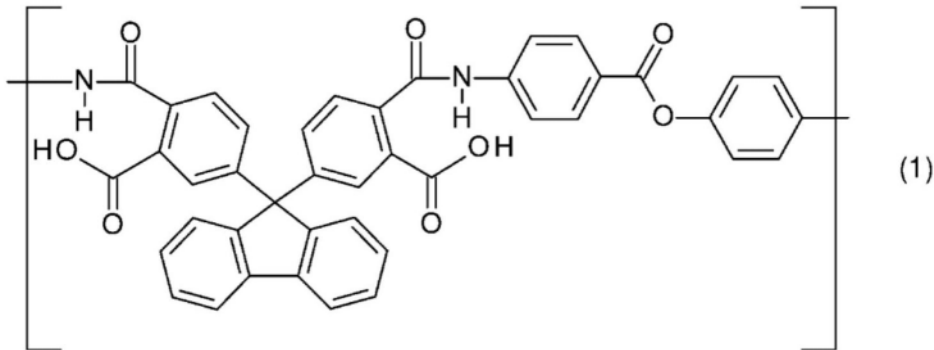
聚酰胺酸包含下述化学式(1)所示的结构单元。聚酰胺酸溶液含有包含下述化学式(1)所示的结构单元的聚酰胺酸和有机溶剂。聚酰亚胺为包含下述化学式(1)所示的结构单元的聚酰胺酸的酰亚胺化物。聚酰亚胺膜含有包含下述化学式(1)所示的结构单元的聚酰胺酸的酰亚胺化物。层叠体具有支撑体和聚酰亚胺膜,所述聚酰亚胺膜含有包含下述化学式(1)所示的结构单元的聚酰胺酸的酰亚胺化物。电子器件具有:含有包含下述化学式(1)所示的结构单元的聚酰胺酸的酰亚胺化物的聚酰亚胺膜、和配置于聚酰亚胺膜上



1. 一种聚酰胺酸, 其以相对于全部结构单元为1摩尔%以上且50摩尔%以下的范围包含下述化学式(1)所示的结构单元,

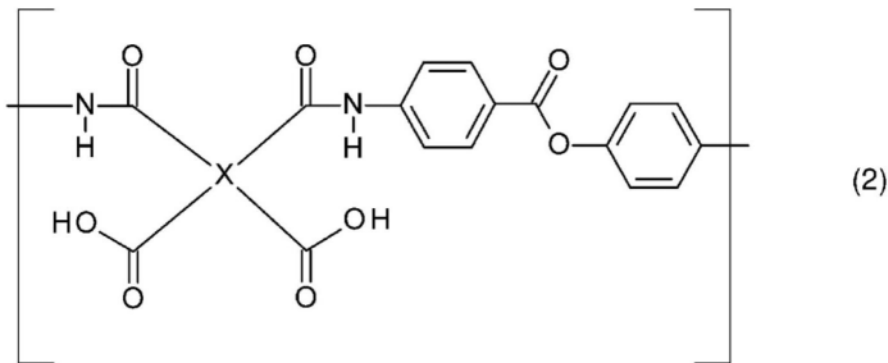
所述聚酰胺酸的酰亚胺化物, 即聚酰亚胺的1%失重温度为500℃以上,

所述1%失重温度为: 使用差热热重同时测定装置, 在氮气气氛下、以20℃/分钟的条件从25℃升温至650℃, 将测定温度150℃下的试样重量作为基准, 相对于该基准的重量减少1重量%时的测定温度,



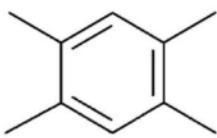
所述聚酰胺酸中, 相对于全部二胺残基, 4-氨基苯基-4-氨基苯甲酸酯残基的含有率为大于70摩尔%且100摩尔%以下。

2. 根据权利要求1所述的聚酰胺酸, 其还包含下述通式(2)所示的结构单元,

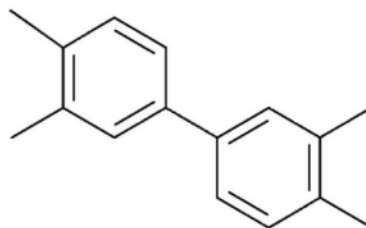


所述通式(2)中, X表示与所述化学式(1)中的四羧酸二酐残基不同的4价的有机基团。

3. 根据权利要求2所述的聚酰胺酸, 其中, 所述通式(2)中的X为选自由下述化学式(3)所示的4价的有机基团及下述化学式(4)所示的4价的有机基团组成的组中的一种以上,



(3)



(4)

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的聚酰胺酸, 其中, 四羧酸二酐残基的总物质的量除以二胺残基的总物质的量所得的物质的量比为0.900以上且不足1.100。

5. 根据权利要求3所述的聚酰胺酸, 其中, 相对于全部四羧酸二酐残基, 9,9-双(3,4-二

羧基苯基) 芴二酞残基、所述化学式(3)所示的4价的有机基团及所述化学式(4)所示的4价的有机基团的合计含有率为100摩尔%。

6. 一种聚酰胺酸溶液,其含有权利要求1~5中任一项所述的聚酰胺酸和有机溶剂。
7. 一种聚酰亚胺,其为权利要求1~5中任一项所述的聚酰胺酸的酰亚胺化物。
8. 根据权利要求7所述的聚酰亚胺,其玻璃化转变温度为400℃以上。
9. 一种聚酰亚胺膜,其包含权利要求7或8所述的聚酰亚胺。
10. 根据权利要求9所述的聚酰亚胺膜,其黄色指数为25以下。
11. 根据权利要求9所述的聚酰亚胺膜,其雾度不足1.0%。
12. 一种层叠体,其具有支撑体和权利要求9~11中任一项所述的聚酰亚胺膜。
13. 一种层叠体的制造方法,其是具有支撑体和聚酰亚胺膜的层叠体的制造方法,其中,将权利要求6所述的聚酰胺酸溶液涂布于支撑体上,由此形成包含所述聚酰胺酸的涂布膜,对所述涂布膜进行加热从而对所述聚酰胺酸进行酰亚胺化。
14. 一种电子器件,其具有:权利要求9~11中任一项所述的聚酰亚胺膜、和配置于所述聚酰亚胺膜上的电子元件。
15. 一种电子器件的制造方法,其中,将权利要求6所述的聚酰胺酸溶液涂布于支撑体上,由此形成包含所述聚酰胺酸的涂布膜,对所述涂布膜进行加热而将所述聚酰胺酸酰亚胺化,由此形成聚酰亚胺膜,在所述聚酰亚胺膜形成电子元件,从所述支撑体将形成有所述电子元件的所述聚酰亚胺膜剥离。

聚酰胺酸、聚酰胺酸溶液、聚酰亚胺、聚酰亚胺膜、层叠体、层叠体的制造方法及电子器件

技术领域

[0001] 本发明涉及聚酰胺酸、聚酰胺酸溶液、聚酰亚胺、聚酰亚胺膜、层叠体、层叠体的制造方法及电子器件。本发明还涉及使用了聚酰亚胺的电子器件材料、薄膜晶体管(TFT)基板、柔性显示器基板、滤色器、印刷物、光学材料、图像显示装置(更具体而言为液晶显示装置、有机EL、电子纸等)、3D显示器、太阳能电池、触摸面板、透明导电膜基板、及目前使用玻璃的构件的替代材料。

背景技术

[0002] 随着液晶显示器、有机EL、电子纸等显示器、太阳能电池、触摸面板等电子器件的快速的进步,器件的薄型化、轻量化、柔性化正在进展。这些器件中,使用聚酰亚胺作为基板材料来代替玻璃基板。

[0003] 这些器件中,在基板上形成各种电子元件、例如薄膜晶体管、透明电极等,这些电子元件的形成需要高温工艺。聚酰亚胺具有足以适应高温工艺的耐热性,热膨胀系数(CTE)也与玻璃基板、电子元件接近,因此不易产生内部应力、适于柔性显示器等的基板材料。

[0004] 通常芳香族聚酰亚胺因分子内共轭、电荷转移(CT)络合物的形成而着色为黄褐色,但在顶部发光型的有机EL等中,从基板的相反侧取出光,因此对基板不要求透明性,使用从前的芳香族聚酰亚胺。但是,如透明显示器、底部发光型的有机EL、液晶显示器那样从显示元件发出的光通过基板射出的情况下,或者为了使智能电话等为全屏显示器(无缺口)而将传感器、相机组件配置于基板的背面的情况下,对基板也要求高的光学特性(更具体而言为透明性等)。

[0005] 基于这样的背景,要求具有与现有的芳香族聚酰亚胺同等的耐热性、并且透明性优异的材料。

[0006] 为了减少聚酰亚胺的着色,已知有使用脂肪族系单体来抑制CT络合物的形成的技术(专利文献1及2)、及使用具有氟原子、硫原子的单体来提高透明性的技术(专利文献3)。

[0007] 专利文献1及2中记载的聚酰亚胺的透明性高、CTE也低,但由于具有脂肪族结构,因此热分解温度低、难以应用于形成电子元件时的高温工艺。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开2016-29177号公报

