

(21) 申請案號：111140190

(22) 申請日：中華民國 111 (2022) 年 10 月 24 日

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

C08J5/18 (2006.01)

C09D179/08 (2006.01)

(30) 優先權：2021/11/11 日本

2021-184309

(71) 申請人：日商三菱瓦斯化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. (JP)

日本

(72) 發明人：安孫子洋平 ABIKO, YOHEI (JP)；石井健太郎 ISHII, KENTARO (JP)；村谷孝博 MURAYA, TAKAHIRO (JP)

(74) 代理人：周良吉；林郁君；周宜新

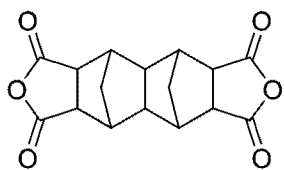
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：0 共 50 頁

(54) 名稱

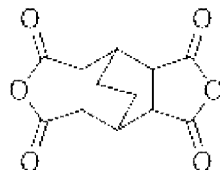
聚醯亞胺樹脂、清漆及聚醯亞胺薄膜

(57) 摘要

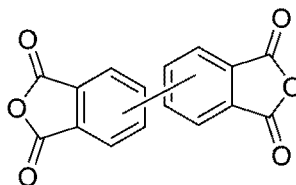
一種聚醯亞胺樹脂，具有來自四羧酸二酐之構成單元 A 及來自二胺之構成單元 B，構成單元 A 包含選自於由來自下式(a11)表示之化合物的構成單元(A11)及來自下式(a12)表示之化合物之構成單元(A12)構成之群組中之至少 1 種的構成單元(A1)、及來自下式(a2)表示之化合物的構成單元(A2)，構成單元 B 包含來自下式(b1)表示之化合物的構成單元(B1)。



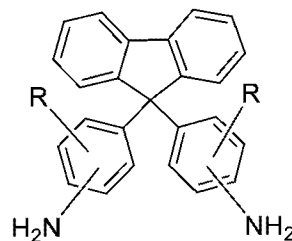
(a11)



(a12)

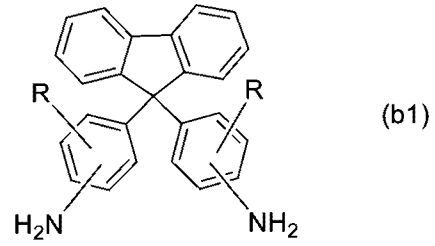
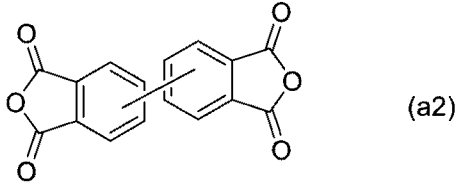
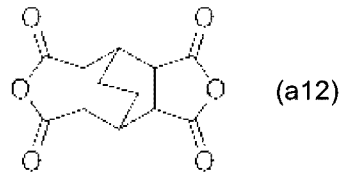
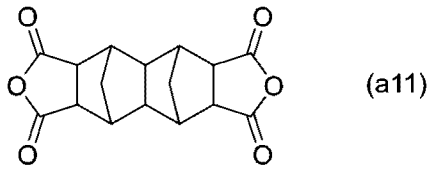


(a2)

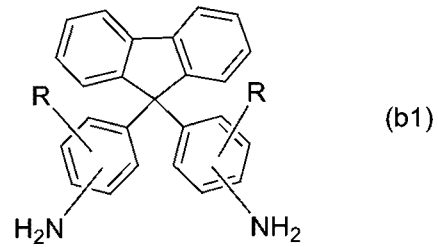
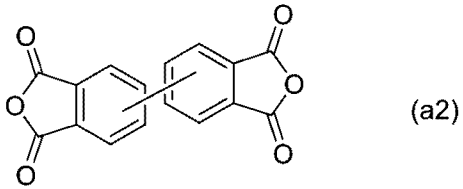
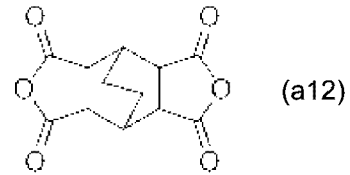
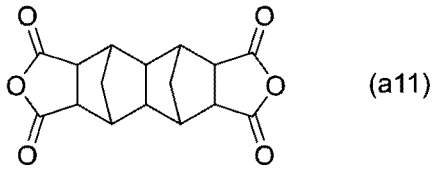


(b1)

A polyimide resin having a structural unit A derived from a tetracarboxylic dianhydride and a structural unit B derived from a diamine, wherein the structural unit A includes: a structural unit (A1) selected from the group consisting of structural units (A11) derived from a compound represented by formula (a11) below and structural units (A12) derived from a compound represented by formula (a12) below, and a structural unit (A2) derived from a compound represented by formula (a2) below, and the structural unit B includes a structural unit (B1) derived from a compound represented by formula (b1) below.



特徵化學式：



【發明摘要】

【中文發明名稱】

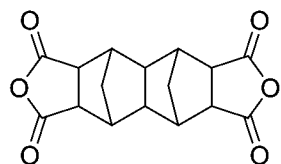
聚醯亞胺樹脂、清漆及聚醯亞胺薄膜

【英文發明名稱】

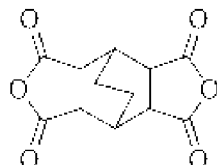
POLYIMIDE RESIN, VARNISH, AND POLYIMIDE FILM

【中文】

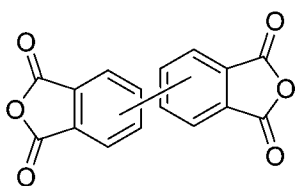
一種聚醯亞胺樹脂，具有來自四羧酸二酐之構成單元A及來自二胺之構成單元B，構成單元A包含選自於由來自下式(a11)表示之化合物的構成單元(A11)及來自下式(a12)表示之化合物之構成單元(A12)構成之群組中之至少1種的構成單元(A1)、及來自下式(a2)表示之化合物的構成單元(A2)，構成單元B包含來自下式(b1)表示之化合物的構成單元(B1)。



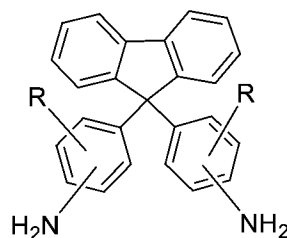
(a11)



(a12)



(a2)

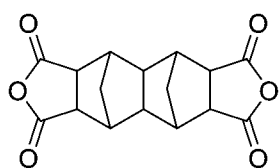


(b1)

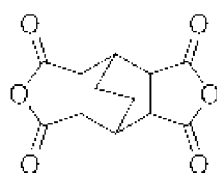
【英文】

A polyimide resin having a structural unit A derived from a tetracarboxylic dianhydride and a structural unit B derived from a diamine, wherein the structural unit

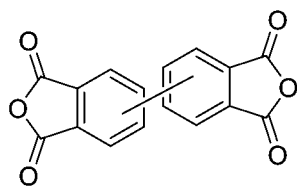
A includes: a structural unit (A1) selected from the group consisting of structural units (A11) derived from a compound represented by formula (a11) below and structural units (A12) derived from a compound represented by formula (a12) below, and a structural unit (A2) derived from a compound represented by formula (a2) below, and the structural unit B includes a structural unit (B1) derived from a compound represented by formula (b1) below.



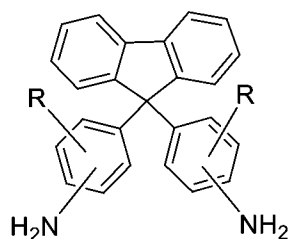
(a11)



(a12)



(a2)

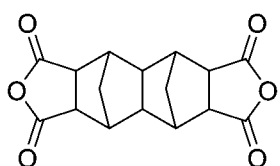


(b1)

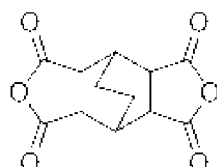
【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

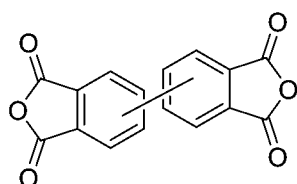
【特徵化學式】



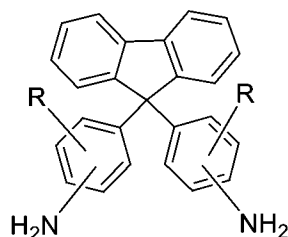
(a11)



(a12)



(a2)



(b1)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

聚醯亞胺樹脂、清漆及聚醯亞胺薄膜

【英文發明名稱】

POLYIMIDE RESIN, VARNISH, AND POLYIMIDE FILM

【技術領域】

【0001】

本發明係關於聚醯亞胺樹脂、清漆及聚醯亞胺薄膜。

【先前技術】

【0002】

聚醯亞胺樹脂因為具有優良之機械特性，有在研究其於電氣電子零件等領域中之各種利用。例如以裝置之輕量化、可撓化為目的，期望將使用於液晶顯示器、OLED顯示器等圖像顯示裝置中之玻璃基板替換成塑膠基板，亦有在進行適合作為該塑膠材料之聚醯亞胺樹脂的研究。對於如此用途之聚醯亞胺樹脂，亦要求透明性，進一步地，亦要求高耐熱性使其能對應圖像顯示裝置之製造步驟中之高溫處理。

【0003】

此外，近年，在微電子之領域中，作為將疊層有樹脂薄膜之支持體中之該支持體與該樹脂薄膜剝離的方法，被稱為雷射剝離(LLO)之雷射剝離加工受到注

目。為了使聚醯亞胺薄膜能對應雷射剝離加工，亦有進行雷射剝離性優良之聚醯亞胺薄膜的開發。

【0004】

例如，專利文獻1中，以改善機械特性、耐熱性、透明性、尺寸安定性、雷射剝離性為目的，揭示了含有來自降莖烷-2-螺- α -環戊酮- α' -螺-2''-降莖烷-5,5'',6,6''-四羧酸二酐之構成單元、來自2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺之構成單元等的聚醯亞胺樹脂。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1]國際公開第2019/065523號

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】

對於使用於圖像顯示裝置之聚醯亞胺薄膜，要求無色透明性等良好之光學特性，且如上述，亦要求高耐熱性使其能對應圖像顯示裝置之製造步驟中之高溫處理。尤其，TFT之裝置類型係LTPS(低溫多晶矽TFT)則有超過400°C之處理溫度，對於成為基板之聚醯亞胺要求能承受數次於400°C以上之高溫的處理的耐熱性。

玻璃轉移溫度、分解溫度高者係短時間之耐熱性優良，但為了能承受如上述般之數次、或長時間之高溫處理，而需要高溫處理時之重量減少小的聚醯亞胺薄膜。

進一步地，為了能對應雷射剝離加工，亦要求雷射剝離性。尤其，為了能對應波長308nm之XeCl準分子雷射所為之剝離加工，聚醯亞胺薄膜係要求吸收波長308nm之光之特性優良(亦即，於波長308nm之光線透射率小)。

