



(21)申請案號：108101795

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 01 月 17 日

(51)Int. Cl. :

B32B27/00 (2006.01)

C09J183/05 (2006.01)

C09J183/07 (2006.01)

C09J7/20 (2018.01)

(30)優先權：2018/01/17 日本 2018-005558

(71)申請人：日商 A G C 股份有限公司 (日本) AGC INC. (JP)
日本

(72)發明人：山田和夫 YAMADA, KAZUO (JP) ； 照井弘敏 TERUI, HIROTOSHI (JP) ； 山内優 YAMAUCHI, MASARU (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201318843A TW 201707967A

CN 102596566A JP 2008-248236A

JP 2009-510216A JP 2017-139322A

審查人員：梁雅閔

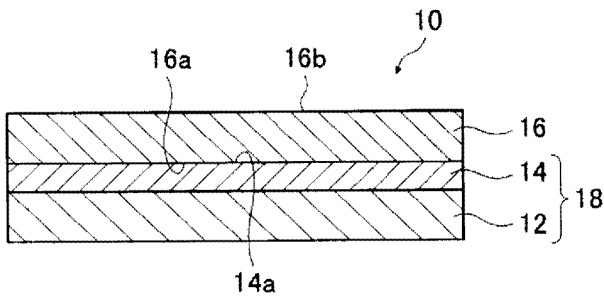
申請專利範圍項數：14 項 圖式數：4 共 43 頁

(54)名稱
積層體、積層體之製造方法、及電子裝置之製造方法

(57)摘要

本發明提供一種積層體，其依次具備：表面具有羥基之支持基材、具有羥基之矽酮樹脂層、及基板，上述基板為聚醯亞胺樹脂基板、或分別具有至少各 1 層之聚醯亞胺樹脂基板及阻氣膜之積層基板，且上述矽酮樹脂層與上述基板間之剝離強度大於上述支持基材與上述矽酮樹脂層之間之剝離強度；於將基板自矽酮樹脂層及支持基材剝離時，可抑制矽酮樹脂層附著於基板。

指定代表圖：



【圖1】

- 符號簡單說明：
- 10 . . . 積層體
 - 12 . . . 支持基材
 - 14 . . . 矽酮樹脂層
 - 14a . . . 矽酮樹脂層之表面
 - 16 . . . 基板
 - 16a . . . 基板之第 1 主面
 - 16b . . . 基板之第 2 主面

I875687

TW I875687 B

18 . . . 附矽酮樹脂
層之支持基材



I875687

【發明摘要】

【中文發明名稱】

積層體、積層體之製造方法、及電子裝置之製造方法

【中文】

本發明提供一種積層體，其依次具備：表面具有羥基之支持基材、具有羥基之矽酮樹脂層、及基板，上述基板為聚醯亞胺樹脂基板、或分別具有至少各1層之聚醯亞胺樹脂基板及阻氣膜之積層基板，且上述矽酮樹脂層與上述基板間之剝離強度大於上述支持基材與上述矽酮樹脂層之間之剝離強度；於將基板自矽酮樹脂層及支持基材剝離時，可抑制矽酮樹脂層附著於基板。

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

- | | |
|-----|-------------|
| 10 | 積層體 |
| 12 | 支持基材 |
| 14 | 矽酮樹脂層 |
| 14a | 矽酮樹脂層之表面 |
| 16 | 基板 |
| 16a | 基板之第1主面 |
| 16b | 基板之第2主面 |
| 18 | 附矽酮樹脂層之支持基材 |

【發明說明書】

【中文發明名稱】

積層體、積層體之製造方法、及電子裝置之製造方法

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種積層體、積層體之製造方法、及電子裝置之製造方法。

【先前技術】

【0002】

太陽電池(PV)、液晶面板(LCD)、有機EL面板(OLED(Organic Light-Emitting Diode, 有機發光二極體))、感知電磁波、X射線、紫外線、可見光線、紅外線等之接收感測器面板等電子裝置之薄型化、輕量化正在發展。伴隨於此，電子裝置所使用之聚醯亞胺樹脂基板等基板之薄板化亦正在發展。若因薄板化導致基板之強度不足，則基板之處理性降低，於在基板上形成電子裝置用構件之步驟(構件形成步驟)等中有時會產生問題。

【0003】

因此，最近，為了使基板之處理性良好，提出使用依次具有支持基材、特定之矽酮樹脂層及基板之積層體之技術(專利文獻1)。於此情形時，首先，於支持基材形成特定之矽酮樹脂層，其後，將基板積層而獲得積層體。繼而，於積層體之基板上形成電子裝置用構件，其後，將形成有電子裝置用構件之基板(附構件之基板)與矽酮樹脂層及支持基材分離。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1]日本專利特開2015-104843號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0005】

專利文獻1中之積層體之支持基材、矽酮樹脂層及基板之各界面之剝離強度未得到控制。

本發明者等人經過研究，結果得知，於電子裝置之製造過程中之加熱處理後，將基板(附構件之基板)自矽酮樹脂層及支持基材剝離時，存在矽酮樹脂層之一部分或全部附著於基板之情形。

【0006】

本發明係鑒於以上之方面而完成者，其目的在於提供一種於將基板自矽酮樹脂層及支持基材剝離時，可抑制矽酮樹脂層附著於基板之積層體。

進而，本發明之目的在於提供一種製造上述積層體之方法、及使用上述積層體之電子裝置之製造方法。

[解決問題之技術手段]

【0007】

本發明者人等經過認真研究，結果發現藉由以下之構成可達成上述目的。

【0008】

[1]一種積層體，其依次具備：表面具有羥基之支持基材、具有羥基

之矽酮樹脂層、及基板，上述基板為聚醯亞胺樹脂基板、或分別具有至少各1層之聚醯亞胺樹脂基板及阻氣膜之積層基板，且上述矽酮樹脂層與上述基板之間之剝離強度大於上述支持基材與上述矽酮樹脂層之間之剝離強度。

[2]如上述[1]之積層體，其中上述支持基材為玻璃板或矽晶圓。

[3]如上述[1]或[2]之積層體，其中上述基板為上述積層基板，且上述積層基板中之上述阻氣膜為包含無機材料之阻氣膜。

[4]如上述[1]至[3]中任一項之積層體，其中複數個上述基板及上述矽酮樹脂層配置於1個上述支持基材上。

[5]如上述[1]至[4]中任一項之積層體，其中上述聚醯亞胺樹脂基板與上述支持基材之熱膨脹係數之差為 $0 \sim 90 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。

[6]如上述[1]至[5]中任一項之積層體，其中上述矽酮樹脂層之厚度超過1 μm 且為100 μm 以下。

[7]如上述[1]至[6]中任一項之積層體，其中上述矽酮樹脂層與上述基板之間之剝離強度為0.3 N/25 mm以下。

[8]如上述[1]至[7]中任一項之積層體，其中構成上述矽酮樹脂層之矽酮樹脂至少包含3官能有機矽烷氧基單元，且上述3官能有機矽烷氧基單元之比率相對於全部有機矽烷氧基單元為20莫耳%以上且90莫耳%以下。

[9]如上述[1]至[8]中任一項之積層體，其中上述矽酮樹脂層之上述基板側之表面之表面粗糙度Ra為0.1～20 nm。

[10]如上述[1]至[9]中任一項之積層體，其中上述分別具有至少各1層之聚醯亞胺樹脂基板及阻氣膜之積層基板自靠近上述矽酮樹脂層側起，依次積層有

聚醯亞胺樹脂基板/阻氣膜、
阻氣膜/聚醯亞胺樹脂基板、或
阻氣膜/聚醯亞胺樹脂基板/阻氣膜。

[11]一種積層體之製造方法，其係製造如上述[1]至[10]中任一項之積層體之方法，其包括：樹脂層形成步驟，其係於上述基板上形成上述矽酮樹脂層；及積層步驟，其係藉由於上述矽酮樹脂層之表面積層上述支持基材而獲得上述積層體。

[12]如上述[11]之積層體之製造方法，其中上述樹脂層形成步驟包括如下步驟：於基板之第1主面塗佈包含成為矽酮樹脂之硬化性矽酮之硬化性組合物，視需要去除溶劑而形成塗膜，使塗膜中之硬化性矽酮硬化而製成矽酮樹脂層。

[13]如上述[12]之積層體之製造方法，其中上述硬化性矽酮為有機烯基聚矽氧烷及有機氫聚矽氧烷之混合物。

[14]如上述[12]之積層體之製造方法，其中上述硬化性矽酮為水解性有機矽烷化合物或使水解性有機矽烷化合物水解縮合反應而獲得之部分水解縮合物。

[15]一種電子裝置之製造方法，其包括：構件形成步驟，其係於如上述[1]至[10]中任一項之積層體之上述基板之表面上形成電子裝置用構件，而獲得附電子裝置用構件之積層體；及分離步驟，其係將包含上述支持基材及上述矽酮樹脂層之附矽酮樹脂層之支持基材自上述附電子裝置用構件之積層體去除，而獲得具有上述基板及上述電子裝置用構件之電子裝置。

