



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202212139 A

(43)公開日：中華民國 111 (2022) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：110119365

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 05 月 28 日

(51)Int. Cl.：

**B32B27/06 (2006.01)****B32B27/28 (2006.01)****B32B7/027 (2019.01)****C08G73/10 (2006.01)**

(30)優先權：2020/05/29

日本

2020-094845

2020/11/09

日本

2020-186386

(71)申請人：日商東洋紡股份有限公司 (日本) TOYOBO CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：奧山哲雄 OKUYAMA, TETSUO (JP)；中村誠 NAKAMURA, MAKOTO (JP)；水

口傳一朗 MIZUGUCHI, DENICHIROU (JP)；米蟲治美 YONEMUSHI, HARUMI

(JP)；涌井洋行 WAKUI, HIROYUKI (JP)；德田桂也 TOKUDA, KAYA (JP)

(74)代理人：王彥評；黃政誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：4 共 81 頁

(54)名稱

含有透明高耐熱薄膜之積層體

(57)摘要

本發明之課題為提供一種透明高耐熱薄膜與無機基板之積層體，其中該透明高耐熱薄膜具有充分的耐熱性，而且因透明高耐熱薄膜與無機基板之接著力為適度地弱，所以可在無機基板上進行各種加工，且於之後與無機基板機械性地剝離。

本發明之解決手段為一種積層體，其係實質上不使用接著劑之透明高耐熱薄膜與無機基板之積層體，其中前述透明高耐熱薄膜與前述無機基板之剝離強度為 0.3N/cm 以下，前述透明高耐熱薄膜之 CTE 為 50ppm/K 以下。

## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

含有透明高耐熱薄膜之積層體

### 【中文】

本發明之課題為提供一種透明高耐熱薄膜與無機基板之積層體，其中該透明高耐熱薄膜具有充分的耐熱性，而且因透明高耐熱薄膜與無機基板之接著力為適度地弱，所以可在無機基板上進行各種加工，且於之後與無機基板機械性地剝離。

本發明之解決手段為一種積層體，其係實質上不使用接著劑之透明高耐熱薄膜與無機基板之積層體，其中前述透明高耐熱薄膜與前述無機基板之剝離強度為 0.3N/cm 以下，前述透明高耐熱薄膜之 CTE 為 50ppm/K 以下。

### 【指定代表圖】

無。

### 【代表圖之符號簡單說明】

無。

### 【特徵化學式】

無。

## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

含有透明高耐熱薄膜之積層體

### 【技術領域】

【0001】本發明有關於含有透明高耐熱薄膜之積層體。

### 【先前技術】

【0002】在近年，為複數的裝置(device)間隔裝載之薄板且兼具可撓性與伸縮性之物的需求高漲。這種薄板係假定例如裝配於如身體的曲面而使用。又，假定使用於具有曲折部的電子設備、或能夠捲取的電子設備。若此等之薄板為透明，則以顯示器用途為中心而期待多樣的使用法，且熱烈地探討中。

【0003】專利文獻 1 中揭示一種製造支撐基材用聚醯亞胺薄膜的方法，該聚醯亞胺薄膜係於製造能夠薄型・輕量・可撓化，無因熱應力所致碎裂或剝離的問題，且尺寸安定性等優異的有機 EL 裝置時使用。一種為了將聚醯亞胺薄膜與基底基板分離，而透過基底基板對聚醯亞胺薄膜的底面照射雷射光來製造顯示裝置支撐基材用聚醯亞胺薄膜之方法，該顯示裝置支撐基材用聚醯亞胺薄膜的製造方法係於基底基板上塗布聚醯亞胺或聚醯亞胺前驅物的樹脂溶液而使聚醯亞胺薄膜的厚度成為  $50\mu\text{m}$  以下，使加熱處理結束，而於基底基板上形成聚醯亞胺薄膜，且自基底基板分離聚醯亞胺薄膜，其中聚醯亞胺薄膜在  $440\text{nm}$  至  $780\text{nm}$  之波長範圍的穿透率為

80%以上，並且在 400nm 的穿透率為 80%以下。

【0004】又，專利文獻 2 中認為：作為於無機層與聚醯亞胺薄膜層之間具有矽烷偶合層的積層體，而以更高水準具備耐熱性、可撓性之聚醯亞胺的薄膜與選自玻璃板、陶瓷板、矽晶圓、金屬的一種無機層經積層而成之耐熱性與絕緣性優異的積層體，係於被使用於電子裝置、光學機能組件、電子組件製作等之際極為有意義。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻 1]日本特開 2018-132768 號公報

[專利文獻 2]日本專利 5304490 號

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0006】然而，如專利文獻 1 所記載的電路基板之製造方法，係有透過基底基板而對聚醯亞胺薄膜的底面全面照射雷射光之必要，生產性差。尤其若為大面積，則對雷射加工而言高度的精度為必要，並不適合大量生產。又，由於伴隨雷射加工而發生污跡，此污跡係成為顆粒，有時會使裝置發生障礙，亦會成為使配線斷線之原因。又，專利文獻 2 中記載的積層體，係無機層與聚醯亞胺薄膜之 180 度剝離強度強為 1N/cm 以上，且難以於聚醯亞胺薄膜層上形成裝置而於之後機械性地剝離前述形成有裝置的聚醯亞胺薄膜。

【0007】本發明係鑑於上述之課題而進行者，其目

的在於提供一種裝置連結體之製造方法，其係於透明高耐熱薄膜上形成裝置之後，前述透明高耐熱薄膜與無機基板之剝離非常容易，因而附電子裝置之薄膜的製造容易，且能夠大量生產。又，本發明提供透明高耐熱性薄膜與無機基板之積層體，其係用以製作前述裝置。

【0008】本發明人等針對透明高耐熱薄膜上的裝置之製造進行專心致力探討。其結果，發現若採用下述構成物，則透明高耐熱薄膜上的裝置之製造容易且能夠大量生產，遂而完成本發明。亦即，本發明之積層體由以下構成而成。

【0009】一種積層體，其係實質上不使用接著劑之透明高耐熱薄膜與無機基板之積層體，其中

前述透明高耐熱薄膜與前述無機基板之剝離強度為  $0.3\text{N/cm}$  以下，前述透明高耐熱薄膜之 CTE 為  $50\text{ppm/K}$  以下。

【0010】較佳為：前述透明高耐熱薄膜為 2 層以上的積層構成，且第 1 透明高耐熱薄膜層與第 2 透明高耐熱薄膜層的界面交雜的厚度為  $800\text{nm}$  以下，其中第 1 透明高耐熱薄膜層與前述無機基板接觸，第 2 透明高耐熱薄膜層未與無機基板接觸而與前述第 1 透明高耐熱薄膜層鄰接。

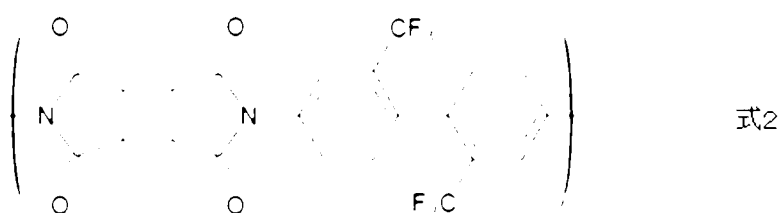
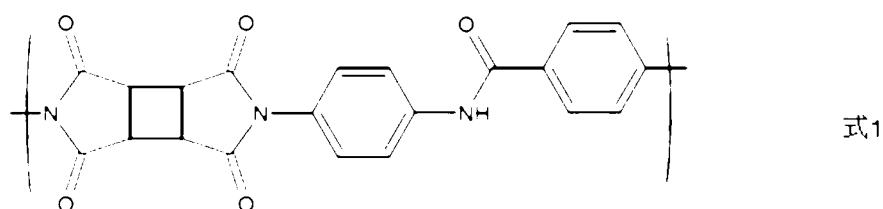
【0011】較佳為：前述透明高耐熱薄膜為 2 層以上的積層構成，且以與前述無機基板接觸之第 1 透明高耐熱薄膜層單獨之 CTE 為  $20\text{ppm/K}$  以下。

【0012】較佳為：前述透明高耐熱薄膜為 2 層以上

的積層構成，且與前述無機基板接觸之第 1 透明高耐熱薄膜層為透明聚醯亞胺。

【0013】較佳為：前述透明高耐熱薄膜為 2 層以上的積層構成，且不與前述無機基板接觸之第 2 透明高耐熱薄膜層的至少一層為透明聚醯亞胺。

【0014】較佳為：前述透明高耐熱薄膜為 2 層以上的積層構成，且與前述無機基板接觸之第 1 透明高耐熱薄膜層含有式 1 之結構及/或式 2 之結構。



【0015】較佳為：前述無機基板的長邊 300mm 以上。

【0016】於前述積層體之透明高耐熱薄膜上形成電子裝置，接著從無機基板剝離之附電子裝置之薄膜的製造方法。

[發明之效果]

【0017】如按照本發明，則可提供一種裝置連結體之製造方法，其係裝置形成後的透明高耐熱薄膜與無機基板之剝離非常容易，因而附電子裝置之薄膜的製造容

易，且能夠大量生產。又，可提供前述透明高耐熱薄膜與無機基板之積層體。

### 【圖式簡單說明】

#### 【0018】

圖 1 為用以說明本專利之矽烷偶合劑塗布方法的示意圖。

圖 2 為用以說明本專利之附電子裝置之薄膜的製造方法的示意截面圖例。

圖 3 為用以說明本專利之附電子裝置之薄膜的製造方法的另一示意截面圖例。

圖 4 為用以說明本專利之透明高耐熱薄膜與無機基板的積層體之翹曲的測定的示意截面圖例。

### 【實施方式】

[用以實施發明的形態]

【0019】以下，針對本發明之實施形態進行說明。

#### 【0020】

<透明高耐熱薄膜>

於本說明書中，透明高耐熱薄膜係指較佳為熔點為 250℃以上，更佳為 300℃以上，進一步較佳為 400℃以上的薄膜。又，較佳為藉由玻璃轉移溫度為 200℃以上，更佳為 320℃以上，進一步較佳為 380℃以上的高分子所製作之薄膜。以下，為避免繁雜，而亦僅稱為高分子。於本說明書中，熔點及玻璃轉移溫度係藉由示差熱分析(DSC)求出者。再者，於熔點超過 500℃之情形，可藉由目視觀察於該溫度加熱之際的熱變形行為來判斷是

否達到熔點。

【0021】又，就透明性而言，較佳為全光穿透率為75%以上者。更佳為80%以上，進一步較佳為85%以上，更進一步較佳為87%以上，特佳為88%以上。前述透明高耐熱薄膜的全光穿透率之上限並不特別被限制，但為了作為附電子裝置之薄膜(以下，亦稱為可撓式電子裝置)使用，較佳為98%以下，更佳為97%以下。

【0022】就前述透明高耐熱薄膜(以下，亦僅稱為高分子薄膜)而言，可例示聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚醚醯亞胺、氟化聚醯亞胺之類的聚醯亞胺系樹脂(例如，芳香族聚醯亞胺樹脂、脂環族聚醯亞胺樹脂)；聚乙烯、聚丙烯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚2,6-萘二甲酸乙二酯之類的共聚聚酯(例如，全芳香族聚酯、半芳香族聚酯)；聚甲基丙烯酸甲酯所代表的共聚(甲基)丙烯酸酯；聚碳酸酯；聚醯胺；聚砜；聚醚砜；聚醚酮；乙酸纖維素；硝酸纖維素；芳香族聚醯胺；聚氯乙烯；多酚；聚芳酯；聚縮醛；改質聚苯醚；聚苯硫醚；聚苯氧；聚苯乙烯；聚苯并呋唑；聚苯并噻唑；聚苯并咪唑；環狀聚烯烴；液晶聚合物等之薄膜。又可例示，以玻璃填料、玻璃纖維等補強此等而成者。

但是，前述高分子薄膜由於前提為用於伴隨250℃以上之熱處理的加工，所以從所例示之高分子薄膜之中可實際地應用之物受限。前述高分子薄膜之中又較佳為使用所謂超級工程塑膠(super engineering plastic)的薄

膜，更具體而言，可舉出芳香族聚醯亞胺薄膜、脂環族聚醯亞胺薄膜、芳香族醯胺薄膜、芳香族醯胺醯亞胺薄膜、醯胺醯亞胺薄膜、芳香族苯并噁唑薄膜、芳香族苯并噻唑薄膜、芳香族苯并咪唑薄膜、環狀聚烯烴、液晶聚合物等。

【0023】於以下說明關於為前述高分子薄膜之一例的聚醯亞胺系樹脂薄膜(亦有稱為聚醯亞胺薄膜之情形)之詳細。通常，聚醯亞胺系樹脂薄膜可藉由以下獲得：將在溶媒中使二胺類與四羧酸類反應而得之聚醯胺酸(聚醯亞胺前驅物)溶液，塗布於聚醯亞胺薄膜製作用支撐體，進行乾燥而製成生胚薄膜(*green film*)(在以下亦稱為「前驅物薄膜」或「聚醯胺酸薄膜」)，進一步在聚醯亞胺薄膜製作用支撐體上、或者是以從該支撐體剝離之狀態，將生胚薄膜高溫熱處理，使脫水閉環反應進行。此處，生胚薄膜係指含有溶媒且具有自撐性(*self-supporting property*)之聚醯胺酸的薄膜。生胚薄膜的溶媒含量，若具有自撐性則不特別被限定，但較佳為 1 質量%以上，更佳為 5 質量%以上，進一步較佳為 10 質量%以上，更進一步較佳為 20 質量%以上，特佳為 30 質量%以上。又，較佳為 80 質量%以下，更佳為 70 質量%以下，進一步較佳為 60 質量%以下，特佳為 50 質量%以下。

【0024】聚醯胺酸(聚醯亞胺前驅物)溶液的塗布，可適宜使用例如旋轉塗布、刮刀法、撒布機、逗號塗布機(*comma coater*)、網版印刷法、狹縫塗布、反向塗

布、浸漬塗布、簾狀塗布、狹縫模具塗布等先前習知之溶液的塗布手段。塗布聚醯胺酸溶液而製作薄膜的方法係由於材料選擇的幅度廣，因此為了找到對於易剝離為較佳的材料為容易研究，但另一方面有控制醯亞胺化反應之必要。相對於此，不伴隨醯亞胺化反應的薄膜製膜係由於有製膜容易的優點，因此必須適宜地區別使用。

【0025】本發明中之聚醯亞胺薄膜係於主鏈具有醯亞胺鍵之高分子的薄膜，較佳為聚醯亞胺薄膜、聚醯胺醯亞胺薄膜，更佳為聚醯亞胺薄膜。又，亦較佳為聚醯胺薄膜。

【0026】一般而言，聚醯亞胺薄膜可藉由以下獲得：如前所述，將在溶媒中使二胺類與四羧酸類反應而得之聚醯胺酸(聚醯亞胺前驅物)溶液，塗布於聚醯亞胺薄膜製作用支撐體，進行乾燥而製成生胚薄膜，進一步在聚醯亞胺薄膜製作用支撐體上、或者以從該支撐體剝離之狀態，將生胚薄膜高溫熱處理，使脫水閉環反應進行。又，作為別的方法，藉由以下亦可獲得：將藉由在溶媒中二胺類與四羧酸類之脫水閉環反應所得之聚醯亞胺溶液，塗布於聚醯亞胺薄膜製作用支撐體，進行乾燥而製成含例如 1~50 質量%之溶媒的聚醯亞胺薄膜，進一步在聚醯亞胺薄膜製作用支撐體上、或者以從該支撐體剝離之狀態，高溫處理含 1~50 質量%之溶媒的聚醯亞胺薄膜，使其乾燥。

【0027】又，一般而言，聚醯胺醯亞胺薄膜可藉由以下獲得：將在溶媒中使二異氰酸酯類與三羧酸類反應

而得之聚醯胺醯亞胺溶液，塗布於聚醯胺醯亞胺薄膜製作用支撐體，進行乾燥而製成含例如 1~50 質量%之溶媒的聚醯胺醯亞胺薄膜，進一步在聚醯胺醯亞胺製作用支撐體上、或者以從該支撐體剝離之狀態，高溫處理含 1~50 質量%之溶媒的聚醯胺醯亞胺薄膜，使其乾燥。

【0028】又，一般而言，聚醯胺薄膜可藉由以下獲得：將在溶媒中使二胺類與二羧酸類反應而得之聚醯胺溶液，塗布於聚醯胺薄膜製作用支撐體，進行乾燥而製成例如含 1~50 質量%之溶媒的聚醯胺薄膜，進一步在聚醯胺製作用支撐體上、或者以從該支撐體剝離之狀態，高溫處理含 1~50 質量%之溶媒的聚醯胺薄膜，使其乾燥。

【0029】就前述四羧酸類、三羧酸類、二羧酸類而言，可使用聚醯亞胺合成、聚醯胺醯亞胺合成、聚醯胺合成中所通常使用的芳香族四羧酸類(包含其酸酐)、脂肪族四羧酸類(包含其酸酐)、脂環式四羧酸類(包含其酸酐)、芳香族三羧酸類(包含其酸酐)、脂肪族三羧酸類(包含其酸酐)、脂環式三羧酸類(包含其酸酐)、芳香族二羧酸類、脂肪族二羧酸類、脂環式二羧酸類等。其中又較佳為芳香族四羧酸酐類、脂肪族四羧酸酐類，從耐熱性之觀點來看，以芳香族四羧酸酐類為更佳，從透光性之觀點來看，以脂環式四羧酸類為更佳。四羧酸類為酸酐之情形，於分子內酐結構可為 1 個亦可為 2 個，但較佳可為具有 2 個酐結構者(二酐)。四羧酸類、三羧酸類、二羧酸類可單獨使用，亦可將二種以上併用。