因此，本發明之課題係提供能形成耐熱性優良，尤其高溫處理時之重量減少小，進一步地雷射剝離性亦優良之薄膜的聚醯亞胺樹脂、聚醯亞胺清漆、及耐熱性優良，尤其高溫處理時之重量減少小，進一步地雷射剝離性亦優良之聚醯亞胺薄膜。

[解決課題之手段]

【0007】

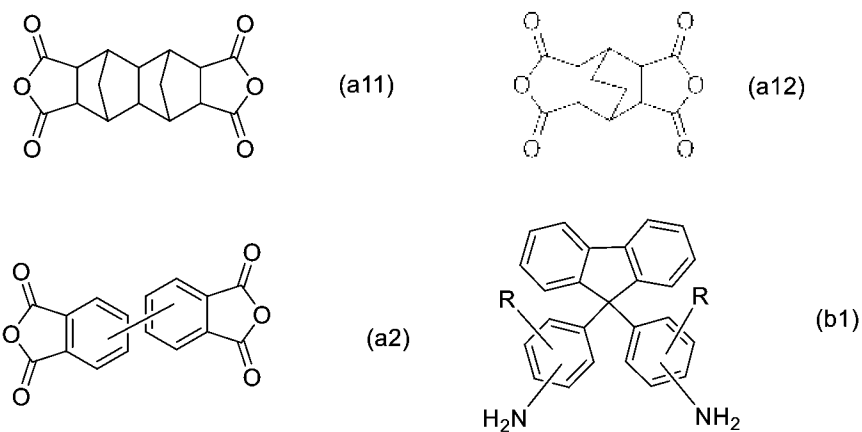
本發明者們發現含有來自特定之2種之四羧酸二酐的構成單元與來自特定之二胺之構成單元之組合的聚醯亞胺樹脂能解決上述課題，而完成本發明。

【0008】

亦即，本發明關於下述<1>~<18>。

<1>一種聚醯亞胺樹脂，具有來自四羧酸二酐之構成單元A及來自二胺之構成單元B，構成單元A包含選自於由來自下式(a11)表示之化合物的構成單元(A11)及來自下式(a12)表示之化合物之構成單元(A12)構成之群組中之至少1種的構成單元(A1)、及來自下述通式(a2)表示之化合物的構成單元(A2)，構成單元B包含來自下述通式(b1)表示之化合物的構成單元(B1)；

[化1]

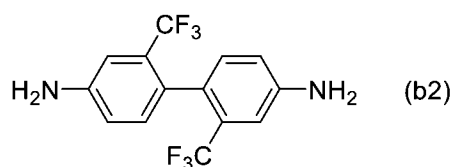


(式(b1)中，R係各自獨立地為氫原子、氟原子、碳數1~5之烷基、三氟甲基、
經基。)

<2>如<1>之聚醯亞胺樹脂，其中，構成單元B中之構成單元(B1)之比率為15
莫耳%以上。

<3>如<1>或<2>之聚醯亞胺樹脂，其中，構成單元B更包含來自下式(b2)表
示之化合物之構成單元(B2)；

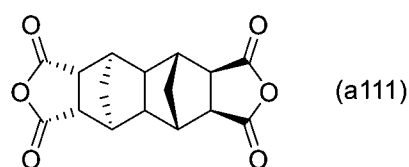
[化2]



<4>如<3>之聚醯亞胺樹脂，其中，構成單元B中之構成單元(B1)與構成單元
(B2)之莫耳比[(B1)/(B2)]為15/85~70/30。

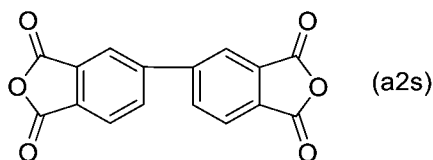
<5>如<1>~<4>中任一項之聚醯亞胺樹脂，其中，構成單元(A11)包含來自
下式(a111)表示之化合物之構成單元(A111)；

[化3]



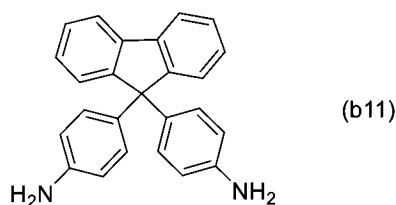
<6>如<1>~<5>中任一項之聚醯亞胺樹脂，其中，構成單元(A2)包含來自下式(a2s)表示之化合物之構成單元(A2s)；

[化4]



<7>如<1>~<6>中任一項之聚醯亞胺樹脂，其中，構成單元(B1)包含來自下式(b11)表示之化合物之構成單元(B11)；

[化5]

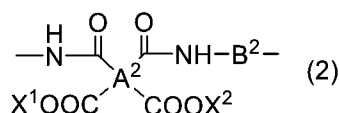
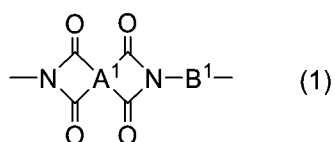


<8>如<1>~<7>中任一項之聚醯亞胺樹脂，其中，構成單元A中之構成單元(A1)與構成單元(A2)之莫耳比[(A1)/(A2)]為30/70~85/15。

<9>一種清漆，係如<1>~<8>中任一項之聚醯亞胺樹脂溶解於有機溶劑而成。

<10>一種醯亞胺-醯胺酸共聚物，含有下式(1)表示之重複單元、及下式(2)表示之重複單元；

[化6]

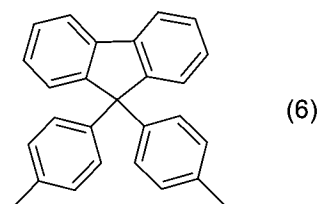
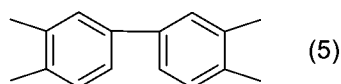
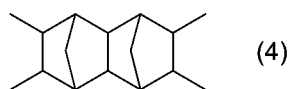
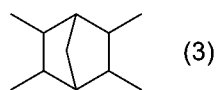


(式中，A¹係選自於由下式(3)表示之基及下式(4)表示之基構成之群組中之至少1種，A²係下式(5)表示之基；

B^1 及 B^2 係2價之基， B^1 及 B^2 之任一者包含下式(6)表示之基；

X^1 及 X^2 係各自獨立地為氫原子、碳數1~6之烷基、或碳數3~9之烷基矽基。)

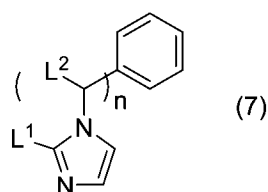
[化7]



<11>一種清漆，係如<10>之醯亞胺-醯胺酸共聚物溶解於有機溶劑而成。

<12>如<11>之清漆，更含有下述通式(7)表示之咪唑化合物。

[化8]



(式(7)中， L^1 及 L^2 係各自獨立地為氫原子、碳數1~6之烷基、羧基、羥基， n 係1~4之整數。)

<13>一種聚醯亞胺樹脂，係將如<10>之醯亞胺-醯胺酸共聚物中之醯胺酸部位予以醯亞胺化而成。

<14>一種聚醯亞胺薄膜，含有如<1>~<8>、<13>中任一項之聚醯亞胺樹脂。

<15>如<14>之聚醯亞胺薄膜，其於430°C維持1小時後的重量減少率為未達1.0%，玻璃轉移溫度係410°C以上。

<16>如<14>或<15>之聚醯亞胺薄膜，其用來作為構成顯示裝置的透明性基板。

<17>一種聚醯亞胺薄膜之製造方法，將如<9>、<11>或<12>之清漆塗布於支持體上，進行加熱。

<18>一種圖像顯示裝置，具備如<14>~<16>中任一項之聚醯亞胺薄膜作為透明性基板。

[發明之效果]

【0009】

根據本發明，可提供能形成耐熱性優良，尤其高溫處理時之重量減少小，進一步地雷射剝離性亦優良之薄膜的聚醯亞胺樹脂、聚醯亞胺清漆、及耐熱性優良，尤其高溫處理時之重量減少小，進一步地雷射剝離性亦優良之聚醯亞胺薄膜。

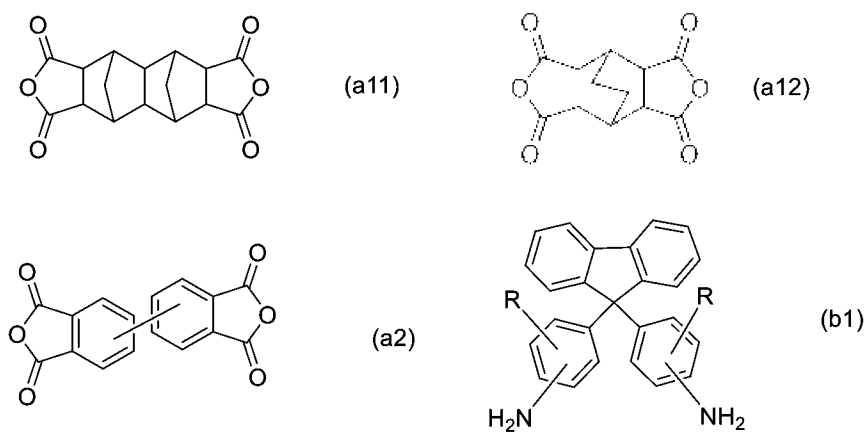
【實施方式】

【0010】

[聚醯亞胺樹脂]

本發明之聚醯亞胺樹脂具有來自四羧酸二酐之構成單元A及來自二胺之構成單元B，構成單元A包含選自於由來自下式(a11)表示之化合物的構成單元(A11)及來自下式(a12)表示之化合物之構成單元(A12)構成之群組中之至少1種的構成單元(A1)、及來自下述通式(a2)表示之化合物的構成單元(A2)，構成單元B包含來自下述通式(b1)表示之化合物的構成單元(B1)。

[化9]



(式(b1)中，R係各自獨立地為氫原子、氟原子、碳數1~5之烷基、三氟甲基、經基。)

【0011】

此外，本發明之聚醯亞胺樹脂係耐熱性優良之理由，尤其高溫處理時之重量減少小之理由雖尚未確定，據認為如下述。

據認為即使本發明之聚醯亞胺樹脂之多脂環結構中之某部分之碳-碳鍵結因為熱導致均勻斷裂(homolytic cleavage)，產生之自由基仍藉由多個碳原子固定於基質中。因此，據認為會產生再鍵結，就結果而言成為不易產生分解者。據認為藉由如此之機制，展現優良之耐熱性。