[0011] 专利文献2:日本特开2012-41530号公报

[0012] 专利文献3:日本特开2014-70139号公报

发明内容

[0013] 发明要解决的问题

[0014] 根据本发明人的研究可知:专利文献3中记载的聚酰亚胺透明性高,但包含氟原

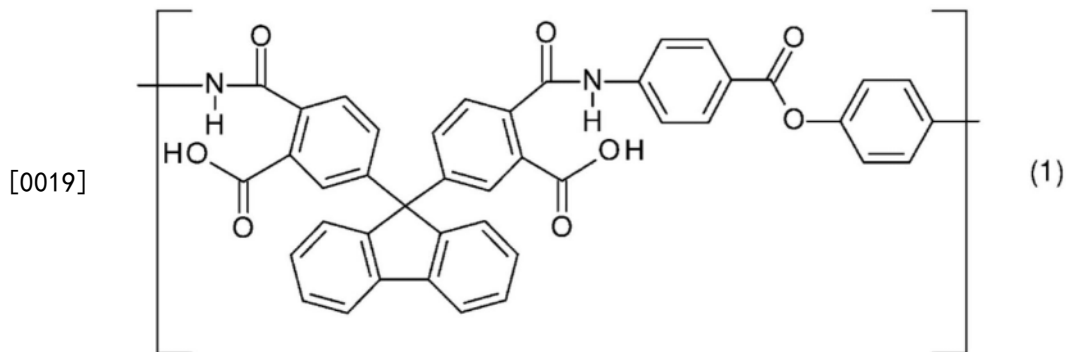
子,因此因表面自由能的降低而有可能导致与形成于聚酰亚胺基板上的阻挡膜、电子元件的密合性变低、在高温工艺中在与聚酰亚胺的界面发生剥离。另外,根据本发明人的研究可知:专利文献3中记载的聚酰亚胺因在高温工艺中产生的氟系的分解气体而可能在聚酰亚胺与阻挡膜、电子元件之间发生密合性不良。

[0015] 本发明是鉴于上述情况而作出的,其目的在于,提供透明性优异、具有高耐热性、在高温工艺中能够确保与无机材料(更具体而言,玻璃基板、阻挡膜等)的密合性的聚酰亚胺及作为其前体的聚酰胺酸。进而,目的还在于,提供使用该聚酰亚胺及聚酰胺酸制造的、要求耐热性及透明性的制品或构件。特别是目的在于,提供本发明的聚酰亚胺膜形成于玻璃、金属、金属氧化物及单晶硅等无机物表面的制品或构件。

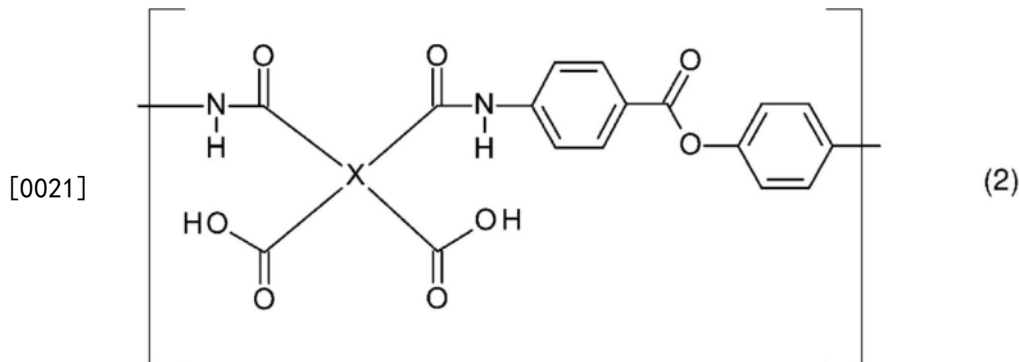
[0016] 用于解决问题的方案

[0017] 本发明人进行了深入研究,结果发现,将具有茛骨架(茛结构)的特定的聚酰胺酸进行酰亚胺化而得到的聚酰亚胺的透明性优异、具有高耐热性、在高温工艺中能够确保与玻璃基板、阻挡膜的密合性,从而完成了本发明。

[0018] 本发明的聚酰胺酸包含下述化学式(1)所示的结构单元。



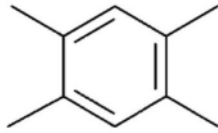
[0020] 本发明的一实施方式的聚酰胺酸还包含下述通式(2)所示的结构单元。



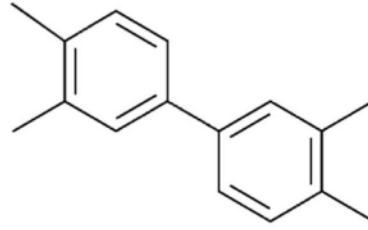
[0022] 前述通式(2)中,X表示与前述化学式(1)中的四羧酸二酐残基不同的4价的有机基团。

[0023] 本发明的聚酰胺酸的一实施方式中,前述通式(2)中的X为选自由下述化学式(3)所示的4价的有机基团及下述化学式(4)所示的4价的有机基团组成的组中的一种以上。

[0024]



(3)



(4)

[0025] 本发明的聚酰胺酸的一实施方式中,前述化学式(1)所示的结构单元的含有率相对于全部结构单元为1摩尔%以上。

[0026] 本发明的聚酰胺酸的一实施方式中,四羧酸二酐残基的总物质的量除以二胺残基的总物质的量所得的物质的量比为0.900以上且不足1.100。

[0027] 本发明的聚酰胺酸溶液含有本发明的聚酰胺酸和有机溶剂。

[0028] 本发明的聚酰亚胺为本发明的聚酰胺酸的酰亚胺化物。

[0029] 本发明的聚酰亚胺优选1%失重温度为500℃以上。另外,本发明的聚酰亚胺优选玻璃化转变温度为400℃以上。

[0030] 本发明的聚酰亚胺膜包含本发明的聚酰亚胺。

[0031] 本发明的聚酰亚胺膜的黄色指数优选为25以下。另外,本发明的聚酰亚胺膜的雾度优选不足1.0%。

[0032] 本发明的层叠体具有支撑体和本发明的聚酰亚胺膜。

[0033] 本发明的层叠体的制造方法中,将本发明的聚酰胺酸溶液涂布于支撑体上,由此形成包含前述聚酰胺酸的涂布膜,对前述涂布膜进行加热而使前述聚酰胺酸酰亚胺化。

[0034] 本发明的电子器件具有本发明的聚酰亚胺膜和配置于前述聚酰亚胺膜上的电子元件。

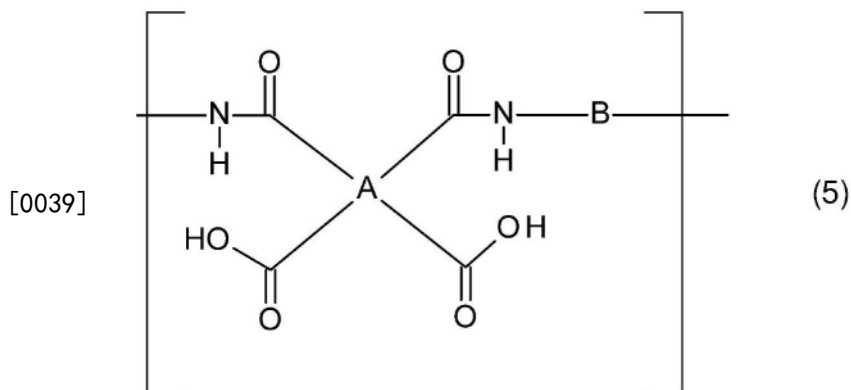
[0035] 发明的效果

[0036] 使用本发明的聚酰胺酸制造的聚酰亚胺的透明性及耐热性优异、在高温工艺中能够确保与无机材料的密合性。因此,使用本发明的聚酰胺酸制造的聚酰亚胺适合作为要求透明性及耐热性、并且经过高温工艺而制造出的电子器件的材料。

具体实施方式

[0037] 以下,详细地对本发明的适宜的实施例进行说明,但本发明不限于这些。

[0038] 首先,对本说明书中使用的术语进行说明。“结构单元”是指构成聚合物的重复单元。“聚酰胺酸”为包含下述通式(5)所示的结构单元(以下、有时记载为“结构单元(5)”)的聚合物。



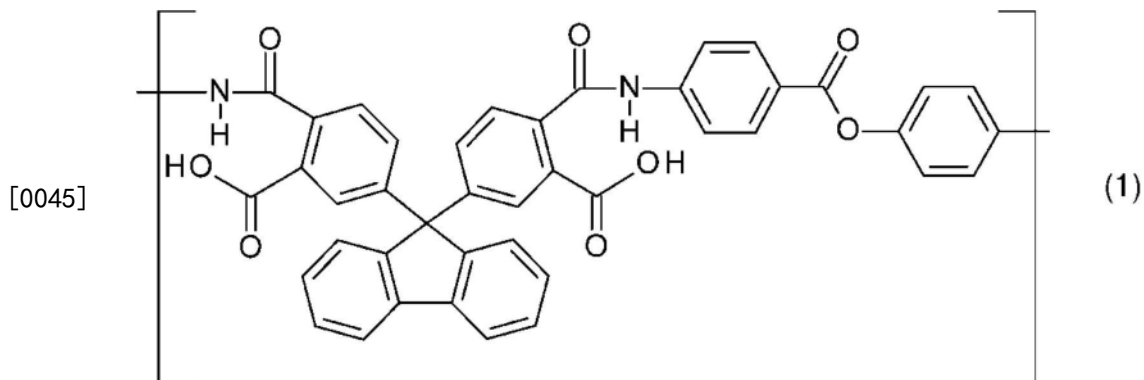
[0040] 通式(5)中,A表示四羧酸二酐残基(源自四羧酸二酐的4价的有机基团),B表示二胺残基(源自二胺的2价的有机基团)。

[0041] 结构单元(5)相对于构成聚酰胺酸的全部结构单元的含有率例如为50摩尔%以上且100摩尔%以下、优选为60摩尔%以上且100摩尔%以下、更优选为70摩尔%以上且100摩尔%以下、进一步优选为80摩尔%以上且100摩尔%以下、进一步更优选为90摩尔%以上且100摩尔%以下,也可以为100摩尔%。