[16]如上述[9]之電子裝置之製造方法，其中上述構件形成步驟為包含加熱處理之步驟。

[17]如上述[15]或[16]之電子裝置之製造方法，其中上述加熱處理係於50℃以上且600℃以下進行1～120分鐘。

[發明之效果]

【0009】

根據本發明，可提供一種於將基板自矽酮樹脂層及支持基材剝離時，能夠抑制矽酮樹脂層附著於基板之積層體。

進而，根據本發明，亦可提供一種製造上述積層體之方法、及使用上述積層體之電子裝置之製造方法。

【圖式簡單說明】

【0010】

圖1係模式性地表示積層體之剖視圖。

圖2係模式性地表示樹脂層形成步驟之剖視圖。

圖3係模式性地表示構件形成步驟之剖視圖。

圖4係模式性地表示分離步驟之剖視圖。

【實施方式】

【0011】

以下，參照圖式對本發明之實施形態進行說明。但，本發明並不限制於以下之實施形態，可於不脫離本發明之範圍之情況下，對以下之實施形態加入各種變化及置換。

【0012】

<積層體>

圖1係模式性地表示積層體10之剖視圖。

如圖1所示，積層體10係依次具備表面具有羥基之支持基材12、具有

經基之矽酮樹脂層14、及基板16之積層體。換言之，積層體10係包含支持基材12及基板16、以及配置於該等之間之矽酮樹脂層14之積層體。矽酮樹脂層14之一面與支持基材12接觸，另一面(表面14a)與基板16之第1主面16a接觸。

【0013】

包含支持基材12及矽酮樹脂層14之2層部分(以下亦稱為「附矽酮樹脂層之支持基材18」)作為補強基板16之補強板發揮功能。

【0014】

於積層體10中，矽酮樹脂層14與基板16之間之剝離強度 y 大於支持基材12與矽酮樹脂層14之間之剝離強度 x 。此種剝離強度之關係例如藉由如圖2所示般於基板16之第1主面16a形成矽酮樹脂層14後積層支持基材12而實現。

【0015】

繼而，藉由對積層體10實施加熱處理而使剝離強度之關係反轉。即，支持基材12與矽酮樹脂層14之間之剝離強度 x 大於矽酮樹脂層14與基板16之間之剝離強度 y 。

認為其原因在於：藉由加熱處理，支持基材12之經基與矽酮樹脂層14之經基鍵結，藉此，支持基材12與矽酮樹脂層14之剝離強度 x 增大，相對地，剝離強度 x 會大於剝離強度 y 。

其結果，若對加熱處理後之積層體10施加剝離支持基材12與基板16之方向之應力，則於矽酮樹脂層14與基板16之間產生剝離而分離成基板16與附矽酮樹脂層之支持基材18。

如此，於加熱處理後，將基板16自矽酮樹脂層14及支持基材12剝離

時，可抑制矽酮樹脂層14附著於基板16。

【0016】

對積層體10施加之加熱處理可於基於圖3進行說明之構件形成步驟(於基板16形成電子裝置用構件20之步驟)中實施，亦可於其他步驟(例如，構件形成步驟之前之步驟)中實施。

加熱處理之溫度(加熱溫度)較佳為50℃以上，更佳為100℃以上，進而較佳為150℃以上，特佳為200℃以上。

加熱溫度之上限無特別限定，但若加熱溫度過高，則有根據矽酮樹脂層14之種類，而產生分解之虞。因此，加熱溫度較佳為600℃以下，更佳為550℃以下，進而較佳為500℃以下。

加熱處理之時間(加熱時間)較佳為1～120分鐘，更佳為5～60分鐘。加熱氛圍無特別限定，可列舉大氣氛圍、惰性氣體氛圍(例如氮氣氛圍、氬氣氛圍)等。

加熱處理亦可改變溫度條件而階段性地實施。

【0017】

就容易產生由加熱處理所引起之剝離強度之反轉之觀點而言，積層體10中之矽酮樹脂層14與基板16之間之剝離強度y較佳為不過大，具體而言，較佳為0.3 N/25 mm以下，更佳為0.1 N/25 mm以下。

剝離強度可藉由90°剝離試驗進行評價。即，將積層體10之基板16以300 mm/min提拉並剝離，可將該提拉負載(剝落強度)作為剝離強度進行評價。

【0018】

(多面黏貼態樣)

於圖1中，圖示出1個基板經由矽酮樹脂層積層於支持基材之態樣。但，本發明之積層體不限定於該態樣，例如，亦可為複數個基板經由矽酮樹脂層積層於支持基材之態樣(以下，亦稱為「多面黏貼態樣」)。

更詳細而言，多面黏貼態樣為複數片基板皆經由矽酮樹脂層與支持基材接觸之態樣。即，並非複數片基板重疊(僅複數片中之1片基板經由矽酮樹脂層與支持基材接觸)之態樣。

於多面黏貼態樣中，例如，於各基板設置複數個矽酮樹脂層，複數個基板及矽酮樹脂層配置於1個支持基材上。但，並不限定於此，例如，亦可於形成於1個支持基材上之1片矽酮樹脂層(例如，與支持基材相同尺寸)上配置各基板。

【0019】

以下，首先，對構成積層體10之各層(支持基材12、基板16、矽酮樹脂層14)進行詳細敘述，其後，對積層體10之製造方法進行詳細敘述。

【0020】

<支持基材>

支持基材12係支持並補強基板16之構件。

作為支持基材12，只要為表面具有羥基之構件則無特別限定，例如可適當列舉玻璃板、矽晶圓(Si晶圓)等。支持基材之表面有無羥基例如可藉由顯微紅外分光分析來確認。

玻璃板之玻璃之種類無特別限制，較佳為無鹼硼矽酸玻璃、硼矽酸玻璃、鈉鈣玻璃、高二氧化矽玻璃、其他以氧化矽為主要成分之氧化物系玻璃。作為氧化物系玻璃，較佳為基於氧化物換算之氧化矽含量為40～90質量%之玻璃。

作為玻璃板，更具體而言，可列舉包含無鹼硼矽酸玻璃之玻璃板(旭硝子股份有限公司製造，商品名「AN100」)。

玻璃板之製造方法無特別限制，通常，將玻璃原料熔融，使熔融玻璃成形為板狀而獲得。此種成形方法可為普遍方法，例如可列舉：浮式法、熔融法、流孔下引法等。

支持基材12之厚度可厚於基板16，亦可薄於基板16。就積層體10之操作性之方面而言，支持基材12之厚度較佳為厚於基板16。

於支持基材12為玻璃板之情形時，就易處理、不易破裂等理由而言，玻璃板之厚度較佳為0.03 mm以上。就期望於將基板16剝離時不破裂而適度地撓曲之剛性之理由而言，玻璃板之厚度較佳為1.0 mm以下。

【0021】

<基板>

基板16為聚醯亞胺樹脂基板、或分別具有至少各1層之聚醯亞胺樹脂基板及阻氣膜之積層基板。

【0022】

聚醯亞胺樹脂基板係包含聚醯亞胺樹脂之基板，例如使用聚醯亞胺膜，作為其市售品，可列舉：東洋紡股份有限公司製造之「XENOMAX」、宇部興產股份有限公司製造之「UPILEX 25S」等。

為了於聚醯亞胺樹脂基板上形成電子裝置之高精細之配線等，較佳為聚醯亞胺樹脂基板之表面平滑。具體而言，聚醯亞胺樹脂基板之表面粗度Ra較佳為50 nm以下，更佳為30 nm以下，進而較佳為10 nm以下。

就於製造步驟中之處理性之觀點而言，聚醯亞胺樹脂基板之厚度較佳為1 μm 以上，更佳為10 μm 以上。就柔軟性之觀點而言，較佳為1 mm

以下，更佳為0.2 mm以下。

聚醯亞胺樹脂基板之熱膨脹係數與電子裝置或支持基材之熱膨脹係數之差較小時能夠抑制加熱後或冷卻後之積層體之翹曲，故而較佳。具體而言，聚醯亞胺樹脂基板與支持基材之熱膨脹係數之差較佳為 $0 \sim 90 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $0 \sim 30 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。

【0023】

阻氣膜可根據基板16之用途適當選擇，較佳為列舉包含無機材料之阻氣膜(無機阻氣膜)。

作為無機阻氣膜之材質，例如可列舉：氧化矽(SiO_x)、氮化矽(SiN_x)、氮氧化矽(SiO_xN_y)、及氧化鋁(Al_2O_3)，較佳為氮化矽(SiN_x)。此處，x表示2.0以下之數，y表示三分之四以下之數。