此外，本發明之聚醯亞胺樹脂能形成雷射剝離性亦優良之聚醯亞胺薄膜的理由雖尚未確定，據認為如下述。

據認為作為來自四羧酸二酐之構成單元，不僅含有構成單元(A1)，尤其更含有來自式(a2)表示之化合物之構成單元(A2)，藉此可獲得照射之雷射波長之吸收高，亦即透射率低的樹脂。據認為因此剝蝕係於與玻璃基板之界面均勻地產生，雷射剝離性優良。

【0012】

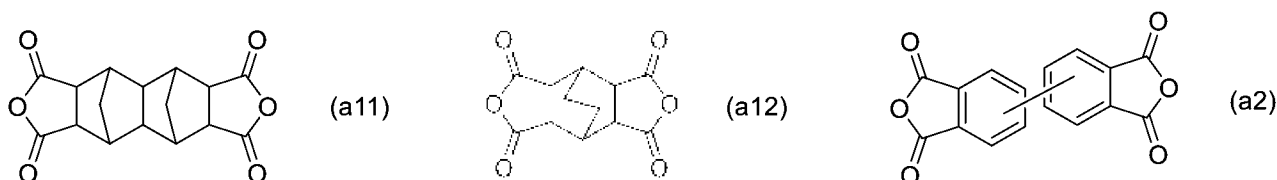
<構成單元A>

構成單元A係聚醯亞胺樹脂中所佔之來自四羧酸二酐之構成單元。

構成單元A包含選自於由來自下式(a11)表示之化合物之構成單元(A11)及來自下式(a12)表示之化合物之構成單元(A12)構成之群組中之至少1種的構成單元(A1)及來自下述通式(a2)表示之化合物之構成單元(A2)。

藉由構成單元A包含構成單元(A1)及構成單元(A2)，能改善薄膜之耐熱性。尤其能抑制高溫處理時之重量減少，進一步地能改善薄膜之雷射剝離性。

[化10]



【0013】

藉由構成單元A包含構成單元(A1)，能改善薄膜之耐熱性。尤其能抑制高溫處理時之重量減少。

式(a11)表示之化合物係十氫-1,4:5,8-二甲橋萘-2,3,6,7-四羧酸二酐(DNDA)。

藉由構成單元A包含構成單元(A11)，能改善透明性及薄膜之耐熱性。尤其能抑制高溫處理時之重量減少。

式(a12)表示之化合物係雙環辛烷-2,3,5,6-四羧酸酐(BODA)。

藉由構成單元A包含構成單元(A12)，能改善透明性及薄膜之耐熱性。尤其能抑制高溫處理時之重量減少。

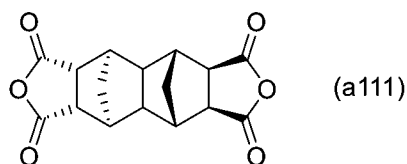
構成單元(A1)宜包含構成單元(A11)，更宜為構成單元(A11)。

【0014】

構成單元(A11)宜包含來自下式(a111)表示之化合物之構成單元(A111)，更宜為來自下式(a111)表示之化合物之構成單元(A111)。藉由構成單元(A11)包含構成

單元(A111)，可改善透明性及薄膜之耐熱性。尤其可抑制高溫處理時之重量減少。此外，式(a111)表示之化合物係式(a11)表示之化合物之立體異構物的1種。

[化11]



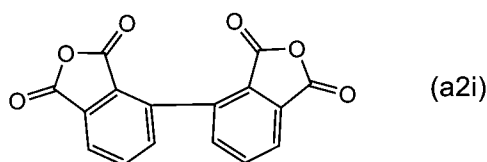
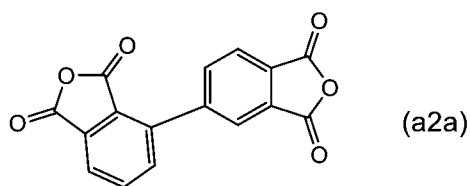
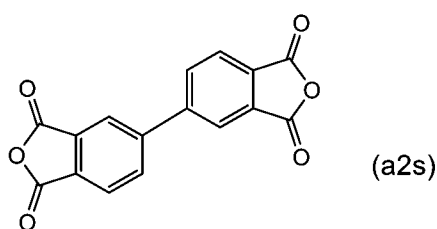
【0015】

藉由構成單元A包含構成單元(A2)，可改善薄膜之雷射剝離性。

式(a2)表示之化合物係聯苯四羧酸二酐(BPDA)。作為其具體例，可列舉下式(a2s)表示之3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐(s-BPDA)、下式(a2a)表示之2,3,3',4'-聯苯四羧酸二酐(a-BPDA)、下式(a2i)表示之2,2',3,3'-聯苯基四羧酸二酐(i-BPDA)。其中，宜為下式(a2s)表示之3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐(s-BPDA)。

亦即，構成單元(A2)宜包含來自下式(a2s)表示之化合物之構成單元(A2s)，更宜為來自下式(a2s)表示之化合物的構成單元(A2s)。

[化12]



【0016】

構成單元A中之構成單元(A1)與構成單元(A2)之莫耳比[(A1)/(A2)]宜為30/70~85/15，更宜為50/50~85/15，進一步宜為55/45~85/15，更宜為55/45~

65/35。藉由成為該莫耳比，能改善透明性及薄膜之耐熱性。尤其能抑制高溫處理時之重量減少。

【0017】

構成單元A中之構成單元(A1)之比率宜為30~85莫耳%，更宜為50~85莫耳%，進一步宜為55~85莫耳%，更進一步宜為55~65莫耳%。

構成單元A中之構成單元(A2)之比率宜為15~70莫耳%，更宜為15~50莫耳%，進一步宜為15~45莫耳%，更進一步宜為35~45莫耳%。

構成單元A中之構成單元(A1)及構成單元(A2)之合計之比率宜為50莫耳%以上，更宜為70莫耳%以上，進一步宜為90莫耳%以上，此外，宜為100莫耳%以下。構成單元A亦可僅由構成單元(A1)及構成單元(A2)構成。

【0018】

構成單元A亦可包含構成單元(A1)及構成單元(A2)以外之構成單元。就給予如此之構成單元之四羧酸二酐而言，沒有特別之限定，可列舉排除式(a2)表示之化合物的芳香族四羧酸二酐、排除式(a11)表示之化合物且排除式(a12)表示之化合物的脂環族四羧酸二酐、及脂肪族四羧酸二酐。

此外，本說明書中，芳香族四羧酸二酐係指含有1個以上之芳香環之四羧酸二酐的含意，脂環族四羧酸二酐係指含有1個以上之脂環，且不含芳香環之四羧酸二酐的含意，脂肪族四羧酸二酐係指不含芳香環亦不含脂環之四羧酸二酐的含意。

構成單元A中任意含有之構成單元可為1種，亦可為2種以上。

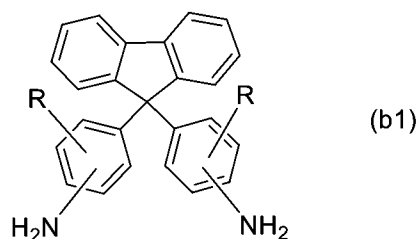
【0019】

<構成單元B>

構成單元B係聚醯亞胺樹脂中所佔之來自二胺之構成單元。

構成單元B包含來自下式(b1)表示之化合物之構成單元(B1)。

[化13]



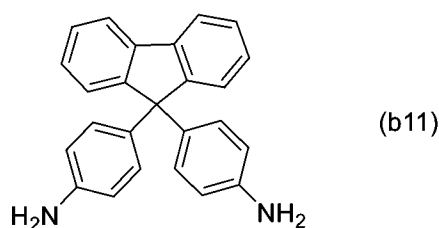
(式(b1)中，R係各自獨立地為氫原子、氟原子、碳數1~5之烷基、三氟甲基、羥基。)

【0020】

藉由構成單元B包含構成單元(B1)，可改善薄膜之耐熱性。尤其可抑制高溫處理時之重量減少，進一步地可改善薄膜之雷射剝離性及光學等向性。

式(b1)中，R係各自獨立地為選自於由氫原子、氟原子、碳數1~5之烷基、三氟甲基、羥基構成之群組中之至少1種，宜為氫原子。就式(b1)表示之化合物之具體例而言，可列舉9,9-雙(4-胺基苯基)芴、9,9-雙(3-氟-4-胺基苯基)芴、及9,9-雙(3-甲基-4-胺基苯基)芴等，宜為下式(b11)表示之9,9-雙(4-胺基苯基)芴(BAFL)。亦即，宜為構成單元(B1)包含來自下式(b11)表示之化合物之構成單元(B11)，更宜為構成單元(B1)為來自下式(b11)表示之化合物之構成單元(B11)。

[化14]



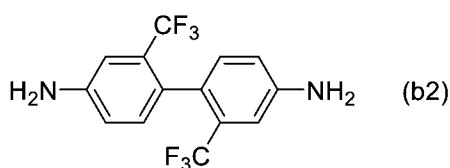
【0021】

構成單元B中之構成單元(B1)之比率宜為15莫耳%以上，更宜為30莫耳%以上，考慮薄膜之雷射剝離性及耐熱性之觀點，更宜為50莫耳%以上，進一步宜為70莫耳%以上，更進一步宜為80莫耳%以上，又進一步宜為90莫耳%以上，再進一步宜為95莫耳%以上，此外，宜為100莫耳%以下。構成單元B亦可僅由構成單元(B1)構成。

【0022】

構成單元B可僅由構成單元(B1)構成，亦可包含構成單元(B1)以外之構成單元，宜為作為構成單元(B1)以外之構成單元，更包含來自下式(b2)表示之化合物的構成單元(B2)。

[化15]



式(b2)表示之化合物係2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺(TFMB)。藉由構成單元B包含構成單元(B2)，能在維持耐熱性的同時，改善透明性。

【0023】

在構成單元B含有構成單元(B2)之情況，構成單元B中之構成單元(B1)與構成單元(B2)之莫耳比[(B1)/(B2)]宜為15/85~70/30，更宜為15/85~50/50，進一步宜為30/70~50/50，更進一步宜為30/70~45/55。藉由成為該莫耳比，能改善薄膜之耐熱性及雷射剝離性，更能改善透明性。

【0024】

在構成單元B含有構成單元(B2)之情況，構成單元B中之構成單元(B1)之比率，宜為15~70莫耳%，更宜為15~50莫耳%，進一步宜為30~50莫耳%，更進一步宜為30~45莫耳%。

構成單元B中之構成單元(B2)之比率宜為30~85莫耳%，更宜為50~85莫耳%，進一步宜為50~70莫耳%，更進一步宜為55~70莫耳%。

構成單元B中之構成單元(B1)及構成單元(B2)之合計比率，宜為50莫耳%以上，更宜為70莫耳%以上，進一步宜為90莫耳%以上，此外，宜為100莫耳%以下。構成單元B亦可僅由構成單元(B1)及構成單元(B2)構成。