【0030】就用以得到本發明中之無色透明性高的聚醯亞胺的芳香族四羧酸類而言，可舉出 4,4'-(2,2-六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸、4,4'-氧二鄰苯二甲酸、1,4-伸苯基雙(1,3-二側氧-1,3-二氫-2-苯并呋喃-5-甲酸)、雙(1,3-二側氧-1,3-二氫-2-苯并呋喃-5-基)苯-1,4-二甲酸、4,4'-[4,4'-(3-側氧-1,3-二氫-2-苯并呋喃-1,1-二基)雙(苯-1,4-二基氧基)]二苯-1,2-二甲酸、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸、4,4'-[(3-側氧-1,3-二氫-2-苯并呋喃-1,1-二基)雙(甲苯-2,5-二基氧基)]二苯-1,2-二甲酸、4,4'-[(3-側氧-1,3-二氫-2-苯并呋喃-1,1-二基)雙(1,4-二甲苯-2,5-二基氧基)]二苯-1,2-二甲酸、4,4'-[4,4'-(3-側氧-1,3-二氫-2-苯并呋喃-1,1-二基)雙(4-異丙基-甲苯-2,5-二基氧基)]二苯-1,2-二甲酸、4,4'-[4,4'-(3-側氧-1,3-二氫-2-苯并呋喃-1,1-二基)雙(萘-1,4-二基氧基)]二苯-1,2-二甲酸、4,4'-[4,4'-(3H-2,1-苯并噁硫醇(benzoxathiol)-1,1-二氧代-3,3-二基)雙(苯-1,4-二基氧基)]二苯-1,2-二甲酸、4,4'-二苯甲酮四甲酸、4,4'-[(3H-2,1-苯并噁硫醇-1,1-二氧代-3,3-二基)雙(甲苯-2,5-二基氧基)]二苯-1,2-二甲酸、4,4'-[(3H-2,1-苯并噁硫醇-1,1-二氧代-3,3-二基)雙(1,4-二甲苯-2,5-二基氧基)]二苯-1,2-二甲酸、4,4'-[4,4'-(3H-2,1-苯并噁硫醇-1,1-二氧代-3,3-二基)雙(4-異丙基-甲苯-2,5-二基氧基)]二苯-1,2-二甲酸、4,4'-[4,4'-(3H-2,1-苯并噁硫醇-1,1-二氧代-3,3-二基)雙(萘-1,4-二基氧基)]二苯-1,2-二甲酸、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸、3,3',4,4'-二苯基砒四甲酸、

3,3',4,4'-聯苯四甲酸、2,3,3',4'-聯苯四甲酸、2,2',3,3'-聯苯四甲酸、2,2'-二苯氧基-4,4',5,5'-聯苯四甲酸、焦蜜石酸、4,4'-[螺(吡啶-9,9'-蒽)-2,6-二基雙(氧羰基)]二鄰苯二甲酸、4,4'-[螺(吡啶-9,9'-蒽)-3,6-二基雙(氧羰基)]二鄰苯二甲酸、等之四甲酸及此等之酸酐。此等之中又適合為具有 2 個酸酐結構之二酐，特佳為 4,4'-(2,2-六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸二酐、4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐。再者，芳香族四羧酸類可單獨使用，亦可將二種以上併用。芳香族四羧酸類的共聚量於重視耐熱性之情形，係例如較佳為全四羧酸類的 50 質量%以上，更佳為 60 質量%以上，進一步較佳為 70 質量%以上，再進一步較佳為 80 質量%以上。

【0031】就脂環式四羧酸類而言，可舉出 1,2,3,4-環丁烷四甲酸、1,2,3,4-環戊烷四甲酸、1,2,3,4-環己烷四甲酸、1,2,4,5-環己烷四甲酸、3,3',4,4'-聯環己基四甲酸、雙環[2,2、1]庚烷-2,3,5,6-四甲酸、雙環[2,2,2]辛烷-2,3,5,6-四甲酸、雙環[2,2,2]辛-7-烯-2,3,5,6-四甲酸、四氫蒎-2,3,6,7-四甲酸、十四氫-1,4:5,8:9,10-三橋亞甲基(methano)蒎-2,3,6,7-四甲酸、十氫萘-2,3,6,7-四甲酸、十氫-1,4:5,8-二橋亞甲基萘-2,3,6,7-四甲酸、十氫-1,4-橋亞乙基(ethano)-5,8-橋亞甲基萘-2,3,6,7-四甲酸、降莢烯-2-螺- $\alpha$ -環戊酮- $\alpha'$ -螺-2''-降莢烯-5,5'',6,6''-四甲酸(別名「降莢烯-2-螺-2''-環戊酮-5'-螺-2''-降莢烯-5,5'',6,6''-四甲酸」)、甲基降莢烯-2-螺- $\alpha$ -環戊酮- $\alpha'$ -螺-2''-(甲基降莢烯)-5,5'',6,6''-四甲酸、降

茨烯-2-螺- $\alpha$ -環己酮- $\alpha'$ -螺-2''-降茨烯-5,5'',6,6''-四甲酸(別名「降茨烯-2-螺-2''-環己酮-6'-螺-2''-降茨烯-5,5'',6,6''-四甲酸」)、甲基降茨烯-2-螺- $\alpha$ -環己酮- $\alpha'$ -螺-2''-(甲基降茨烯)-5,5'',6,6''-四甲酸、降茨烯-2-螺- $\alpha$ -環丙酮- $\alpha'$ -螺-2''-降茨烯-5,5'',6,6''-四甲酸、降茨烯-2-螺- $\alpha$ -環丁酮- $\alpha'$ -螺-2''-降茨烯-5,5'',6,6''-四甲酸、降茨烯-2-螺- $\alpha$ -環庚酮- $\alpha'$ -螺-2''-降茨烯-5,5'',6,6''-四甲酸、降茨烯-2-螺- $\alpha$ -環辛酮- $\alpha'$ -螺-2''-降茨烯-5,5'',6,6''-四甲酸、降茨烯-2-螺- $\alpha$ -環壬酮- $\alpha'$ -螺-2''-降茨烯-5,5'',6,6''-四甲酸、降茨烯-2-螺- $\alpha$ -環癸酮- $\alpha'$ -螺-2''-降茨烯-5,5'',6,6''-四甲酸、降茨烯-2-螺- $\alpha$ -環十一酮- $\alpha'$ -螺-2''-降茨烯-5,5'',6,6''-四甲酸、降茨烯-2-螺- $\alpha$ -環十二酮- $\alpha'$ -螺-2''-降茨烯-5,5'',6,6''-四甲酸、降茨烯-2-螺- $\alpha$ -環十三酮- $\alpha'$ -螺-2''-降茨烯-5,5'',6,6''-四甲酸、降茨烯-2-螺- $\alpha$ -環十四酮- $\alpha'$ -螺-2''-降茨烯-5,5'',6,6''-四甲酸、降茨烯-2-螺- $\alpha$ -環十五酮- $\alpha'$ -螺-2''-降茨烯-5,5'',6,6''-四甲酸、降茨烯-2-螺- $\alpha$ -(甲基環戊酮)- $\alpha'$ -螺-2''-降茨烯-5,5'',6,6''-四甲酸、降茨烯-2-螺- $\alpha$ -(甲基環己酮)- $\alpha'$ -螺-2''-降茨烯-5,5'',6,6''-四甲酸等之四甲酸及此等之酸酐。此等之中又適合為具有2個酸酐結構之二酐，特佳為1,2,3,4-環丁烷四甲酸二酐、1,2,3,4-環己烷四甲酸二酐、1,2,4,5-環己烷四甲酸二酐，更佳為1,2,3,4-環丁烷四甲酸二酐、1,2,4,5-環己烷四甲酸二酐，進一步較佳為1,2,3,4-環丁烷四甲酸二酐。再者，此等可單獨使用，亦可將二種以上併用。脂

環式四羧酸類的共聚量於重視透明性之情形，係例如較佳為全四羧酸類的 50 質量%以上，更佳為 60 質量%以上，進一步較佳為 70 質量%以上，再進一步較佳為 80 質量%以上。

【0032】就三羧酸類而言，可舉出偏苯三甲酸、1,2,5-萘三甲酸、二苯基醚-3,3',4'-三甲酸、二苯基砜-3,3',4'-三甲酸等之芳香族三甲酸、或者是六氫偏苯三甲酸(hexahydrotrimellitic acid)等之上述芳香族三甲酸的氫化物、乙二醇雙偏苯三甲酸酯、丙二醇雙偏苯三甲酸酯、1,4-丁二醇雙偏苯三甲酸酯、聚乙二醇雙偏苯三甲酸酯等之烷二醇雙偏苯三甲酸酯、及此等之一酐、酯化物。此等之中又適合為具有 1 個酸酐結構之一酐，特佳為偏苯三甲酸酐、六氫偏苯三甲酸酐。此外，此等可單獨使用，亦可組合複數而使用。

【0033】就二羧酸類而言，可舉出對苯二甲酸、異苯二甲酸、鄰苯二甲酸、萘二甲酸、4,4'-氧二苯甲酸等之芳香族二甲酸、或者是 1,6-環己烷二甲酸等之上述芳香族二甲酸的氫化物、草酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、2-甲基琥珀酸、及此等之鹽氯化物(acid chloride)或者是酯化物等。在此等之中，適合為芳香族二甲酸及其氫化物，特佳為對苯二甲酸、1,6-環己烷二甲酸、4,4'-氧二苯甲酸。此外，二羧酸類可單獨使用，亦可組合複數而使用。

【0034】就用以得到本發明中之無色透明性高的聚

醯亞胺的二胺類或者是異氰酸酯類而言，並無特別限制，可使用聚醯亞胺合成、聚醯胺醯亞胺合成、聚醯胺合成中所通常使用的芳香族二胺類、脂肪族二胺類、脂環式二胺類、芳香族二異氰酸酯類、脂肪族二異氰酸酯類、脂環式二異氰酸酯類等。從耐熱性之觀點來看，較佳為芳香族二胺類，從透明性之觀點來看，較佳為脂環式二胺類。又，若使用具有苯并呋唑結構的芳香族二胺類，則能夠使高耐熱性、同時使高彈性模數、低熱收縮性、低線膨脹係數表現。二胺類及異氰酸酯類可單獨使用，亦可將二種以上併用。

【0035】就芳香族二胺類而言，可舉出例如 2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、1,4-雙[2-(4-胺基苯基)-2-丙基]苯、1,4-雙(4-胺基-2-三氟甲基苯氧基)苯、2,2'-二(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(3-胺基苯氧基)聯苯、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]酮、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]硫醚、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]砜、2,2-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、間苯二胺、鄰苯二胺、對苯二胺、間胺基苄基胺、對胺基苄基胺、4-胺基-N-(4-胺基苯基)苯甲醯胺、3,3'-二胺基二苯基醚、3,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基醚、2,2'-三氟甲基-4,4'-二胺基二苯基醚、3,3'-二胺基二苯基硫醚、3,4'-二胺基二苯基硫醚、4,4'-二胺基二苯基硫醚、3,3'-二胺基二苯基亞砜、3,4'-二胺基二苯基亞砜、4,4'-二胺基二苯基亞砜、3,3'-二胺基二苯基砜、3,4'-

二胺基二苯基砒、4,4'-二胺基二苯基砒、3,3'-二胺基二  
 苯甲酮、3,4'-二胺基二苯甲酮、4,4'-二胺基二苯甲酮、  
 3,3'-二胺基二苯基甲烷、3,4'-二胺基二苯基甲烷、  
 4,4'-二胺基二苯基甲烷、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]甲  
 烷、1,1-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]乙烷、1,2-雙[4-(4-胺  
 基苯氧基)苯基]乙烷、1,1-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙  
 烷、1,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、1,3-雙[4-(4-胺  
 基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙  
 烷、1,1-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丁烷、1,3-雙[4-(4-胺  
 基苯氧基)苯基]丁烷、1,4-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丁  
 烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丁烷、2,3-雙[4-(4-胺  
 基苯氧基)苯基]丁烷、2-[4-(4-胺基苯氧基)苯基]-2-[4-  
 (4-胺基苯氧基)-3-甲基苯基]丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯  
 氧基)-3-甲基苯基]丙烷、2-[4-(4-胺基苯氧基)苯基]-2-  
 [4-(4-胺基苯氧基)-3,5-二甲基苯基]丙烷、2,2-雙[4-(4-  
 胺基苯氧基)-3,5-二甲基苯基]丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯  
 氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、1,4-雙(3-胺基苯氧  
 基)苯、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、1,4-雙(4-胺基苯氧基)  
 苯、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、雙[4-(4-胺基苯氧基)  
 苯基]酮、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]硫醚、雙[4-(4-胺基  
 苯氧基)苯基]亞砒、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]砒、雙  
 [4-(3-胺基苯氧基)苯基]醚、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]  
 醚、1,3-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯甲醯基]苯、1,3-雙[4-(3-  
 胺基苯氧基)苯甲醯基]苯、1,4-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯  
 甲醯基]苯、4,4'-雙[(3-胺基苯氧基)苯甲醯基]苯、1,1-

雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]丙烷、1,3-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]丙烷、3,4'-二胺基二苯基硫醚、2,2-雙[3-(3-胺基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]甲烷、1,1-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]乙烷、1,2-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]乙烷、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]亞砒、4,4'-雙[3-(4-胺基苯氧基)苯甲醯基]二苯基醚、4,4'-雙[3-(3-胺基苯氧基)苯甲醯基]二苯基醚、4,4'-雙[4-(4-胺基- $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基)苯氧基]二苯甲酮、4,4'-雙[4-(4-胺基- $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基)苯氧基]二苯基砒、雙[4-{4-(4-胺基苯氧基)苯氧基}苯基]砒、1,4-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯氧基- $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基]苯、1,3-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯氧基- $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基]苯、1,3-雙[4-(4-胺基-6-三氟甲基苯氧基)- $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基]苯、1,3-雙[4-(4-胺基-6-氟苯氧基)- $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基]苯、1,3-雙[4-(4-胺基-6-甲基苯氧基)- $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基]苯、1,3-雙[4-(4-胺基-6-氰基苯氧基)- $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基]苯、3,3'-二胺基-4,4'-二苯氧基二苯甲酮、4,4'-二胺基-5,5'-二苯氧基二苯甲酮、3,4'-二胺基-4,5'-二苯氧基二苯甲酮、3,3'-二胺基-4-苯氧基二苯甲酮、4,4'-二胺基-5-苯氧基二苯甲酮、3,4'-二胺基-4-苯氧基二苯甲酮、3,4'-二胺基-5'-苯氧基二苯甲酮、3,3'-二胺基-4,4'-二聯苯氧基二苯甲酮、4,4'-二胺基-5,5'-二聯苯氧基二苯甲酮、3,4'-二胺基-4,5'-二聯苯氧基二苯甲酮、3,3'-二胺基-4-聯苯氧基二苯甲酮、4,4'-二胺基-5-聯苯氧基二苯甲酮、3,4'-二胺基-4-聯苯氧基二苯甲酮、3,4'-二胺基-5'-聯苯氧基二

苯甲酮、1,3-雙(3-胺基-4-苯氧基苯甲醯基)苯、1,4-雙(3-胺基-4-苯氧基苯甲醯基)苯、1,3-雙(4-胺基-5-苯氧基苯甲醯基)苯、1,4-雙(4-胺基-5-苯氧基苯甲醯基)苯、1,3-雙(3-胺基-4-聯苯氧基苯甲醯基)苯、1,4-雙(3-胺基-4-聯苯氧基苯甲醯基)苯、1,3-雙(4-胺基-5-聯苯氧基苯甲醯基)苯、1,4-雙(4-胺基-5-聯苯氧基苯甲醯基)苯、2,6-雙[4-(4-胺基- $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基)苯氧基]苄腈、4,4'-[9H-芴-9,9-二基]雙苯胺(別名「9,9-雙(4-胺基苯基)芴」)、螺(吡啶-9,9'-芴)-2,6-二基雙(氧羰基)]雙苯胺、4,4'-[螺(吡啶-9,9'-芴)-2,6-二基雙(氧羰基)]雙苯胺、4,4'-[螺(吡啶-9,9'-芴)-3,6-二基雙(氧羰基)]雙苯胺等。又，亦可上述芳香族二胺的芳香環上之氫原子的一部分或是全部被鹵素原子、碳數 1~3 的烷基或是烷氧基、或氰基所取代，亦可進一步前述碳數 1~3 的烷基或是烷氧基之氫原子的一部分或是全部被鹵素原子所取代。又，就前述具有苯并噁唑結構的芳香族二胺類而言，並無特別限定，可舉出例如 5-胺基-2-(對-胺基苯基)苯并噁唑、6-胺基-2-(對-胺基苯基)苯并噁唑、5-胺基-2-(間-胺基苯基)苯并噁唑、6-胺基-2-(間-胺基苯基)苯并噁唑、2,2'-對伸苯基雙(5-胺基苯并噁唑)、2,2'-對伸苯基雙(6-胺基苯并噁唑)、1-(5-胺基苯并噁唑并)-4-(6-胺基苯并噁唑并)苯、2,6-(4,4'-二胺基二苯基)苯并[1,2-d : 5,4-d']雙噁唑、2,6-(4,4'-二胺基二苯基)苯并[1,2-d : 4,5-d']雙噁唑、2,6-(3,4'-二胺基二苯基)苯并[1,2-d : 5,4-d']雙噁唑、2,6-(3,4'-二胺基二苯基)苯并[1,2-d :