作為無機阻氣膜之形成方法，可應用公知之無機薄膜之形成方法，具體而言，例如可列舉：濺鍍法、離子鍍覆法、及電漿輔助化學氣相沈積法(以下，簡記為電漿CVD法)。

無機阻氣膜之厚度只要根據基板16之用途適當調整即可，無特別限定，較佳為5～2000 nm，更佳為50～500 nm。

【0024】

作為分別具有至少各1層之聚醯亞胺樹脂基板及阻氣膜之積層基板(以下，亦簡稱為「積層基板」)之態樣，無特別限定，例如，可列舉以下之態樣。

- 態樣1：聚醯亞胺樹脂基板/阻氣膜
- 態樣2：阻氣膜/聚醯亞胺樹脂基板
- 態樣3：阻氣膜/聚醯亞胺樹脂基板/阻氣膜

- ・態樣4：阻氣膜/聚醯亞胺樹脂基板/阻氣膜/接著劑/阻氣膜/聚醯亞胺樹脂基板/阻氣膜

- ・態樣5：聚醯亞胺樹脂基板/阻氣膜/聚醯亞胺樹脂基板/阻氣膜

- ・態樣6：阻氣膜/聚醯亞胺樹脂基板/阻氣膜/聚醯亞胺樹脂基板/阻氣膜

上述態樣1～6係自靠近矽酮樹脂層側依次記載。例如，上述態樣1係聚醯亞胺樹脂基板與矽酮樹脂層接觸之態樣。

上述態樣4中之接著材為先前公知之接著劑，無特別限定。

【0025】

積層基板中之聚醯亞胺樹脂基板通常直接使用預先成形為膜狀者，但並不限定於此，亦可為塗佈清漆並使其硬化而得者。例如，於上述態樣5～6中，亦可首先使用膜狀之聚醯亞胺樹脂基板製作「阻氣膜/聚醯亞胺樹脂基板/阻氣膜」，其後，於一阻氣膜上塗佈清漆，使其乾燥並硬化而形成聚醯亞胺樹脂基板。

【0026】

基板16之面積(主面之面積)無特別限制，但就電子裝置之生產性方面而言，較佳為300 cm²以上，更佳為1000 cm²以上，進而較佳為6000 cm²。

基板16之形狀亦無特別限制，可為矩形，亦可為圓形。亦可於基板16形成有定向平面(即所謂Orientation Flat。形成於基板外周之平坦部分)或凹口(形成於基板之外周緣之一個或一個以上之V型缺口)。

【0027】

<矽酮樹脂層>

矽酮樹脂層14具有羥基。

如下所述，矽酮樹脂層14包含矽酮樹脂。認為於矽酮樹脂層14中，作為構成該矽酮樹脂之有機矽烷氧基單元之1種的T單元之Si-O-Si鍵之一部分被切斷，藉此出現羥基。

如下所述，於使用縮合反應型矽酮作為成為矽酮樹脂之硬化性矽酮之情形時，縮合反應型矽酮所具有之羥基可成為矽酮樹脂層14之羥基。

【0028】

矽酮樹脂層14之厚度較佳為100 μm 以下，更佳為50 μm 以下，進而較佳為30 μm 以下。另一方面，關於下限，矽酮樹脂層14之厚度較佳為超過1 μm ，更佳為4 μm 以上。

若矽酮樹脂層14之厚度於此種範圍內，則矽酮樹脂層14中不易產生龜裂，即便存在於矽酮樹脂層14與基板16之間介存氣泡或異物之情形，亦可抑制產生基板16之變形缺陷。

上述厚度係藉由接觸式膜厚測定裝置測定5處以上之任意位置之矽酮樹脂層14之厚度，並將該等進行算術平均而得者。

【0029】

矽酮樹脂層14之基板16側之表面之表面粗糙度Ra無特別限制，就使基板16之積層性及剝離性更優異之方面而言，較佳為0.1～20 nm，更佳為0.1～10 nm。

表面粗糙度Ra之測定係依據JIS B 0601-2001進行，將於任意5處以上之點測得之Ra進行算數平均所得之值相當於上述表面粗糙度Ra。

【0030】

(矽酮樹脂)

矽酮樹脂層14主要包含矽酮樹脂。

一般而言，有機矽氧基單元中包括被稱為M單元之單官能有機矽氧基單元、被稱為D單元之2官能有機矽氧基單元、被稱為T單元之3官能有機矽氧基單元、及被稱為Q單元之4官能有機矽氧基單元。Q單元係不具有與矽原子鍵結之有機基(具有與矽原子鍵結之碳原子之有機基)之單元，但於本發明中，視作有機矽氧基單元(含矽鍵單元)。形成M單元、D單元、T單元、Q單元之單體亦分別稱為M單體、D單體、T單體、Q單體。

全部有機矽氧基單元係指M單元、D單元、T單元、及Q單元之合計。M單元、D單元、T單元、及Q單元之數量(莫耳量)之比率可根據基於 ^{29}Si -NMR獲得之峰面積之比值來計算。

【0031】

於有機矽氧基單元中，矽氧烷鍵係2個矽原子經由1個氧原子鍵結之鍵，故而矽氧烷鍵中之每1個矽原子之氧原子被視為 $1/2$ 個，於式中表示為 $\text{O}_{1/2}$ 。更具體而言，例如，於1個D單元中，該1個矽原子與2個氧原子鍵結，各氧原子與其他單元之矽原子鍵結，因此，該化學式成為 $-(\text{R})_2\text{Si}-\text{O}_{1/2}-$ (R表示氫原子或有機基)。由於存在2個 $\text{O}_{1/2}$ ，故D單元通常表示為 $(\text{R})_2\text{SiO}_{2/2}$ (換言之，為 $(\text{R})_2\text{SiO}$)。

於以下說明中，與其他矽原子鍵結之氧原子 O^* 係將2個矽原子間鍵結之氧原子，係指 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 所表示之鍵中之氧原子。因此， O^* 於2個有機矽氧基單元之矽原子間存在1個。

【0032】

M單元係指 $(\text{R})_3\text{SiO}_{1/2}$ 所表示之有機矽氧基單元。此處，R表示氫原子或有機基。於(R)之後記載之數字(此處為3)係指氫原子或有機基3個與

矽原子鍵結。即，**M**單元具有1個矽原子、3個氫原子或有機基、及1個氧原子 O^* 。更具體而言，**M**單元具有與1個矽原子鍵結之3個氫原子或有機基、及與1個矽原子鍵結之氧原子 O^* 。

D單元係指 $(R)_2SiO_{2/2}$ (**R**表示氫原子或有機基)所表示之有機矽氧基單元。即，**D**單元係具有1個矽原子、且具有與該矽原子鍵結之2個氫原子或有機基、及與其他矽原子鍵結之2個氧原子 O^* 之單元。

T單元係指 $RSiO_{3/2}$ (**R**表示氫原子或有機基)所表示之有機矽氧基單元。即，**T**單元係具有1個矽原子、且具有與該矽原子鍵結之1個氫原子或有機基、及與其他矽原子鍵結之3個氧原子 O^* 之單元。

Q單元係指 SiO_2 所表示之有機矽氧基單元。即，**Q**單元係具有1個矽原子、且具有與其他矽原子鍵結之4個氧原子 O^* 之單元。

作為有機基，例如可列舉：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、環己基、庚基等烷基；苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等芳基；苄基、苯乙基等芳烷基；鹵化烷基(例如，氯甲基、3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基等)等鹵素取代之一價烴基。作為有機基，較佳為碳數1~12(較佳為碳數1~10左右)之未經取代或鹵素取代之一價烴基。

【0033】

構成矽酮樹脂層14之矽酮樹脂之結構無特別限制，但較佳為至少包含**T**單元作為有機矽烷氧基單元。

上述特定有機矽烷氧基單元之比率相對於全部有機矽烷氧基單元，較佳為20莫耳%以上，更佳為30莫耳%以上，進而較佳為60莫耳%以上。上限無特別限制，但大多為90莫耳%以下。

【0034】

(硬化性矽酮)

矽酮樹脂通常係使藉由硬化處理能夠成為矽酮樹脂之硬化性矽酮硬化(交聯硬化)而獲得。即，矽酮樹脂相當於硬化性矽酮之硬化物。

硬化性矽酮根據其硬化機制而分類為縮合反應型矽酮、加成反應型矽酮、紫外線硬化型矽酮及電子束硬化型矽酮，該等皆可使用。

【0035】

作為縮合反應型矽酮，可較佳地使用作為單體之水解性有機矽烷化合物或其混合物(單體混合物)、或者使單體或單體混合物進行部分水解縮合反應而獲得之部分水解縮合物(有機聚矽氧烷)。亦可為部分水解縮合物與單體之混合物。單體可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