【0025】

構成單元B亦可包含構成單元(B1)及構成單元(B2)以外之構成單元。就給予如此之構成單元之二胺而言，沒有特別之限定，可列舉排除式(b11)表示之化合物，且排除式(b2)表示之化合物之芳香族二胺、脂環族二胺、及脂肪族二胺。

此外，本說明書中，芳香族二胺係指含有1個以上之芳香環之二胺，脂環族二胺係指含有1個以上之脂環且不含芳香環之二胺的含意，脂肪族二胺係指不含芳香環且不含脂環之二胺的含意。

構成單元B中任意含有之構成單元(B1)及構成單元(B2)以外之構成單元可為1種，亦可為2種以上。

【0026】

<聚醯亞胺樹脂之特性>

聚醯亞胺樹脂之數目平均分子量，考慮獲得之聚醯亞胺薄膜之機械強度之觀點，宜為5,000~300,000。此外，聚醯亞胺樹脂之數目平均分子量，例如可藉由凝膠過濾層析測定所為之標準聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)換算值來求得。

【0027】

聚醯亞胺樹脂亦可含有聚醯亞胺鏈(構成單元A與構成單元B進行醯亞胺鍵結而成之結構)以外之結構。就聚醯亞胺樹脂中可含有之聚醯亞胺鏈以外之結構而言，可舉例如含有醯胺鍵結之結構等。

聚醯亞胺樹脂宜含有聚醯亞胺鏈(構成單元A與構成單元B進行醯亞胺鍵結而成之結構)作為主要結構。因此，聚醯亞胺樹脂中所占之聚醯亞胺鏈之比率宜為50質量%以上，更宜為70質量%以上，又更宜為90質量%以上，進一步宜為99質量%以上。此外，宜為100質量%以下。聚醯亞胺樹脂亦可為僅由聚醯亞胺鏈構成。

【0028】**[聚醯亞胺樹脂之製造方法]**

本發明之聚醯亞胺樹脂之製造方法係沒有特別之限制，宜為後述說明之2種方法的任意一種。

本發明之第一之製造方法係藉由使上述給予構成單元A之化合物(四羧酸成分)、與上述給予構成單元B之化合物(二胺成分)反應，而獲得聚醯亞胺樹脂之方法。藉由該方法，可從四羧酸成分與二胺成分直接獲得聚醯亞胺樹脂。

本發明之第二之製造方法係將具有醯亞胺重複結構單元及醯胺酸重複結構單元之醯亞胺-醯胺酸共聚物中之醯胺酸部位予以醯亞胺化，藉此獲得聚醯亞胺樹脂的方法。

以下針對各方法進行說明。

【0029】**<第一之聚醯亞胺樹脂之製造方法>**

根據本製造方法，係藉由將上述包含給予構成單元(A1)之化合物及給予構成單元(A2)之化合物的四羧酸成分，與上述包含給予構成單元(B1)之化合物的二胺成分反應，可製造聚醯亞胺樹脂。

【0030】

就給予構成單元(A1)之化合物而言，可列舉式(a11)表示之化合物及式(a12)表示之化合物，但不限於此等，在可給予相同構成單元之範圍內亦可為其衍生物。就該衍生物而言，可列舉對應於式(a11)表示之四羧酸二酐的四羧酸及該四羧酸之烷基酯。其中，宜為式(a11)表示之四羧酸二酐。此外，作為該衍生物，可列舉對應於式(a12)表示之四羧酸二酐的四羧酸及該四羧酸之烷基酯。其中，宜為式(a12)表示之四羧酸二酐。

【0031】

同樣地，就給予構成單元(A2)之化合物而言，可列舉式(a2)表示之化合物，但不限於此等，在可給予相同構成單元之範圍內亦可為其衍生物。就該衍生物而言，可列舉對應於式(a2)表示之四羧酸二酐的四羧酸及該四羧酸之烷基酯。其中，宜為式(a2)表示之四羧酸二酐。

【0032】

四羧酸成分中之給予構成單元(A1)之化合物與給予構成單元(A2)之化合物的莫耳比[(A1)/(A2)]宜為30/70~85/15，更宜為50/50~85/15，進一步宜為55/45~85/15，更進一步宜為55/45~65/35。

【0033】

四羧酸成分中之給予構成單元(A1)之化合物之比率宜為30~85莫耳%，更宜為50~85莫耳%，進一步宜為55~85莫耳%，更進一步宜為55~65莫耳%。

四羧酸成分中之給予構成單元(A2)之化合物之比率宜為15~70莫耳%，更宜為15~50莫耳%，進一步宜為15~45莫耳%，更進一步宜為35~45莫耳%。

四羧酸成分中之給予構成單元(A1)之化合物及給予構成單元(A2)之化合物之合計比率宜為50莫耳%以上，更宜為70莫耳%以上，進一步宜為90莫耳%以上，此外，宜為100莫耳%以下。四羧酸成分亦可僅由給予構成單元(A1)之化合物及給予構成單元(A2)之化合物構成。

【0034】

四羧酸成分亦可含有給予構成單元(A1)之化合物及給予構成單元(A2)之化合物以外的四羧酸二酐。作為如此之四羧酸二酐，沒有特別之限定，可列舉排除式(a2)表示之化合物之芳香族四羧酸二酐、排除式(a11)表示之化合物且排除式(a12)表示之化合物之脂環族四羧酸二酐、及脂肪族四羧酸二酐。

四羧酸成分中任意含有之四羧酸二酐可為1種，亦可為2種以上。

【0035】

作為給予構成單元(B1)之化合物，可列舉式(b1)表示之化合物，但不限於此等，在可給予相同之構成單元之範圍內亦可為其衍生物。作為該衍生物，可列舉對應於式(b1)表示之化合物(二胺)之二異氰酸酯。其中，宜為式(b1)表示之化合物(亦即，二胺)。

【0036】

二胺成分中之給予構成單元(B1)之化合物之比率宜為15莫耳%以上，更宜為30莫耳%以上，進一步宜為50莫耳%以上，更進一步宜為70莫耳%以上，又進一步宜為80莫耳%以上，再進一步宜為90莫耳%以上，又更進一步宜為95莫耳%以

上，此外，宜為100莫耳%以下。二胺成分亦可僅由給予構成單元(B1)之化合物構成。

【0037】

二胺成分亦可含有給予構成單元(B1)之化合物以外的構成單元，宜為更含有給予來自式(b2)表示之化合物之構成單元(B2)的化合物。

【0038】

在二胺成分含有給予構成單元(B2)之化合物之情況，二胺成分中之給予構成單元(B1)之化合物與給予構成單元(B2)之化合物的莫耳比[(B1)/(B2)]宜為15/85～70/30，更宜為15/85～50/50，又更宜為30/70～50/50，進一步宜為30/70～45/55。

【0039】

在二胺成分含有給予構成單元(B2)之化合物之情況，二胺成分中之給予構成單元(B1)之化合物之比率宜為15～70莫耳%，更宜為15～50莫耳%，進一步宜為30～50莫耳%，更進一步宜為30～45莫耳%。

二胺成分中之給予構成單元(B2)之化合物之比率宜為30～85莫耳%，更宜為50～85莫耳%，進一步宜為50～70莫耳%，更進一步宜為55～70莫耳%。

二胺成分中之給予構成單元(B1)之化合物及給予構成單元(B2)之化合物之合計之比率宜為50莫耳%以上，更宜為70莫耳%以上，進一步宜為90莫耳%以上，此外，宜為100莫耳%以下。二胺成分亦可僅由給予構成單元(B1)之化合物及給予構成單元(B2)之化合物構成。

【0040】

二胺成分亦可包含給予構成單元(B1)之化合物及給予構成單元(B2)之化合物以外之二胺。就給予如此之構成單元之二胺而言，沒有特別之限定，可列舉

排除式(b11)表示之化合物且排除式(b2)表示之化合物之芳香族二胺、脂環族二胺、及脂肪族二胺。

二胺成分中任意含有之構成單元(B1)及構成單元(B2)以外之二胺，可為1種，亦可為2種以上。

【0041】

本發明中，聚醯亞胺樹脂之製造中使用之四羧酸成分與二胺成分之加入量比，二胺成分相對於四羧酸成分1莫耳宜為0.9~1.1莫耳。

【0042】

此外，本發明中，聚醯亞胺樹脂之製造中，在上述四羧酸成分及二胺成分之外，亦可使用封端劑。作為封端劑宜為單胺類或二羧酸類。就導入之封端劑之加入量而言，宜為相對於四羧酸成分1莫耳為0.0001~0.1莫耳，更宜為0.001~0.06莫耳。就單胺類封端劑而言，可舉例如甲基胺、乙基胺、丙基胺、丁基胺、苄基胺、4-甲基苄基胺、4-乙基苄基胺、4-十二烷基苄基胺、3-甲基苄基胺、3-乙基苄基胺、苯胺、3-甲基苯胺、4-甲基苯胺等，宜為苄基胺、苯胺。就二羧酸類封端劑而言，宜為二羧酸類，其一部亦可閉環。可舉例如鄰苯二甲酸、鄰苯二甲酸酐、4-氯鄰苯二甲酸、四氯鄰苯二甲酸、2,3-二苯甲酮二羧酸、3,4-二苯甲酮二羧酸、環己烷-1,2-二羧酸、環戊烷-1,2-二羧酸、4-環己烯-1,2-二羧酸等，宜為鄰苯二甲酸、鄰苯二甲酸酐。

【0043】

上述使四羧酸成分與二胺成分反應之方法係沒有特別之制限，可使用公知方法。

就具體之反應方法而言，可列舉(1)將四羧酸成分、二胺成分、及反應溶劑加入至反應器中，於0~80°C攪拌0.5~30小時，之後升溫進行醯亞胺化反應的方法、(2)將二胺成分及反應溶劑加入至反應器使其溶解後，加入四羧酸成分，因應需求於室溫0~80°C攪拌0.5~30小時，之後升溫進行醯亞胺化反應的方法、(3)將四羧酸成分、二胺成分、及反應溶劑加入至反應器中，立即升溫進行醯亞胺化反應之方法等。

【0044】

聚醯亞胺樹脂之製造中使用之反應溶劑係不妨害醯亞胺化反應，且能溶解生成之聚醯亞胺者即可。可舉例如非質子性溶劑、酚系溶劑、醚系溶劑、碳酸酯系溶劑等。

【0045】

就非質子性溶劑之具體例而言，可列舉N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)、N-甲基己內醯胺、1,3-二甲基咪唑啉酮、四甲基脲等醯胺系溶劑、 γ -丁內酯(GBL)、 γ -戊內酯等內酯系溶劑、六甲基磷醯胺、六甲基磷三醯胺等含磷系醯胺系溶劑、二甲基砜、二甲基亞砜、環丁砜等含硫系溶劑、丙酮、環己酮、甲基環己酮等酮系溶劑、甲吡啶、吡啶等胺系溶劑、乙酸(2-甲氧基-1-甲基乙酯)等酯系溶劑等。