4,5-d']雙呋唑、2,6-(3,3'-二胺基二苯基)苯并[1,2-d : 5,4-d']雙呋唑、2,6-(3,3'-二胺基二苯基)苯并[1,2-d : 4,5-d']雙呋唑等。在此等之中，特佳為 2,2'-二(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯、4-胺基-N-(4-胺基苯基)苯甲醯胺、4,4'-二胺基二苯基砒、3,3'-二胺基二苯甲酮。此外，芳香族二胺類可單獨使用，亦可組合複數而使用。

【0036】就脂環式二胺類而言，可舉出例如 1,4-二胺基環己烷、1,4-二胺基-2-甲基環己烷、1,4-二胺基-2-乙基環己烷、1,4-二胺基-2-n-丙基環己烷、1,4-二胺基-2-異丙基環己烷、1,4-二胺基-2-n-丁基環己烷、1,4-二胺基-2-異丁基環己烷、1,4-二胺基-2-二級丁基環己烷、1,4-二胺基-2-三級丁基環己烷、4,4'-亞甲基雙(2,6-二甲基環己基胺)等。在此等之中，特佳為 1,4-二胺基環己烷、1,4-二胺基-2-甲基環己烷，更佳為 1,4-二胺基環己烷。此外，脂環式二胺類可單獨使用，亦可組合複數而使用。

【0037】就二異氰酸酯類而言，可舉出例如二苯基甲烷-2,4'-二異氰酸酯、3,2'-或 3,3'-或 4,2'-或 4,3'-或 5,2'-或 5,3'-或 6,2'-或 6,3'-二甲基二苯基甲烷-2,4'-二異氰酸酯、3,2'-或 3,3'-或 4,2'-或 4,3'-或 5,2'-或 5,3'-或 6,2'-或 6,3'-二乙基二苯基甲烷-2,4'-二異氰酸酯、3,2'-或 3,3'-或 4,2'-或 4,3'-或 5,2'-或 5,3'-或 6,2'-或 6,3'-二甲氧基二苯基甲烷-2,4'-二異氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯、二苯基甲烷-3,3'-二異氰酸酯、二苯基甲烷-3,4'-二異氰酸酯、二苯基醚-4,4'-二異氰酸

酯、二苯甲酮-4,4'-二異氰酸酯、二苯基砜-4,4'-二異氰酸酯、甲苯-2,4-二異氰酸酯、甲苯-2,6-二異氰酸酯、間苯二甲基二異氰酸酯、對苯二甲基二異氰酸酯、萘-2,6-二異氰酸酯、4,4'-(2,2 雙(4-苯氧基苯基)丙烷)二異氰酸酯、3,3'-或 2,2'-二甲基聯苯-4,4'-二異氰酸酯、3,3'-或 2,2'-二乙基聯苯-4,4'-二異氰酸酯、3,3'-二甲氧基聯苯-4,4'-二異氰酸酯、3,3'-二乙氧基聯苯-4,4'-二異氰酸酯等之芳香族二異氰酸酯類、及將此等之任一者氫化而成之二異氰酸酯(例如，異佛酮二異氰酸酯、1,4-環己烷二異氰酸酯、1,3-環己烷二異氰酸酯、4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯)等。在此等之中，由低吸濕性、尺寸安定性、價格及聚合性之點來看，較佳為二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯、甲苯-2,4-二異氰酸酯、甲苯-2,6-二異氰酸酯、3,3'-二甲基聯苯-4,4'-二異氰酸酯或萘-2,6-二異氰酸酯、4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯、1,4-環己烷二異氰酸酯。此外，二異氰酸酯類可單獨使用，亦可組合複數而使用。

【0038】本發明之透明高耐熱薄膜可為單層構成，亦可為 2 層以上的積層構成。由透明高耐熱薄膜的物理強度或與無機基板的易剝離性來看，較佳為 2 層以上的積層構成，3 層以上的積層構成亦無妨。再者，在本說明書中，透明高耐熱薄膜為 2 層以上的積層構成之情形的物性(黃度指數、全光穿透率、霧值等)只要無特別限制，則指透明高耐熱薄膜整體之值。

【0039】本發明中之透明高耐熱薄膜的黃度指數(以

下，亦稱為「黃色指數(yellow index)」或「YI」)較佳為 10 以下，更佳為 7 以下，進一步較佳為 5 以下，更進一步較佳為 3 以下。前述透明高耐熱薄膜的黃度指數之下限並不特別被限制，但為了作為可撓式電子裝置使用，較佳為 0.1 以上，更佳為 0.2 以上，進一步較佳為 0.3 以上。

【0040】本發明中之透明高耐熱薄膜之在波長 400nm 的透光率較佳為 70%以上，更佳為 72%以上，進一步較佳為 75%以上，更進一步較佳為 80%以上。前述透明高耐熱薄膜之波長 400nm 的透光率之上限並不特別被限制，但為了作為可撓式電子裝置使用，較佳為 99%以下，更佳為 98%以下，進一步較佳為 97%以下。

【0041】本發明中之透明高耐熱薄膜的全光穿透率較佳為 75%以上，更佳為 85%以上，進一步較佳為 87%以上，更進一步較佳為 88%以上。前述透明高耐熱薄膜的全光穿透率之上限並不特別被限制，但為了作為可撓式電子裝置使用，較佳為 98%以下，更佳為 97%以下。

【0042】本發明中之透明高耐熱薄膜的霧值較佳為 1.0 以下，更佳為 0.8 以下，進一步較佳為 0.5 以下，更進一步較佳為 0.3 以下。

【0043】本發明中之透明高耐熱薄膜的厚度方向相位差(Rth)較佳為 500nm 以下，更佳為 300nm 以下，進一步較佳為 200nm 以下，更進一步較佳為 100nm 以下。前述透明高耐熱薄膜的 Rth 之下限並不特別被限制，但為了作為可撓式電子裝置使用，較佳為 0.1nm 以上，更

佳為 0.5nm 以上。

【0044】本發明中之透明高耐熱薄膜的厚度較佳為 5 $\mu\text{m}$  以上，更佳為 8 $\mu\text{m}$  以上，進一步較佳為 15 $\mu\text{m}$  以上，更進一步較佳為 20 $\mu\text{m}$  以上。前述透明高耐熱薄膜的厚度之上限並不特別被限制，但為了作為可撓式電子裝置使用，較佳為 200 $\mu\text{m}$  以下，更佳為 150 $\mu\text{m}$  以下，進一步較佳為 90 $\mu\text{m}$  以下。若是過薄，則薄膜製作、搬運係困難，若是過厚，則滾捲搬運等會變得困難。

再者，顯示本發明之線膨脹係數(CTE)之無色透明性高的聚醯亞胺薄膜，亦可於聚醯亞胺薄膜的成膜過程中藉由進行延伸而實現。前述延伸操作藉由以下而可實現：將聚醯亞胺溶液塗布於聚醯亞胺薄膜製作用支撐體，進行乾燥而製成含 1~50 質量%之溶媒的聚醯亞胺薄膜，進一步在聚醯亞胺薄膜製作用支撐體上、或是以從該支撐體剝離之狀態，高溫處理含 1~50 質量%之溶媒的聚醯亞胺薄膜，使其乾燥，且於此過程中，於 MD 方向延伸為 1.5 倍至 4.0 倍，於 TD 方向延伸為 1.4 倍至 3.0 倍。於此時在聚醯亞胺薄膜製作用支撐體使用未延伸的熱塑性高分子薄膜，於同時地延伸熱塑性高分子薄膜與聚醯亞胺薄膜之後，將延伸後的聚醯亞胺薄膜從熱塑性高分子薄膜剝離，藉此而尤其可防止於 MD 方向的延伸時聚醯亞胺薄膜受到損傷，可得到更高品質之無色透明性高的聚醯亞胺薄膜。

【0045】前述透明高耐熱薄膜之 30℃至 300℃之間的平均的線膨脹係數(CTE)為 50ppm/K 以下。較佳為

45ppm/K 以下，更佳為 40ppm/K 以下，進一步較佳為 30ppm/K 以下，特佳為 20ppm/K 以下。又較佳為 -5ppm/K 以上，更佳為 -3ppm/K 以上，進一步較佳為 1ppm/K 以上。若 CTE 為前述範圍，則可將與一般的支撐體(無機基板)的線膨脹係數之差保持為低值，即使供應於進行加熱的加工，亦可回避透明高耐熱薄膜與無機基板剝離或者是支撐體整個反彎。此處 CTE 係指表示對於溫度而可逆的伸縮之係數。再者，前述透明高耐熱薄膜之 CTE，係指透明高耐熱薄膜的流動方向(MD 方向)之 CTE 及寬度方向(TD 方向)之 CTE 的平均值。前述透明高耐熱薄膜之 CTE 的測定方法係按照實施例中記載的方法。

【0046】前述透明高耐熱薄膜中可含有填料。就填料而言，並不特別被限定，可舉出二氧化矽、碳、陶瓷等，其中又較佳為二氧化矽。可單獨使用此等填料，亦可將 2 種類以上併用。藉由添加填料，而突起被賦予在透明高耐熱薄膜表面，因此而透明高耐熱薄膜表面的滑動性會變高。又，亦可藉由添加填料，而壓低透明高耐熱薄膜之 CTE 及 Rth。填料之平均粒徑較佳為 1nm 以上，更佳為 5nm 以上，進一步較佳為 10nm 以上，特佳為 30nm 以上。又，較佳為 1 $\mu$ m 以下，更佳為 500nm 以下，進一步較佳為 100nm 以下。

【0047】透明高耐熱薄膜中之填料的含量係較佳為因應填料之平均粒徑來調整。填料的粒徑為 30nm 以上之情形，較佳為 0.01~5 質量%，更佳為 0.02~3 質量

%，進一步較佳為 0.05～2 質量%，特佳為 0.1～1 質量%。另一方面，平均粒徑小於 30nm 之情形，較佳為 1～50 質量%，更佳為 3～40 質量%，進一步較佳為 5～30 質量%，特佳為 10～20 質量%。藉由在上述範圍調整含量，而可無損透明高耐熱薄膜的透明性地保持透明高耐熱薄膜表面的高滑動性，且可進一步壓低透明高耐熱薄膜之 CTE 及 Rth。

【0048】就添加透明高耐熱薄膜中之填料的方法而言，並不特別被限定，但可舉出於製作前述之聚醯胺酸(聚醯亞胺前驅物)溶液、聚醯亞胺溶液、聚醯胺醯亞胺溶液、聚醯胺溶液之際、或者是製作之後，以粉體進行添加的方法、以填料/溶媒的形態(漿體)進行添加的方法等，其中又特佳為以漿體進行添加的方法。就漿體而言，並不特別被限定，但可舉出以 20 質量%的濃度於 N,N-二甲基乙醯胺(DMAC)中分散有平均粒徑 10nm 的二氧化矽之漿體(例如，Nissan Chemical Industries, Ltd.製「SNOWTEX(註冊商標)DMAC-ST」、或以 20 質量%的濃度於 N,N-二甲基乙醯胺(DMAC)中分散有平均粒徑 80nm 的二氧化矽之漿體(例如，Nissan Chemical Industries, Ltd.製「SNOWTEX(註冊商標)DMAC-ST-ZL」)等。

【0049】又，透明高耐熱薄膜具有 2 層以上的積層構成之情形，若各層單獨之 CTE 的差不同，則會成為翹曲的原因，因而較不佳。因此，與無機基板接觸之第 1 透明高耐熱薄膜層、及未與前述無機基板接觸而與前述

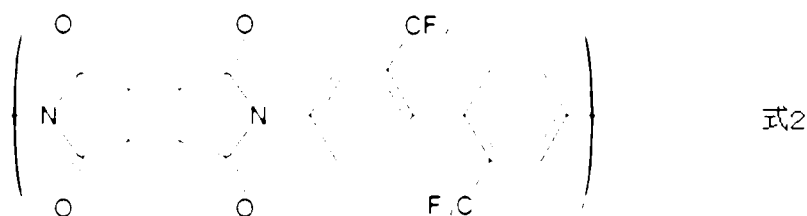
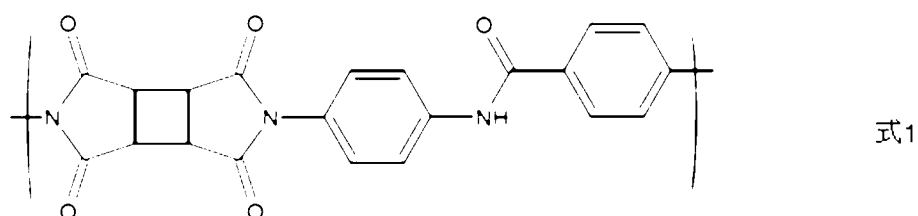
第 1 透明高耐熱薄膜鄰接之第 2 透明高耐熱薄膜層之 CTE 差，係較佳為 40ppm/K 以下，更佳為 30ppm/K 以下，進一步較佳為 15ppm/K 以下。特佳為前述第 2 透明高耐熱薄膜之中，膜厚最厚之層在前述範圍內。又，透明高耐熱薄膜若於膜厚方向成為對稱結構，則翹曲不易發生，為較佳。

【0050】前述第 1 透明高耐熱薄膜單獨之 CTE 較佳為 20ppm/K 以下。由於與無機基板之 CTE 差會變小，而更佳為 15ppm/K 以下，進一步較佳為 10ppm/K 以下。又，下限並不被限定，但為了作為可撓式電子裝置使用，較佳為 -10ppm/K 以上，更佳為 -5ppm/K 以上，進一步較佳為 1ppm/K 以上。第 1 透明高耐熱薄膜之 CTE，係指透明高耐熱薄膜的流動方向(MD 方向)之 CTE 及寬度方向(TD 方向)之 CTE 的平均值，測定方法係按照實施例中記載的方法。

【0051】較佳為前述第 1 透明高耐熱薄膜為透明聚醯亞胺。又，前述第 2 透明高耐熱薄膜進一步具有複數的積層構成之情形，較佳為第 2 透明高耐熱薄膜的至少一層為透明聚醯亞胺，更佳為第 2 透明高耐熱薄膜之中，膜厚最厚之層為透明聚醯亞胺。進一步較佳為第 2 透明高耐熱聚醯亞胺的全部層為透明聚醯亞胺。

【0052】與前述無機基板接觸之第 1 透明高耐熱薄膜層，較佳為含有具有下述式 1 及/或下述式 2 之結構的聚醯亞胺。較佳為第 1 透明高耐熱薄膜層之中，具有式 1 及式 2 之結構的聚醯亞胺之合計量為 70 質量%以上，

更佳為 80 質量%以上，進一步較佳為 90 質量%以上，特佳為 95 質量%以上，100 質量%以上亦無妨。由於在前述範圍內含有具有式 1 及/或式 2 之結構的聚醯亞胺，而第 1 透明高耐熱薄膜可表現優良的 CTE。



【0053】前述透明高耐熱薄膜的 30℃至 500℃之間的熱收縮率較佳為  $\pm 0.9\%$ ，進一步較佳為  $\pm 0.6\%$ 。熱收縮率係表示對於溫度而非可逆的伸縮之係數。

【0054】前述透明高耐熱薄膜的拉伸斷裂強度較佳為 60MPa 以上，更佳為 120MPa 以上，進一步較佳為 240MPa 以上。拉伸斷裂強度之上限並不特別被限制，但為實際上小於 1000MPa 左右。若前述拉伸斷裂強度為 60MPa 以上，則可防止前述透明高耐熱薄膜於從無機基板剝離之際斷裂。再者，前述透明高耐熱薄膜的拉伸斷裂強度，係指透明高耐熱薄膜的流動方向(MD 方向)之拉伸斷裂強度及寬度方向(TD 方向)之拉伸斷裂強度的平均值。前述透明高耐熱薄膜之拉伸斷裂強度的測定方法係按照實施例中記載的方法。再者，於使用鑄製撒布機

(casting applicator)塗布於玻璃基板上之後再進行製作之情形，亦於鑄製撒布機塗布將平行方向與垂直方向之直交的 2 方向分別當作(MD 方向)、(TD 方向)。以下拉伸斷裂伸長度、拉伸彈性模數亦相同。

【0055】前述透明高耐熱薄膜的拉伸斷裂伸長度較佳為 1%以上，更佳為 5%以上，進一步較佳為 20%以上。若前述拉伸斷裂伸長度為 1%以上，則操作性優異。再者，前述透明高耐熱薄膜的拉伸斷裂伸長度，係指透明高耐熱薄膜的流動方向(MD 方向)之拉伸斷裂伸長度及寬度方向(TD 方向)之拉伸斷裂伸長度的平均值。前述透明高耐熱薄膜之拉伸斷裂伸長度的測定方法係按照實施例中記載的方法。

【0056】前述透明高耐熱薄膜的拉伸彈性模數較佳為 2GPa 以上，更佳為 3GPa 以上，進一步較佳為 4GPa 以上。若前述拉伸彈性模數為 3GPa 以上，從無機基板剝離之際的前述透明高耐熱薄膜的伸長變形(extensional deformation)少，且操作性優異。前述拉伸彈性模數較佳為 20GPa 以下，更佳為 12GPa 以下，進一步較佳為 10GPa 以下。若前述拉伸彈性模數為 20GPa 以下，則可將前述透明高耐熱薄膜作為可撓的薄膜使用。再者，前述透明高耐熱薄膜的拉伸彈性模數，係指高耐熱薄膜的流動方向(MD 方向)之拉伸彈性模數及寬度方向(TD 方向)之拉伸彈性模數的平均值。前述透明高耐熱薄膜之拉伸彈性模數的測定方法係按照實施例中記載的方法。