使用該縮合反應型矽酮進行水解、縮合反應(溶膠凝膠反應)，藉此可形成矽酮樹脂。

【0036】

上述單體(水解性有機矽烷化合物)通常以 $(R')_aSi(-Z)_{4-a}$ 表示。其中， a 表示0~3之整數， R' 表示氫原子或有機基， Z 表示羥基或水解性基。於該化學式中， $a=3$ 之化合物為M單體， $a=2$ 之化合物為D單體， $a=1$ 之化合物為T單體， $a=0$ 之化合物為Q單體。於單體中，通常 Z 基為水解性基。於存在2或3個 R' 之情形時(a 為2或3之情形)，複數個 R' 亦可不同。

【0037】

作為部分水解縮合物之硬化性矽酮係藉由將單體之 Z 基之一部分轉化成氧原子 O^* 之反應而獲得。於單體之 Z 基為水解性基之情形時， Z 基藉由水解反應轉化成羥基，繼而藉由在與另外之矽原子鍵結之2個羥基間之脫水縮合反應，2個矽原子經由氧原子 O^* 而鍵結。硬化性矽酮中殘存羥基

(或未水解之Z基)，於硬化性矽酮之硬化時，該等羟基或Z基與上述同樣地反應而硬化。硬化性矽酮之硬化物通常成為經三維交聯之聚合物(矽酮樹脂)。

【0038】

於單體之Z基為水解性基之情形時，作為該Z基，可列舉：烷氧基、鹵素原子(例如氯原子)、醯氧基、異氰酸基等。於大多情形時，作為單體，使用Z基為烷氧基之單體，此種單體亦被稱為烷氧基矽烷。

與氯原子等其他水解性基相比，烷氧基係反應性相對較低之水解性基，於使用Z基為烷氧基之單體(烷氧基矽烷)而獲得之硬化性矽酮中，作為Z基，大多情況下存在羟基以及未反應之烷氧基。

【0039】

作為上述縮合反應型矽酮，就反應之控制及操作之方面而言，較佳為自水解性有機矽烷化合物所獲得之部分水解縮合物(有機聚矽氧烷)。部分水解縮合物係使水解性有機矽烷化合物部分地水解縮合而獲得。部分地水解縮合之方法無特別限制。通常，使水解性有機矽烷化合物於溶劑中且觸媒存在下反應而製造。作為觸媒，可列舉酸觸媒及鹼觸媒。於水解反應中，通常較佳為使用水。作為部分水解縮合物，較佳為於溶劑中使水解性有機矽烷化合物於酸或鹼水溶液之存在下反應而製造者。

作為所使用之水解性有機矽烷化合物之較佳態樣，如上所述，可列舉烷氧基矽烷。即，作為硬化性矽酮之一較佳態樣，可列舉藉由烷氧基矽烷之水解反應及縮合反應而獲得之硬化性矽酮。

於使用烷氧基矽烷之情形時，部分水解縮合物之聚合度容易變大，故本發明之效果更優異。

【0040】

作為加成反應型矽酮，可較佳地使用包含主劑及交聯劑、且於鉑觸媒等觸媒之存在下硬化之硬化性組合物。加成反應型矽酮之硬化藉由加熱而得以促進。加成反應型矽酮中之主劑較佳為具有與矽原子鍵結之烯基(乙烯基等)之有機聚矽氧烷(即，有機烯基聚矽氧烷。較佳為直鏈狀)，烯基等成為交聯點。加成反應型矽酮中之交聯劑較佳為具有與矽原子鍵結之氫原子(氫矽烷基)之有機聚矽氧烷(即，有機氫聚矽氧烷。較佳為直鏈狀)，氫矽烷基等成為交聯點。加成反應型矽酮藉由主劑與交聯劑之交聯點進行加成反應而硬化。就使基於交聯結構之耐熱性更優異之方面而言，有機氫聚矽氧烷之與矽原子鍵結之氫原子相對於有機烯基聚矽氧烷之烯基之莫耳比較佳為0.5～2。

【0041】

上述縮合反應型矽酮及加成反應型矽酮等硬化性矽酮之重量平均分子量(Mw)無特別限定，較佳為5,000～60,000，更佳為5,000～30,000。若Mw為5,000以上，則就塗佈性之觀點而言較為優異，若Mw為60,000以下，則就於溶劑中之溶解性、塗佈性之觀點而言較為良好。

【0042】

(硬化性組合物)

上述矽酮樹脂層14之製造方法無特別限制，可採用公知之方法。其中，就矽酮樹脂層14之生產性優異之方面而言，作為矽酮樹脂層14之製造方法，較佳為於基板16之第1主面16a塗佈包含上述成為矽酮樹脂之硬化性矽酮之硬化性組合物，視需要去除溶劑而形成塗膜，使塗膜中之硬化性矽酮硬化而製成矽酮樹脂層14。

如上所述，作為硬化性矽酮，可使用作為單體之水解性有機矽烷化合物及/或使單體進行部分水解縮合反應而獲得之部分水解縮合物(有機聚矽氧烷)。作為硬化性矽酮，亦可使用有機烯基聚矽氧烷及有機氫聚矽氧烷之混合物。

【0043】

於使用加成反應型矽酮作為硬化性矽酮之情形時，硬化性組合物亦可視需要包含鉑觸媒作為包含其他金屬元素之金屬化合物。

鉑觸媒係用以進行、促進上述有機烯基聚矽氧烷中之烯基與上述有機氫聚矽氧烷中之氫原子之矽氫化反應之觸媒。

【0044】

硬化性組合物中亦可包含溶劑，於此情形時，藉由調整溶劑之濃度可控制塗膜之厚度。其中，就操作性優異、矽酮樹脂層14之膜厚之控制更容易之方面而言，包含硬化性矽酮之硬化性組合物中之硬化性矽酮之含量相對於組合物總質量，較佳為1～80質量%，更佳為1～50質量%。

作為溶劑，只要為能夠於作業環境下容易地溶解硬化性矽酮、且能夠容易地揮發去除之溶劑則無特別限制。具體而言，例如可列舉：乙酸丁酯、2-庚酮、1-甲氧基-2-丙醇乙酸酯、二乙二醇二乙醚等。

進而，作為溶劑，亦可使用「Isoper G」(Tonen General Sekiyu股份有限公司製造)等市售品。

【0045】

硬化性組合物中亦可包含各種添加劑。例如，亦可包含調平劑。作為調平劑，可列舉MEGAFAC F558、MEGAFAC F560、MEGAFAC F561(皆為DIC股份有限公司製造)等氟系調平劑。

【0046】

硬化性組合物中亦可包含金屬化合物作為添加劑。

作為金屬化合物中所包含之金屬元素，可列舉3d過渡金屬、4d過渡金屬、鑷系元素系金屬、鉍(Bi)、鋁(Al)、及錫(Sn)等。

作為3d過渡金屬，可列舉週期表第4週期之過渡金屬、即鈣(Sr)～銅(Cu)之金屬。具體而言，可列舉鈾(Sc)、鈦(Ti)、鈦(V)、鉻(Cr)、錳(Mn)、鐵(Fe)、鈷(Co)、鎳(Ni)、及銅(Cu)。

作為4d過渡金屬，可列舉週期表第5週期之過渡金屬、即鈾(Y)～銀(Ag)之金屬。具體而言，可列舉：鈾(Y)、鋯(Zr)、鈮(Nb)、鉬(Mo)、鎝(Tc)、鈳(Ru)、銑(Rh)、鈀(Pd)、及銀(Ag)。

作為鑷系元素系金屬，可列舉鑷(La)～鐳(Lu)之金屬。具體而言，可列舉：鑷(La)、鈾(Ce)、鐳(Pr)、釹(Nd)、鉕(Pm)、釷(Sm)、鈾(Eu)、釷(Gd)、鉕(Tb)、鐳(Dy)、釹(Ho)、鉕(Er)、鈳(Tm)、鐳(Yb)、及鐳(Lu)。

金屬化合物較佳為錯合物。錯合物係指以金屬元素之原子或離子為中心，於其上鍵結有配位基(原子、原子團、分子或離子)之集合體。錯合物中所包含之配位基之種類無特別限定，例如可列舉選自由β-二酮、羧酸、烷醇鹽、及醇所組成之群之配位基。