[0042] “1%失重温度”为,将测定温度150℃下的聚酰亚胺的重量作为基准(100重量%),相对于上述基准的重量减少1重量%时的测定温度。1%失重温度的测定方法为与后述的实施例相同的方法或依据其的方法。

[0043] 以下,有时在化合物名之后加上“系”来将化合物及其衍生物概括性地进行统称。在化合物名之后加上“系”来表示聚合物名的情况下,是指聚合物的重复单元源自化合物或其衍生物。另外,有时将四羧酸二酐记载为“酸二酐”。

[0044] 本实施方式的聚酰胺酸包含下述化学式(1)所示的结构单元(以下、有时记载为“结构单元(1)”)。

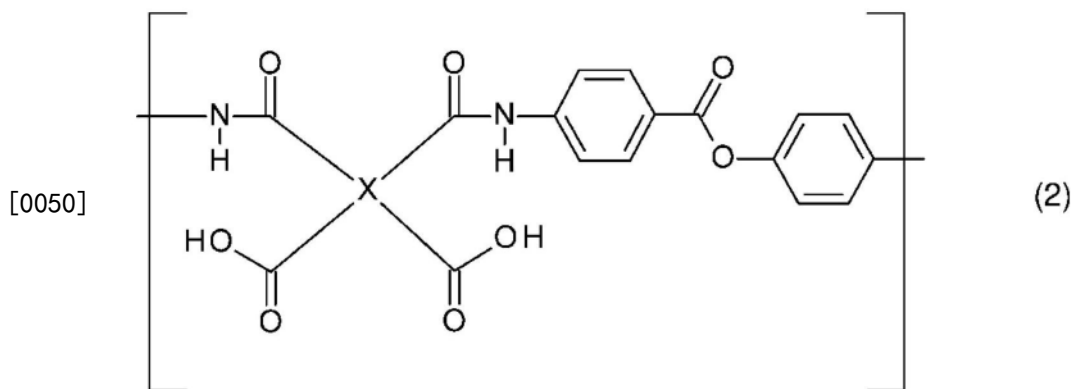


[0046] 结构单元(1)具有源自9,9-双(3,4-二羧基苯基)芴二酐(以下、有时记载为“BPAF”)的部分结构和源自4-氨基苯基-4-氨基苯甲酸酯(以下、有时记载为“4-BAAB”)的部分结构。即,结构单元(1)具有BPAF残基作为上述的通式(5)中的A,并且具有4-BAAB残基作为通式(5)中的B。

[0047] 4-BAAB具有刚性的结构,因此适合作为玻璃化转变温度高的(耐热性优异的)聚酰亚胺的原料(单体)。另外,具有刚性结构的4-BAAB也适合作为抑制内部应力的产生、并且机械强度高的聚酰亚胺的原料(单体)。BPAF具有体积大的芴结构,因此适合作为耐热性及透明性优异的聚酰亚胺的原料(单体)。

[0048] 合成本实施方式的聚酰胺酸时,可以在不损害其性能的范围使用4-BAAB以外的二胺作为单体。作为4-BAAB以外的二胺,例如可举出:1,4-二氨基环己烷、对苯二胺、间苯二胺、4,4'-氧二苯胺、3,4'-氧二苯胺、2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基二苯基醚、4,4'-二氨基苯甲酰苯胺、N,N'-双(4-氨基苯基)对苯二甲酰胺、4,4'-二氨基二苯基砷、间联甲苯胺、邻联甲苯胺、4,4'-双(氨基苯氧基)联苯、2-(4-氨基苯基)-6-氨基苯并噻唑、3,5-二氨基苯甲酸、4,4'-二氨基-3,3'-二羟基联苯、4,4'-亚甲基双(环己烷胺)、1,3-双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷及它们的衍生物,这些可以单独使用或使用2种以上。从提高耐热性、提高机械强度及降低内部应力的观点出发,作为4-BAAB以外的二胺,优选自由对苯二胺及4,4'-二氨基苯甲酰苯胺组成的组中的一种以上,更优选对苯二胺。从提高透明性、提高耐热性、提高机械强度及降低内部应力的观点出发,4-BAAB残基相对于构成聚酰胺酸的全部二胺残基的含有率优选为50摩尔%以上、更优选为70摩尔%以上、进一步优选为80摩尔%以上,也可以为100摩尔%。

[0049] 对于本实施方式的聚酰胺酸,从提高透明性及降低内部应力的观点出发,优选在结构单元(1)的基础上还包含下述通式(2)所示的结构单元(以下、有时记载为“结构单元(2)”)。本实施方式的聚酰胺酸包含结构单元(1)及结构单元(2)的情况下,聚酰胺酸中的结构单元(1)与结构单元(2)的排列可以为无规,也可以为嵌段。

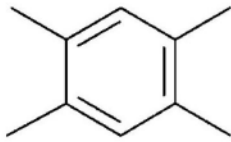


[0051] 通式(2)中,X表示与化学式(1)中的四羧酸二酐残基不同的4价的有机基团。X可以为1种,也可以为2种以上。

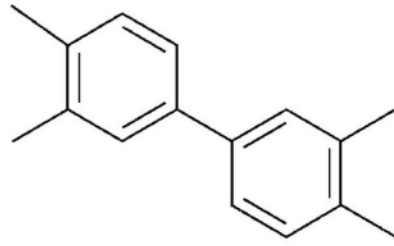
[0052] 作为用于形成结构单元(2)的酸二酐(提供通式(2)中的X的酸二酐)的适宜的例子,可举出均苯四甲酸二酐(以下、有时记载为“PMDA”)、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(以下、有时记载为“BPDA”)、对亚苯基双偏苯三酸酯二酐(p-phenylenebis(trimellitateanhydride))、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、2,2',3,3'-联苯四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、4,4'-氧二苯二甲酸酐、4,4'-(六氟亚异丙基)二苯二甲酸酐、二环己基-3,3',4,4'-四羧酸二酐、1,2,4,5-环己烷四羧酸二酐、环丁烷四羧酸二酐、2'-氧代二螺[双环[2.2.1]庚烷-2,1'-环庚烷-3,2'-双环[2.2.1]庚烷]-5,5'-6,6'-四羧酸二酐及它们的衍生物,这些可以单独使用或使用2种以上。

[0053] 从提高耐热性、提高机械强度及降低内部应力的观点出发,作为提供通式(2)中的X的酸二酐,优选自由PMDA及BPDA组成的组中的一种以上,更优选BPDA。使用PMDA作为酸二酐的情况下,通式(2)中的X为下述化学式(3)所示的4价的有机基团。另外,使用BPDA作为酸二酐的情况下,通式(2)中的X为下述化学式(4)所示的4价的有机基团。

[0054]



(3)



(4)

[0055] 本实施方式的聚酰胺酸包含PMDA残基及BPDA残基中的至少一者的情况下,从提高透明性、提高耐热性、提高机械强度及降低内部应力的观点出发,相对于构成聚酰胺酸的全部酸二酐残基,BPAF残基、PMDA残基及BPDA残基的合计含有率优选为60摩尔%以上、更优选为70摩尔%以上、进一步优选为80摩尔%以上,也可以为100摩尔%。

[0056] 特别是BPAF残基具有源自茛结构的体积大的结构,能够有助于提高耐热性、提高透明性及降低黄色指数,而且仅包含少量就能够抑制聚酰亚胺的结晶化。因此,包含BPAF残基的结构单元(1)的含有率相对于本实施方式的聚酰胺酸的全部结构单元优选为1摩尔%以上、更优选为3摩尔%以上、进一步优选为5摩尔%以上、进一步更优选为10摩尔%以上。另外,从降低内部应力的观点出发,包含BPAF残基的结构单元(1)的含有率相对于本实施方式的聚酰胺酸的全部结构单元优选为50摩尔%以下、更优选为40摩尔%以下、进一步优选为30摩尔%以下。

[0057] 通过将结构单元(1)的含有率设为上述范围,能够得到抑制内部应力的产生、并且高透明性、低黄色指数及高耐热性的聚酰亚胺。

[0058] 本实施方式的聚酰胺酸包含结构单元(1)及结构单元(2)的情况下,从提高透明性、提高耐热性、提高机械强度及降低内部应力的观点出发,相对于构成聚酰胺酸的全部结构单元,结构单元(1)及结构单元(2)的合计含有率优选为50摩尔%以上、更优选为70摩尔%以上、进一步优选为80摩尔%以上,也可以为100摩尔%。

[0059] 为了得到透明性及耐热性更优异、在高温工艺中能够更可靠地确保与无机材料的密合性的聚酰亚胺,本实施方式的聚酰胺酸优选满足下述条件1、更优选满足下述条件2、进一步优选满足下述条件3、进一步更优选满足下述条件4。

[0060] 条件1:聚酰胺酸包含PMDA残基及BPDA残基中的至少一者,并且相对于构成聚酰胺酸的全部四羧酸二酐残基,BPAF残基、PMDA残基及BPDA残基的合计含有率为100摩尔%。

[0061] 条件2:满足上述条件1,并且相对于构成聚酰胺酸的全部二胺残基,4-BAAB残基的含有率为50摩尔%以上且100摩尔%以下。

[0062] 条件3:满足上述条件1,并且结构单元(1)的含有率相对于聚酰胺酸的全部结构单元为1摩尔%以上且30摩尔%以下。

[0063] 条件4:满足上述条件2,并且结构单元(1)的含有率相对于聚酰胺酸的全部结构单元为1摩尔%以上且30摩尔%以下。

[0064] 从抑制由聚酰亚胺形成时的未反应单体的残存所引起透明性降低的观点出发,四羧酸二酐残基的总物质的量除以二胺残基的总物质的量所得的物质的量比(摩尔比)优选为0.900以上且不足1.100、更优选为0.950以上且1.080以下、进一步优选为1.000以上且