【0057】前述透明高耐熱薄膜的厚度不均勻度較佳為 20% 以下，更佳為 12% 以下，進一步較佳為 7% 以下，特佳為 4% 以下。厚度不均勻度若超過 20%，則會有對狹小部變得難以適用之傾向。再者，透明高耐熱薄膜的厚度不均勻度，係例如可由被測定薄膜隨機地抽出 10 點左右的位置，而以接觸式的膜厚計測定薄膜厚度，根據下述式求出。

薄膜的厚度不均勻度(%)

$$=100 \times (\text{最大薄膜厚度} - \text{最小薄膜厚度}) \div \text{平均薄膜厚度}$$

【0058】前述透明高耐熱薄膜較佳為以於其製造時作為寬度 300mm 以上、長度 10m 以上之長形的透明高耐熱薄膜所捲取之形態而得到者，更佳為經捲取於卷芯的滾捲狀透明高耐熱薄膜之形態者。若前述透明高耐熱薄膜被捲為滾捲狀，則以所謂被捲為滾捲狀的透明高耐熱薄膜之形態的運送會變得容易。

【0059】於前述透明高耐熱薄膜中，較佳為：為了確保操作性及生產性，而於透明高耐熱薄膜中添加且使其含有 0.03～3 質量 % 左右之粒徑為 10～1000nm 左右的潤滑材料(粒子)，對透明高耐熱薄膜表面賦予細微的凹凸而確保滑動性。

【0060】於前述 2 層以上的積層構成之透明高耐熱薄膜中，尤其希望是：在與前述無機基板接觸之第 1 透明高耐熱薄膜層、及與前述第 1 透明高耐熱薄膜層鄰接之第 2 透明高耐熱薄膜層(以下，亦僅稱為「第 2 透明高

耐熱薄膜層」)的界面為交雜少。若交雜的厚度小，則容易將透明高耐熱薄膜薄膜化，因而較佳為交雜的厚度為 800nm 以下，更佳為 500nm 以下，進一步較佳為 200nm 以下，更進一步較佳為 100nm 以下，特佳為 50nm 以下。若交雜的厚度過大，則有於透明高耐熱薄膜的最表面產生交雜之可能性，且有時會變得難以薄膜化。下限並不特別被限定，但於工業上若為 10nm 以上則無問題，20nm 以上亦無妨。

【0061】形成交雜少的層之手段並不特別被限定，但比起於同時以溶液製膜製作第 1 透明高耐熱薄膜層、與第 2 透明高耐熱薄膜層的 2 層，而較佳為：製作第 1 透明高耐熱薄膜層或第 2 透明高耐熱薄膜層之任一層，於經過加熱步驟之後製作下一層。加熱步驟包含途中階段、結束之情形的兩方。加熱步驟結束之後再製作下一層之方可製成交雜少之物，但所完成之薄膜表面已失去反應性之情形多，且於表面官能基少，因而 2 個層的接著力弱且亦有時會在實用上發生問題。因此，交雜少之情形亦希望發生交雜之界面為 10nm 以上。

【0062】亦可藉由將物性不同的材料(樹脂)作成 2 層構成的薄膜，而製作兼具各樣的特性之薄膜。進一步，藉由使於厚度方向積層為對稱結構(例如，第 1 透明高耐熱薄膜層/第 2 透明高耐熱薄膜層/第 1 透明高耐熱薄膜層)，而薄膜整體之 CTE 的平衡變得良好，可作成翹曲不易發生的薄膜。又，能夠將任一層作成於紫外或紅外具有吸收之層，以使分光特性具有特徵、或藉由折射率

不同之層而控制光的入射出射等。

【0063】作為製作 2 層以上的層構成之薄膜的手段，可使用利用能夠 2 層同時吐出的 T 字模之同時塗覆、於經一層塗布後塗布下一層之逐次塗覆、於經一層塗布後進行乾燥之後再塗覆下一層的方法、一層的薄膜化結束之後再塗覆下一層的方法、或者是利用置入熱塑性之層的藉由加熱積層之多層化等各樣的方法，但本專利中可適宜導入既有之各樣的塗布方法、多層化手法。

【0064】前述第 1 透明高耐熱薄膜的厚度較佳為  $0.1\mu\text{m}$  以上。由於會變得不易受到交雜的影響，而更佳為  $0.4\mu\text{m}$  以上，進一步較佳為  $1\mu\text{m}$  以上，更進一步較佳為  $2\mu\text{m}$  以上，特佳為  $3\mu\text{m}$  以上。又，從透明高耐熱薄膜整體的薄膜化之觀點來看，較佳為  $10\mu\text{m}$  以下，更佳為  $8\mu\text{m}$  以下，進一步較佳為  $5\mu\text{m}$  以下。

【0065】<無機基板>

就前述無機基板而言，若為可作為包含無機物之基板使用的板狀物即可，可舉出例如以玻璃板、陶瓷板、半導體晶圓、金屬等作為主體之物、及作為此等玻璃板、陶瓷板、半導體晶圓、金屬之複合物而積層此等而成者、此等經分散之物、含有此等之纖維之物等。

【0066】就前述玻璃板而言，包含石英玻璃、高矽酸玻璃(96%二氧化矽)、鈉鈣玻璃、鉛玻璃、鋁硼矽酸玻璃、硼矽酸玻璃(PYREX(註冊商標))、硼矽酸玻璃(無鹼)、硼矽酸玻璃(微薄板(microsheet))、鋁硼矽酸鹽玻璃等。在此等之中又希望是線膨脹係數為  $5\text{ppm/K}$  以下

之物，若為市售物，則希望是為液晶用玻璃之 Corning 公司製的「Corning(註冊商標)7059」或「Corning(註冊商標)1737」、「EAGLE」、Asahi Glass Co., Ltd.製的「AN100」、Nippon Electric Glass Co., Ltd.製的「OA10、OA11G」、SCHOTT 公司製的「AF32」等。

【0067】就前述半導體晶圓而言，並不特別被限定，但可舉出矽晶圓、鍺、矽-鍺、鎵-砷、鋁-鎵-銦、氮-磷-砷-銻、SiC、InP(磷化銦)、InGaAs、GaInNAs、LT、LN、ZnO(氧化鋅)或 CdTe(碲化鎘)、ZnSe(硒化鋅)等之晶圓。其中又較佳使用之晶圓為矽晶圓，特佳為 8 吋以上之尺寸的鏡面拋光矽晶圓。

【0068】就前述金屬而言，包含 W、Mo、Pt、Fe、Ni、Au 之類的單一元素金屬、或英高鎳(Inconel)、莫乃耳(Monel)、鎳蒙克(Nimonic)、碳銅、Fe-Ni 系不變鋼合金、超不變鋼合金之類的合金等。又，亦包含對此等金屬附加其他的金屬層、陶瓷層而成之多層金屬板。此情形，若與附加層之整體的線膨脹係數(CTE)低，則亦可於主金屬層使用 Cu、Al 等。就作為附加金屬層使用的金屬而言，若為使與高耐熱薄膜之密接性為堅固者、具有不擴散、耐化學藥品性或耐熱性良好等之特性者，則不受限定，但可舉出含有 Cr、Ni、TiN、Mo 之 Cu 等作為適合之例。

【0069】就本發明中之陶瓷板而言，包含 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、莫來石(Mullite)、AlN、SiC、結晶化玻璃、堇青石(Cordierite)、鋰輝石(Spodumene)、Pb-BSG(硼矽玻

璃)+CaZrO<sub>3</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、結晶化玻璃+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、結晶化 Ca-BSG、BSG+石英、BSG+石英、BSG+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pb-BSG+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、玻璃-陶瓷、微晶玻璃材料等之基板用陶瓷製品。

【0070】前述無機基板的平面部分希望為充分地平坦。具體而言，表面粗度之 P-V 值為 50nm 以下，更佳為 20nm 以下，進一步較佳為 5nm 以下。若更粗於此，則會有透明高耐熱薄膜層與無機基板之剝離強度變得不充分之情形。

前述無機基板的厚度並不特別被限制，但從操作性之觀點來看，較佳為 10mm 以下之厚度，更佳為 3mm 以下，進一步較佳為 1.3mm 以下。針對厚度之下限並不特別限制，但較佳為 0.07mm 以上，更佳為 0.15mm 以上，進一步較佳為 0.3mm 以上。若是過薄，則容易破損且操作會變得困難。又，若是過厚，則變重且操作會變得困難。

### 【0071】

#### <積層體>

本發明之積層體，係實質上不使用接著劑而積層前述透明高耐熱薄膜與前述無機基板而成者。透明高耐熱薄膜具有 2 層以上的積層構成之情形，較佳為含有與無機基板接觸之前述第 1 透明高耐熱薄膜、及未與前述無機基板接觸而與前述第 1 透明高耐熱薄膜層鄰接之第 2 透明高耐熱薄膜層之物。前述第 2 透明高耐熱薄膜亦可進一步具有複數的積層構成。又，於積層體的厚度方向

中兩端部為無機基板之構成(例如，無機基板/第 1 透明高耐熱薄膜/第 2 透明高耐熱薄膜/第 1 透明高耐熱薄膜/無機基板)亦無妨。此情形，兩端部中之透明高耐熱薄膜與無機基板，係實質上不使用接著劑。

【0072】積層體的形狀並不特別被限定，正方形或長方形皆無妨。較佳為長方形，較佳為長邊的長度為 300mm 以上，更佳為 500mm 以上，進一步較佳為 1000mm 以上。上限並不特別被限定，但希望是可替換工業上所使用之尺寸、材質之基板。若為 20000mm 以下則為充分，10000mm 以下亦無妨。

【0073】本發明之積層體較佳為 300℃加熱時之翹曲量為 10mm 以下。由於耐熱性會變得良好，而更佳為 8mm 以下，進一步較佳為 6mm 以下。翹曲量之下限並不特別被限定，但於工業上若為 0.01mm 以上則為充分，0.1mm 以上亦無妨。

#### 【0074】

<接著劑>

於本發明之無機基板與透明高耐熱薄膜之間，實質上並不中介接著劑層。此處，本發明中所謂接著劑層，係指 Si(矽)的成分以質量比而小於 10%(小於 10 質量%)之物。又，實質上不使用(不中介)，係指較佳為中介於無機基板與透明高耐熱薄膜之間的接著劑層的厚度為 0.4 $\mu$ m 以下，更佳為 0.1 $\mu$ m 以下，進一步較佳為 0.05 $\mu$ m 以下，特佳為 0.03 $\mu$ m 以下，最佳為 0 $\mu$ m。

#### 【0075】

### <矽烷偶合劑(SCA)>

較佳為於積層體中，於透明高耐熱薄膜與無機基板之間具有矽烷偶合劑之層。於本發明中，矽烷偶合劑係指含有 10 質量 % 以上之 Si(矽)的成分之化合物。較佳為進一步於結構中具有烷氧基者。又，希望是不含甲基。由於藉由使用矽烷偶合劑層，而可使透明高耐熱薄膜與無機基板之中間層變薄，因此會出現所謂加熱中的脫氣成分少，且於濕式加工中亦不易溶出，即使發生溶出亦止於微量之效果。矽烷偶合劑由於耐熱性會提升，而較佳為多含有氧化矽成分，特佳為具有在 400℃ 左右之溫度的耐熱性之物。矽烷偶合劑層的厚度較佳為小於 0.2 μm。就作為可撓式電子裝置而使用之範圍而言，較佳為 100 nm 以下 (0.1 μm 以下)，更希望是 50 nm 以下，進一步希望是 10 nm。若一般地進行製作，則會成為 0.10 μm 以下左右。又，在極力期待矽烷偶合劑少之加工，5 nm 以下亦能夠使用。在 1 nm 以下，係由於會有剝離強度低下或者是、出現部分性不附著的部分之虞，因此希望是 1 nm 以上。

【0076】本發明中之矽烷偶合劑並非特別被限定者，但較佳為具有胺基或者是環氧基者。就矽烷偶合劑之具體例而言，可舉出 N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-三乙氧基矽基-N-(1,3-二甲基-亞丁基)丙基胺、2-(3,4-環氧

基環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、乙烯基三氯矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、對苯乙烯基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(乙烯基苄基)-2-胺基乙基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷鹽酸鹽、3-脲基丙基三乙氧基矽烷、3-氯丙基三甲氧基矽烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-巯基丙基三甲氧基矽烷、雙(三乙氧基矽基丙基)四硫化物、3-異氰酸酯基丙基三乙氧基矽烷、參-(3-三甲氧基矽基丙基)三聚異氰酸酯、氯甲基苯乙基三甲氧基矽烷、氯甲基三甲氧基矽烷等。其中就較佳者而言，可舉出 N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-三乙氧基矽基-N-(1,3-二甲基-亞丁基)丙基胺、2-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三乙氧基

矽烷、胺基苯基三甲氧基矽烷、胺基苯乙基三甲氧基矽烷、胺基苯基胺基甲基苯乙基三甲氧基矽烷等。加工中要求耐熱性之情形，希望是以芳香族連結 Si 與胺基等之間者。

【0077】透明高耐熱薄膜與前述無機基板之剝離強度必須為  $0.3\text{N/cm}$  以下。藉此而在透明高耐熱薄膜上形成裝置之後，前述透明高耐熱薄膜與無機基板之剝離會變得非常容易。因此，可製造能夠大量生產的裝置連結體，且可撓式電子裝置的製造會變得容易。前述剝離強度較佳為  $0.25\text{N/cm}$  以下，更佳為  $0.2\text{N/cm}$  以下，進一步較佳為  $0.15\text{N/cm}$  以下，特佳為  $0.12\text{N/cm}$  以下。又，較佳為  $0.03\text{N/cm}$  以上。由於在透明高耐熱薄膜上形成裝置之際積層體會變得不剝離，因而更佳為  $0.06\text{N/cm}$  以上，進一步較佳為  $0.08\text{N/cm}$  以上，特佳為  $0.1\text{N/cm}$  以上。前述剝離強度，係貼合透明高耐熱薄膜與前述無機基板之後，在大氣氣體環境下進行  $100^{\circ}\text{C}$  10 分鐘熱處理之後的積層體之值(初期剝離強度)。又，較佳為：將前述初期剝離強度測定時的積層體進一步在氮氣體環境下進行  $300^{\circ}\text{C}$  1 小時熱處理之後的積層體，其剝離強度亦在前述範圍內( $300^{\circ}\text{C}$  加熱處理後剝離強度)。

【0078】本發明之積層體，例如可藉由以下的程序來製作。可預先將無機基板的至少一面進行矽烷偶合劑處理，將經矽烷偶合劑處理之面與透明高耐熱薄膜疊合，得到藉由加壓二者而積層之積層體。又，預先將透明高耐熱薄膜的至少一面進行矽烷偶合劑處理，將經矽

烷偶合劑處理之面與無機基板疊合，藉由加壓二者來進行積層亦可得到積層體。又，透明高耐熱薄膜具有 2 層以上的積層構成之情形，較佳為於無機基板疊合第 1 透明高耐熱薄膜。就加壓方法而言，可舉出在大氣中之通常的壓製或積層或者是在真空中之壓製或積層，但為了得到全面穩定之剝離強度，大尺寸的積層體(例如，超過 200mm)則希望是在大氣中之積層。相對於此，若為 200mm 以下左右之小尺寸的積層體，則較佳為在真空中之壓製。真空度為由通常的油旋泵所致真空就為充分，若為 10Torr 以下左右則為充分。就較佳的壓力而言，為 1MPa 至 20MPa，進一步較佳為 3MPa 至 10MPa。若壓力高，則有基板破損之虞，若壓力低，則會有出現不密接的部分之情形。就較佳的溫度而言，為 90℃至 300℃，進一步較佳為 100℃至 250℃，若溫度高，則會對薄膜造成損傷，若溫度低，則有時會密接力弱。

#### 【0079】

<附電子裝置之薄膜(可撓式電子裝置)的製作>

若使用前述積層體，則可使用既有之電子裝置製造用的設備、加工而容易地製作可撓式電子裝置。具體而言，可藉由在積層體的透明高耐熱薄膜上形成電子裝置，且從積層體將透明高耐熱薄膜整個剝離，而製作可撓式電子裝置。

於本說明書中，電子裝置係指包含擔任電氣布線之單面、雙面、或者是具有多層結構的配線基板、電晶體、二極體等之主動元件、或電阻、電容器、電感器等

之被動裝置的電子電路、其他感測壓力、溫度、光、濕度等的感測器元件、生物感測器元件、發光元件、液晶顯示、電泳顯示、自發光顯示等之影像顯示元件、利用無線、有線的通訊元件、邏輯元件、記憶元件、MEMS元件、太陽電池、薄膜電晶體等。

【0080】又，亦包含在此配線基板之中貫穿聚醯亞胺之電極的中介板(interposer)機能。藉由進行大略貫穿，而在之後剝離無機基板後製作貫穿電極的步驟會被大幅地省略。於貫穿孔的製作，若使用已知的手法即可。例如對透明高耐熱薄膜藉由UV奈米雷射而穿出貫穿孔。接著，例如有應用雙面印刷配線板之通孔、或多層印刷配線板中之通路孔所使用的常法而前述貫穿孔中填滿導電性之金屬，並且形成藉由因應需要之金屬的布線圖案之類的手法。透明高耐熱薄膜亦可能以於如上述地穿出貫穿電極後貼合在無機基板。亦可能為於貼合無機基板與透明高耐熱薄膜後製作貫穿電極之情形。亦可能使透明高耐熱薄膜貫穿而將該處金屬化，但亦可能從透明高耐熱薄膜的單側穿孔，且以不貫穿相反側的表面之狀態而將該處金屬化。