作為β-二酮，例如可列舉：乙醯丙酮、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、苯甲醯丙酮。

作為羧酸，例如可列舉：乙酸、2-乙基己酸、環烷酸、新癸酸。

作為烷醇鹽，例如可列舉：甲醇鹽、乙醇鹽、正丙醇鹽(正丙氧化物)、異丙醇鹽、正丁醇鹽(正丁氧化物)。

作為醇，例如可列舉：甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、第

三丁醇。

硬化性組合物中之金屬化合物之含量無特別限制，可適當調整。

【0047】

<積層體之製造方法>

製造積層體10之方法如圖2所示，較佳為於基板16之第1主面16a形成矽酮樹脂層14之方法。

具體而言，較佳為如下方法：將包含硬化性矽酮之硬化性組合物塗佈於基板16之第1主面16a，對所獲得之塗膜實施硬化處理而獲得矽酮樹脂層14後，於矽酮樹脂層14之表面積層支持基材12，製造積層體10。

藉此，使矽酮樹脂層14與基板16之間之剝離強度 y 大於支持基材12與矽酮樹脂層14之間之剝離強度 x 。

【0048】

即，製造積層體10之方法包括如下步驟：於基板16之第1主面16a形成硬化性矽酮層，於基板16之第1主面16a形成矽酮樹脂層14(樹脂層形成步驟)；及於矽酮樹脂層14之表面積層支持基材12而獲得積層體10(積層步驟)。

以下，對上述各步驟之順序進行詳細敘述。

【0049】

(樹脂層形成步驟)

樹脂層形成步驟係於基板16之第1主面16a形成硬化性矽酮層，於基板16之第1主面16a形成矽酮樹脂層14之步驟。藉由本步驟，可獲得依次具備基板16與矽酮樹脂層14之附矽酮樹脂層之基板。

附矽酮樹脂層之基板可藉由於捲成卷狀之基板16之第1主面16a形成

矽酮樹脂層14後再次捲取成卷狀、即所謂之卷對卷(Roll to Roll)方式進行製造，生產效率優異。

於本步驟中，為了於基板16之第1主面16a形成硬化性矽酮層，例如較佳為將上述硬化性組合物塗佈於基板16之第1主面16a。繼而，藉由對硬化性矽酮之層實施硬化處理而形成硬化層。

於基板16之第1主面16a塗佈硬化性組合物之方法無特別限制，可列舉公知之方法。例如可列舉：噴塗法、模嘴塗佈法、旋轉塗佈法、浸漬塗佈法、輥塗法、棒式塗佈法、網版印刷法、凹版塗佈法。

繼而，使塗佈於基板16之第1主面16a之硬化性矽酮硬化，形成硬化層(矽酮樹脂層14)。

硬化之方法無特別限制，根據所使用之硬化性矽酮之種類適當實施最佳之處理。例如，於使用縮合反應型矽酮及加成反應型矽酮之情形時，作為硬化處理，較佳為熱硬化處理。

熱硬化處理之條件於基板16之耐熱性之範圍內實施，例如，熱硬化之溫度條件較佳為50～400℃，更佳為100～300℃。加熱時間通常較佳為10～300分鐘，更佳為20～120分鐘。

所形成之矽酮樹脂層14之態樣如上所述。

【0050】

(積層步驟)

積層步驟係藉由於矽酮樹脂層14之表面積層支持基材12而獲得積層體10之步驟。積層步驟係使用附矽酮樹脂層之基板與支持基材12而形成積層體10之步驟。

將支持基材12積層於矽酮樹脂層14之表面上之方法無特別限制，可

列舉公知之方法。

例如，可列舉於常壓環境下在矽酮樹脂層14之表面上重疊支持基材12之方法。視需要，亦可於矽酮樹脂層14之表面上重疊支持基材12後，使用輥或加壓機使支持基材12壓接於矽酮樹脂層14。藉由輥或加壓機之壓接可相對容易地去除混入至矽酮樹脂層14與支持基材12之間之氣泡，故而較佳。

藉由真空層壓法或真空加壓法進行壓接時，可抑制氣泡之混入，且可實現良好之密接，故而較佳。藉由於真空下進行壓接，亦具有即便於殘存有微小氣泡之情形時，藉由加熱處理而亦使氣泡難以生長之優點。

再者，若壓接於常溫下進行，則容易維持矽酮樹脂層14與基板16之間之剝離強度y高於支持基材12與矽酮樹脂層14之間之剝離強度x，故而較佳。

於將支持基材12積層時，較佳為充分地洗淨與矽酮樹脂層14接觸之支持基材12之表面，於潔淨度較高之環境中進行積層。

【0051】

<積層體之用途>

積層體10可用於各種用途，例如可列舉：製造下述顯示裝置用面板、PV、薄膜二次電池、表面形成有電路之半導體晶圓、接收感測器面板等電子零件之用途。於該等用途中，亦存在積層體於大氣氛圍下且高溫條件(例如，450℃以上)下暴露(例如20分鐘以上)之情形。

顯示裝置用面板包括LCD(liquid crystal display，液晶顯示裝置)、OLED、電子紙、電漿顯示面板、場發射面板、量子點LED(Light Emitting Diode，發光二極體)面板、微型LED顯示面板、MEMS(Micro

Electro Mechanical Systems，微機電系統)快門面板等。

接收感測器面板包括電磁波接收感測器面板、X射線受光感測器面板、紫外線受光感測器面板、可見光線受光感測器面板、紅外線受光感測器面板等。該等接收感測器面板中所使用之基板亦可藉由樹脂等補強片材等進行補強。

【0052】

< 電子裝置之製造方法 >

使用積層體10製造包含基板16及電子裝置用構件20之電子裝置(附構件之基板24)。

電子裝置之製造方法無特別限定，較佳為如下方法：於積層體10之基板16上形成電子裝置用構件20而獲得附電子裝置用構件之積層體22後，自所獲得之附電子裝置用構件之積層體22，以矽酮樹脂層14與基板16之界面為剝離面，分離成電子裝置(附構件之基板24)與附矽酮樹脂層之支持基材18。

以下，將形成電子裝置用構件20之步驟稱為「構件形成步驟」，將分離成附構件之基板24與附矽酮樹脂層之支持基材18之步驟稱為「分離步驟」。

【0053】

於不對積層體10施加上述加熱處理之情形時，構件形成步驟較佳為包含上述加熱處理之步驟。

【0054】

以下，對各步驟中所使用之材料及順序進行詳細敘述。

【0055】

(構件形成步驟)

構件形成步驟係於積層體10之基板16上形成電子裝置用構件之步驟。更具體而言，如圖3所示，於基板16之第2主面16b(露出表面)上形成電子裝置用構件20，獲得附電子裝置用構件之積層體22。

首先，對本步驟中所使用之電子裝置用構件20進行詳細敘述，其後，對步驟之順序進行詳細敘述。

【0056】

(電子裝置用構件(功能性元件))

電子裝置用構件20係形成於積層體10中之基板16上且構成電子裝置之至少一部分之構件。更具體而言，作為電子裝置用構件20，可列舉：用於顯示裝置用面板、太陽電池、薄膜二次電池、或表面形成有電路之半導體晶圓等電子零件、接收感測器面板等之構件(例如，LTPS(Low Temperature Poly Silicon，低溫多晶矽)等顯示裝置用構件、太陽電池用構件、薄膜二次電池用構件、電子零件用電路、接收感測器用構件)。

【0057】

例如，作為太陽電池用構件，於矽型中可列舉：正極之氧化錫等透明電極、p層/i層/n層所表示之矽層、及負極之金屬等，此外，可列舉與化合物型、色素增感型、量子點型等對應之各種構件等。

作為薄膜二次電池用構件，於鋰離子型中可列舉：正極及負極之金屬或金屬氧化物等透明電極、電解質層之鋰化合物、集電層之金屬、作為密封層之樹脂等，此外可列舉與鎳氫型、聚合物型、陶瓷電解質型等對應之各種構件等。

作為電子零件用電路，於CCD(Charge Coupled Device，電荷耦合元

件)及CMOS(complementary metal oxide semiconductor，互補金氧半導體)中可列舉：導電部之金屬、絕緣部之氧化矽或氮化矽等，此外，可列舉與壓力感測器/加速度感測器等各種感測器或剛性印刷基板、軟性印刷基板、剛軟結合性印刷基板等對應之各種構件等。

【0058】

(步驟之順序)

上述附電子裝置用構件之積層體22之製造方法無特別限制，根據電子裝置用構件之構成構件之種類藉由先前公知之方法於積層體10之基板16之第2主面16b上形成電子裝置用構件20。

電子裝置用構件20並非最終形成於基板16之第2主面16b之構件之全部(以下，稱為「全部構件」)，亦可為全部構件之一部分(以下，稱為「部分構件」)。亦可將自矽酮樹脂層14剝離之附部分構件之基板於其後之步驟中設為附全部構件之基板(相當於下述電子裝置)。

自矽酮樹脂層14剝離之附全部構件之基板亦可於其剝離面(第1主面16a)形成有其他電子裝置用構件。進而，亦可使用2片附全部構件之積層體進行組裝，其後，自附全部構件之積層體剝離2片附矽酮樹脂層之支持基材18，從而製造2片附構件之基板24。