1.050以下。通过将物质的量比调整为上述的范围内,可得到透明性优异的聚酰亚胺。

[0065] 本发明的聚酰胺酸可以通过公知的通常的方法来合成,例如,可以通过使二胺与四羧酸二酐在有机溶剂中反应来得到。对聚酰胺酸的具体的合成方法的一例进行说明。首先,在氩、氮等非活性气体气氛中,使二胺在有机溶剂中溶解或以浆料状分散,制备二胺溶液。然后,使四羧酸二酐为在有机溶剂中溶解或以浆料状分散的状态后、或者以固体的状态,添加至上述二胺溶液中。

[0066] 使用二胺和四羧酸二酐来合成聚酰胺酸的情况下,通过调整二胺的物质的量(使用多种二胺的情况下为各二胺的物质的量)和四羧酸二酐的物质的量(使用多种四羧酸二酐的情况下为各四羧酸二酐的物质的量),能够得到期望的聚酰胺酸(二胺与四羧酸二酐的聚合物)。聚酰胺酸中的各残基的物质的量比(摩尔比)例如与在聚酰胺酸的合成中使用的各单体(二胺及四羧酸二酐)的物质的量比一致。另外,通过将2种聚酰胺酸混合,也能够得到含有多种四羧酸二酐残基及多种二胺残基的聚酰胺酸。二胺与四羧酸二酐的反应、即聚酰胺酸的合成反应的温度条件没有特别限定,例如为20℃以上且150℃以下的范围。聚酰胺酸的合成反应的反应时间例如为10分钟以上且30小时以下的范围。

[0067] 聚酰胺酸的合成中使用的有机溶剂优选可将使用的四羧酸二酐及二胺溶解的溶剂,更优选可将生成的聚酰胺酸溶解的溶剂。作为聚酰胺酸的合成中使用的有机溶剂,例如,可举出四甲基脲、N,N-二甲基乙基脲这样的脲系溶剂;二甲基亚砷这样的亚砷系溶剂;二苯基砷、四甲基砷这样的砷系溶剂;N,N-二甲基乙酰胺(DMAC)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N-二乙基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、六甲基磷酸三酰胺等酰胺系溶剂; γ -丁内酯等酯系溶剂;氯仿、二氯甲烷等卤代烷基系溶剂;苯、甲苯等芳香族烃系溶剂;苯酚、甲酚等酚系溶剂;环戊酮等酮系溶剂;四氢呋喃、1,3-二氧戊环、1,4-二噁烷、二甲基醚、二乙基醚、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇二甲基醚、对甲酚甲基醚等醚系溶剂。通常这些溶剂可以单独使用,也可以根据需要适宜组合使用2种以上。为了提高聚酰胺酸的溶解性及反应性,作为聚酰胺酸的合成反应中使用的有机溶剂,优选选自由酰胺系溶剂、酮系溶剂、酯系溶剂及醚系溶剂组成的组中的一种以上的溶剂,更优选酰胺系溶剂(更具体而言,DMF、DMAC、NMP等)。另外,聚酰胺酸的合成反应优选在氩、氮等非活性气体气氛下进行。

[0068] 本实施方式的聚酰胺酸的重均分子量根据其用途也不同,优选为10,000以上且1,000,000以下的范围、更优选为20,000以上且500,000以下的范围、进一步优选为30,000以上且200,000以下的范围。重均分子量为10,000以上时,容易将聚酰胺酸、或使用聚酰胺酸得到的聚酰亚胺制成涂布膜或聚酰亚胺膜(薄膜)。另一方面,重均分子量为1,000,000以下时,对于溶剂显示充分的溶解性,因此使用后述的聚酰胺酸溶液可得到表面平滑且厚度均匀的涂布膜或聚酰亚胺膜。此处使用的重均分子量是指使用凝胶渗透色谱(GPC)测定的聚环氧乙烷换算值。

[0069] 本实施方式的聚酰亚胺为上述的本实施方式的聚酰胺酸的酰亚胺化物。本实施方式的聚酰亚胺可以通过公知的方法得到,其制造方法没有特别限制。以下,对将上述聚酰胺酸酰亚胺化来得到本实施方式的聚酰亚胺的方法的一例进行说明。酰亚胺化通过使聚酰胺酸脱水闭环来进行。该脱水闭环可以通过使用共沸溶剂的共沸法、热方法或化学方法来进行。另外,由聚酰胺酸向聚酰亚胺的酰亚胺化可以采用1%以上且100%以下的任意比例。即,可以合成一部分被酰亚胺化而得的聚酰胺酸。特别是通过加热升温进行酰亚胺化的情

况下,由聚酰胺酸向聚酰亚胺的闭环反应与聚酰胺酸的水解同时进行,有可能制成聚酰亚胺时的分子量变得低于聚酰胺酸的分子量、或因通过水解而生成的二胺的氧化等而着色,因此从提高透明性、提高机械特性的观点出发,优选在形成后述的聚酰亚胺膜之前预先将聚酰胺酸溶液中的聚酰胺酸的一部分酰亚胺化。本说明书中,有时将一部分进行酰亚胺化的聚酰胺酸也记载为“聚酰胺酸”。

[0070] 本实施方式的聚酰胺酸溶液包含上述的本实施方式的聚酰胺酸和有机溶剂。此处,作为聚酰胺酸溶液中包含的有机溶剂,可以举出上述作为聚酰胺酸的合成反应中可使用的有机溶剂而例示出的有机溶剂,优选选自酰胺系溶剂、酮系溶剂、酯系溶剂及醚系溶剂组成的组中的一种以上的溶剂,更优选酰胺系溶剂(更具体而言,DMF、DMAC、NMP等)。通过上述的方法得到聚酰胺酸的情况下,可以将反应溶液(反应后的溶液)自身作为本实施方式的聚酰胺酸溶液。另外,可以将从反应溶液中去除溶剂而得到的固体的聚酰胺酸溶解于溶剂,制备本实施方式的聚酰胺酸溶液。需要说明的是,本实施方式的聚酰胺酸溶液中的聚酰胺酸的含有率没有特别限制,例如相对于聚酰胺酸溶液总量为1重量%以上且80重量%以下。

[0071] 聚酰胺酸的脱水闭环只要对聚酰胺酸进行加热而进行即可。对聚酰胺酸进行加热的方法没有特别限制,例如,可以在玻璃基板、金属板、PET薄膜(聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜)等支撑体上涂布上述本实施方式的聚酰胺酸溶液后,在温度40°C以上且500°C以下的范围内进行聚酰胺酸的热处理。根据该方法,可得到具有支撑体和配置于该支撑体上的聚酰亚胺膜(详细而言为包含本实施方式的聚酰胺酸的酰亚胺化物的聚酰亚胺膜)的本实施方式的层叠体。或者,通过在实施了利用氟系树脂的涂布等脱模处理的容器中直接放入聚酰胺酸溶液,将该聚酰胺酸溶液在减压下进行加热/干燥,由此也能够进行聚酰胺酸的脱水闭环。通过基于这些方法的聚酰胺酸的脱水闭环,能够得到聚酰亚胺。需要说明的是,上述各处理的加热时间根据进行脱水闭环的聚酰胺酸溶液的处理量、加热温度而不同,通常优选设为,处理温度达到最高温度后1分钟以上且300分钟以下的范围。另外,为了缩短加热时间、表现特性,可以将酰亚胺化剂和/或脱水催化剂添加至聚酰胺酸溶液中,对添加有该酰亚胺化剂和/或脱水催化剂的聚酰胺酸溶液通过上述方法进行加热来进行酰亚胺化。

[0072] 作为上述酰亚胺化剂,没有特别限定,可以使用叔胺。作为叔胺,优选杂环式的叔胺。作为杂环式的叔胺的优选的具体例,可以举出吡啶、甲基吡啶、喹啉、异喹啉、1,2-二甲基咪唑等。作为上述脱水催化剂,可以举出乙酸酐、丙酸酐、正丁酸酐、苯甲酸酐、三氟乙酸酐等作为优选的具体例。

[0073] 作为酰亚胺化剂的添加量,相对于聚酰胺酸的酰胺基,优选0.5倍摩尔当量以上且5.0倍摩尔当量以下、更优选0.7倍摩尔当量以上且2.5倍摩尔当量以下、进一步优选0.8倍摩尔当量以上且2.0倍摩尔当量以下。另外,作为脱水催化剂的添加量,相对于聚酰胺酸的酰胺基,优选0.5倍摩尔当量以上且10.0倍摩尔当量以下、更优选0.7倍摩尔当量以上且5.0倍摩尔当量以下、进一步优选0.8倍摩尔当量以上且3.0倍摩尔当量以下。需要说明的是,本说明书中,“聚酰胺酸的酰胺基”是指通过二胺与四羧酸二酐的聚合反应生成的酰胺基。在聚酰胺酸溶液中添加酰亚胺化剂和/或脱水催化剂时,可以不溶于有机溶剂而直接添加,也可以添加溶于有机溶剂后所得者。对于不溶于有机溶剂而直接添加的方法,有时在酰亚胺化剂和/或脱水催化剂扩散前急剧地进行反应、生成凝胶。因此,更优选将使酰亚胺化剂和/