【0046】

作為酚系溶劑之具體例，可列舉苯酚、鄰甲酚、間甲酚、對甲酚、2,3-二甲苯酚、2,4-二甲苯酚、2,5-二甲苯酚、2,6-二甲苯酚、3,4-二甲苯酚、3,5-二甲苯酚等。

作為醚系溶劑之具體例，可列舉1,2-二甲氧基乙烷、雙(2-甲氧基乙基)醚、1,2-雙(2-甲氧基乙氧基)乙烷、雙[2-(2-甲氧基乙氧基)乙基]醚、四氫呋喃、1,4-二噁烷等。

此外，作為碳酸酯系溶劑之具體例，可列舉碳酸二乙酯、碳酸甲基乙酯、碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯等。

上述反應溶劑中，宜為非質子系溶劑，更宜為醯胺系溶劑及內酯系溶劑。此外，上述反應溶劑可單獨使用或混合2種以上使用。

【0047】

醯亞胺化反應宜使用迪安-斯塔克裝置(Dean-Stark apparatus)等，邊除去製造時產生之水，邊進行反應。藉由進行如此操作，可更提升聚合度及醯亞胺化率。

【0048】

上述醯亞胺化反應中，可使用公知之醯亞胺化觸媒。就醯亞胺化觸媒而言，可列舉鹼觸媒或酸觸媒。

就鹼觸媒而言，可列舉吡啶、喹啉、異喹啉、 α -甲吡啶、 β -甲吡啶、2,4-二甲吡啶、2,6-二甲吡啶、三甲基胺、三乙基胺(TEA)、三丙基胺、三丁基胺、三仲乙二胺、咪唑、N,N-二甲基苯胺、N,N-二乙基苯胺等有機鹼觸媒、氫氧化鉀、氫氧化鈉、碳酸鉀、碳酸鈉、碳酸氫鉀、碳酸氫鈉等無機鹼觸媒。

此外，就酸觸媒而言，可列舉巴豆酸、丙烯酸、反式-3-己烯酸、桂皮酸、苯甲酸、甲基苯甲酸、羥基苯甲酸、對苯二甲酸、苯磺酸、對甲苯磺酸、萘磺酸等。上述醯亞胺化觸媒可單獨使用亦可組合2種以上使用。

上述中，考慮操作性之觀點宜使用鹼觸媒，更宜使用有機鹼觸媒，進一步宜使用選自於由三乙胺及三仲乙二胺構成之群組中之至少1種。

【0049】

醯亞胺化反應之溫度考慮反應率及抑制凝膠化等之觀點，宜為120～250°C，更宜為160～200°C。此外，反應時間係從生成水之餾出開始後，宜為0.5～10小時。

【0050】

<聚醯亞胺清漆、及聚醯亞胺薄膜之製造方法>

本發明之聚醯亞胺清漆係本發明之聚醯亞胺樹脂溶解於有機溶劑而成者。亦即，本發明之聚醯亞胺清漆含有本發明之聚醯亞胺樹脂及有機溶劑，該聚醯亞胺樹脂係溶解於該有機溶劑中。

有機溶劑只要是溶解聚醯亞胺樹脂者即可，沒有特別之限制，將聚醯亞胺樹脂之製造中使用之作為反應溶劑的上述化合物單獨使用或混合2種以上使用較為理想。

本發明之聚醯亞胺清漆可為藉由聚合法獲得之聚醯亞胺樹脂溶解於反應溶劑而得之聚醯亞胺溶液本身，亦可為更對於該聚醯亞胺溶液更追加溶劑稀釋而得者。

【0051】

本發明之聚醯亞胺樹脂係具有溶劑溶解性，故可製成於室溫安定之高濃度之清漆。本發明之聚醯亞胺清漆宜含有5～40質量%之本發明之聚醯亞胺樹脂，更宜含有10～30質量%。聚醯亞胺清漆之黏度宜為1～200Pa·s，更宜為1～100Pa·s。聚醯亞胺清漆之黏度係使用E型黏度計於25°C測得之值。

此外，本發明之聚醯亞胺清漆在不損害聚醯亞胺薄膜之要求特性之範圍，亦可含有無機填料、黏接促進劑、剝離劑、阻燃劑、紫外線安定劑、界面活性

劑、塗平劑、消泡劑、螢光增白劑、交聯劑、聚合起始劑、感光劑等各種添加劑。

本發明之聚醯亞胺清漆之製造方法係沒有特別之限定，可使用公知方法。

【0052】

本發明之聚醯亞胺薄膜之製造方法係沒有特別之限制，可使用公知方法。可舉例如將本發明之清漆塗布於支持體上，進行加熱之方法等。具體而言，可列舉塗布於玻璃板、金屬板、塑膠等平滑之支持體上後，藉由加熱除去該清漆中含有之反應溶劑、稀釋溶劑等有機溶劑之方法等。

【0053】

就塗布方法而言，可列舉旋塗、狹縫塗布、刮刀塗布等公知之塗布方法。其中，狹縫塗布係考慮控制分子間配向，改善耐藥品性、作業性之觀點而較為理想。

就藉由加熱除去清漆中含有之有機溶劑之方法而言，宜為於150°C以下之溫度使有機溶劑蒸發而成為無黏性後，於使用之有機溶劑之沸點以上之溫度(沒有特別限定，宜為200~500°C)進行乾燥。此外，宜為於空氣環境下或氮氣環境下進行乾燥。乾燥環境之壓力可為減壓、常壓、加壓之任一者。

將支持體上製膜而成之聚醯亞胺薄膜從支持體剝離的方法係沒有特別之限定，可列舉雷射剝離法、使用剝離用犧牲層之方法(於支持體之表面預先塗布脫模劑之方法)、添加剝離劑之方法。

【0054】

<第二之聚醯亞胺樹脂之製造方法>

式(1)及式(2)中， B^1 及 B^2 係2價基，宜為亦可經取代之2價烴基，更宜為亦可經取代之2價芳香族烴基。 B^1 及 B^2 之任一者包含下式(6)表示之基，宜為 B^2 包含下式(6)表示之基，更宜為 B^1 及 B^2 皆包含下式(6)表示之基。此外，更宜為 B^2 係下式(6)表示之基。

式(2)中， X^1 及 X^2 係各自獨立地為氫原子、碳數1~6之烷基、或碳數3~9之烷基矽基。

【0057】

式(1)表示之重複單元與式(2)表示之重複單元之莫耳比[(1)/(2)]宜為5/95~60/40。

【0058】

(醯亞胺-醯胺酸共聚物之製造方法)

上述醯亞胺-醯胺酸共聚物宜為藉由具有下述步驟1及步驟2之方法製造。

步驟1：使構成式(1)表示之重複單元之四羧酸成分與二胺成分反應，獲得具有醯亞胺重複結構單元的寡聚物

步驟2：使步驟1獲得之寡聚物、與構成式(2)表示之重複單元之四羧酸成分及二胺成分反應，獲得具有醯亞胺重複結構單元及醯胺酸重複結構單元的醯亞胺-醯胺酸共聚物

藉由具有上述步驟1及步驟2之製造方法，可製造能形成耐熱性優良，尤其高溫處理時之重量減少小，進一步地雷射剝離性亦優良之聚醯亞胺薄膜的共聚物。

以下，針對醯亞胺-醯胺酸共聚物之製造方法進行說明。

【0059】

(四羧酸成分及二胺成分)

構成式(1)表示之重複單元之四羧酸成分係包含選自於由式(a11)表示之化合物及式(a12)表示之化合物構成之群組中之至少1種。構成式(1)表示之重複單元之四羧酸成分宜包含式(a11)表示之化合物。構成式(1)表示之重複單元之四羧酸成分更宜為選自於由式(a11)表示之化合物及式(a12)表示之化合物構成之群組中之至少1種，更宜為式(a11)表示之化合物。

式(a11)表示之化合物宜包含式(a111)表示之化合物，更宜為式(a111)表示之化合物。

【0060】

構成式(1)表示之重複單元之二胺成分係沒有限定，宜為包含選自於由式(b1)表示之化合物及式(b2)表示之化合物構成之群組中之至少1種，更宜為包含式(b1)表示之化合物，進一步宜為式(b1)表示之化合物。

構成式(1)表示之重複單元之四羧酸成分及二胺成分，在不損害本發明之效果的範圍內，亦可含有上述化合物以外之四羧酸二酐及二胺。

【0061】

構成式(2)表示之重複單元之四羧酸成分包含式(a2)表示之化合物。構成式(2)表示之重複單元之四羧酸成分宜為式(a2)表示之化合物。

式(a2)表示之化合物宜包含式(a2s)表示之化合物，更宜為式(a2s)表示之化合物。

【0062】

構成式(2)表示之重複單元之二胺成分係沒有限定，宜包含選自於由式(b1)表示之化合物及式(b2)表示之化合物構成之群組中之至少1種，更宜為包含式(b1)

表示之化合物，進一步宜為包含式(b1)表示之化合物及式(b2)表示之化合物，更進一步宜為式(b1)表示之化合物及式(b2)表示之化合物。

構成式(2)表示之重複單元之四羧酸成分及二胺成分中，在不損害本發明之效果的範圍內，亦可含有上述化合物以外之四羧酸二酐及二胺。

【0063】

(溶劑)

上述共聚物之製造中使用之溶劑，只要是可溶解生成之共聚物者即可。作為反應溶劑之具體例，如同上述[聚醯亞胺樹脂]中的說明。上述反應溶劑之中，宜為醯胺系溶劑或內酯系溶劑，更宜為醯胺系溶劑，進一步宜為N-甲基-2-吡咯啉酮。上述反應溶劑可單獨使用亦可混合2種以上使用。

【0064】

(步驟1)

步驟1係使構成式(1)表示之重複單元之四羧酸成分與二胺成分反應，獲得具有醯亞胺重複結構單元之寡聚物的步驟。

步驟1中使用之四羧酸成分係含有構成上述式(1)表示之重複單元的四羧酸成分。

步驟1中使用之二胺成分係含有構成式(1)表示之重複單元之二胺成分。

步驟1中使用之成分之加入量比，係二胺成分相對於四羧酸成分之莫耳比(二胺/四羧酸)宜為0.9~2莫耳，更宜為1.01~2莫耳，進一步宜為1.05~1.9莫耳，更進一步宜為1.1~1.7莫耳。