【0059】

例如，以製造OLED之情形為例，為了於積層體10之基板16之與矽酮樹脂層14側為相反側之表面(第2主面16b)上形成有機EL構造體，而進行形成透明電極、進而於形成有透明電極之面上蒸鍍電洞注入層/電洞傳輸層/發光層/電子傳輸層等、形成背面電極、使用密封板進行密封等各種層形成或處理。作為該等層形成或處理，具體而言，例如可列舉：成膜處

理、蒸鍍處理、密封板之接著處理等。

【0060】

例如，於製造TFT-LCD之情形時，具有：於積層體10之基板16之第2主面16b上使用例如LTPS等材料形成薄膜電晶體(TFT)之TFT形成步驟；於另一積層體10之基板16之第2主面16b上將抗蝕劑液用於圖案形成而形成彩色濾光片(CF)之CF形成步驟；及將TFT形成步驟中獲得之附TFT積層體與CF形成步驟獲得之附CF積層體積層之貼合步驟等各種步驟。

【0061】

例如，於製造微型LED顯示器之情形時，至少具有：於積層體10之基板16之第2主面16b上使用例如LTPS等材料形成薄膜電晶體(TFT)之TFT形成步驟；及於上述形成之TFT上安裝LED晶片之LED安裝步驟。除此以外，亦可實施平坦化、配線形成、密封等步驟。

【0062】

於TFT形成步驟或CF形成步驟中，使用周知之光微影技術及蝕刻技術等，於基板16之第2主面16b形成TFT或CF。此時，使用抗蝕劑液作為圖案形成用塗佈液。

形成TFT或CF之前，亦可視需要洗淨基板16之第2主面16b。作為洗淨方法，可採用公知之乾式洗淨及濕式洗淨。

【0063】

於貼合步驟中，使附TFT積層體之薄膜電晶體形成面與附CF積層體之彩色濾光片形成面對向，使用密封劑(例如，單元形成用紫外線硬化型密封劑)進行貼合。其後，於由附TFT積層體與附CF積層體所形成之單元內注入液晶材料。作為注入液晶材料之方法，例如有減壓注入法、滴下

注入法。

【0064】

形成電子裝置用構件20時，較佳為進行上述加熱處理。藉此，使剝離強度之關係反轉。

即，如上所述，於加熱處理前，矽酮樹脂層14與基板16之間之剝離強度 y 大於支持基材12與矽酮樹脂層14之間之剝離強度 x ，但於加熱處理後，支持基材12與矽酮樹脂層14之間之剝離強度 x 會大於矽酮樹脂層14與基板16之間之剝離強度 y 。

【0065】

(分離步驟)

分離步驟為如下步驟：如圖4所示，自上述構件形成步驟中獲得之附電子裝置用構件之積層體22，以矽酮樹脂層14與基板16之界面為剝離面，分離成積層有電子裝置用構件20之基板16(附構件之基板24)與附矽酮樹脂層之支持基材18，獲得包含電子裝置用構件20及基板16之附構件之基板24(電子裝置)。

【0066】

如上所述，藉由構件形成步驟中之加熱處理，而使支持基材12與矽酮樹脂層14之間之剝離強度 x 大於矽酮樹脂層14與基板16之間之剝離強度 y 。因此，於矽酮樹脂層14與基板16之間發生剝離。

【0067】

於所剝離之基板16上之電子裝置用構件20為必要之全部構成構件之形成之一部分之情形時，亦可於分離後在基板16上形成其餘之構成構件。

【0068】

將基板16與矽酮樹脂層14剝離之方法無特別限定。例如，可於基板16與矽酮樹脂層14之界面插入銳利之刀具狀者，賦予剝離之契機後，吹送水與壓縮空氣之混合流體以進行剝離。

較佳為以支持基材12為上側、電子裝置用構件20側為下側之方式將附電子裝置用構件之積層體22設置於壓盤上，將電子裝置用構件20側真空吸附於壓盤上，於此狀態下，首先將刀具插入至基板16與矽酮樹脂層14之界面。其後，以複數個真空吸附墊吸附支持基材12側，自插入刀具之部位附近依次使真空吸附墊上升。如此，可容易地將附矽酮樹脂層之支持基材18剝離。

【0069】

自附電子裝置用構件之積層體22將附構件之基板24分離時，藉由控制離子化器之吹送或濕度，可進一步抑制矽酮樹脂層14之碎片靜電吸附於附構件之基板24。

【0070】

上述電子裝置(附構件之基板24)之製造方法適於小型顯示裝置之製造。顯示裝置主要為LCD或OLED。LCD例如包括TN(Twisted Nematic，扭轉向列)型、STN(Super Twisted Nematic，超扭轉向列)型、FE(Field Emission，場發射)型、TFT型、MIM(Metal Insulator Metal，金屬-絕緣體-金屬)型、IPS(In-Plane Switching，橫向電場效應)型、VA(Vertical Aligned，垂直配向)型之LCD。基本上，亦可應用於被動驅動型及主動驅動型中之任一顯示裝置。

【0071】

作為附構件之基板24，可列舉：具有顯示裝置用構件之顯示裝置用

面板、具有太陽電池用構件之太陽電池、具有薄膜二次電池用構件之薄膜二次電池、具有接收感測器用構件之接收感測器面板等。

顯示裝置用面板包括液晶面板、有機EL面板、電漿顯示面板、場發射面板等。

接收感測器面板包括電磁波接收感測器面板、X射線受光感測器面板、紫外線受光感測器面板、可見光線受光感測器面板、紅外線受光感測器面板等。

[實施例]

【0072】

以下，藉由實施例等具體地對本發明進行說明，但本發明並不受該等例限制。

【0073】

於以下之例1～9中，使用包含無鹼硼矽酸玻璃之玻璃板(線膨脹係數 $38 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ，旭硝子股份有限公司製造，商品名「AN100」)作為支持基材，使用聚醯亞胺膜(線膨脹係數 $30 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ，東洋紡股份有限公司製造)作為基板。於積層前之玻璃板之表面，藉由顯微紅外分光分析確認到存在羥基(OH基)。

例1～7為實施例，例8～9為比較例。

【0074】

<例1>

(硬化性矽酮1之製備)

藉由將有機氫矽氧烷與含烯基矽氧烷進行混合，而獲得硬化性矽酮1。硬化性矽酮1之組成如下：M單元、D單元、T單元之莫耳比為9：59：

32，有機基之甲基與苯基之莫耳比為44：56，全部烯基與和全部矽原子鍵結之氫原子之莫耳比(氫原子/烯基)為0.7，平均OX基數為0.1。平均OX基數係表示於1個Si原子上平均鍵結有幾個OX基(X為氫原子或烴基)之數值。

【0075】

(硬化性組合物1之製備)

於硬化性矽酮1中，以鉑元素之含量成為60 ppm之方式添加鉑(0)-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷(Platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane)(CAS No.68478-92-2)，獲得混合物A。將混合物A(200 g)、2-乙基己酸鉍(「Pucac 25」，日本化學產業股份有限公司製造，金屬含有率25%)(0.08 g)、及作為溶劑之二乙二醇二乙醚(「Hisolve EDE」，東邦化學工業股份有限公司製造)(84.7 g)進行混合，使用孔徑0.45 μm 之過濾器過濾所獲得之混合液，藉此，獲得硬化性組合物1。

【0076】

(積層體之製作)

將所製備之硬化性組合物1塗佈於作為聚醯亞胺樹脂基板之厚度0.038 mm之聚醯亞胺膜(東洋紡股份有限公司製造，商品名「XENOMAX」)，使用加熱板於140℃加熱10分鐘，藉此，於聚醯亞胺樹脂基板上形成矽酮樹脂層。矽酮樹脂層之厚度為10 μm 。

藉由顯微紅外分光分析確認到於硬化後之矽酮樹脂層存在羥基(OH基)。

繼而，將以水系玻璃洗淨劑(Parker Corporation製造之「PK-LGC213」)洗淨後利用純水洗淨之200×200 mm、厚度0.5 mm之玻璃板

「AN100」(支持基材)置於矽酮樹脂層上，使用貼合裝置進行貼合，製作積層體。

【0077】

(剝離之評價)

藉由進行90°剝離試驗，評價剝離強度等。具體而言，將所製作之積層體之聚醯亞胺樹脂基板以300 mm/min提拉剝離，評價剝離界面、及該提拉負載(剝落強度)。將剝落強度設為剝離強度(單位：N/25 mm)。

對積層後未進行加熱處理之樣品、於大氣下以220℃進行了30分鐘加熱處理之樣品、於氮氣下以450℃進行了60分鐘加熱處理之樣品之各剝離強度進行評價。

【0078】

(加熱處理後之羥基數之評價)