或脱水催化剂溶于有机溶剂而得到的溶液添加至聚酰胺酸溶液中。

[0074] 本实施方式的聚酰亚胺膜(详细而言为包含本实施方式的聚酰胺酸的酰亚胺化物的聚酰亚胺膜)为无色透明、黄色指数低、具有可耐受TFT制作工序的玻璃化转变温度(耐热性),因此适于柔性显示器的透明基板材料。本实施方式的聚酰亚胺膜中的聚酰亚胺(详细而言为本实施方式的聚酰胺酸的酰亚胺化物)的含有率相对于聚酰亚胺膜总量例如为70重量%以上,优选为80重量%以上、更优选为90重量%以上、也可以为100重量%。作为聚酰亚胺膜中的聚酰亚胺以外的成分,例如,可举出后述的添加剂(更具体而言,纳米二氧化硅颗粒等)。

[0075] 本实施方式的电子器件具有:本实施方式的聚酰亚胺膜、和配置于聚酰亚胺膜上的电子元件。制造本实施方式的电子器件作为柔性显示器用的情况下,首先,将玻璃等无机基材作为支撑体,在其上形成聚酰亚胺膜。然后,在聚酰亚胺膜上配置(形成)TFT等电子元件,由此在支撑体上形成电子器件。形成TFT的工序通常在150°C以上且650°C以下的宽的温度范围内实施,但实际上为了达成期望的性能,有时也在300°C以上形成氧化物半导体层、a-Si层,根据情况进而用激光等使a-Si等结晶化。

[0076] 此时,聚酰亚胺膜的热分解温度低的情况下,有可能在电子元件形成中产生排气(out gas),以升华物形式附着于烘箱内,成为炉内污染的原因,或形成于聚酰亚胺膜上的无机膜(后述的阻挡膜等)、电子元件发生剥离,因此聚酰亚胺的1%失重温度优选为500°C以上。聚酰亚胺的1%失重温度的上限越高越好,例如为520°C。1%失重温度例如可以通过改变具有刚性结构的残基(更具体而言,4-BAAB残基、BPDA残基等)的含有率来调整。更详细而言,在TFT形成前、在聚酰亚胺膜上形成硅氧化物膜(SiO_x膜)、氮化硅膜(SiN_x膜)等无机膜作为阻挡膜。若聚酰亚胺的耐热性低,则有时在无机膜层叠后的高温工艺中因聚酰亚胺的分解气体等挥发成分而导致聚酰亚胺与无机膜剥离。因此,理想的是,不仅聚酰亚胺的1%失重温度为500°C以上、而且将聚酰亚胺在400°C以上且450°C以下的范围内的温度下进行等温保持时的失重率不足1%。

[0077] 进而本发明人进行了验证,结果发现,包含氟原子的聚酰亚胺膜与不含氟原子的聚酰亚胺膜在聚酰亚胺膜与无机膜的密合性方面有明显的差异。认为这是因为包含氟原子的聚酰亚胺膜的表面自由能显著低。因此,为了抑制高温工艺中的无机膜与聚酰亚胺膜的剥离,优选聚酰亚胺的氟原子含量少,更优选为源自不含氟原子的单体的聚酰亚胺。

[0078] 另外,聚酰亚胺的玻璃化转变温度(T_g)显著低于工艺温度的情况下,有可能在电子元件形成中发生位置偏移等,因此聚酰亚胺的T_g优选为300°C以上、更优选为350°C以上、进一步优选为400°C以上。聚酰亚胺的T_g的上限越高越好,例如为450°C。另外,通常,玻璃基板的热膨胀系数比树脂小,因此在玻璃基板与聚酰亚胺膜之间产生内部应力。若作为支撑体使用的玻璃基板、电子元件与聚酰亚胺膜的层叠体的内部应力高,则包含聚酰亚胺膜的层叠体在高温的TFT形成工序中膨胀后、在冷却至常温时收缩,产生玻璃基板的翘曲、破损、聚酰亚胺膜自玻璃基板的剥离等问题。因此,在聚酰亚胺膜与玻璃基板的层叠体产生的内部应力优选为30MPa以下、更优选为25MPa以下、进一步优选为20MPa以下。

[0079] 本实施方式的聚酰亚胺可以适合用作TFT基板、触摸面板基板等显示器基板的材料。将聚酰亚胺用于上述用途时,大多采用以下方法:如上所述地在支撑体上形成电子器件(详细而言,在聚酰亚胺膜上形成有电子元件的电子器件)后,将聚酰亚胺膜从支撑体剥离。

另外,作为支撑体的材料,适合使用无碱玻璃。以下,对聚酰亚胺膜与支撑体的层叠体的制造方法的一例进行详细叙述。

[0080] 首先,在支撑体上涂布于本实施方式的聚酰胺酸溶液,形成含有包含聚酰胺酸的涂布膜和支撑体的含涂布膜的层叠体。接着,将含涂布膜的层叠体在例如温度40℃以上且200℃以下的条件下进行加热。此时的加热时间例如为3分钟以上且120分钟以下。需要说明的是,例如,也可以如将含涂布膜的层叠体在温度50℃下进行30分钟加热后、在温度100℃下进行30分钟加热等那样,设置多阶段的加热工序。接着,为了推进涂布膜中的聚酰胺酸的酰亚胺化,将含涂布膜的层叠体在例如最高温度200℃以上且500℃以下的条件下进行加热。此时的加热时间(最高温度下的加热时间)例如为1分钟以上且300分钟以下。此时,优选从低温逐渐升温至最高温度。升温速度优选为2℃/分钟以上且10℃/分钟以下、更优选为4℃/分钟以上且10℃/分钟以下。另外,最高温度优选为250℃以上且450℃以下的范围。最高温度为250℃以上时,酰亚胺化会充分进行,最高温度为450℃以下时,能够抑制聚酰亚胺的热劣化、着色。另外,也可以在到达最高温度前在任意温度下保持任意时间。酰亚胺化反应可以在空气下、减压下、或氮等非活性气体中进行,为了表现更高的透明性,优选在减压下、或氮等非活性气体中进行。另外,作为加热装置,可以使用热风烘箱、红外烘箱、真空烘箱、惰性(inert)烘箱、热板等公知的装置。经过这些工序,涂布膜中的聚酰胺酸被酰亚胺化,能够得到支撑体与聚酰亚胺膜(聚酰胺酸的酰亚胺化物)的层叠体。另外,为了缩短加热时间、表现特性,可以将酰亚胺化剂、脱水催化剂添加至聚酰胺酸溶液,将该溶液在上述方法下进行加热而进行酰亚胺化。

[0081] 从得到的支撑体与聚酰亚胺膜的层叠体将聚酰亚胺膜剥离的方法可以使用公知的方法。例如,可以用手剥离,也可以使用驱动辊、机器人等机械装置进行剥离。进而,也可以采用以下方法:在支撑体与聚酰亚胺膜之间设置剥离层的方法;在具有多个槽的基板上形成硅氧化物膜,将硅氧化物膜作为基层而形成聚酰亚胺膜,使硅氧化物的蚀刻液浸润在基板与硅氧化物膜之间,由此将聚酰亚胺膜剥离的方法。另外,也可以采用通过激光的照射使聚酰亚胺膜分离的方法。

[0082] 若在聚酰亚胺膜与支撑体(例如玻璃基板)的界面有隆起,则有在电子元件的形成中聚酰亚胺膜会剥离、或者在形成电子元件后将聚酰亚胺膜剥离时引起成品率降低的担心。需要说明的是,“隆起”是指如下状态:因在酰亚胺化时产生的副成分(更具体而言,脱离成分等)、残存溶剂而导致在聚酰亚胺膜与其他材料层(更具体而言,玻璃基板、阻挡膜等)之间产生密合性不良的状态。作为具体的“隆起”,可举出:聚酰亚胺膜自玻璃基板隆起的状态、聚酰亚胺膜的一部分被破坏而在聚酰亚胺膜与其他材料层之间发生层间剥离的状态、阻挡膜自聚酰亚胺膜隆起的状态等。例如,对于由BPDA和4-BAAB形成的聚酰亚胺,高度取向的分子链密集地堆积,酰亚胺化时产生的副成分的排气性差、容易产生隆起。根据本发明人的研究可知,通过在分子链中或末端导入体积大的结构,能够防止隆起。另外,根据本发明人的研究可知,通过组合使用具有体积大、旋转自由度低的结构的BPAF和4-BAAB,能够兼顾良好的排气性和高T_g。根据本实施方式的聚酰胺酸,由于具有包含BPAF残基及4-BAAB残基的结构单元(1),因此能够抑制隆起的产生。因此,根据本实施方式的聚酰胺酸,能够确保高温工艺中的与无机材料的密合性。

[0083] 聚酰亚胺膜的透明性可以通过依据JIS K7361-1:1997的总透光率(TT)、及依据

JIS K7136-2000的雾度进行评价。在要求高透明性的用途中使用聚酰亚胺膜的情况下,聚酰亚胺膜的总透光率优选为75%以上、更优选为80%以上。另外,在要求高透明性的用途中使用聚酰亚胺膜的情况下,聚酰亚胺膜的雾度优选为1.5%以下、更优选为1.2%以下、进一步优选为不足1.0%、也可以为0%。在要求高透明性的用途中,聚酰亚胺膜要求在整个波长区域中透过率高,聚酰亚胺膜有容易吸收短波长侧的光的倾向,膜自身大多着色为黄色。为了在要求高透明性的用途中使用聚酰亚胺膜,聚酰亚胺膜的黄色指数(YI)优选为25以下、更优选为20以下、进一步优选为15以下、也可以为0。YI可以依据JIS K7373-2006进行测定。这样赋予了透明性的聚酰亚胺膜适于玻璃代替用途等透明基板、在背面设置有传感器、相机组件的基板。