【0081】本說明書中之可撓式電子裝置的製造方法，係於以上述之方法所製作之積層體的透明高耐熱薄膜上形成裝置之後，從前述無機基板剝離該透明高耐熱薄膜。

【0082】

<從附裝置之透明高耐熱薄膜的無機基板之剝離>

就從無機基板剝離附裝置的透明高耐熱薄膜的方法而言，並不特別被限制，但可採用：以小鑷子等從邊緣來捲起的方法；於透明高耐熱薄膜畫出切痕，於在切痕部分的 1 邊貼上黏膠帶之後從該膠帶部分來捲起的方法；於將透明高耐熱薄膜之切痕部分的 1 邊真空吸附之後從該部分來捲起的方法等。再者，於剝離之際，若於透明高耐熱薄膜之切痕部分產生曲率小的彎曲，則應力會加在該部分之裝置，且有破壞裝置之虞，因此極力希望是以曲率大的狀態剝離。例如希望是：一邊於曲率大的滾捲進行捲取並捲起，或者是使用如曲率大的滾捲位於剝離部分之構成的機械來捲起。

就前述於透明高耐熱薄膜畫出切痕的方法而言，有藉由刀具等之切割工具來切斷透明高耐熱薄膜的方法、或藉由使雷射與積層體相對地進行掃描而切斷透明高耐熱薄膜的方法、使水刀與積層體相對地進行掃描而切斷透明高耐熱薄膜的方法、藉由半導體晶片的切割裝置而少許切入至玻璃層並一邊切斷透明高耐熱薄膜的方法等，但方法並不特別受限定。例如，在採用上述之方法時，亦可適宜採用於切割工具使超音波重疊、或加上往返動作或上下動作等而使切割性能提升等之手法。

又，於要進行剝離之部分預先貼附別的補強基材而將補強基材整個剝離的方法亦為有用。要進行剝離之可撓式電子裝置為顯示裝置的背板之情形，亦能夠預先貼附顯示裝置的前板，而於在無機基板上進行一體化之後同時地剝離二者，得到可撓的顯示裝置。

## [實施例]

【0083】以下，關於本發明，使用實施例來詳細地進行說明，但本發明只要不超出其主旨，則不受限定於以下之實施例。

## 【0084】

## [製造例 1(聚醯亞胺溶液 1 之製造)]

一邊於具備氮導入管、迪安-斯塔克(Dean-Stark)管及回流管、溫度計、攪拌棒之反應容器導入氮氣，並加入 19.86 質量份的 4,4'-二胺基二苯基砒(4,4'-DDS)、4.97 質量份的 3,3'-二胺基二苯基砒(3,3'-DDS)、80 質量份的  $\gamma$ -丁內酯(GBL)。接著在室溫加入 31.02 質量份的 4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐(ODPA)、24 質量份的 GBL、13 質量份的甲苯之後，內溫升溫至 160℃，於 160℃進行 1 小時加熱回流，進行醯亞胺化。醯亞胺化結束後，升溫至 180℃，一邊排出甲苯並繼續反應。12 小時反應後，拿開油浴而回到室溫，加入 GBL 使固體含量成為 20 質量%濃度，得到還原黏度 0.70dl/g 的聚醯亞胺溶液 1(4,4'-DDS/3,3'-DDS//ODPA 之莫耳比 =0.80/0.20//1.00)。

## 【0085】

## [製造例 2(聚醯胺酸溶液 2 之製造)]

將具備氮導入管、回流管、攪拌棒之反應容器內進行氮取代之後，加入 32.02 質量份的 2,2'-二(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯(TFMB)、279.9 質量份的 N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)並使其完全溶解，接著直接以固體狀態將

9.81 質量份的 1,2,3,4-環丁烷四甲酸二酐(CBDA)及 15.51 質量份的 4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐(ODPA)分別進行分次添加之後，在室溫攪拌 24 小時。然後，得到固體含量 17 質量%、還原黏度 3.60dl/g 的聚醯胺酸溶液 2(TFMB//CBDA/ODPA 之莫耳比=1.00//0.50/0.50)。

### 【 0086 】

[製造例 3(聚醯胺酸溶液 3 之製造)]

將具備氮導入管、回流管、攪拌棒之反應容器內進行氮取代之後，加入 22.73 質量份的 4,4'-二胺基苯甲醯苯胺(DABAN)、201.1 質量份的 N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)與將作為潤滑劑之膠體二氧化矽分散於二甲基乙醯胺而成的分散體(Nissan Chemical Industries, Ltd.製「SNOWTEX(註冊商標)DMAC-ST-ZL」)，並使其完全溶解，使二氧化矽(潤滑劑)以聚醯胺酸溶液中之聚合物固體含量總量計而成為 0.4 質量%，接著直接以固體狀態將 19.32 質量份的 1,2,3,4-環丁烷四甲酸二酐(CBDA)進行分次添加之後，在室溫攪拌 24 小時。然後，加入 173.1 質量份的 DMAc 進行稀釋，得到 NV(固體含量)10 質量%、還原黏度 3.10dl/g 的聚醯胺酸溶液 3(DABAN/CBDA 之莫耳比=1.00/0.985)。

### 【 0087 】

[製造例 4(聚醯胺酸溶液 4 之製造)]

將具備氮導入管、回流管、攪拌棒之反應容器內進行氮取代之後，加入 32.02 質量份的 2,2'-二(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯(TFMB)、252.1 質量份的 N,N-二甲基乙

醯胺 (DMAc) 與將作為潤滑劑之膠體二氧化矽分散於二甲基乙醯胺而成的分散體 (Nissan Chemical Industries, Ltd. 製「SNOWTEX(註冊商標)DMAC-ST-ZL」)，並使其完全溶解，使二氧化矽(潤滑劑)以聚醯胺酸溶液中之聚合物固體含量總量計而成為 0.4 質量%，接著直接以固體狀態將 19.61 質量份的 1,2,3,4-環丁烷四甲酸二酐 (CBDA) 進行分次添加之後，在室溫攪拌 24 小時。然後，加入 165.7 質量份的 DMAc 進行稀釋，得到 NV11 質量%、還原黏度 3.50dl/g 的聚醯胺酸溶液 4(TFMB/CBDA 之莫耳比=1.00/1.00)。

#### 【 0088 】

##### [製造例 5]

進料 1,4-雙(4-胺基-2-三氟甲基苯氧基)苯 (p-6FAPB) 205.8 質量份與 N,N-二甲基乙醯胺 1200 質量份而使其溶解之後，一邊冷卻反應容器並直接以固體狀態將環丁烷四甲酸二酐 (CBDA) 93.8 質量份進行分次添加，且在室溫攪拌 12 小時。然後加入 4-甲基環己烷-1,2-二甲酸酐 (MHHPA) 1.0 質量份並攪拌 4 小時之後，以 N,N-二甲基乙醯胺 1000 質量份進行稀釋，得到還原黏度 5.28dl/g 的聚醯胺酸溶液 5(p-6FAPB//CBDA/MHHPA 之莫耳比=0.480//0.478/0.0059)。

#### 【 0089 】

##### [製造例 6(聚醯胺酸溶液 6 之製造)]

將具備氮導入管、回流管、攪拌棒之反應容器內進行氮取代之後，加入 22.0 質量份的 2,2'-雙(三氟甲基)聯

苯胺 (TFMB)、252.1 質量份的 N,N-二甲基乙醯胺 (DMAc)與將作為潤滑劑之膠體二氧化矽分散於二甲基乙醯胺而成的分散體 (Nissan Chemical Industries, Ltd.製「SNOWTEX(註冊商標)DMAC-ST-ZL」)，並使其完全溶解，使二氧化矽(潤滑劑)以聚醯胺酸溶液中之聚合物固體含量總量計而成為 0.4 質量%，接著直接以固體狀態將 22.0 質量份的 3,3',4,4'-聯苯四甲酸二酐(BPDA)進行分次添加之後，在室溫攪拌 24 小時。然後，加入 165.7 質量份的 DMAc 進行稀釋，得到固體含量(NV)11 質量%、還原黏度 3.5dl/g 的聚醯胺酸溶液 6(TFMB/BPDA 之莫耳比=0.075/0.069)。

#### 【0090】

[製造例 7(聚醯胺酸溶液 7 之製造)]

將具備氮導入管、回流管、攪拌棒之反應容器內進行氮取代之後，加入 22.00 質量份的 2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺 (TFMB)、252.1 質量份的 N,N-二甲基乙醯胺 (DMAc)與將作為潤滑劑之膠體二氧化矽分散於二甲基乙醯胺而成的分散體 (Nissan Chemical Industries, Ltd.製「SNOWTEX(註冊商標)DMAC-ST-ZL」)，並使其完全溶解，使二氧化矽(潤滑劑)以聚醯胺酸溶液中之聚合物固體含量總量計而成為 0.4 質量%，接著直接以固體狀態將 11.01 質量份的 3,3',4,4'-聯苯四甲酸二酐(BPDA)、10.98 質量份的 4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐(ODPA)進行分次添加之後，在室溫攪拌 24 小時。然後，加入 165.7 質量份的 DMAc 進行稀釋，得到固體含量(NV)11 質量%、

還原黏度 3.5dl/g 的聚醯胺酸溶液 7(TFMB/ODPA/BPDA 之莫耳比 =0.068/0.035/0.037)。

### 【 0091】

[製造例 8(聚醯胺酸溶液 8 之製造)]

將具備氮導入管、回流管、攪拌棒之反應容器內進行氮取代之後，加入 33.36 質量份的 2,2'-二(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯(TFMB)、336.31 質量份的 N-甲基-2-吡咯酮(NMP)並使其完全溶解，接著直接以固體狀態將 9.81 質量份的 1,2,3,4-環丁烷四甲酸二酐(CBDA)、11.34 質量份的 3,3',4,4'-聯苯四甲酸二酐(BPDA)、4.85 質量份的 4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐(ODPA)分別進行分次添加之後，在室溫攪拌 24 小時。然後，得到固體含量 15 質量 %、還原黏度 3.50dl/g 的聚醯胺酸溶液 8(TFMB//CBDA/BPDA/ODPA 之莫耳比 =1.00//0.48/0.37/0.15)。

### 【 0092】

[製造例 9(聚醯胺酸溶液 9 之製造)]

將具備氮導入管、回流管、攪拌棒之反應容器內進行氮取代之後，加入 33.36 質量份的 2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺(TFMB)、270.37 質量份的 N-甲基-2-吡咯酮(NMP)與將膠體二氧化矽分散於二甲基乙醯胺而成的分散體(Nissan Chemical Industries, Ltd.製「SNOWTEX(註冊商標)DMAC-ST」)，並使其完全溶解，使二氧化矽以聚醯胺酸溶液中之聚合物固體含量總量計而成為 0.14 質量 %，接著直接以固體狀態將 9.81 質量份的 1,2,3,4-環

丁烷四甲酸二酐(CBDA)、11.34 質量份的 3,3',4,4'-聯苯四甲酸二酐(BPDA)、4.85 質量份的 4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐(ODPA)進行分次添加之後，在室溫攪拌 24 小時。然後，加入 165.7 質量份的 DMAc 進行稀釋，得到固體含量 18 質量%、還原黏度 2.7dl/g 的聚醯胺酸溶液 9(TFMB//CBDA/BPDA/ODPA 之莫耳比=1.00//0.48/0.37/0.15)。

### 【 0093 】

[製造例 10(聚醯胺酸溶液 10 之製造)]

將具備氮導入管、回流管、攪拌棒之反應容器內進行氮取代之後，加入 33.36 質量份的 2,2'-二(三氟甲基)-4,4'-二胺基聯苯(TFMB)、336.31 質量份的 N-甲基-2-吡咯酮(NMP)與將作為潤滑劑之膠體二氧化矽分散於二甲基乙醯胺而成的分散體(Nissan Chemical Industries, Ltd. 製「SNOWTEX(註冊商標)DMAC-ST-ZL」)，並使其完全溶解，使二氧化矽(潤滑劑)以聚醯胺酸溶液中之聚合物固體含量總量計而成為 0.3 質量%，接著直接以固體狀態將 9.81 質量份的 1,2,3,4-環丁烷四甲酸二酐(CBDA)、11.34 質量份的 3,3',4,4'-聯苯四甲酸二酐(BPDA)、4.85 質量份的 4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐(ODPA)分別進行分次添加之後，在室溫攪拌 24 小時。然後，得到固體含量 15 質量%、還原黏度 3.50dl/g 的聚醯胺酸溶液 10(TFMB//CBDA/BPDA/ODPA 之莫耳比=1.00//0.48/0.37/0.15)。

### 【 0094 】

[製作例 1(聚醯亞胺薄膜 A、A2 及 A3 的製作)]

將製造例 3 中所得到的聚醯胺酸溶液 3，於聚對苯二甲酸乙二酯製薄膜 A4100(TOYOB0 CO., LTD.製)之無潤滑材料面上，使用逗號塗布機進行調整使最終膜厚成為 3 $\mu$ m，而進行塗布。聚對苯二甲酸乙二酯製薄膜 A4100 通過熱風爐內而被捲取起來，於此時以 100℃進行乾燥 10 分鐘。於將其捲取之後，重新裝設於逗號塗布機側，接著於聚醯胺酸溶液 3 的乾燥物上塗布製造例 1 中所得到的聚醯亞胺溶液 1，使最終膜厚成為 15 $\mu$ m。將其以 100℃進行乾燥 10 分鐘。於乾燥後將得到自撐性的聚醯胺酸薄膜從支撐體剝離，穿過具有經配置針而成之針板(pin sheet)的針板拉幅機，藉由將薄膜端部插在針上而把持，且調整針板間隔使薄膜不會斷裂且不產生不必要的下垂，而進行搬運，以在 200℃3 分鐘、在 250℃3 分鐘、在 300℃6 分鐘的條件進行加熱，使醯亞胺化反應進行。然後，以 2 分鐘冷卻至室溫，且以切割器切掉薄膜兩端之平面性不佳的部分，並捲起成滾捲狀，得到 500m 之寬度 450mm 的聚醯亞胺薄膜 A1。

【 0095 】

[製作例 2]

使用逗號塗布機，於聚對苯二甲酸乙二酯製薄膜 A4100(TOYOB0 CO., LTD.製)之無潤滑材料面上塗布製造例 3 中所得到的聚醯胺酸溶液 3，使最終膜厚成為 3 $\mu$ m，接著使用模具塗布器而於聚醯胺酸溶液 3 之上塗布製造例 1 中所得到的聚醯亞胺溶液 1，使最終膜厚成

為  $15\mu\text{m}$ 。將其以  $110^{\circ}\text{C}$  進行乾燥 10 分鐘。於乾燥後將得到自撐性的聚醯胺酸薄膜從作為支撐體之 A4100 薄膜剝離，穿過具有經配置針而成之針板的針板拉幅機，藉由將薄膜端部插在針上而把持，且調整針板間隔使薄膜不會斷裂且不產生不必要的下垂，而進行搬運，以在  $200^{\circ}\text{C}$  3 分鐘、在  $250^{\circ}\text{C}$  3 分鐘、在  $300^{\circ}\text{C}$  6 分鐘的條件進行加熱，使醯亞胺化反應進行。然後，以 2 分鐘冷卻至室溫，且以切割器切掉薄膜兩端之平面性不佳的部分，並捲起成滾捲狀，得到 500m 之寬度 450mm 的聚醯亞胺薄膜 A2。

### 【0096】

#### [製作例 3]

於聚對苯二甲酸乙二酯製薄膜 A4100(TOYOBO CO., LTD.製)之無潤滑材料面上，將聚醯亞胺薄膜 A2 的一部分以聚醯亞胺製的黏膠帶暫時固定起始端，使用模具塗布器而於其上塗布製造例 3 中所得到的聚醯胺酸溶液 3，使最終膜厚成為  $3\mu\text{m}$ 。此時，聚醯亞胺薄膜 A2 之聚醯胺酸溶液 3 側與聚對苯二甲酸乙二酯製薄膜 A4100 相接，而於聚醯亞胺溶液 1 側進行塗布。將此聚醯亞胺薄膜 A2 以  $90^{\circ}\text{C}$  進行乾燥 10 分鐘。於乾燥後，聚對苯二甲酸乙二酯製薄膜 A4100 係將聚醯亞胺膠帶剝離且分離，而穿過具有經配置針而成之針板的針板拉幅機，藉由將薄膜端部插在針上而把持，且調整針板間隔使薄膜不會斷裂且不產生不必要的下垂，而進行搬運，以在  $200^{\circ}\text{C}$  3 分鐘、在  $250^{\circ}\text{C}$  3 分鐘、在  $300^{\circ}\text{C}$  6 分鐘的條件進

行加熱，使醯亞胺化反應進行。然後，以 2 分鐘冷卻至室溫，且以切割器切掉薄膜兩端之平面性不佳的部分，並捲起成滾捲狀，得到 200m 之寬度 400mm 的聚醯亞胺薄膜 A3。

#### 【 0097 】

[製作例 4(聚醯亞胺薄膜 B 的製作)]

除了將製造例 3 中所得到的聚醯胺酸溶液 3 變更為製造例 4 中所得到的聚醯胺酸溶液 4 以外，係以與製作例 1 之聚醯亞胺薄膜 A1 相同的操作得到聚醯亞胺薄膜 B。

#### 【 0098 】

[製作例 5(聚醯亞胺薄膜 C 的製作)]

除了將製造例 1 中所得到的聚醯亞胺溶液 1 變更為製造例 2 中所得到的聚醯胺酸溶液 2，並且進行調整使最終膜厚成為  $1\mu\text{m}$  以外，係以與製作例 1 之聚醯亞胺薄膜 A1 製作時相同的操作得到聚醯亞胺薄膜 C。