將於氮氣下以450℃進行了60分鐘加熱處理之積層體之聚醯亞胺樹脂基板剝離後，藉由顯微紅外分光分析對矽酮樹脂層之羥基數進行評價，結果確認到由羥基產生之光譜強度較加熱處理前有所降低。

【0079】

<例2>

(硬化性矽酮2之製備)

於1 L之燒瓶中加入三乙氧基甲基矽烷(179 g)、甲苯(300 g)、及乙酸(5 g)而獲得混合物。將所獲得之混合物於25℃下攪拌20分鐘，其後加熱至60℃，反應12小時，藉此獲得反應粗液1。將所獲得之反應粗液1冷卻至25℃後，使用水(300 g)將反應粗液1洗淨3次。於洗淨之反應粗液1中加入氯化三甲基矽烷(70 g)，於25℃下攪拌20分鐘，其後，加熱至50℃，反

應12小時，獲得反應粗液2。將所獲得之反應粗液2冷卻至25℃後，使用水(300 g)將反應粗液2洗淨3次。自洗淨之反應粗液2減壓蒸餾去除甲苯，獲得漿料。使用真空乾燥機將所獲得之漿料徹夜乾燥，藉此獲得白色之作為有機聚矽氧烷化合物之硬化性矽酮2。硬化性矽酮2之M單元、T單元之莫耳比為13：87，有機基全部為甲基，平均OX基數為0.02。

【0080】

(硬化性組合物2之製備)

將硬化性矽酮2(50 g)、作為金屬化合物之四正丙醇鋇(「ORGATIX ZA-45」，Matsumoto Fine Chemical股份有限公司製造，金屬含有率21.1%)(0.24 g)、及作為溶劑之Isoper G(Tonen General Sekiyu股份有限公司製造)(75 g)進行混合，使用孔徑0.45 μm之過濾器過濾所獲得之混合液，藉此獲得硬化性組合物2。

【0081】

(積層體之製作)

使用所製備之硬化性組合物2，以與例1相同之方式製作積層體。矽酮樹脂層之厚度為4 μm。

藉由顯微紅外分光分析確認到硬化後之矽酮樹脂層存在羥基。

【0082】

(剝離之評價)

以與例1相同之方式評價剝離強度等。亦對於氮氣下550℃進行了10分鐘熱處理之樣品進行了評價。

【0083】

(加熱處理後之羥基數之評價)

將於氮氣下以450℃進行了60分鐘加熱處理之積層體之聚醯亞胺樹脂基板剝離後，藉由顯微紅外分光分析對矽酮樹脂層之羥基數進行評價，結果確認到由羥基產生之光譜強度較加熱處理前有所降低。

【0084】

<例3>

使用矽晶圓(Si晶圓)作為支持基材，除此以外，以與例1相同之方式製作積層體，評價剝離強度等。矽晶圓使用以純水洗淨後對積層面進行電暈處理而得者。藉由顯微紅外分光分析，確認到於積層前之矽晶圓之表面存在羥基(OH基)(以下相同)。

【0085】

<例4>

使用宇部興產股份有限公司製造之聚醯亞胺膜「UPILEX 25S」作為聚醯亞胺樹脂基板，除此以外，以與例1相同之方式製作積層體，評價剝離強度等。

【0086】

<例5>

於聚醯亞胺樹脂基板之塗佈硬化性組合物1之面側預先形成阻氣膜，除此以外，以與例1相同之方式製作積層體，評價剝離強度等。

阻氣膜係以SiNx膜之厚度成為300 nm之方式採用濺鍍法成膜。

【0087】

<例6>

於聚醯亞胺樹脂基板之與塗佈硬化性組合物1之面側為相反之面側預先形成阻氣膜，除此以外，以與例1相同之方式製作積層體，評價剝離強

度等。

阻氣膜係以SiNx膜之厚度成為300 nm之方式採用濺鍍法成膜。

【0088】

<例7>

於聚醯亞胺樹脂基板之兩面預先形成阻氣膜，除此以外，以與例1相同之方式製作積層體，評價剝離強度等。

阻氣膜係以SiNx膜之厚度分別成為300 nm之方式採用濺鍍法於兩面成膜。

【0089】

<例8>

(硬化性矽酮3之製備)

藉由將有機氫矽氧烷與含烯基矽氧烷進行混合，而獲得硬化性矽酮3。硬化性矽酮3之組成係全部為D單元，有機基全部為甲基，全部烯基與全部矽原子鍵結之氫原子之莫耳比(氫原子/烯基)為0.9，平均OX基數為0。

【0090】

(硬化性組合物3之製備)

於硬化性矽酮3(100質量份)中混合下述式(1)所表示之具有乙炔系不飽和基之矽化合物(1質量份)，以鉑元素之含量成為100 ppm之方式添加鉑觸媒，獲得混合物B。



將混合物B(50 g)、作為金屬化合物之四正丙醇鉑(「ORGATIX ZA-45」，Matsumoto Fine Chemical股份有限公司製造，金屬含有率

21.1%)(0.24 g)、作為溶劑之PMX-0244(東麗道康寧股份有限公司製造)(50 g)進行混合，使用孔徑0.45 μm 之過濾器過濾所獲得之混合液，藉此獲得硬化性組合物3。

【0091】

(積層體之製作)

使用所製備之硬化性組合物3，以與例1相同之方式製作積層體。矽酮樹脂層之厚度為10 μm 。

藉由顯微紅外分光分析確認到硬化後之矽酮樹脂層不存在羥基。

【0092】

(剝離之評價)

以與例1相同之方式評價剝離強度等。

【0093】

<例9>

將矽晶圓作為支持基材，除此以外，以與例8相同之方式製作積層體，評價剝離強度等。矽晶圓使用以純水洗淨後對積層面進行電暈處理而得者。

【0094】

將以上之評價結果彙總於下述表1。

【0095】

[表1]
表1

			例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9
積層體之構成	基板		聚醯亞胺樹脂基板	聚醯亞胺樹脂基板	聚醯亞胺樹脂基板	聚醯亞胺樹脂基板	積層基板	積層基板	積層基板	聚醯亞胺樹脂基板	聚醯亞胺樹脂基板
	矽酮樹脂層	硬化性矽酮	1	2	1	1	1	1	1	3	3
		硬化性組合物	1	2	1	1	1	1	1	3	3
		厚度[μm]	10	4	10	10	10	10	10	10	10
	支持基材		玻璃板	玻璃板	Si晶圓	玻璃板	玻璃板	玻璃板	玻璃板	玻璃棟	Si晶圓
剝離之評價	加熱前	剝離界面	支持基材	支持基材	支持基材	支持基材	支持基材	支持基材	支持基材	支持基材	支持基材
		剝離強度	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.08	0.08
	大氣下 220℃-30min	剝離界面	基板	基板	基板	基板	基板	基板	基板	支持基材	支持基材
		剝離強度	0.40	0.20	0.40	0.40	0.50	0.20	0.50	0.12	0.12
	氮氣下 450℃-60min	剝離界面	基板	基板	基梅	基板	基板	基板	基板	支持基材	支持基材
		剝離強度	0.70	0.55	0.70	0.70	0.80	0.55	0.80	0.50	0.50
	氮氣下 550℃-10min	剝離界面	分解	基板	分解	分解	分解	分解	分解	分解	分解
		剝離強度		0.60							

【0096】

於上述表1之「剝離界面」中，「支持基材」係指於矽酮樹脂層與支持基板之界面徹底地剝離，「基板」係指於基板與矽酮樹脂層之界面徹底地剝離，又，「分解」係指矽酮樹脂層已分解。

【0097】

由上述表1所示之結果清楚地可知，例1～7中，於220℃及450℃之加熱處理後，於基板與矽酮樹脂層之界面徹底地剝離，成功抑制矽酮樹脂層附著於基板。例1、例3～7中，矽酮樹脂層之厚度為10 μm，例2中，矽酮樹脂層之厚度為4 μm，因此未發現基板有異物引起之變形缺陷。

另一方面，例8～9中，於220℃及450℃之加熱處理後，於矽酮樹脂層與支持基材之界面進行剝離，無法抑制矽酮樹脂層附著於基板。

【0098】

於使用硬化性矽酮1及3之例1、3～9之550℃之加熱處理中，由於在加熱中矽酮樹脂層分解並剝離，故無法評價剝離強度。

【0099】

為了測定未進行加熱處理之積層體中之矽酮樹脂層與基板之間之剝離強度，於積層體之製作過程中，特意進行提高支持基材與矽酮樹脂層之間之剝離強度之處理。

即，對矽酮樹脂層實施電暈處理後貼合支持基材(玻璃基板「AN100」)，除此以外，以與例1相同之方式製作積層體，對所製作之積層體不進行加熱處理而進行剝離之評價，結果於基板與矽酮樹脂層之界面徹底地剝離，剝離強度為0.20 N/25 mm。