[0084] 另外,柔性显示器的光取出方式有从TFT元件侧取出光的顶部发光方式和从TFT元件的背面侧取出光的底部发光方式这2种。顶部发光方式的特征在于,光不被TFT元件遮挡,因此容易提高开口率,可得到高精细的画质,底部发光方式的特征在于,TFT元件与像素电极的对位容易,容易进行制造。TFT元件为透明时,即使为底部发光方式,也能提高开口率,因此有大型显示器采用容易制造的底部发光方式的倾向。本实施方式的聚酰亚胺膜的YI低、耐热性也优异,因此可以应用于上述任意光取出方式。

[0085] 另外,在分批型的器件制作工艺中,更优选支撑体与聚酰亚胺膜之间的密合性优异,所述分批型的器件制作工艺是指:将聚酰胺酸溶液涂布于玻璃基板等支撑体上,进行加热而酰亚胺化,形成电子元件等后,将聚酰亚胺膜剥离。此处所说的密合性是指,密合强度。在支撑体上的聚酰亚胺膜形成电子元件等后、从支撑体将形成有电子元件等的聚酰亚胺膜剥离这样的制作工艺中,若聚酰亚胺膜与支撑体的密合性优异,则能够更准确地形成或安装电子元件等。在支撑体上隔着聚酰亚胺膜配置电子元件等的制造工艺中,从生产率提高的观点出发,支撑体与聚酰亚胺膜之间的剥离强度越高越好。具体而言,上述剥离强度优选为0.05N/cm以上、更优选为0.1N/cm以上。

[0086] 如上所述的制造工艺中,从支撑体与聚酰亚胺膜的层叠体将聚酰亚胺膜剥离时,大多通过激光照射而从支撑体将聚酰亚胺膜剥离。该情况下,需要使聚酰亚胺膜吸收激光,因此要求聚酰亚胺膜的截止波长比剥离中使用的激光的波长更长。激光剥离中大多使用波长308nm的XeCl准分子激光,因此聚酰亚胺膜的截止波长优选为312nm以上、更优选为330nm以上。另一方面,若截止波长为长波长,则有聚酰亚胺膜着色为黄色的倾向,因此聚酰亚胺膜的截止波长优选为390nm以下。从兼顾透明性(低黄色度)和激光剥离的加工性的观点出发,聚酰亚胺膜的截止波长优选为320nm以上且390nm以下、更优选为330nm以上且380nm以下。需要说明的是,本说明书中的截止波长是指,通过紫外-可见光光度计测定的透过率为0.1%以下的波长。

[0087] 本实施方式的聚酰胺酸及聚酰亚胺可以直接在用于制作制品、构件的涂布、成形工艺中使用,也可以作为用于对成形为薄膜状的成形物进而进行涂布等处理的材料使用。为了用于涂布或成形工艺,可以使聚酰胺酸或聚酰亚胺根据需要溶解或分散于有机溶剂,进而,根据需要配混光固化性成分、热固化性成分、非聚合性粘结剂树脂及其他成分,制备聚酰胺酸组合物或聚酰亚胺树脂组合物。

[0088] 为了对本实施方式的聚酰胺酸及聚酰亚胺赋予加工特性、各种功能性,作为添加剂,可以配混各种有机或者无机的低分子化合物、或高分子化合物。作为添加剂,例如,可以

使用染料、表面活性剂、流平剂、增塑剂、有机硅、微粒、敏化剂等。微粒包括：由聚苯乙烯、聚四氟乙烯等形成的有机微粒；由胶体二氧化硅、碳、层状硅酸盐等形成的无机微粒等，各自可以为多孔质结构、中空结构。另外，微粒的功能及形态没有特别限定，例如，可以为颜料、可以为填料、也可以为纤维状颗粒。

[0089] 为了维持聚酰胺膜的透明性、并且提高耐热性，可以使用纳米二氧化硅颗粒作为上述添加剂，将聚酰胺酸与纳米二氧化硅颗粒复合化。从维持聚酰胺膜的透明性的观点出发，纳米二氧化硅颗粒的平均一次粒径优选为200nm以下、更优选为100nm以下、进一步优选为50nm以下，也可以为30nm以下。另一方面，从确保向聚酰胺酸的分散性的观点出发，纳米二氧化硅颗粒的平均一次粒径优选为5nm以上、更优选为10nm以上。作为将聚酰胺酸和纳米二氧化硅颗粒复合化的方法，可以使用公知的方法，例如，可举出使用在有机溶剂中分散有纳米二氧化硅颗粒的有机二氧化硅溶胶的方法。作为使用有机二氧化硅溶胶将聚酰胺酸和纳米二氧化硅颗粒复合化的方法，可以合成聚酰胺酸后，将合成的聚酰胺酸和有机二氧化硅溶胶混合，为了使纳米二氧化硅颗粒更高度地分散于聚酰胺酸中，优选在有机二氧化硅溶胶中合成聚酰胺酸。

[0090] 另外，为了提高与聚酰胺酸的相互作用，也可以用表面处理剂对纳米二氧化硅颗粒进行表面处理。作为表面处理剂，可以使用硅烷偶联剂等公知的表面处理剂。作为硅烷偶联剂，广泛已知有具有氨基或缩水甘油基等作为官能团的烷氧基硅烷化合物等，可以适宜选择。为了进一步提高与聚酰胺酸的相互作用，作为硅烷偶联剂，优选含氨基的烷氧基硅烷。作为含氨基的烷氧基硅烷的例子，可举出3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-(2-氨基乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷、3-苯基氨基丙基三甲氧基硅烷、2-氨基苯基三甲氧基硅烷及3-氨基苯基三甲氧基硅烷等，从原料的稳定性的观点出发，优选使用3-氨基丙基三乙氧基硅烷。作为纳米二氧化硅颗粒的表面处理方法，可举出将在分散液(有机二氧化硅溶胶)中添加有硅烷偶联剂的混合物在20℃以上且80℃以下的气氛温度下进行搅拌的方法。此时的搅拌时间例如为1小时以上且10小时以下。此时，可以添加促进反应的催化剂等。

[0091] 使聚酰胺酸和纳米二氧化硅颗粒复合化而成的含纳米二氧化硅颗粒的聚酰胺酸组合物优选以相对于聚酰胺酸100重量份在1重量份以上且30重量份以下的范围内包含纳米二氧化硅颗粒，更优选以1重量份以上且20重量份以下的范围内包含纳米二氧化硅颗粒。纳米二氧化硅颗粒的含量为1重量份以上时，能够提高含纳米二氧化硅颗粒的聚酰胺酸的耐热性，充分降低内部应力，纳米二氧化硅颗粒的含量为30重量份以下时，能够抑制对含纳米二氧化硅颗粒的聚酰胺酸的机械特性及透明性的不良影响。

[0092] 本实施方式的聚酰胺酸中也可以添加咪唑类作为上述功能性赋予用的添加剂。本说明书中，咪唑类是指具有1,3-二唑环(1,3-二唑环结构)的化合物。作为本实施方式的聚酰胺酸中添加的咪唑类，没有特别限定，例如，可举出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-苄基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑等。这些中，优选1,2-二甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、1-苄基-2-苯基咪唑，更优选1,2-二甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑。

[0093] 咪唑类的含量相对于聚酰胺酸的酰胺基1摩尔优选为0.005摩尔以上且0.1摩尔以下、更优选为0.01摩尔以上且0.08摩尔以下、进一步优选为0.015摩尔以上且0.050摩尔以

下。通过含有0.005摩尔以上的咪唑类,能够提高聚酰亚胺的膜强度及透明性,通过使咪唑类的含量为0.1摩尔以下,能够维持聚酰胺酸的保存稳定性、并且提高Tg、耐热性。对透明性的提高进行说明时,已知NMP这样的聚合溶剂形成基于聚酰胺酸的羧基和氢键的络合物,酰亚胺化速度慢的情况下,NMP等残存于聚酰亚胺膜中,发生氧化、分解,由此可能成为着色的原因。认为若添加咪唑类,则咪唑类与聚酰胺酸的羧基配位,促进酰亚胺化,因此NMP等不易残存于聚酰亚胺膜中,同时热酰亚胺化过程的聚酰胺酸的分解也得以抑制,因此透明性提高。

[0094] 聚酰胺酸与咪唑类的混合方法没有特别限制。从聚酰胺酸的分子量控制的容易性的观点出发,优选在聚合后的聚酰胺酸中添加咪唑类。此时,可以将咪唑类直接添加于聚酰胺酸,也可以预先将咪唑类溶解于溶剂,将该溶液添加至聚酰胺酸,添加方法没有特别限制。可以在聚合后的包含聚酰胺酸的溶液(反应后的溶液)中添加咪唑类,来制备本实施方式的聚酰胺酸溶液(包含聚酰胺酸和咪唑类的溶液)。

[0095] 另外,本实施方式的聚酰胺酸溶液中,为了表现与支撑体的适当的密合性,可以含有硅烷偶联剂。硅烷偶联剂的种类可以没有特别限制地使用公知的硅烷偶联剂,从与聚酰胺酸的反应性的观点出发,特别优选含有氨基的化合物。

[0096] 硅烷偶联剂相对于聚酰胺酸100重量份的配混比例优选为0.01重量份以上且0.50重量份以下、更优选为0.01重量份以上且0.10重量份以下、进一步优选为0.01重量份以上且0.05重量份以下。通过将硅烷偶联剂的配混比例设为0.01重量份以上,从而可充分发挥对支撑体的剥离抑制效果,通过将硅烷偶联剂的配混比例设为0.50重量份以下,聚酰胺酸的分子量降低得以抑制,因此能够抑制聚酰亚胺膜的脆化。