#### 【 0099 】

[製作例 6(聚醯亞胺薄膜 D 的製作)]

將製造例 3 中所得到的聚醯胺酸溶液 3，於聚對苯二甲酸乙二酯製薄膜 A4100(TOYOB0 CO., LTD.製)之無潤滑材料面上，使用逗號塗布機進行調整使最終膜厚成為  $3\mu\text{m}$ ，而進行塗布。將其以  $90\sim 110^{\circ}\text{C}$  進行乾燥 10 分鐘。於將其捲取之後，重新裝設於逗號塗布機側，接著於聚醯胺酸溶液 3 的乾燥物上塗布製造例 1 中所得到的聚醯亞胺溶液 1，使最終膜厚成為  $15\mu\text{m}$ 。將其以  $90\sim$

110℃進行乾燥 10 分鐘。於將其捲取之後，重新裝設於逗號塗布機側，接著於聚醯胺酸溶液 1 的乾燥物上塗布製造例 3 中所得到的聚醯亞胺溶液 3，使最終膜厚成為 3 $\mu\text{m}$ 。將其以 90~110℃進行乾燥 10 分鐘。於乾燥後將得到自撐性的聚醯胺酸薄膜從支撐體剝離，穿過具有經配置針而成之針板的針板拉幅機，藉由將薄膜端部插在針上而把持，且調整針板間隔使薄膜不會斷裂且不產生不必要的下垂，而進行搬運，以在 200℃3 分鐘、在 250℃3 分鐘、在 300℃6 分鐘的條件進行加熱，使醯亞胺化反應進行。然後，以 2 分鐘冷卻至室溫，且以切割器切掉薄膜兩端之平面性不佳的部分，並捲起成滾捲狀，得到 500m 之寬度 450mm 的聚醯亞胺薄膜 D1。

#### 【0100】

[製作例 7(聚醯亞胺薄膜 D2 的製作)]

除了調整塗布厚，使聚醯亞胺溶液 1 的最終膜厚成為 19 $\mu\text{m}$  以外，係以與製作例 6 相同的操作得到聚醯亞胺薄膜 D2。

#### 【0101】

[製作例 8(聚醯亞胺薄膜 E 的製作)]

將製造例 1 中所得到的聚醯亞胺溶液 1 使用鑄造撒布機塗布玻璃基板上，在氮氣體環境下由室溫至 300℃進行加熱而於 300℃保持 1 小時，熱力性地進行醯亞胺化，得到聚醯亞胺薄膜/玻璃積層體。接著，於將所得之積層體浸漬於水中之後進行剝離，使其乾燥而得到膜厚 15 $\mu\text{m}$  的聚醯亞胺薄膜 E。

**【 0102 】**

[製作例 9(聚醯亞胺薄膜 F 的製作)]

除了將製造例 1 中所得到的聚醯亞胺溶液 1 變更為製造例 2 中所得到的聚醯胺酸溶液 2 以外，係以與製作例 8 相同的操作得到聚醯亞胺薄膜 F。

**【 0103 】**

[製作例 10(聚醯亞胺薄膜 G 的製作)]

除了將聚醯胺酸溶液 3 變更為聚醯胺酸溶液 2 以外，係與製作例 1 同樣地進行操作，得到聚醯亞胺薄膜 G。

**【 0104 】**

[製作例 11(聚醯亞胺薄膜 H 的製作)]

除了將製造例 1 中所得到的聚醯亞胺溶液 1 變更為聚醯胺酸溶液 3 以外，係與製作例 8 同樣地進行操作，得到聚醯亞胺薄膜 H。

**【 0105 】**

[製作例 12(聚醯亞胺薄膜 I 的製作)]

除了將製造例 1 中所得到的聚醯亞胺溶液 1 變更為聚醯胺酸溶液 4 以外，係與製作例 8 同樣地進行操作，得到聚醯亞胺薄膜 I。

**【 0106 】**

[製作例 13(聚醯亞胺薄膜 J 的製作)]

除了將製造例 1 中所得到的聚醯亞胺溶液 1 變更為聚醯胺酸溶液 2，而將設計膜厚更改為 25 $\mu\text{m}$  以外，係與製作例 8 同樣地進行操作，得到聚醯亞胺薄膜 J。

**【 0107 】**

[製作例 14(聚醯亞胺薄膜 K 的製作)]

除了將製造例 1 中所得到的聚醯亞胺溶液 1 變更為聚醯胺酸溶液 5 以外，係與製作例 8 同樣地進行操作，得到聚醯亞胺薄膜 K。

**【 0108 】**

[製作例 15(聚醯亞胺薄膜 L 的製作)]

除了將聚醯亞胺溶液 1 變更為聚醯胺酸溶液 5 以外，係與製作例 1 之聚醯亞胺薄膜 A 同樣地進行操作，得到聚醯亞胺薄膜 L。

**【 0109 】**

[製作例 16(聚醯亞胺薄膜 M 的製作)]

將製造例 6 中所得到的聚醯胺酸溶液 6，於聚對苯二甲酸乙二酯製薄膜 A4100(TOYOBO CO., LTD.製)之無潤滑材料面上，使用逗號塗布機進行調整使最終膜厚成為  $0.5\mu\text{m}$ ，而進行塗布。聚對苯二甲酸乙二酯製薄膜 A4100 通過熱風爐內而被捲取起來，於此時以  $100^{\circ}\text{C}$  進行乾燥 10 分鐘。於將其捲取之後，重新裝設於逗號塗布機側，接著於聚醯胺酸溶液 6 的乾燥物上塗布製造例 1 中所得到的聚醯亞胺溶液 1，使最終膜厚成為  $15\mu\text{m}$ 。將其以  $100^{\circ}\text{C}$  進行乾燥 10 分鐘。於乾燥後將得到自撐性的聚醯胺酸薄膜從支撐體剝離，穿過具有經配置針而成之針板的針板拉幅機，藉由將薄膜端部插在針上而把持，且調整針板間隔使薄膜不會斷裂且不產生不必要的下垂，而進行搬運，以在  $200^{\circ}\text{C}$  3 分鐘、在  $250^{\circ}\text{C}$  3 分

鐘、在 300℃6 分鐘的條件進行加熱，使醯亞胺化反應進行。然後，以 2 分鐘冷卻至室溫，且以切割器切掉薄膜兩端之平面性不佳的部分，並捲起成滾捲狀，得到 500m 之寬度 450mm 的聚醯亞胺薄膜 M。

### 【0110】

[製作例 17(聚醯亞胺薄膜 N 的製作)]

除了將聚醯胺酸溶液 6 變更為聚醯胺酸溶液 7 以外，係與製作例 16 同樣地進行，而得到聚醯亞胺薄膜 N。

### 【0111】

[製作例 18(聚醯亞胺薄膜 O 的製作)]

使用逗號塗布機，於聚對苯二甲酸乙二酯製薄膜 A4100(TOYOB0 CO., LTD.製)之無潤滑材料面上塗布製造例 1 中所得到的聚醯亞胺溶液 1，使最終膜厚成為 15 $\mu$ m，接著使用模具塗布器而於聚醯胺酸溶液 1 之上塗布製造例 3 中所得到的聚醯亞胺溶液 3，使最終膜厚成為 0.5 $\mu$ m。將其以 110℃進行乾燥 10 分鐘。於乾燥後將得到自撐性的聚醯胺酸薄膜從作為支撐體之 A4100 薄膜剝離，穿過具有經配置針而成之針板的針板拉幅機，藉由將薄膜端部插在針上而把持，且調整針板間隔使薄膜不會斷裂且不產生不必要的下垂，而進行搬運，以在 200℃3 分鐘、在 250℃3 分鐘、在 300℃6 分鐘的條件進行加熱，使醯亞胺化反應進行。然後，以 2 分鐘冷卻至室溫，且以切割器切掉薄膜兩端之平面性不佳的部分，並捲起成滾捲狀，得到 500m 之寬度 450mm 的聚醯亞胺

薄膜 O。

**【 0112】**

[製作例 19(聚醯亞胺薄膜 P 的製作)]

將聚醯胺酸溶液 6 變更為聚醯胺酸溶液 3，將聚醯亞胺溶液 1 變更為聚醯胺酸溶液 8，將醯亞胺化反應的加熱條件變更為在 200℃3 分鐘、在 250℃3 分鐘、在 300℃3 分鐘、在 350℃3 分鐘，除此以外，係與製作例 16 同樣地進行，而得到聚醯亞胺薄膜 P。

**【 0113】**

[製作例 20(聚醯亞胺薄膜 Q 的製作)]

將聚醯胺酸溶液 6 變更為聚醯胺酸溶液 3，將聚醯亞胺溶液 1 變更為聚醯胺酸溶液 9，將醯亞胺化反應的加熱條件變更為在 200℃3 分鐘、在 250℃3 分鐘、在 300℃3 分鐘、在 350℃3 分鐘，除此以外，係與製作例 16 同樣地進行，而得到聚醯亞胺薄膜 Q。

**【 0114】**

[製作例 21(聚醯亞胺薄膜 R 的製作)]

除了將聚醯亞胺溶液 1 變更為聚醯胺酸溶液 9 以外，係與製作例 16 同樣地進行，而得到聚醯亞胺薄膜 R。

**【 0115】**

[製作例 22(聚醯亞胺薄膜 S 的製作)]

除了將聚醯亞胺溶液 1 變更為聚醯胺酸溶液 8 以外，係與製作例 8 同樣地進行，而得到聚醯亞胺薄膜 S。

【 0116】

[製作例 23(聚醯亞胺薄膜 T 的製作)]

除了將聚醯亞胺溶液 1 變更為聚醯胺酸溶液 9 以外，係與製作例 8 同樣地進行，而得到聚醯亞胺薄膜 T。

【 0117】

[製作例 24(聚醯亞胺薄膜 U 的製作)]

將聚醯胺酸溶液 6 變更為聚醯胺酸溶液 10，將聚醯亞胺溶液 1 變更為聚醯胺酸溶液 8，將醯亞胺化反應的加熱條件變更為在 200℃3 分鐘、在 250℃3 分鐘、在 300℃3 分鐘、在 350℃3 分鐘，除此以外，係與製作例 16 同樣地進行，而得到聚醯亞胺薄膜 U。

【 0118】

<聚醯亞胺薄膜的厚度測定>

使用測微器(Feinpruf GmbH 公司製，Millitron 1245D)，測定聚醯亞胺薄膜 A～U 的厚度。將結果呈示於表 1、2。

【 0119】

<聚醯亞胺薄膜的拉伸彈性模數、拉伸斷裂強度、及拉伸斷裂伸長度>

將聚醯亞胺薄膜 A～U 於流動方向(MD 方向)及寬度方向(TD 方向)分別切出為 100mm×10mm 之條狀，將其當成試驗片。使用拉伸試驗機(島津製作所製，AUTOGRAPH(R) 機種名：AG-5000A)，拉伸速度 50mm/分鐘、夾頭間距離 40mm 的條件，分別針對 MD

方向、TD 方向測定拉伸彈性模數、拉伸斷裂強度及拉伸斷裂伸長度。將結果呈示於表 1、2。

【 0120】

<聚醯亞胺薄膜的線膨脹係數(CTE)>

將聚醯亞胺薄膜 A～U，於流動方向(MD 方向)及寬度方向(TD 方向)以下述條件測定伸縮率，測定在如 30℃～45℃、45℃～60℃的 15℃之間隔的伸縮率/溫度，進行此測定至 300℃，算出全測定值之平均值作為 CTE。將結果呈示於表 1、2。

|        |                            |
|--------|----------------------------|
| 機器名    | : MAC Science 公司製 TMA4000S |
| 試樣長度   | : 20mm                     |
| 試樣寬度   | : 2mm                      |
| 升溫開始溫度 | : 25℃                      |
| 升溫結束溫度 | : 300℃                     |
| 升溫速度   | : 5℃/min                   |
| 氣體環境   | : 氬                        |

【 0121】

<聚醯亞胺薄膜的厚度方向相位差(Rth)>

將聚醯亞胺薄膜 A～U 之 X 軸方向的折射率  $n_x$ 、Y 軸方向的折射率  $n_y$  及 Z 軸方向的折射率  $n_z$ ，以 Otsuka Electronics Co., Ltd.製光學材料檢查裝置(型式 RETS-100)，以室溫(20～25℃)、波長 550nm 的光來進行測定。檢測出光軸而進行超前相遲滯相校正，並且遲滯測定方法係藉由旋轉分析板法(rotating analyzer method)來測定。此處，X 軸、Y 軸顯示在薄膜之面方向折射率最

大的方向的折射率( $n_x$ )、在薄膜之面方向  $N_x$  方向的垂直方向的折射率( $n_y$ )。然後，由 X 軸方向的折射率  $n_x$ 、Y 軸方向的折射率  $n_y$  及 Z 軸方向的折射率  $n_z$ ，與薄膜的厚度( $d$ )而根據以下之式算出  $R_{th}$ 。將結果呈示於表 1、2。

$$R_{th}(nm) = |[n_z - (n_x + n_y)/2] \times d|$$

### 【 0122 】

<聚醯亞胺薄膜的熱收縮>

於前述之聚醯亞胺薄膜的線膨脹係數(CTE)之測定時，於 300℃升溫後降溫至 80℃，算出最初的升溫中之 100℃之時的長度與降溫中之 100℃之時的長度之比的百分率，當作熱收縮率。將結果呈示於表 1、2。

### 【 0123 】

<層間交雜測定>

層間的交雜，係利用 SAICAS DN-20S 型(DAIPLA WINTES CO.,LTD.)而製作聚醯亞胺薄膜的斜切割面。接著，將此斜切割面利用顯微 IRCary 620 FTIR(Agilent 公司)，以使用鍍結晶(入射角 30°)的顯微 ATR 法進行測定。藉此，而確認到在薄膜 A2 以外的薄膜之交雜層為 0.8μm(800nm)以下。又，在薄膜 A2 則為 1.5μm。

【 0124 】

[表 1]

|                |    |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|----------------|----|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 製作例            |    | 1     | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   | 11   | 12   |      |
| 薄膜編號           |    | A1    | A2   | A3   | B    | C    | D1   | D2   | E    | F    | G    | H    | I    |      |
| 所使用之聚醯胺酸       |    | 1     | 1    | 1    | 1    | 2    | 1    | 1    | 1    | 2    | 1    | 3    | 4    |      |
|                |    | 3     | 3    | 3    | 4    | 3    | 3    | 3    | -    | -    | 2    | -    | -    |      |
| 厚度             |    | μm    | 17.7 | 18.2 | 21.1 | 16.1 | 15.6 | 21.5 | 16.2 | 23.1 | 15.5 | 18.7 | 16.8 | 13   |
| 拉伸斷裂強度         | MD | MPa   | 141  | 143  | 147  | 142  | 144  | 146  | 141  | 136  | 146  | 113  | 128  | 123  |
|                | TD |       | 141  | 145  | 149  | 145  | 136  | 132  | 143  | 137  | 143  | 123  | 118  | 127  |
|                | 平均 |       | 141  | 144  | 148  | 144  | 140  | 139  | 142  | 137  | 145  | 118  | 123  | 125  |
| 拉伸彈性模數         | MD | GPa   | 3.5  | 3.4  | 3.4  | 3.5  | 3.4  | 3.4  | 3.6  | 3.2  | 3.4  | 3.3  | 4.3  | 4.4  |
|                | TD |       | 3.3  | 3.6  | 3.7  | 3.4  | 3.5  | 3.5  | 3.5  | 3.3  | 3.5  | 2.9  | 4.1  | 4.3  |
|                | 平均 |       | 3.4  | 3.5  | 3.6  | 3.4  | 3.5  | 3.5  | 3.5  | 3.3  | 3.5  | 3.1  | 4.2  | 4.4  |
| 拉伸斷裂伸長度        | MD | %     | 12.3 | 9.0  | 10.1 | 9.7  | 14.5 | 10.5 | 11.0 | 13.7 | 19.5 | 9.1  | 5.2  | 8.2  |
|                | TD |       | 10.8 | 13.3 | 10.5 | 7.4  | 9.5  | 11.4 | 9.7  | 15.1 | 16.0 | 5.6  | 6.3  | 7.2  |
|                | 平均 |       | 11.6 | 11.2 | 10.3 | 8.6  | 12.0 | 11.0 | 10.4 | 14.4 | 17.8 | 7.4  | 5.8  | 7.7  |
| 線膨脹係數<br>(CTE) | MD | ppm/K | 43.5 | 45.3 | 44.5 | 43.4 | 34.3 | 38.4 | 35.2 | 48.8 | 38.4 | 38.2 | 16.7 | 19.4 |
|                | TD |       | 44.5 | 46.3 | 45.1 | 44.7 | 34.1 | 42.0 | 36.0 | 48.5 | 39.5 | 39.2 | 17.6 | 15.8 |
|                | 平均 |       | 44.0 | 45.8 | 44.8 | 44.1 | 34.2 | 40.2 | 35.6 | 48.7 | 39.0 | 38.7 | 17.2 | 17.6 |
| 厚度方向相位差(Rth)   |    | nm    | 247  | 249  | 255  | 179  | 278  | 256  | 244  | 52   | 78   | 50   | 1200 | 650  |
| 層之交雜           |    | nm    | 520  | 1530 | 420  | 670  | 650  | 590  | 710  | -    | -    | 630  | -    | -    |