同樣地，對矽酮樹脂層實施電暈處理後貼合支持基材，除此以外，

以與例2～9相同之方式製作積層體，對所製作之積層體不進行加熱處理而進行剝離之評價，結果於基板與矽酮樹脂層之界面徹底地剝離。各剝離強度如下所述，皆為0.3 N/25 mm以下。

例2：0.10 N/25 mm；例3：0.20 N/25 mm；例4：0.25 N/25 mm；
例5：0.25 N/25 mm；例6：0.20 N/25 mm；例7：0.25 N/25 mm；例8：
0.15 N/25 mm；例9：0.15 N/25 mm。

【0100】

參照特定實施態樣詳細地對本發明進行了說明，但對於業者而言，瞭解可於不脫離本發明之精神及範圍之情況下加入各種變更或修正。

本申請係基於2018年1月17日申請之日本專利申請2018-005558，其內容作為參照併入本文中。

【符號說明】

【0101】

- 10 積層體
- 12 支持基材
- 14 矽酮樹脂層
- 14a 矽酮樹脂層之表面
- 16 基板
- 16a 基板之第1主面
- 16b 基板之第2主面
- 18 附矽酮樹脂層之支持基材
- 20 電子裝置用構件
- 22 附電子裝置用構件之積層體
- 24 附構件之基板(電子裝置)

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種積層體，其依次具備：表面具有羥基之支持基材、具有羥基之矽酮樹脂層、及基板，

上述基板為於對上述積層體實施加熱處理後，自上述矽酮樹脂層及上述支持基材剝離者，

上述矽酮樹脂層與上述基板接觸，

上述基板為聚醯亞胺樹脂基板、或分別具有至少各1層之聚醯亞胺樹脂基板及阻氣膜之積層基板，

上述聚醯亞胺樹脂基板具有10 μm 以上且0.2 mm以下之厚度，且與上述支持基材之熱膨脹係數之差為 $0\sim 90\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，

於對上述積層體實施加熱處理前，上述矽酮樹脂層與上述基板之間之剝離強度大於上述支持基材與上述矽酮樹脂層之間之剝離強度，且

於對上述積層體實施加熱處理後，藉由上述支持基材之羥基與上述矽酮樹脂層之羥基鍵結，上述矽酮樹脂層與上述基板之間之剝離強度小於上述支持基材與上述矽酮樹脂層之間之剝離強度。

【第2項】

如請求項1之積層體，其中上述支持基材為玻璃板或矽晶圓。

【第3項】

如請求項1或2之積層體，其中上述基板為上述積層基板，且

上述積層基板中之上述阻氣膜為包含無機材料之阻氣膜。

【第4項】

如請求項1或2之積層體，其中複數個上述基板及上述矽酮樹脂層配

置於1個上述支持基材上。

【第5項】

如請求項1或2之積層體，其中上述矽酮樹脂層之厚度超過1 μm 且為100 μm 以下。

【第6項】

如請求項1或2之積層體，其中於對上述積層體實施加熱處理前，上述矽酮樹脂層與上述基板之間之剝離強度為0.3 N/25 mm以下。

【第7項】

如請求項1或2之積層體，其中構成上述矽酮樹脂層之矽酮樹脂至少包含3官能有機矽烷氧基單元，且上述3官能有機矽烷氧基單元之比率相對於全部有機矽烷氧基單元為20莫耳%以上且90莫耳%以下。

【第8項】

如請求項1或2之積層體，其中上述分別具有至少各1層之聚醯亞胺樹脂基板及阻氣膜之積層基板自靠近上述矽酮樹脂層側起，依次積層有

聚醯亞胺樹脂基板/阻氣膜、

阻氣膜/聚醯亞胺樹脂基板、或

阻氣膜/聚醯亞胺樹脂基板/阻氣膜。

【第9項】

一種積層體之製造方法，其係製造如請求項1或2之積層體之方法，其包括：

樹脂層形成步驟，其係於上述基板上形成上述矽酮樹脂層；及

積層步驟，其係藉由於上述矽酮樹脂層之表面積層上述支持基材而獲得上述積層體。

【第10項】

如請求項9之積層體之製造方法，其中上述樹脂層形成步驟包括如下步驟：於基板之第1主面塗佈包含成為矽酮樹脂之硬化性矽酮及溶劑之硬化性組合物，去除上述溶劑而形成塗膜，使塗膜中之硬化性矽酮硬化而製成矽酮樹脂層。

【第11項】

如請求項10之積層體之製造方法，其中上述硬化性矽酮為有機烯基聚矽氧烷及有機氫聚矽氧烷之混合物。

【第12項】

如請求項10之積層體之製造方法，其中上述硬化性矽酮為水解性有機矽烷化合物或使水解性有機矽烷化合物進行水解縮合反應而獲得之部分水解縮合物。

【第13項】

一種電子裝置之製造方法，其包括：構件形成步驟，其係於如請求項1或2之積層體之上述基板之表面上形成電子裝置用構件，而獲得附電子裝置用構件之積層體；及

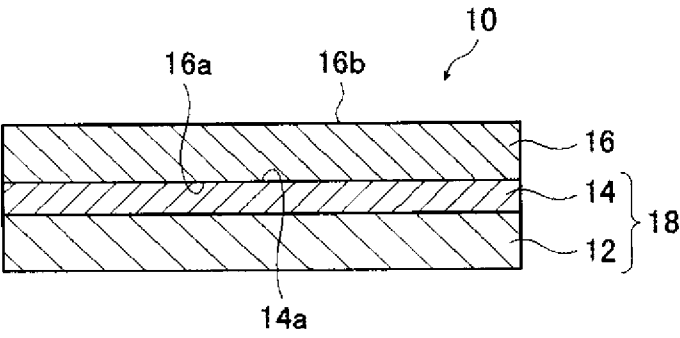
分離步驟，其係將包含上述支持基材及上述矽酮樹脂層之附矽酮樹脂層之支持基材自上述附電子裝置用構件之積層體去除，而獲得具有上述基板及上述電子裝置用構件之電子裝置，其中

於上述構件形成步驟之前具備對上述積層體實施加熱處理之步驟，或者上述構件形成步驟為包含加熱處理之步驟。

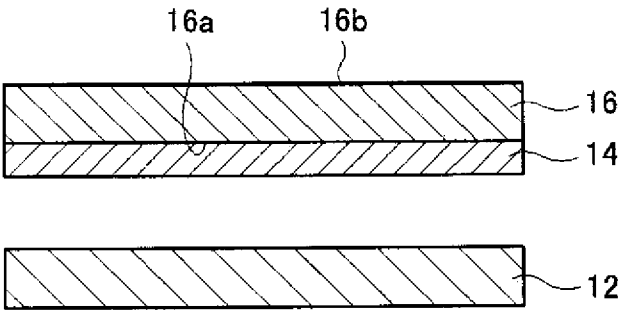
【第14項】

如請求項13之電子裝置之製造方法，其中上述加熱處理係於50℃以上且600℃以下進行1～120分鐘。

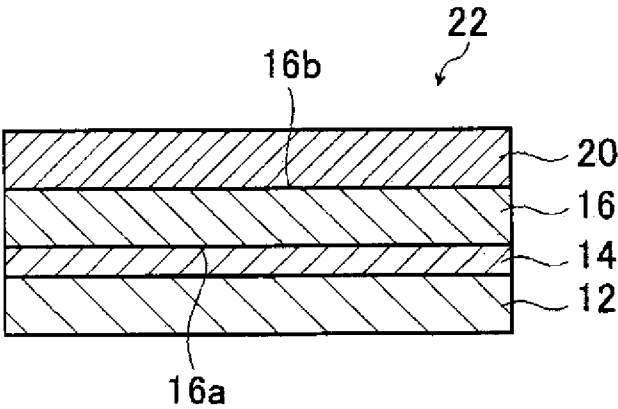
【發明圖式】



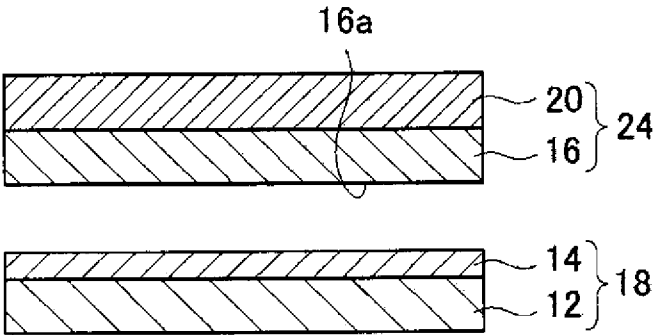
【圖1】



【圖2】



【圖3】



【圖4】