【0065】

步驟1中用以獲得寡聚物之使四羧酸成分與二胺成分反應之方法係沒有特別之限制，可使用公知方法。就具體之反應方法而言，如同<第一之聚醯亞胺樹脂之製造方法>的說明。

【0066】

上述醯亞胺化反應中，可使用公知之醯亞胺化觸媒。就醯亞胺化觸媒之具體例而言，如同<第一之聚醯亞胺樹脂之製造方法>中的說明，理想範圍亦相同。

【0067】

醯亞胺化反應之溫度考慮反應率及抑制凝膠化等之觀點，宜為120～250°C，更宜為160～200°C。此外，反應時間係從生成水之餾出開始後，宜為0.5～10小時。

【0068】

步驟1獲得之寡聚物具有式(1)表示之重複單元。

步驟1獲得之寡聚物宜為於分子鏈之主鏈之兩末端具有羧基。此處所述之羧基亦包含衍生物。

藉由上述方法，獲得含有經溶解於溶劑之寡聚物的溶液。含有步驟1獲得之寡聚物之溶液，在不損害本發明之效果之範圍內，亦可含有步驟1中作為四羧酸成分、二胺成分使用之成分之至少一部分作為未反應單體。

【0069】

(步驟2)

步驟2係使步驟1獲得之寡聚物、與構成式(2)表示之重複單元之四羧酸成分及二胺成分反應，獲得具有醯亞胺重複結構單元及醯胺酸重複結構單元之醯亞胺-醯胺酸共聚物的步驟。

步驟2中使用之四羧酸成分包含上述構成式(2)表示之重複單元之四羧酸成分。

步驟2中使用之二胺成分包含構成式(2)表示之重複單元之二胺成分。

可將於含有步驟1獲得之寡聚物之溶液中殘留之未反應之四羧酸成分用來作為步驟2之四羧酸成分，亦可將含有步驟1獲得之寡聚物之溶液中殘留之未反應之二胺成分用來作為步驟2之二胺成分。

此外，步驟1中，於寡聚物之分子鏈之主鏈之兩末端具有胺基，作為步驟1中使用之二胺成分使用了式(b1)表示之化合物的情況，步驟2亦可僅使用四羧酸成分。

【0070】

步驟2中用以獲得共聚物之使步驟1獲得之寡聚物、與構成式(2)表示之重複單元之四羧酸成分及二胺成分反應之方法係沒有特別之限制，可使用公知方法。

就具體之反應方法而言，可列舉(1)將步驟1獲得之寡聚物、二胺成分、四羧酸成分、及溶劑加入至反應器中，於通常0~120°C，宜為5~80°C之範圍攪拌1~72小時之方法等。

於80°C以下反應之情況，步驟2獲得之共聚物之分子量係不會依存聚合時之溫度歷程而變動，且亦可抑制熱醯亞胺化之進行，故能安定地製造該共聚物。

【0071】

醯亞胺-醯胺酸共聚物係具有醯胺酸重複結構單元及醯亞胺重複結構單元之共聚物，該共聚物係步驟1獲得之寡聚物、與步驟2中之四羧酸成分及二胺成分之聚加成反應之生成物。

【0072】

藉由上述方法，可獲得含有經溶解於溶劑之醯亞胺-醯胺酸共聚物的共聚物溶液。

獲得之共聚物溶液中之共聚物之濃度通常為1~50質量%，宜為3~35質量%，更宜為10~30質量%之範圍。

【0073】

醯亞胺-醯胺酸共聚物之數目平均分子量，考慮獲得之聚醯亞胺薄膜之機械強度之觀點，宜為5,000~500,000。此外，共聚物之數目平均分子量例如可藉由凝膠過濾層析測定所為之標準聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)換算值而求得。

【0074】

(共聚物清漆、聚醯亞胺樹脂之製造方法及聚醯亞胺薄膜之製造方法)

第二之聚醯亞胺樹脂之製造方法中，藉由將為聚醯亞胺樹脂之前驅物的上述共聚物中之醯胺酸部位予以醯亞胺化，而獲得聚醯亞胺樹脂，通常係將共聚物溶液(清漆)供至醯亞胺化反應，成形為薄膜形狀，獲得薄膜形狀之聚醯亞胺樹脂。因此，本項針對共聚物溶液(清漆)、及薄膜形狀之為聚醯亞胺樹脂之聚醯亞胺薄膜的製造方法進行說明。

共聚物清漆係聚醯亞胺樹脂之前驅物，為具有醯亞胺重複結構單元及醯胺酸重複結構單元之共聚物溶解於有機溶劑而成者。亦即，共聚物清漆係含有共聚物及有機溶劑，該共聚物係溶解於該有機溶劑中。

有機溶劑只要是溶解共聚物者即可，沒有特別之限定，宜為將上述共聚物之製造中用來作為溶劑之化合物單獨使用或混合2種以上使用。

共聚物清漆可為上述共聚物溶液本身，或者亦可為對於該共聚物溶液更追加稀釋用之溶劑而得者。

【0075】

考慮使共聚物中之醯胺酸部位之醯亞胺化更有效率地進行的觀點，共聚物清漆能更含有醯亞胺化觸媒及脫水觸媒。作為醯亞胺化觸媒，可列舉宜為沸點為40°C以上180°C以下之醯亞胺化觸媒，更宜為沸點為180°C以下之胺化合物。若為沸點為180°C以下之醯亞胺化觸媒，則不會有薄膜形成後，於高溫之乾燥時該薄膜著色，損害外觀之虞。此外，若為沸點為40°C以上之醯亞胺化觸媒，則能避免在充分地進行醯亞胺化前揮發的可能性。

就適合作為醯亞胺化觸媒之胺化合物而言，可列舉吡啶或甲吡啶。上述醯亞胺化觸媒可單獨使用1種或組合2種以上使用。

作為脫水觸媒，可列舉乙酸酐、丙酸酐、正丁酸酐、苯甲酸酐、三氟乙酸酐等酸酐；二環己基碳二亞胺等碳二亞胺化合物等。此等可單獨使用或組合2種以上使用。

【0076】

共聚物清漆中含有之共聚物具有溶劑溶解性，故可製成高濃度之清漆。共聚物清漆宜含有5~40質量%之共聚物，更宜含有10~30質量%。共聚物清漆之黏度宜為0.1~100Pa·s，更宜為0.1~20Pa·s。共聚物清漆之黏度係使用E型黏度計於25°C測得之值。

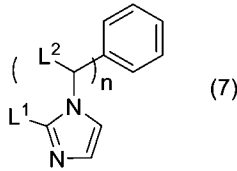
此外，共聚物清漆係在不損害聚醯亞胺薄膜之要求特性的範圍內，亦可含有無機填料、黏接促進劑、阻燃劑、紫外線安定劑、塗平劑、消泡劑、螢光增白劑、交聯劑、聚合起始劑、感光劑、密接性賦予劑等上述樹脂添加劑以外之各種添加劑。

清漆之製造方法係沒有特別之限定，可使用公知方法。

【0077】

共聚物清漆宜更含有下述通式(7)表示之咪唑化合物。

[化18]



(式(7)中， L^1 及 L^2 係各自獨立地為氫原子、碳數1~6之烷基、羧基、羥基， n 係1~4之整數。)

【0078】

藉由含有上述通式(7)表示之咪唑化合物，可有效率地獲得由具有包含構成單元(A1)和構成單元(A2)之來自四羧酸二酐的構成單元A、及包含構成單元(B1)之來自二胺之構成單元B之聚醯亞胺樹脂構成之聚醯亞胺薄膜。獲得之聚醯亞胺薄膜係耐熱性及強度優良。

【0079】

式(7)中， L^1 及 L^2 係各自獨立地為氫原子、碳數1~6之烷基、羧基、羥基，宜為選自於由氫原子及碳數1~6之烷基構成之群組中之至少1種，更宜為選自於由氫原子及甲基構成之群組中之至少1種，又更宜為氫原子。進一步更宜為 L^1 為甲基且 L^2 為氫原子。

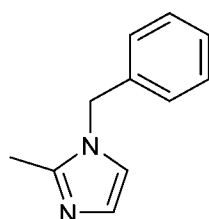
式(7)中， n 係1~4之整數，宜為1或2之整數，更宜為1。

【0080】

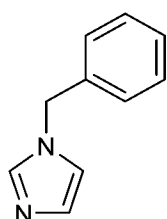
上述通式(7)表示之咪唑化合物中，宜為選自於由下式(7-1)表示之咪唑化合物及下式(7-2)表示之咪唑化合物構成之群組中之至少1種，更宜為下式(7-1)表示之咪唑化合物。

下式(7-1)表示之咪唑化合物係1-苄基-2-甲基咪唑，下式(7-2)表示之咪唑化合物係1-苄基咪唑。亦即，上述通式(7)表示之咪唑化合物宜為選自於由1-苄基咪唑及1-苄基-2-甲基咪唑構成之群組中之至少1種，更宜為1-苄基-2-甲基咪唑。

[化19]



(7-1)



(7-2)

【0081】

共聚物清漆中，上述式(7)表示之咪唑化合物之含量，相對於醯亞胺-醯胺酸共聚物100質量份，宜為0.1~100質量份，更宜為1.0~50質量份，進一步宜為4.0~40質量份，更進一步宜為10~30質量份。

【0082】

本發明之聚醯亞胺薄膜之製造方法係沒有特別之限制，可使用公知方法。可舉例如於支持體上塗布上述清漆並進行加熱之方法等。具體而言，可列舉塗布於玻璃板、金屬板、塑膠等平滑之支持體上後，藉由加熱除去該清漆中含有之反應溶劑、稀釋溶劑等有機溶劑的方法等。在使用共聚物清漆之情況，除去有機溶劑後，更予以加熱進行醯亞胺化。

就使共聚物清漆乾燥獲得共聚物薄膜時之加熱溫度而言，宜為50~150°C。就藉由將共聚物加熱予以醯亞胺化時之加熱溫度而言，可選自宜為200~500°C、更宜為250~450°C、進一步宜為300~400°C之範圍。此外，加熱時間通常為1分鐘~6小時，宜為5分鐘~2小時，更宜為15分鐘~1小時。

加熱環境可列舉空氣、氮氣、氧氣、氫氣、氮/氫混合氣體等，為了抑制獲得之聚醯亞胺樹脂之著色，宜為氧濃度係100ppm以下之氮氣、氫濃度係0.5%以下之氮/氫混合氣體。

此外，醯亞胺化之方法不限定為熱醯亞胺化，亦可使用化學醯亞胺化。

【0083】

將製膜於支持體上而成之聚醯亞胺薄膜從支持體剝離的方法係沒有特別之限定，可列舉雷射剝離法、使用剝離用犧牲層之方法(預先於支持體之表面塗布脫模劑之方法)、添加剝離劑之方法。

【0084】

[聚醯亞胺薄膜]