【 0125 】

[表 2]

|                |    |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|----------------|----|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 製作例            |    | 13    | 14   | 15   | 16   | 17   | 18   | 19   | 20   | 21   | 22   | 23   | 24   |      |
| 薄膜編號           |    | J     | K    | L    | M    | N    | O    | P    | Q    | R    | S    | T    | U    |      |
| 所使用之聚醯胺酸       |    | 2     | 5    | 5    | 1    | 1    | 3    | 8    | 9    | 9    | 8    | 9    | 8    |      |
|                |    | -     | -    | 3    | 6    | 7    | 1    | 3    | 3    | 6    | -    | -    | 10   |      |
| 厚度             |    | μm    | 24.8 | 14.7 | 17.8 | 15.2 | 15.7 | 18.1 | 16.1 | 17.3 | 17.8 | 15.1 | 15.7 | 17.6 |
| 拉伸斷裂強度         | MD | MPa   | 114  | 168  | 146  | 144  | 142  | 142  | 151  | 175  | 215  | 155  | 221  | 156  |
|                | TD |       | 114  | 165  | 147  | 143  | 144  | 141  | 153  | 176  | 213  | 151  | 219  | 160  |
|                | 平均 |       | 114  | 167  | 147  | 144  | 143  | 142  | 152  | 177  | 214  | 153  | 220  | 158  |
| 拉伸彈性模數         | MD | GPa   | 3.7  | 3.2  | 3.3  | 4.5  | 4.1  | 3.4  | 4.6  | 6.1  | 5.7  | 4.4  | 6.2  | 4.1  |
|                | TD |       | 2.6  | 3.3  | 3.5  | 4.8  | 4.5  | 3.3  | 4.8  | 6.4  | 6.0  | 4.2  | 6.0  | 4.3  |
|                | 平均 |       | 3.2  | 3.3  | 3.4  | 4.7  | 4.3  | 3.4  | 4.7  | 6.3  | 5.9  | 4.3  | 6.1  | 4.2  |
| 拉伸斷裂伸長度        | MD | %     | 5.7  | 97.0 | 10.0 | 12.3 | 13.1 | 12.4 | 12.5 | 4.2  | 5.5  | 12.8 | 5.8  | 13.9 |
|                | TD |       | 4.9  | 96.0 | 13.0 | 12.5 | 11.1 | 12.1 | 11.3 | 4.1  | 5.4  | 12.5 | 5.7  | 12.9 |
|                | 平均 |       | 5.3  | 96.5 | 11.5 | 12.4 | 12.1 | 12.3 | 11.9 | 4.1  | 5.5  | 12.7 | 5.8  | 13.4 |
| 線膨脹係數<br>(CTE) | MD | ppm/K | 37.4 | 57.3 | 52.4 | 38.5 | 38.4 | 43.2 | 37.3 | 28.5 | 30.1 | 37.9 | 28.8 | 39.1 |
|                | TD |       | 38.0 | 58.2 | 51.7 | 38.3 | 38.3 | 44.5 | 35.1 | 27.9 | 29.7 | 37.1 | 28.6 | 37.9 |
|                | 平均 |       | 37.7 | 57.8 | 52.1 | 38.4 | 38.4 | 43.9 | 36.7 | 28.2 | 29.9 | 37.5 | 28.7 | 38.5 |
| 厚度方向相位差(Rth)   |    | nm    | 125  | 23   | 488  | 62   | 59   | 1258 | 334  | 191  | 185  | 289  | 145  | 252  |
| 層之交雜           |    | nm    | -    | -    | 590  | 230  | 180  | 180  | 250  | 180  | 240  | -    | -    | 250  |

## 【 0126 】

## (實施例 1)

對玻璃基板之矽烷偶合劑的塗布方法，係使用圖 1 所示之實驗裝置進行。圖 1 為對玻璃基板塗布矽烷偶合劑之實驗裝置的示意圖。使用玻璃基板 1(切斷為 100mm×100mm 尺寸之厚度 0.7mm 的 OA11G 玻璃(NEG 公司製))。再者，玻璃基板 1 係使用於純水清洗、乾燥後以 UV/O<sub>3</sub> 照射器(LAN TECHNICAL SERVICE CO., LTD.製 SKR1102N-03)照射 1 分鐘而經乾洗者。於容量 1L 的藥液桶之中放入 3-胺基丙基三甲氧基矽烷(矽烷偶合劑，Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.，KBM903)150g，使其外側的熱水浴為 43℃而進行加溫。然後將出現的蒸氣與潔淨乾空氣一起送至腔室。氣體流量設為 25L/分鐘，基板溫度設為 42℃。潔淨乾空氣的溫度為 23℃，濕度為 1.2%RH。排氣由於接續於負壓的排氣口，因此藉由差壓計而確認腔室為 10Pa 左右的負壓。所得之矽烷偶合劑層的厚度係如表 3 所示。

【 0127 】其次，於前述矽烷偶合劑層上貼合聚醯亞胺薄膜 A1(70mm×70mm 尺寸)，得到積層體。此時，貼合面係由聚醯胺酸溶液 3 形成的聚醯亞胺面。於貼合係使用 MCK CO.,LTD 製疊合機，貼合條件係設為壓縮空氣的壓力：0.6MPa、溫度：22℃、濕度：55%RH、積層速度：50mm/秒。將此積層體進行測定的結果，係如表 3 所示。

## 【 0128 】

## (實施例 2)

除了將所使用的透明高耐熱薄膜從薄膜 A1 變更為薄膜 B 以外，係與實施例 1 同樣地進行，而得到積層體。此時，貼合面係由聚醯胺酸溶液 4 形成的聚醯亞胺面。將此積層體進行測定的結果，係如表 3 所示。

## 【 0129 】

## (實施例 3)

除了將所使用的透明高耐熱薄膜從薄膜 A1 變更為薄膜 C 以外，係與實施例 1 同樣地進行，而得到積層體。此時，貼合面係由聚醯胺酸溶液 3 形成的聚醯亞胺面。將此積層體進行測定的結果，係如表 3 所示。

## 【 0130 】

## (實施例 4)

除了將所使用的透明高耐熱薄膜從薄膜 A1 變更為薄膜 D1 以外，係與實施例 1 同樣地進行，而得到積層體。此時，貼合面係由聚醯胺酸溶液 3 形成的聚醯亞胺面。將此積層體進行測定的結果，係如表 3 所示。

## 【 0131 】

## (實施例 5)

除了將所使用的透明高耐熱薄膜從薄膜 A1 變更為薄膜 D2 以外，係與實施例 1 同樣地進行，而得到積層體。此時，貼合面係由聚醯胺酸溶液 3 形成的聚醯亞胺面。將此積層體進行測定的結果，係如表 3 所示。

## 【 0132 】

## (實施例 6)

除了將矽烷偶合劑的塗布方法變更為以下以外，係與實施例 1 同樣地進行，而得到積層體。此塗布方法係將玻璃基板 1(切斷為 100mm×100mm 尺寸之厚度 0.7mm 的 OA11G 玻璃(NEG 公司製))設置於旋轉塗布機(JAPANCREATE,LTD.製，MSC-500S)。於前述玻璃基板 1 滴下異丙醇(IPA)之後，再以 500rpm 使其旋轉而於玻璃基板全面展開，且使其乾燥之後，於玻璃上滴下矽烷偶合劑 3-胺基丙基三甲氧基矽烷(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.，KBM903)的 1%IPA 溶液，而以 2000rpm 使其旋轉，藉此而進行矽烷偶合劑稀釋液的甩落與乾燥。於滴下後 30 秒後停止旋轉。藉由以上，而於玻璃基板形成矽烷偶合劑層。將此積層體進行測定的結果，係如表 3 所示。

### 【0133】

#### (實施例 7)

除了將所使用的透明高耐熱薄膜從薄膜 D2 變更為薄膜 A1 以外，係與實施例 6 同樣地進行，而得到積層體。此時，貼合面係由聚醯胺酸溶液 3 形成的聚醯亞胺面。將此積層體進行測定的結果，係如表 4 所示。

### 【0134】

#### (實施例 8)

為了 SCA 塗布，實施例 1 中係將玻璃基板 1 放入圖 1 之裝置，但除了將於玻璃基板 1 以膠帶固定薄膜 A1 者放入圖 1 之裝置，而於將 SCA 塗布於薄膜 A1 之後從玻璃基板 1 剝離，使 SCA 塗布面接觸與此時所使用的玻璃

有別之玻璃基板 1 的玻璃側而進行貼附以外，係與實施例 1 同樣地進行，而得到積層體。再者，玻璃基板係使用於純水清洗、乾燥後以 UV/O<sub>3</sub> 照射器 (LAN TECHNICAL SERVICE CO., LTD.製 SKR1102N-03)照射 1 分鐘而經乾洗者。此時，貼合面係由聚醯胺酸溶液 3 形成的聚醯亞胺面。將此積層體進行測定的結果，係如表 4 所示。

### 【 0135 】

#### (實施例 9)

除了將所使用的透明高耐熱薄膜從薄膜 A1 變更為薄膜 A3，以及將以圖 1 之裝置的 SCA 塗布時間變更為 5 分鐘以外，係與實施例 3 同樣地進行，而得到積層體。此時，貼合面係由最後塗布之聚醯胺酸溶液 3 形成的聚醯亞胺面。將此積層體進行測定的結果，係如表 4 所示。

### 【 0136 】

#### (實施例 10)

除了將所使用的透明高耐熱性薄膜從薄膜 D2 變更為薄膜 A3 以外，係與實施例 5 同樣地進行，而得到積層體。此時，貼合面係由最後塗布之聚醯胺酸溶液 3 形成的聚醯亞胺面。所得之積層體的評價係如表 4 所示。

### 【 0137 】

#### (實施例 11)

除了將所使用的透明高耐熱性薄膜從薄膜 D2 變更為薄膜 A2 以外，係與實施例 5 同樣地進行，而得到積

層體。所得之積層體的評價係如表 4 所示。

**【 0138 】**

(實施例 12)

將基板從玻璃基板 1 變更為玻璃基板 2(730×920mm)。因此，除了將矽烷偶合劑的塗布、疊合機變更為大型裝置以外，係與實施例 5 同樣地進行，而得到積層體。此時，貼合面係由聚醯胺酸溶液 3 形成的聚醯亞胺面。將此積層體進行測定的結果，係如表 4 所示。

**【 0139 】**

(實施例 13)

除了將基板從玻璃基板 1 變更為矽晶圓(測試級的 8 吋晶圓)經分割為 4 份而成者以外，係與實施例 3 同樣地進行，而得到積層體。將此積層體進行測定的結果，係如表 4 所示。

**【 0140 】**

(實施例 14)

除了將所使用的透明耐熱性薄膜變更為薄膜 M 以外，係與實施例 1 同樣地實施。貼合於玻璃基材之面，係設為使用聚醯胺酸溶液 6 之面。將此積層體進行測定的結果，係如表 5 所示。

**【 0141 】**

(實施例 15)

除了將所使用的透明耐熱性薄膜變更為薄膜 N 以外，係與實施例 1 同樣地實施。貼合於玻璃基材之面，

係設為使用聚醯胺溶液 7 之面。將此積層體進行測定的結果，係如表 5 所示。

**【 0142 】**

(實施例 16)

除了將所使用的透明耐熱性薄膜變更為薄膜 O 變更以外，係與實施例 1 同樣地實施。貼合於玻璃基材之面，係設為使用聚醯胺溶液 3 之面。將此積層體進行測定的結果，係如表 5 所示。

**【 0143 】**

(實施例 17)

除了將所使用的透明耐熱性薄膜變更為薄膜 P 以外，係與實施例 1 同樣地實施。貼合於玻璃基材之面，係設為使用聚醯胺溶液 3 之面。將此積層體進行測定的結果，係如表 5 所示。

**【 0144 】**

(實施例 18)

除了將所使用的透明耐熱性薄膜變更為薄膜 Q 以外，係與實施例 1 同樣地實施。貼合於玻璃基材之面，係設為使用聚醯胺溶液 3 之面。將此積層體進行測定的結果，係如表 5 所示。

**【 0145 】**

(實施例 19)

除了將所使用的透明耐熱性薄膜變更為薄膜 R 以外，係與實施例 1 同樣地實施。貼合於玻璃基材之面，係設為使用聚醯胺溶液 6 之面。將此積層體進行測定的

結果，係如表 5 所示。

【0146】

(實施例 20)

除了將所使用的透明耐熱性薄膜變更為薄膜 U 以外，係與實施例 1 同樣地實施。貼合於玻璃基材之面，係設為使用聚醯胺溶液 10 之面。將此積層體進行測定的結果，係如表 5 所示。

【0147】

(電路製作例 1)

將在上述所得到的各薄膜切割成寬度 50cm 的滾捲尺寸，以具有從滾捲的捲出/捲取部之連續式的真空裝置，以下述條件進行電漿處理。

電漿處理條件係在氧氣中、頻率 13.56MHz、輸出功率 150W、氣體壓力 0.7Pa 之條件，處理時的溫度為 25℃，處理時間為 5 分鐘。接著，以頻率 13.56MHz、輸出功率 500W、氣體壓力 0.7Pa 之條件，使用鎳-鉻(15 質量%)合金的靶的，在氬氣體環境下藉由 RF 濺鍍法，而以 10Å/秒的速率形成厚度 120Å 的鎳-鉻合金被膜(底層)，接著以 150Å/秒的速率蒸鍍銅，形成厚度 0.25μm 的銅薄膜，在真空中進行捲取。如此進行而作成單面金屬化薄膜。於此薄膜的金屬層側，利用波長 355nm 的奈米雷射且調節時間，而穿出不貫穿的孔。

將所得之附單面金屬薄膜之包含非貫穿孔的薄膜，使用捲對捲方式之立式的連續式電鍍裝置，且使用硫酸銅鍍敷浴，而形成厚度 3μm 的增厚銅鍍敷層(增厚層)，

得到目的之金屬化聚醯亞胺薄膜。將所得之金屬化聚醯亞胺薄膜切割成寬度 48mm，形成鏈齒孔之後，於無電解鍍敷後進行雙面通孔鍍敷，使最大厚度成為 6 $\mu$ m。然後，於塗布光阻劑 (FR-200，Shipley Company, L.L.C. 製) 且乾燥後，以玻璃光罩進行接觸曝光 (contact exposure)，且進一步以 1.2 質量 %KOH 水溶液進行顯影。其次，以包含 HCl 與過氧化氫之氯化銅(II)的蝕刻線路 (etching line)，以 40°C、2kgf/cm<sup>2</sup> 的噴霧壓力進行蝕刻，製作了附薄膜間接續用電極之透明耐熱性薄膜。在這之後，與實施例同樣地進行，而製作與無機基板之積層體。

#### 【 0148 】

(比較例 1)

除了將所使用的透明高耐熱性薄膜從薄膜 A1 變更為薄膜 E 以外，係與實施例 1 同樣地進行，而得到積層體。此時，貼合面係於塗布聚醯胺酸溶液之時與支撐體相接的聚醯亞胺面。所得之積層體的評價係如表 6 所示。

#### 【 0149 】

(比較例 2)

除了將所使用的透明高耐熱性薄膜從薄膜 A1 變更為薄膜 E 以外，係與實施例 7 同樣地進行，而得到積層體。此時，貼合面係於塗布聚醯胺酸溶液之時與支撐體相接的聚醯亞胺面。所得之積層體的評價係如表 6 所示。

**【 0150 】**

(比較例 3)

除了將所使用的透明高耐熱性薄膜從薄膜 A1 變更為薄膜 F 以外，係與實施例 1 同樣地進行，而得到積層體。此時，貼合面係於塗布聚醯胺酸溶液之時與支撐體相接的聚醯亞胺面。所得之積層體的評價係如表 6 所示。

**【 0151 】**

(比較例 4)

除了將所使用的透明高耐熱性薄膜從薄膜 A1 變更為薄膜 G 以外，係與實施例 5 同樣地進行，而得到積層體。此時，貼合面係由聚醯胺酸溶液 2 形成的聚醯亞胺面。所得之積層體的評價係如表 6 所示。

**【 0152 】**

(比較例 5)

除了將所使用的透明高耐熱性薄膜從薄膜 A1 變更為薄膜 K 以外，係與實施例 5 同樣地進行，而得到積層體。此時，貼合面係於塗布聚醯胺酸溶液之時與支撐體相接的聚醯亞胺面。所得之積層體的評價係如表 6 所示。

**【 0153 】**

(比較例 6)

除了將所使用的透明高耐熱性薄膜從薄膜 A1 變更為薄膜 L 以外，係與實施例 5 同樣地進行，而得到積層體。此時，貼合面係由聚醯胺酸溶液 3 形成的聚醯亞胺

面。所得之積層體的評價係如表 6 所示。

【 0154 】

<90°初期剝離強度之測定>

將上述積層體的製作中所得到的積層體於大氣氣體環境下，進行 100℃熱處理 10 分鐘。然後，測定無機基板(玻璃基板、或矽晶圓)與聚醯亞胺薄膜之間的 90°初期剝離強度。將結果呈示於表 2～表 6。

90°初期剝離強度之測定條件如下述。

對於無機基板，而以 90°的角度剝掉薄膜。

進行 5 次測定，將平均值當作測定值。

測定裝置                   ： 島津製作所社製   AUTOGRAPH  
AG-IS

測定溫度                   ： 室溫 (25℃)

剝離速度                   ： 100mm/分鐘

氣體環境                   ： 大氣

測定樣本寬度           ： 2.5cm

【 0155 】

<300℃加熱 1 小時之後的 90°剝離強度之測定>

將上述積層體的製作中所得到的積層體於大氣氣體環境下，進行 100℃熱處理 10 分鐘。進而在氮氣體環境下以 300℃加熱 1 小時。然後，測定無機基板與聚醯亞胺薄膜之間的 90°剝離強度。將結果呈示於表 2～表 6。