[0097] 可以在本实施方式的聚酰亚胺膜的表面形成金属氧化物薄膜、透明电极等各种无机薄膜。作为这些无机薄膜的制膜方法,没有特别限定,例如,可举出CVD法、溅射法、真空蒸镀法、离子镀法等PVD法等。

[0098] 本实施方式的聚酰亚胺膜除具备耐热性、低热膨胀性、透明性以外,与玻璃基板形成层叠体时产生的内部应力小、在高温工艺中能够确保与无机材料的密合性,因此优选为用于认为这些特性有效的领域及制品。例如,本实施方式的聚酰亚胺膜优选用于液晶显示装置、有机EL、电子纸等图像显示装置、印刷物、滤色器、柔性显示器、光学薄膜、3D显示器、触摸面板、透明导电膜基板、太阳能电池等,进而更优选作为目前使用玻璃的部分的替代材料。这些用途中,聚酰亚胺膜的厚度例如为1 μm 以上且200 μm 以下,优选为5 μm 以上且100 μm 以下。聚酰亚胺膜的厚度可以使用激光全息测微计(Laser Hologage)进行测定。

[0099] 另外,本实施方式的聚酰胺酸溶液可以适合用于分批型的器件制作工艺,所述分批型的器件制作工艺是指:在支撑体上涂布聚酰胺酸溶液,进行加热而酰亚胺化,形成电子元件等后,将聚酰亚胺膜剥离。因此,本实施方式中,也包含一种电子器件的制造方法,其包括在支撑体上涂布聚酰胺酸溶液、进行加热而酰亚胺化、在形成于支撑体上的聚酰亚胺膜形成电子元件等的工序。另外,所述电子器件的制造方法还可以包括从支撑体将形成有电子元件等的聚酰亚胺膜剥离的工序。

[0100] 实施例

[0101] 以下,对本发明的实施例进行说明,但本发明的范围不限于下述实施例。

[0102] <物性的测定方法及评价方法>

[0103] 首先,对聚酰亚胺的物性的测定方法及评价方法进行说明。

[0104] [黄色指数(YI)]

[0105] 对后述的实施例及比较例中得到的聚酰亚胺膜,使用紫外可见近红外分光光度计(日本分光株式会社制“V-650”),测定波长200nm以上且800nm以下的光的透过率,根据JIS K7373-2006中记载的算式,算出聚酰亚胺膜的黄色指数(YI)。

[0106] [雾度]

[0107] 对后述的实施例及比较例中得到的聚酰亚胺膜,使用积分球式雾度计(村上色彩技术研究所株式会社制“HM-150N”),通过JIS K7136-2000中记载的方法测定雾度。

[0108] [内部应力]

[0109] 用旋涂机将后述的实施例及比较例中制备的各聚酰胺酸溶液涂布于预先测量了翘曲量的Corning Incorporated制的玻璃基板(材质:无碱玻璃、厚度:0.7mm、尺寸:100mm×100mm)上,在空气中在120℃下进行30分钟加热后、在氮气气氛下在430℃下进行30分钟加热,得到在玻璃基板上具备厚度10μm的聚酰亚胺膜的层叠体。为了排除聚酰亚胺膜的吸水的影响,使层叠体在120℃下进行10分钟干燥后、使用薄膜应力测定装置(KLA-Tencor公司制“FLX-2320-S”),测定温度25℃的氮气气氛下的层叠体的翘曲量。然后,根据聚酰亚胺膜形成前的玻璃基板的翘曲量及层叠体的翘曲量,通过Stoney公式算出在玻璃基板与聚酰亚胺膜之间产生的内部应力。

[0110] [玻璃化转变温度(Tg)]

[0111] 对后述的实施例及比较例中得到的聚酰亚胺膜取样宽度3mm并且长度10mm,得到Tg测定用的试样。使用热分析装置(Hitachi High-Tech Science公司制“TMA/SS7100”),对得到的试样施加98.0mN的载荷,以10℃/分钟从20℃升温至450℃,对温度和应变量(伸长率)进行绘图,得到TMA曲线。将得到的TMA曲线的拐点的温度(与TMA曲线的微分曲线中的峰相对应的温度)作为玻璃化转变温度(Tg)。

[0112] [1%失重温度(TD1)]

[0113] 对后述的实施例及比较例中得到的聚酰亚胺膜(试样),使用差热热重同时测定装置(Hitachi High-Tech Science公司制“TG/DTA7200”),在氮气气氛下、以20℃/分钟的条件从25℃升温至650℃,将测定温度150℃下的试样重量作为基准,将相对于该基准的重量减少1重量%时的测定温度作为1%失重温度(TD1)。

[0114] [玻璃基板与聚酰亚胺膜间的隆起的有无]

[0115] 用旋涂机将后述的实施例及比较例中制备的各聚酰胺酸溶液涂布于Corning Incorporated制的玻璃基板(材质:无碱玻璃、厚度:0.7mm、尺寸:100mm×100mm)上,在空气中在120℃下进行30分钟加热后、在氮气气氛下在430℃下进行30分钟加热,得到在玻璃基板上具备厚度10μm的聚酰亚胺膜的层叠体。对得到的层叠体,通过目视确认玻璃基板与聚酰亚胺膜间的隆起的有无。

[0116] [SiO_x膜与聚酰亚胺膜间的隆起的有无]

[0117] 用旋涂机将后述的实施例及比较例中制备的各聚酰胺酸溶液涂布于Corning Incorporated制的玻璃基板(材质:无碱玻璃、厚度:0.7mm、尺寸:100mm×100mm)上,在空气中在120℃下进行30分钟加热后、在氮气气氛下在430℃下进行30分钟加热,在玻璃基板上形成厚度10μm的聚酰亚胺膜。接着,通过等离子体CVD法在得到的聚酰亚胺膜上层叠SiO_x膜

(厚度:1 μm),将得到的层叠体在氮气气氛下在430 $^{\circ}\text{C}$ 下进行60分钟加热。然后,对加热后的层叠体,通过目视确认 SiO_x 膜与聚酰亚胺膜之间的隆起的有无。

[0118] <聚酰亚胺膜的制作>

[0119] 以下,对实施例及比较例的聚酰亚胺膜(层叠体)的制作方法进行说明。需要说明的是,以下,用下述的简写记载化合物及试剂类。另外,对实施例及比较例,聚酰胺酸的合成均在氮气气氛下进行。

[0120] NMP:N-甲基-2-吡咯烷酮

[0121] BPAF:9,9-双(3,4-二羧基苯基)芴二酐

[0122] BPDA:3,3'-4,4'-联苯四羧酸二酐

[0123] PMDA:均苯四甲酸二酐

[0124] 4-BAAB:4-氨基苯基-4-氨基苯甲酸酯

[0125] PDA:对苯二胺

[0126] TFMB:2,2'-双(三氟甲基)联苯胺

[0127] DMI:1,2-二甲基咪唑

[0128] [实施例3]

[0129] 在安装有具备不锈钢制搅拌棒的搅拌机及氮导入管的300mL的玻璃制可拆式烧瓶中,放入39.6g NMP作为聚合用的有机溶剂。接着,一边搅拌烧瓶内容物、一边将3.030g 4-BAAB放入烧瓶中使其溶解。接着,在烧瓶内容物中加入0.183g BPAF后,加入3.788g BPDA,在温度25 $^{\circ}\text{C}$ 的气氛下、对烧瓶内容物进行24小时搅拌,得到聚酰胺酸溶液。用旋涂机将得到的聚酰胺酸溶液涂布于玻璃基板(Corning Incorporated制、材质:无碱玻璃、厚度:0.7mm、尺寸:100mm \times 100mm)上,在空气中在120 $^{\circ}\text{C}$ 下进行30分钟加热后、在氮气气氛下在430 $^{\circ}\text{C}$ 下进行30分钟加热,得到在玻璃基板上具备厚度10 μm 的聚酰亚胺膜的层叠体。

[0130] [实施例4]

[0131] 在安装有具备不锈钢制搅拌棒的搅拌机及氮导入管的300mL的玻璃制可拆式烧瓶中,放入39.6g NMP作为聚合用的有机溶剂。接着,一边搅拌烧瓶内容物、一边将3.030g 4-BAAB放入烧瓶中使其溶解。接着,在烧瓶内容物中加入0.183g BPAF后,加入3.788g BPDA,在温度25 $^{\circ}\text{C}$ 的气氛下、对烧瓶内容物进行24小时搅拌。接着,在烧瓶中相对于烧瓶内容物中的聚酰胺酸100重量份加入1重量份的DMI,得到聚酰胺酸溶液。用旋涂机将得到的聚酰胺酸溶液涂布于玻璃基板(Corning Incorporated制、材质:无碱玻璃、厚度:0.7mm、尺寸:100mm \times 100mm)上,在空气中在120 $^{\circ}\text{C}$ 下进行30分钟加热后,在氮气气氛下在430 $^{\circ}\text{C}$ 下进行30分钟加热,得到在玻璃基板上具备厚度10 μm 的聚酰亚胺膜的层叠体。

[0132] [实施例1、5、7、9及11]

[0133] 将BPAF与BPDA的投入比例变更为表1记载的比例,除此以外,通过与实施例3相同的方法,得到在玻璃基板上具备厚度10 μm 的聚酰亚胺膜的层叠体。需要说明的是,对于实施例1、5、7、9及11,酸二酐的合计物质的量均与实施例3相同。