本發明之聚醯亞胺薄膜含有上述聚醯亞胺樹脂。因此，本發明之聚醯亞胺薄膜係耐熱性優良，尤其高溫處理時之重量減少小，且雷射剝離性亦優良。

【0085】

本發明之聚醯亞胺薄膜之厚度可因應用途等適當地選擇，宜為1~250 μm ，更宜為5~100 μm ，進一步宜為8~80 μm ，更進一步宜為10~80 μm 。藉由厚度係1~250 μm ，變得實用上可作為自立膜來使用。

藉由調整清漆之固體成分濃度、黏度，可容易地控制聚醯亞胺薄膜之厚度。

【0086】

本發明之聚醯亞胺薄膜係耐熱性優良，尤其高溫處理時之重量減少小。本發明之聚醯亞胺薄膜具有之適當的物性值如同下述。

於430 $^{\circ}\text{C}$ 維持1小時後的重量減少率宜為未達1.0%，更宜為未達0.5%，進一步宜為未達0.3%。

玻璃轉移溫度宜為410°C以上，更宜為420°C以上，進一步宜為430°C以上。

此外，本發明中之上述物性值具體而言可藉由實施例中記載之方法進行測定。

【0087】

本發明之聚醯亞胺薄膜可適合用來作為彩色濾光片、可撓式顯示器、半導體零件、光學構件等各種構件用之薄膜。本發明之聚醯亞胺薄膜適合用來作為液晶顯示器、OLED顯示器等顯示裝置之基板，更適合用來作為構成顯示裝置之透明性基板。

【0088】

[圖像顯示裝置]

本發明之圖像顯示裝置係具備本發明之聚醯亞胺薄膜作為透明性基板。

本發明之圖像顯示裝置例如具有由本發明之聚醯亞胺薄膜構成之透明性基板、及設置於上述透明性基板上之顯示部。

作為顯示部係沒有特別之限定，可舉例如使用了TFT元件、有機EL元件、彩色濾光片、LED、電晶體、電子發射元件、電子印墨、電泳元件、GLV(柵狀光閥，grating light valve)、MEMS(微機電系統，micro electro mechanical system)之顯示元件、使用了DMD(數位微鏡裝置，digital micro mirror device)、DMS(數位微快門，digital micro shutter)、IMOD(干涉調變器，interferometric modulator)元件、電潤濕(electrowetting)元件、壓電陶瓷顯示器、奈米碳管的顯示元件等。

就本發明之圖像顯示裝置而言，可舉例如液晶顯示器、OLED顯示器、觸控面板等。

本發明之圖像顯示裝置在除了將本發明之聚醯亞胺薄膜作為透明性基板使用以外，可基於公知資訊進行製造。

本發明之圖像顯示裝置係使用耐熱性優良之本發明之聚醯亞胺薄膜作為透明性基板，故不易產生無機膜之裂紋、透明性基板之著色等，可靠性優良。

[實施例]

【0089】

以下藉由實施例來具體地說明本發明。惟，本發明不因此等實施例而有任何限制。

【0090】

[薄膜物性及評價]

實施例及比較例獲得之聚醯亞胺薄膜之各物性係藉由以下所示之方法測定。此外，藉由以下所示之方法進行聚醯亞胺薄膜之評價。此外，各物性測定及評價中使用之聚醯亞胺薄膜係使用藉由下述「(8)可剝離之最小能量密度」之方法剝離而得之薄膜來進行。以該方法無法剝離之薄膜係於40°C之水中浸漬5分鐘並予以剝離，以無塵紙(clean paper)除去表面之水分後，於熱風乾燥機中，大氣下，於80°C加熱10分鐘除去水分後，使用於各物性測定及評價中。

【0091】

(1)薄膜厚度

實施例及比較例之聚醯亞胺薄膜之薄膜厚度，係針對從玻璃板剝離後之聚醯亞胺薄膜，使用CITIZEN FINEDEVICE CO.,LTD.製之接觸式位移感測器「SA-S110」進行測定。

【0092】

<光學特性>

(2)全光線透射率、及黃色指數 (YI)

實施例及比較例之聚醯亞胺薄膜之全光線透射率及YI，係針對從玻璃板剝離後之聚醯亞胺薄膜進行測定，全光線透射率係依循JIS K7361-1，YI係依循ASTM E313-05(D光源、65°)，皆使用日本電色工業(股)公司製之色彩・濁度同時測定器「COH7700」進行測定。

【0093】

(3)厚度相位差(Rth)(光學等向性之評價)

實施例及比較例之聚醯亞胺薄膜之厚度相位差(Rth)係針對從玻璃板剝離後之聚醯亞胺薄膜，使用日本分光(股)公司製之橢圓偏光計「M-220」進行測定。於測定波長590nm中測定厚度相位差之值。此外，Rth係將聚醯亞胺薄膜之面內之折射率之中最大者設為 n_x 、最小者設為 n_y 、厚度方向之折射率設為 n_z 、薄膜厚度設為 d 時，藉由下式表示者。

$$Rth = \left[\frac{(n_x + n_y)}{2} - n_z \right] \times d$$

【0094】

<熱特性(耐熱性)>

(4)玻璃轉移溫度(Tg)

實施例及比較例之聚醯亞胺薄膜之玻璃轉移溫度(Tg)係將從玻璃板剝離後之聚醯亞胺薄膜作為試驗片，藉由下述方法求得。使用Hitachi High-Tech Corporation.製之熱機械分析裝置「TMA 7100C」，藉由拉伸模式以試驗片大小4mm×20mm、負荷0.1N、昇溫速度10°C/分之條件，升溫至足以除去殘留應力的溫度除去殘留應力，之後冷卻至室溫。之後，以與上述用以除去殘留應力之處

理同樣的條件進行試驗片伸度之測定，藉由伸度之轉折點的外插來求得玻璃轉移溫度。

(5)1%重量減少溫度(Td1%)

實施例及比較例之聚醯亞胺薄膜之1%重量減少溫度(Td1%)係將從玻璃板剝離後之聚醯亞胺薄膜作為試料，藉由後述方法求得。使用Hitachi High-Tech Corporation.製之示差熱重同時測定裝置「NEXTA STA200RV」。將試料以升溫速度10°C/分從40°C升溫至150°C，於150°C維持30分鐘除去水分後，以10°C/分升溫至550°C。與於150°C維持30分鐘後之重量相比較，將重量減少1%時之溫度作為1%重量減少溫度(Td1%)。重量減少溫度係數值越大則耐熱性越優良。

(6)430°C重量減少率

實施例及比較例之聚醯亞胺薄膜之430°C重量減少率係將從玻璃板剝離後之聚醯亞胺薄膜作為試料，藉由後述方法求得。使用Hitachi High-Tech Corporation.製之示差熱重同時測定裝置「NEXTA STA200RV」。將試料以升溫速度10°C/分從40°C升溫至150°C，於150°C維持30分鐘除去水分後，以10°C/分升溫至預定之溫度(430°C)，於該溫度維持1小時。將於430°C維持1小時的期間中減少之重量相對於維持1小時前之重量的比率作為430°C重量減少率。430°C重量減少率係數值越小則耐熱性越優良。

【0095】

<雷射剝離(LLO)剝離性>

(7)於波長308nm之光線透射率

實施例及比較例之聚醯亞胺薄膜之於波長308nm之光線透射率，係針對從玻璃板剝離後之聚醯亞胺薄膜，藉由後述方法求得。使用島津製作所(股)公司製之

紫外可見近紅外分光光度計「UV-3100PC」測定。於波長308nm之光線透射率係值越小則LLO剝離性越優良。

此外，表1中「<0.1」表示「小於0.1%」。

(8)可剝離之最小能量密度

從實施例及比較例獲得之疊層體(玻璃板/聚醯亞胺薄膜)之玻璃板側照射準分子雷射(震盪氣體：XeCl、波長308nm)來評價LLO剝離性。LLO條件係設為overlap 50%、頻率60Hz、光束大小14mm×1mm，將能量密度以逐次10mJ/cm²階段性地提高來進行雷射照射，測定能剝離聚醯亞胺之最小能量密度。結果表示於表1及2。本試驗之實施例及比較例中，玻璃板係使用AN-wizusFC(0.5mmt)。

此外，在能量密度成為400mJ/cm²時，則結束照射，無法剝離者之評價結果為「無法剝離」。

能剝離聚醯亞胺之最小能量密度越小，則LLO剝離性越優良。亦即，效率佳，生產性優良。

【0096】

<成分等之簡稱>

實施例及比較例中使用之四羧酸成分及二胺成分、以及其簡稱係如同下述。

【0097】

(四羧酸成分)

DNDA：(4arH,8acH)-十氫-1t,4t:5c,8c-二甲橋萘-2t,3t,6c,7c-四羧酸二酐
(DAXIN公司製；式(a11)表示之化合物)

BODA：雙環辛烷-2,3,5,6-四羧酸酐(DAXIN公司製；式(a12)表示之化合物)

s-BPDA：3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐(三菱化學(股)公司製，式(a2s)表示之化合物)

CpODA：降莖烷-2-螺- α -環戊酮- α' -螺-2''-降莖烷-5,5'',6,6''-四羧酸二酐(ENEOS(股)公司製)

【0098】

(二胺成分)

BAFL：9,9-雙(4-胺基苯基)蒾(JFE化學(股)公司製，式(b11)表示之化合物)

TFMB：2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺(SEIKA CORPORATION.製，式(b2)表示之化合物)

【0099】

實施例及比較例中使用之溶劑及觸媒之簡稱等如同下述。

GBL： γ -丁內酯(三菱化學(股)公司製)

NMP：N-甲基-2-吡咯啉酮(東京純藥工業(股)公司製)

TEA：三乙基胺(關東化學(股)公司製)

TEDA：三伸乙二胺(東京化成工業(股)公司製)

【0100】

<聚醯亞胺樹脂、清漆及聚醯亞胺薄膜之製造>

[實施例1]

於具備不鏽鋼製半月型攪拌葉、氮氣導入管、裝設了冷卻管的迪安-斯塔克裝置、溫度計、玻璃製端蓋之1L之5口圓底燒瓶中，加入13.938g(0.040莫耳)之BAFL、19.214g(0.060莫耳)之TFMB、93.686g之GBL，於系內溫度70°C、氮氣環境下以轉速200rpm攪拌而獲得溶液。

對於該溶液一次性地添加18.137g(0.060莫耳)之DNDA、11.769g(0.040莫耳)之s-BPDA、及19.908g之GBL後，加入作為醯亞胺化觸媒之5.060g之TEA、0.056g之TEDA及3.513g之GBL，以加熱包進行加熱，歷時約20分鐘將反應系內溫度提升至190°C。在收集餾去的成分，配合黏度上昇調整轉速的同時，將反應系內溫度維持於190°C進行5小時回流。

之後，添加417.978g之GBL，將反應系內溫度冷卻至120°C後，更攪拌約3小時使其均勻化，獲得固體成分濃度10質量%之聚醯亞胺清漆。然後，將獲得之聚醯亞胺清漆塗布至玻璃板上，於熱板在80°C維持20分鐘，之後，於氮氣環境下，熱風乾燥機中以400°C加熱30分鐘使溶劑蒸發，獲得聚醯亞胺薄膜。薄膜之物性及評價結果表示於表1。

【0101】

[實施例2~7及比較例1~5]

實施例1中，將四羧酸成分及二胺成分變更為表1中記載之四羧酸成分及二胺成分，除此以外，以與實施例1同樣的方式獲得聚醯亞胺薄膜。薄膜之物性及評價結果表示於表1。

【0102】

[表1]

			實施 例1	實施 例2	實施 例3	實施 例4	實施 例5	實施 例6	實施 例7	比較 例1	比較 例2	比較 例3	比較 例4	比較 例5
聚醯亞 胺樹脂 (數字 表示莫 耳比)	四羧 酸成 分	DNDA(a111)	60	60	60	45		70	50		100	100		100
		BODA(a12)					45							
		s-BPDA(a2s)	40	40	40	55	55	30	50	40				30
		CpODA									60			70
	二胺 成分	BAFL(b11)	40	20	60	40	40	100	100	40	40	0	100	100
		TFMB(b2)	60	80	40	60	60			60	60	100		
聚醯亞 胺薄膜 評價	-	薄膜厚度[μm]	9.5	8.7	9.5	9.5	8.4	9.1	8.8	9.0	10.1	9.6	9.3	9.2
	光學 特性	全光線透射率 [%]	88.9	89.2	88.7	88.5	88.4	88.2	87.7	89.1	89.8	90.7	88.3	88.8
		YI	3.9	3.2	4.4	5.0	4.9	4.8	7.1	3.7	1.1	1.0	4.5	1.1
		Rth	326	395	243	381	362	58	90	314	175	327	69	12
	熱特 性	Tg[$^{\circ}\text{C}$]	433	423	452	420	418	475	470	414	460	422	450	471
		Td1%[$^{\circ}\text{C}$]	503	484	520	496	507	518	526	471	511	504	502	525
		重量減少率 [%](430 $^{\circ}\text{C}$)	0.23	0.34	0.17	0.28	0.32	0.20	0.21	2.93	0.62	0.33	1.40	0.25
	LLO 剝離 性	光線透射率 [%](308nm)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	<0.1	<0.1	0.1	2.7	28.5	<0.1	0.8
		可剝離之最小 能量密度 [mJ/cm^2]	230	230	220	190	200	230	200	230	無法 剝離	無法 剝離	230	無法 剝離

【0103】

如表1所示，實施例之聚醯亞胺薄膜係耐熱性優良，尤其高溫處理時之重量減少小，且雷射剝離性亦優良。

【0104】

[實施例8]

於具備不鏽鋼製半月型攪拌葉、氮氣導入管、裝設了冷卻管的迪安-斯塔克裝置、溫度計、玻璃製端蓋之500mL之5口圓底燒瓶中，加入9.607g(0.030莫耳)之TFMB、10.454g(0.030莫耳)之BAFL及84.394g之NMP，於氮氣環境下，系內溫度成為70 $^{\circ}\text{C}$ ，以轉速200rpm進行攪拌而獲得溶液。

對於該溶液，一次性地添加15.114g(0.050莫耳)之DNDA及17.934g之NMP後，加入作為醯亞胺化觸媒之0.253g之TEA、及3.165g之NMP，以加熱包進行加熱，歷時約20分鐘將反應系內溫度提升至190 $^{\circ}\text{C}$ 。邊收集餾去之成分，邊將反應

系內溫度維持在190°C進行1小時回流。之後，添加98.368g之NMP，將反應系內溫度冷卻至50°C，獲得含有具有醯亞胺重複結構單元之寡聚物的溶液。

對於獲得之溶液，一次性地添加14.711g(0.050莫耳)之s-BPDA、12.810g(0.040莫耳)之TFMB及39.713g之NMP，於50°C攪拌5小時。之後，以固體成分濃度成為約10質量%之方式添加NMP並使其均勻化，進一步地以相對於醯亞胺-醯胺酸共聚物100質量份，1-苄基-2-咪唑成為15質量份之方式來添加1-苄基-2-咪唑並使其均勻化，獲得含有具有醯亞胺重複結構單元及醯胺酸重複結構單元之共聚物(醯亞胺-醯胺酸共聚物)的清漆。

然後，藉由旋塗將獲得之清漆塗布於玻璃板上，於熱板以80°C維持20分鐘，之後，於氮氣環境下，在熱風乾燥機中以400°C加熱60分鐘使溶劑蒸發，獲得聚醯亞胺薄膜。薄膜之物性及評價結果表示於表2。

【0105】

[表2]

				實施例8
醯亞胺-醯胺酸共聚物 (數字表示莫耳比)	醯亞胺部分	四羧酸成分	DNDA(a111)	50
		二胺成分	BAFL(b1) TFMB(b2)	30 30
	醯胺酸部分	四羧酸成分	s-BPDA(a2s)	50
		二胺成分	TFMB(b2)	40
添加劑 (數字表示相對於共聚物100質量份的質量份)	咪唑化合物		1-苄基-2-咪唑	15
聚醯亞胺薄膜評價	-		薄膜厚度[μm]	8.7
	光學特性	全光線透射率[%]		88.4
		YI		5.6
		Rth		157
	熱特性	Tg[°C]		417
		Td10[%][°C]		500
		重量減少率[%] (430°C)		0.56
LLO剝離性	光線透射率[%](308nm)		0.1	
	可剝離之最小照射能量 密度[mJ/cm ²]		200	

【0106】

如表2所示，實施例之聚醯亞胺薄膜係耐熱性優良，尤其高溫處理時之重量減少小，且雷射剝離性亦優良。

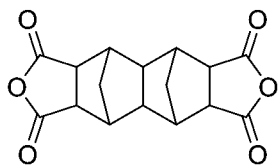
【發明申請專利範圍】

【請求項1】

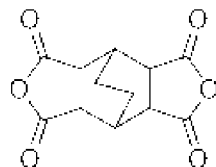
一種聚醯亞胺樹脂，具有來自四羧酸二酐之構成單元A及來自二胺之構成單元B，

構成單元A包含選自於由來自下式(a11)表示之化合物的構成單元(A11)及來自下式(a12)表示之化合物之構成單元(A12)構成之群組中之至少1種的構成單元(A1)、及來自下述通式(a2)表示之化合物的構成單元(A2)，

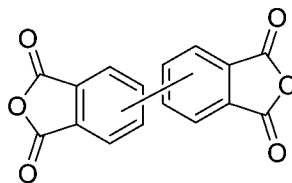
構成單元B包含來自下述通式(b1)表示之化合物的構成單元(B1)；



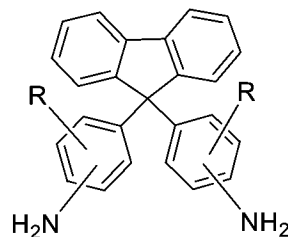
(a11)



(a12)



(a2)



(b1)

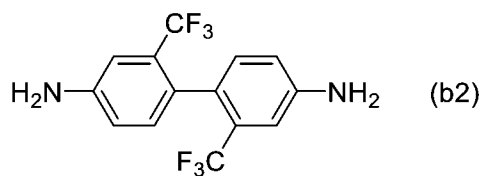
式(b1)中，R係各自獨立地為氫原子、氟原子、碳數1~5之烷基、三氟甲基、經基。

【請求項2】

如請求項1之聚醯亞胺樹脂，其中，構成單元B中之構成單元(B1)之比率為15莫耳%以上。

【請求項3】

如請求項1或2之聚醯亞胺樹脂，其中，構成單元B更包含來自下式(b2)表示之化合物之構成單元(B2)；

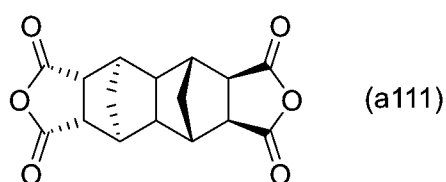


【請求項4】

如請求項3之聚醯亞胺樹脂，其中，構成單元B中之構成單元(B1)與構成單元(B2)之莫耳比[(B1)/(B2)]為15/85~70/30。

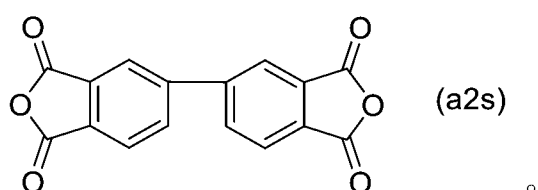
【請求項5】

如請求項1至4中任一項之聚醯亞胺樹脂，其中，構成單元(A11)包含來自下式(a111)表示之化合物之構成單元(A11)；



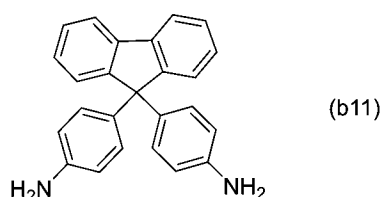
【請求項6】

如請求項1至5中任一項之聚醯亞胺樹脂，其中，構成單元(A2)包含來自下式(a2s)表示之化合物之構成單元(A2s)；

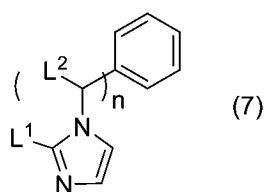


【請求項7】

如請求項1至6中任一項之聚醯亞胺樹脂，其中，構成單元(B1)包含來自下式(b11)表示之化合物之構成單元(B11)；



如請求項11之清漆，更含有下述通式(7)表示之咪唑化合物；



式(7)中， L^1 及 L^2 係各自獨立地為氫原子、碳數1~6之烷基、羧基、羥基， n 係1~4之整數。

【請求項13】

一種聚醯亞胺樹脂，係將如請求項10之醯亞胺-醯胺酸共聚物中之醯胺酸部位予以醯亞胺化而成。

【請求項14】

一種聚醯亞胺薄膜，含有如請求項1至8、13中任一項之聚醯亞胺樹脂。

【請求項15】

如請求項14之聚醯亞胺薄膜，其於430°C維持1小時後的重量減少率為未達1.0%，玻璃轉移溫度係410°C以上。

【請求項16】

如請求項14或15之聚醯亞胺薄膜，其用來作為構成顯示裝置的透明性基板。

【請求項17】

一種聚醯亞胺薄膜之製造方法，將如請求項9、11或12之清漆塗布於支持體上，進行加熱。

【請求項18】

一種圖像顯示裝置，具備如請求項14至16中任一項之聚醯亞胺薄膜作為透明性基板。