[0134] [实施例2、6、8、10及12]

[0135] 将BPAF与BPDA的投入比例变更为表1记载的比例,除此以外,通过与实施例4相同的方法,得到在玻璃基板上具备厚度10 μm 的聚酰亚胺膜的层叠体。需要说明的是,对于实施例2、6、8、10及12,酸二酐的合计物质的量均与实施例4相同。

[0136] [实施例13及15]

[0137] 将BPAF与BPDA的投入比例变更为表1记载的比例、及以表1记载的比例使用4-BAAB及PDA作为聚酰胺酸的合成用的二胺,除此以外,通过与实施例3相同的方法,得到在玻璃基板上具备厚度10 μm 的聚酰亚胺膜的层叠体。需要说明的是,对于实施例13及15,酸二酐的合计物质的量及二胺的合计物质的量均与实施例3相同。

[0138] [实施例14及16]

[0139] 将BPAF与BPDA的投入比例变更为表1记载的比例、及以表1记载的比例使用4-BAAB及PDA作为聚酰胺酸的合成用的二胺,除此以外,通过与实施例4相同的方法,得到在玻璃基板上具备厚度10 μm 的聚酰亚胺膜的层叠体。需要说明的是,对于实施例14及16,酸二酐的合计物质的量及二胺的合计物质的量均与实施例4相同。

[0140] [实施例17]

[0141] 使用PMDA来代替BPDA,并且以表1记载的投入比例使用BPAF和PMDA,除此以外,通过与实施例4相同的方法,得到在玻璃基板上具备厚度10 μm 的聚酰亚胺膜的层叠体。需要说明的是,实施例17中使用的酸二酐的合计物质的量与实施例4中使用的酸二酐的合计物质的量相同。

[0142] [比较例1]

[0143] 在安装有具备不锈钢制搅拌棒的搅拌机及氮导入管的300mL的玻璃制可拆式烧瓶中,放入39.6g NMP作为聚合用的有机溶剂。接着,一边搅拌烧瓶内容物、一边将3.058g的4-BAAB放入烧瓶中使其溶解。接着,在烧瓶内容物中加入3.942g BPDA,在温度25 $^{\circ}\text{C}$ 的气氛下、对烧瓶内容物进行24小时搅拌,得到聚酰胺酸溶液。用旋涂机将得到的聚酰胺酸溶液涂布于玻璃基板(Corning Incorporated制、材质:无碱玻璃、厚度:0.7mm、尺寸:100mm \times 100mm)上,在空气中在120 $^{\circ}\text{C}$ 下进行30分钟加热后、在氮气气氛下在430 $^{\circ}\text{C}$ 下进行30分钟加热,得到在玻璃基板上具备厚度10 μm 的聚酰亚胺膜的层叠体。

[0144] [比较例2]

[0145] 在安装有具备不锈钢制搅拌棒的搅拌机及氮导入管的300mL的玻璃制可拆式烧瓶中,放入39.6g NMP作为聚合用的有机溶剂。接着,一边搅拌烧瓶内容物、一边将3.058g的4-BAAB放入烧瓶中使其溶解。接着,在烧瓶内容物中加入3.942g BPDA,在温度25 $^{\circ}\text{C}$ 的气氛下、对烧瓶内容物进行24小时搅拌。接着,在烧瓶中相对于烧瓶内容物中的聚酰胺酸100重量份加入1重量份的DMI,得到聚酰胺酸溶液。用旋涂机将得到的聚酰胺酸溶液涂布于玻璃基板(Corning Incorporated制、材质:无碱玻璃、厚度:0.7mm、尺寸:100mm \times 100mm)上,在空气中在120 $^{\circ}\text{C}$ 下进行30分钟加热后、在氮气气氛下在430 $^{\circ}\text{C}$ 下进行30分钟加热,得到在玻璃基板上具备厚度10 μm 的聚酰亚胺膜的层叠体。

[0146] [比较例3]

[0147] 使用来PDA代替4-BAAB,除此以外,通过与比较例1相同的方法,得到在玻璃基板上具备厚度10 μm 的聚酰亚胺膜的层叠体。需要说明的是,比较例3中使用的PDA的物质的量与比较例1中使用的4-BAAB的物质的量相同。

[0148] [比较例4]

[0149] 使用TFMB来代替4-BAAB,除此以外,通过与比较例2相同的方法,得到在玻璃基板上具备厚度10 μm 的聚酰亚胺膜的层叠体。需要说明的是,比较例4中使用的TFMB的物质的量

与比较例2中使用的4-BAAB的物质的量相同。

[0150] [比较例5]

[0151] 使用TFMB来代替4-BAAB,并且将BPAF与BPDA的投入比例变更为表1记载的比例,除此以外,通过与实施例4相同的方法,得到在玻璃基板上具备厚度10 μ m的聚酰亚胺膜的层叠体。需要说明的是,比较例5中使用的TFMB的物质的量与实施例4中使用的4-BAAB的物质的量相同。另外,比较例5中使用的酸二酐的合计物质的量与实施例4中使用的酸二酐的合计物质的量相同。

[0152] 针对实施例1~17及比较例1~5,分别将使用的材料及其比例示于表1,将物性及评价示于表2。需要说明的是,表1中,“-”是指不使用该成分。另外,表1中,“酸二酐”栏的数值为各酸二酐相对于使用的酸二酐的总量的含有率(单位:摩尔%)。另外,“二胺”栏的数值为各二胺相对于使用的二胺的总量的含有率(单位:摩尔%)。另外,“添加剂”栏的数值为相对于烧瓶内容物中的聚酰胺酸100重量份而言的添加剂的添加量(单位:重量份)。

[0153] [表1]

	酸二酐 [摩尔%]			二胺 [摩尔%]			添加剂 [重量份]
	BPDA	BPAF	PMDA	4-BAAB	PDA	TFMB	DMI
实施例 1	99	1	—	100	—	—	—
实施例 2	99	1	—	100	—	—	1
实施例 3	97	3	—	100	—	—	—
实施例 4	97	3	—	100	—	—	1
实施例 5	95	5	—	100	—	—	—
实施例 6	95	5	—	100	—	—	1
实施例 7	90	10	—	100	—	—	—
实施例 8	90	10	—	100	—	—	1
实施例 9	80	20	—	100	—	—	—
实施例 10	80	20	—	100	—	—	1
实施例 11	70	30	—	100	—	—	—
实施例 12	70	30	—	100	—	—	1
实施例 13	90	10	—	80	20	—	—
实施例 14	90	10	—	80	20	—	1
实施例 15	90	10	—	50	50	—	—
实施例 16	90	10	—	50	50	—	1
实施例 17	—	30	70	100	—	—	1
比较例 1	100	—	—	100	—	—	—
比较例 2	100	—	—	100	—	—	1
比较例 3	100	—	—	—	100	—	—
比较例 4	100	—	—	—	—	100	1
比较例 5	90	10	—	—	—	100	1

[0154]

[0155] [表2]

[0156]

	YI	雾度 [%]	内部 应力 [MPa]	T _g [°C]	TD1 [°C]	隆起的有无	
						与玻璃基板之间	与SiO _x 膜之间
实施例 1	20	0.6	3	>400	>500	无	无
实施例 2	19	0.5	10	>400	>500	无	无
实施例 3	17	0.6	5	>400	>500	无	无
实施例 4	15	0.4	11	>400	>500	无	无
实施例 5	17	0.4	8	>400	>500	无	无
实施例 6	16	0.3	13	>400	>500	无	无
实施例 7	15	0.4	8	>400	>500	无	无
实施例 8	12	0.4	10	>400	>500	无	无
实施例 9	14	0.6	17	>400	>500	无	无
实施例 10	11	0.5	16	>400	>500	无	无
实施例 11	14	0.5	28	>400	>500	无	无
实施例 12	9	0.5	25	>400	>500	无	无
实施例 13	24	0.5	8	>400	>500	无	无
实施例 14	19	0.4	16	>400	>500	无	无
实施例 15	25	0.6	9	>400	>500	无	无
实施例 16	21	0.5	15	>400	>500	无	无
实施例 17	23	0.6	18	>400	>500	无	无
比较例 1	21	1.1	2	>400	>500	有	无
比较例 2	16	1.0	7	>400	>500	有	无
比较例 3	27	0.5	1	>400	>500	有	无
比较例 4	6	0.3	12	380	>500	无	有
比较例 5	6	0.3	32	385	>500	无	有

[0157] 如上述所示,在使用了具有结构单元(1)的聚酰胺酸的本实施例中,满足下述(1)~(4)的全部条件。

[0158] (1)TD1超过500°C。

[0159] (2)YI为25以下。

[0160] (3)内部应力为30MPa以下。

[0161] (4)T_g超过400°C。

[0162] 对于比较例1及2,T_g及TD1高,但雾度高、在玻璃基板与聚酰亚胺膜之间产生了隆起。对于比较例3,T_g及TD1高,但YI高、在玻璃基板与聚酰亚胺膜间产生了隆起。对于实施例1~17,T_g及TD1高,并且YI及雾度低。另外,对于实施例1~17,在玻璃基板与聚酰亚胺膜间没有隆起,并且在SiO_x膜与聚酰亚胺膜间没有隆起。

[0163] 对于包含氟原子的比较例4及5,YI低,但在SiO_x膜与聚酰亚胺膜间产生了隆起。

[0164] 根据以上的结果,显示:由本发明的聚酰胺酸得到的聚酰亚胺的透明性及耐热性优异,在高温工艺中能够确保与无机材料的密合性。