300℃加熱 1 小時之後的 90°剝離強度之測定條件係設為與 90°初期剝離強度相同。

【 0156 】

## &lt;聚醯亞胺薄膜的霧值&gt;

使用霧度計 (NDH5000 , NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES CO., LTD.製)來測定聚醯亞胺薄膜的霧值。就光源而言，係使用 D65 光源。此外，進行 3 次同樣的測定，採用其算術平均值。

將結果呈示於表 2～6。

## 【 0157】

## &lt;聚醯亞胺薄膜的全光穿透率&gt;

使用霧度計 (NDH5000 , NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES CO., LTD.製)來測定聚醯亞胺薄膜的全光穿透率(TT)。就光源而言，係使用 D65 光源。此外，進行 3 次同樣的測定，採用其算術平均值。

將結果呈示於表 2～6。

## 【 0158】

## &lt;聚醯亞胺薄膜的顏色&gt;

測定黃色指數。使用色差儀 (ZE6000 , NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES CO., LTD.製)及 C2 光源，而根據 ASTM D1925 來測定聚醯亞胺薄膜的三刺激值 XYZ 值，且藉由下述式而算出黃度指數(YI)。此外，進行 3 次同樣的測定，採用其算術平均值。

$$YI=100\times(1.28X-1.06Z)/Y$$

將結果呈示於表 2～6。

## 【 0159】

## &lt;透明高耐熱薄膜與無機基板之積層體的翹曲&gt;

透明高耐熱薄膜與無機基板之積層體的翹曲(μm)意

指下述在相對於經進行規定的熱處理前後之積層體之面方向的厚度方向之變形程度，具體而言，如圖 4 所示，將 100mm×100mm 的試驗片在室溫靜置於平台上，使試驗片成為凹狀，將四角離平面的距離 (h1rt、h2rt、h3rt、h4rt：單位 mm) 之平均值當作原本的翹曲量 (mm)，且於以 300℃加熱處理 1 小時之後，於平面上靜置試驗片使其成為凹狀，將四角離平面的距離 (h1、h2、h3、h4：單位 mm) 之平均值當作翹曲量 (mm)，將其與原本的翹曲量之差當作在 300℃的翹曲量。測定值係設為 10 點之平均值。

但是，積層體不足以進行 10 點的採樣之情形，亦於 3 片以上進行測定。具體而言，係藉由下式來算出。

$$\text{原本的翹曲量}(\mu\text{m})=(h1rt+h2rt+h3rt+h4rt)/4$$

$$\text{翹曲量}(\mu\text{m})=(h1+h2+h3+h4)/4$$

$$300^{\circ}\text{C的翹曲量}(\mu\text{m})=\text{翹曲量}-\text{原本的翹曲量}$$

將結果呈示於表 2～6。

【 0160 】

[表 3]

|                       | 實施例 1 | 實施例 2 | 實施例 3 | 實施例 4 | 實施例 5 | 實施例 6 |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 薄膜                    | 薄膜 A1 | 薄膜 B  | 薄膜 C  | 薄膜 D1 | 薄膜 D2 | 薄膜 D2 |
| 無機基板<br>種類            | 玻璃 1  | 玻璃 1  | 玻璃 1  | 玻璃 1  | 玻璃 1  | 玻璃 1  |
| SCA 塗布法               | 氣相法   | 氣相法   | 氣相法   | 氣相法   | 氣相法   | 旋轉塗布  |
| SCA<br>塗布基材           | 玻璃 1  | 玻璃 1  | 玻璃 1  | 玻璃 1  | 玻璃 1  | 玻璃 1  |
| SCA<br>塗布時間           | 5     | 7     | 5     | 5     | 10    | 0.5   |
| 初期剝離強度<br>(N/cm)      | 0.09  | 0.08  | 0.15  | 0.09  | 0.19  | 0.08  |
| 300℃加熱後剝離強度<br>(N/cm) | 0.12  | 0.18  | 0.12  | 0.09  | 0.13  | 0.12  |
| 霧值(初期)                | 0.3   | 0.5   | 0.9   | 0.3   | 0.7   | 0.5   |
| 霧值(300℃加熱後)           | 0.5   | 0.6   | 0.8   | 0.8   | 0.9   | 0.9   |
| 全光穿透率(初期)             | 87.6  | 87.6  | 87.3  | 85.0  | 86.6  | 85.9  |
| 全光穿透率(300℃加熱後)        | 86.9  | 85.0  | 85.3  | 84.1  | 85.7  | 85.7  |
| 顏色(初期)                | 4.7   | 3.2   | 3.5   | 6.5   | 6.3   | 5.9   |
| 顏色(300℃加熱後)           | 5.6   | 5.9   | 6.7   | 7.5   | 7.2   | 6.7   |
| 翹曲(300℃加熱後)(%)        | 2.7   | 3.6   | 2.8   | 3     | 4.6   | 2.5   |

【 0161】

[表 4]

|                   | 實施例 7 | 實施例 8 | 實施例 9 | 實施例 10 | 實施例 11 | 實施例 12 | 實施例 13 |
|-------------------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|
| 薄膜                | 薄膜 A1 | 薄膜 A1 | 薄膜 A3 | 薄膜 A3  | 薄膜 A2  | 薄膜 D2  | 薄膜 D2  |
| 無機基板<br>種類        | 玻璃 1  | 玻璃 1  | 玻璃 1  | 玻璃 1   | 玻璃 1   | 玻璃 2   | Si 晶圓  |
| SCA 塗布法           | 旋轉塗布  | 氣相法   | 氣相法   | 氣相法    | 氣相法    | 氣相法    | 氣相法    |
| SCA<br>塗布基材       | 玻璃 1  | 薄膜 A  | 薄膜 A3 | 玻璃 1   | 玻璃 1   | 玻璃 2   | Si     |
| SCA<br>塗布時間       | 0.5   | 10    | 5     | 10     | 10     | 5      | 10     |
| 初期剝離強度<br>(N/cm)  | 0.10  | 0.10  | 0.09  | 0.1    | 0.09   | 0.14   | 0.16   |
| 300℃加熱後剝離強度(N/cm) | 0.14  | 0.12  | 0.1   | 0.14   | 0.27   | 0.15   | 0.08   |
| 霧值(初期)            | 0.6   | 0.7   | 0.5   | 1.0    | 0.7    | 0.8    | 0.5    |
| 霧值(300℃加熱後)       | 0.5   | 0.8   | 1.2   | 0.9    | 0.9    | 0.7    | 0.6    |
| 全光穿透率(初期)         | 87.1  | 87.5  | 87.5  | 86.3   | 87.4   | 86.4   | 86.5   |
| 全光穿透率(300℃加熱後)    | 84.8  | 85.9  | 86.4  | 84.2   | 87.3   | 86.3   | 85.9   |
| 顏色(初期)            | 3.5   | 3.6   | 3.5   | 7.1    | 5.5    | 5.2    | 6.0    |
| 顏色(300℃加熱後)       | 5.0   | 5.1   | 4.2   | 7.5    | 8.4    | 7.4    | 7.6    |
| 翹曲(300℃加熱後)       | 0.5   | 2.3   | 1.5   | 2.8    | 7.2    | 3.4    | 3.4    |

【 0162 】

[表 5]

|                   | 實施例 14 | 實施例 15 | 實施例 16 | 實施例 17 | 實施例 18 | 實施例 19 | 實施例 20 |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 薄膜                | 薄膜 M   | 薄膜 N   | 薄膜 O   | 薄膜 P   | 薄膜 Q   | 薄膜 R   | 薄膜 U   |
| 無機基板<br>種類        | 玻璃 1   | 玻璃 1   | 玻璃 1   | 玻璃 1   | 玻璃 1   | 玻璃 1   | 玻璃 1   |
| SCA 塗布法           | 氣相法    | 氣相法    | 氣相法    | 氣相法    | 氣相法    | 氣相法    | 氣相法    |
| SCA<br>塗布基材       | 玻璃 1   | 玻璃 1   | 玻璃 1   | 玻璃 1   | 玻璃 1   | 玻璃 1   | 玻璃 1   |
| SCA<br>塗布時間       | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      | 5      |
| 初期剝離強度<br>(N/cm)  | 0.09   | 0.07   | 0.1    | 0.09   | 0.09   | 0.09   | 0.1    |
| 300℃加熱後剝離強度(N/cm) | 0.11   | 0.15   | 0.17   | 0.12   | 0.12   | 0.11   | 0.21   |
| 霧值(初期)            | 0.4    | 0.5    | 0.6    | 0.6    | 0.6    | 0.7    | 0.4    |
| 霧值(300℃加熱後)       | 0.5    | 0.5    | 0.5    | 0.7    | 0.7    | 0.8    | 0.5    |
| 全光穿透率(初期)         | 86.2   | 87.1   | 88.1   | 88.1   | 87.2   | 86.1   | 89.1   |
| 全光穿透率(300℃加熱後)    | 84.5   | 84.3   | 84.4   | 86.9   | 85.1   | 84.4   | 86.9   |
| 顏色(初期)            | 3.3    | 3.7    | 3.4    | 3.9    | 4.1    | 3.5    | 3.3    |
| 顏色(300℃加熱後)       | 4.9    | 5.2    | 5.1    | 4.9    | 5.3    | 5.1    | 4.9    |
| 翹曲(300℃加熱後)       | 2.7    | 2.9    | 0.7    | 0.5    | 0.4    | 0.4    | 2.1    |

【 0163 】

[表 6]

|                    | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 | 比較例 4 | 比較例 5 | 比較例 6 |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 薄膜                 | 薄膜 E  | 薄膜 E  | 薄膜 F  | 薄膜 G  | 薄膜 K  | 薄膜 L  |
| 無機基板<br>種類         | 玻璃 1  | 玻璃 1  | 玻璃 1  | 玻璃 1  | 玻璃 1  | 玻璃 1  |
| 薄膜處理法              | 氣相法   | 旋轉塗布  | 氣相法   | 氣相法   | 氣相法   | 氣相法   |
| SCA<br>塗布基材        | 玻璃 1  | 玻璃 1  | 玻璃 1  | 玻璃 1  | 玻璃 1  | 玻璃 1  |
| SCA<br>塗布時間        | 5     | 0.5   | 5     | 10    | 10    | 10    |
| 初期剝離強度<br>(N/cm)   | 0.82  | 0.90  | 1.60  | 0.77  | 1.9   | 1.2   |
| 300°C加熱後剝離強度(N/cm) | 2.9   | 2.5   | 4.7   | 3.4   | 4.1   | 6.1   |
| 霧值(初期)             | 0.3   | 0.3   | 0.2   | 0.6   | 0.4   | 0.6   |
| 霧值(300°C加熱後)       | 0.4   | 0.4   | 0.4   | 0.6   | 0.5   | 0.6   |
| 全光穿透率(初期)          | 87    | 87    | 87    | 88    | 86    | 88    |
| 全光穿透率(300°C加熱後)    | 86    | 85    | 84    | 86    | 85    | 86    |
| 顏色(初期)             | 2.0   | 2.0   | 3.6   | 2.9   | 3.3   | 4.2   |
| 顏色(300°C加熱後)       | 6.3   | 5.8   | 5.4   | 6.2   | 5.5   | 5.0   |
| 翹曲(300°C加熱後)       | 6.7   | 9.6   | 9.3   | 10.4  | 11.4  | 10.1  |

【 符 號 說 明 】

【 0164 】

- 1:流 量 計
- 2:氣 體 導 入 口
- 3:藥 液 桶 (矽 烷 偶 合 劑 槽 )
- 4:溫 水 槽 (熱 水 浴 )
- 5:加 熱 器
- 6:處 理 室 (腔 室 )
- 7:基 材
- 8:排 氣 口
- 11:第 1 透 明 高 耐 熱 薄 膜 層
- 12:第 2 透 明 高 耐 熱 薄 膜 層

- 13:矽烷偶合劑層
- 14:無機基板
- 15:電子裝置
- 16:附電子裝置之薄膜
- 17:積層體
- 18:平台

## 【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種積層體，其係實質上不使用接著劑之透明高耐熱薄膜與無機基板之積層體，其中該透明高耐熱薄膜與該無機基板之剝離強度為  $0.3\text{N/cm}$  以下，該透明高耐熱薄膜之 CTE 為  $50\text{ppm/K}$  以下。

【請求項 2】如請求項 1 之積層體，其中該透明高耐熱薄膜為 2 層以上的積層構成，且第 1 透明高耐熱薄膜層與第 2 透明高耐熱薄膜層的界面交雜的厚度為  $800\text{nm}$  以下，第 1 透明高耐熱薄膜層係與該無機基板接觸，而第 2 透明高耐熱薄膜層並未與無機基板接觸而與該第 1 透明高耐熱薄膜層鄰接。

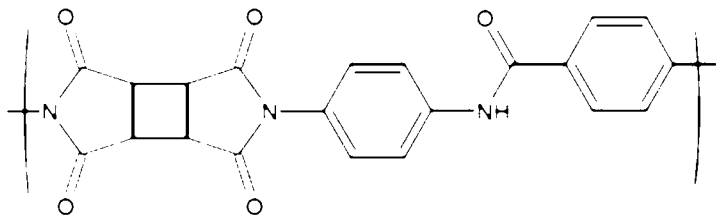
【請求項 3】如請求項 1 或 2 之積層體，其中該透明高耐熱薄膜為 2 層以上的積層構成，且以與該無機基板接觸之第 1 透明高耐熱薄膜層單獨之 CTE 為  $20\text{ppm/K}$  以下。

【請求項 4】如請求項 1 至 3 中任一項之積層體，其中該透明高耐熱薄膜為 2 層以上的積層構成，且與該無機基板接觸之第 1 透明高耐熱薄膜層為透明聚醯亞胺。

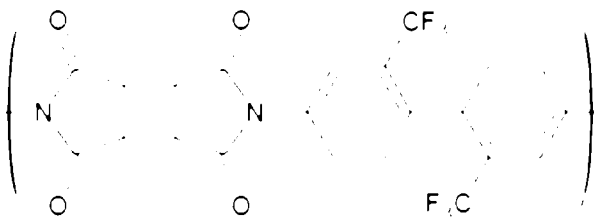
【請求項 5】如請求項 1 至 4 中任一項之積層體，其中該透明高耐熱薄膜為 2 層以上的積層構成，且不與該無機基板接觸之第 2 透明高耐熱薄膜層的至少一層為透明聚醯亞胺。

【請求項 6】如請求項 1 至 5 中任一項之積層體，其中該透明高耐熱薄膜為 2 層以上的積層構成，且與該無機基板接觸之第 1 透明高耐熱薄膜層含有式 1 之結構及/或

式 2 之結構，



式1

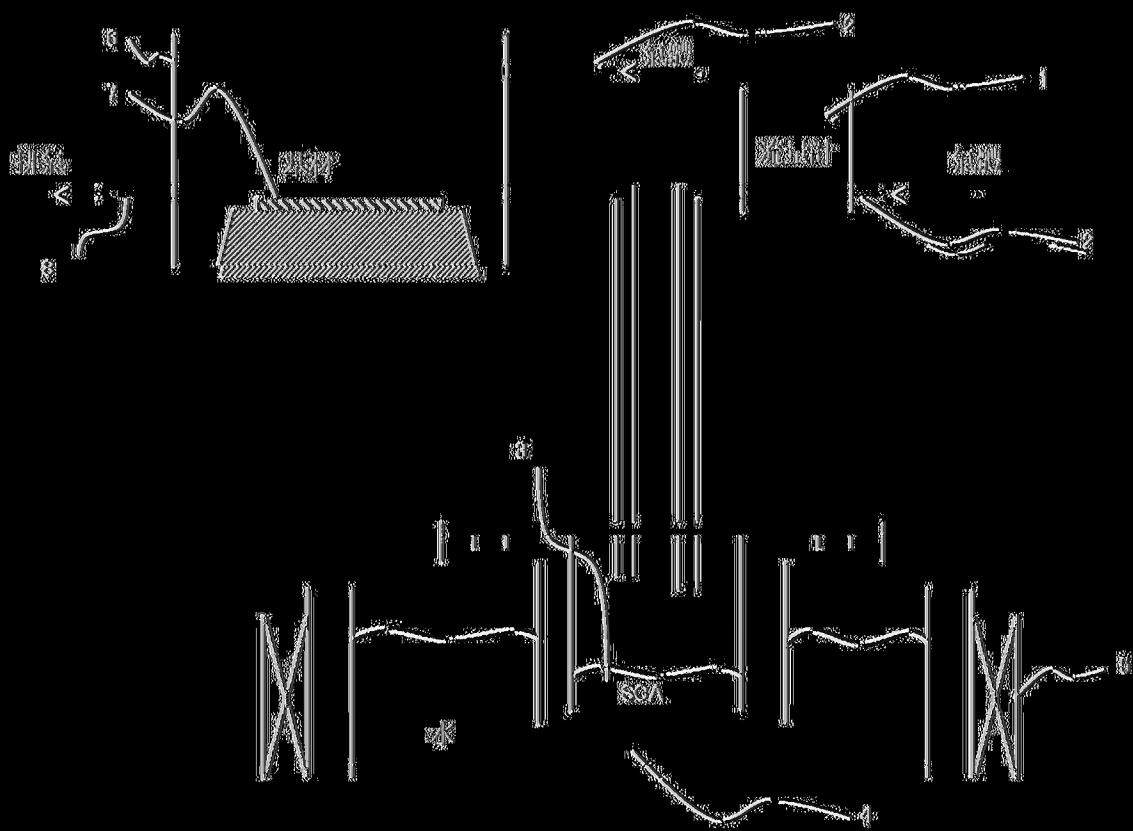


式2

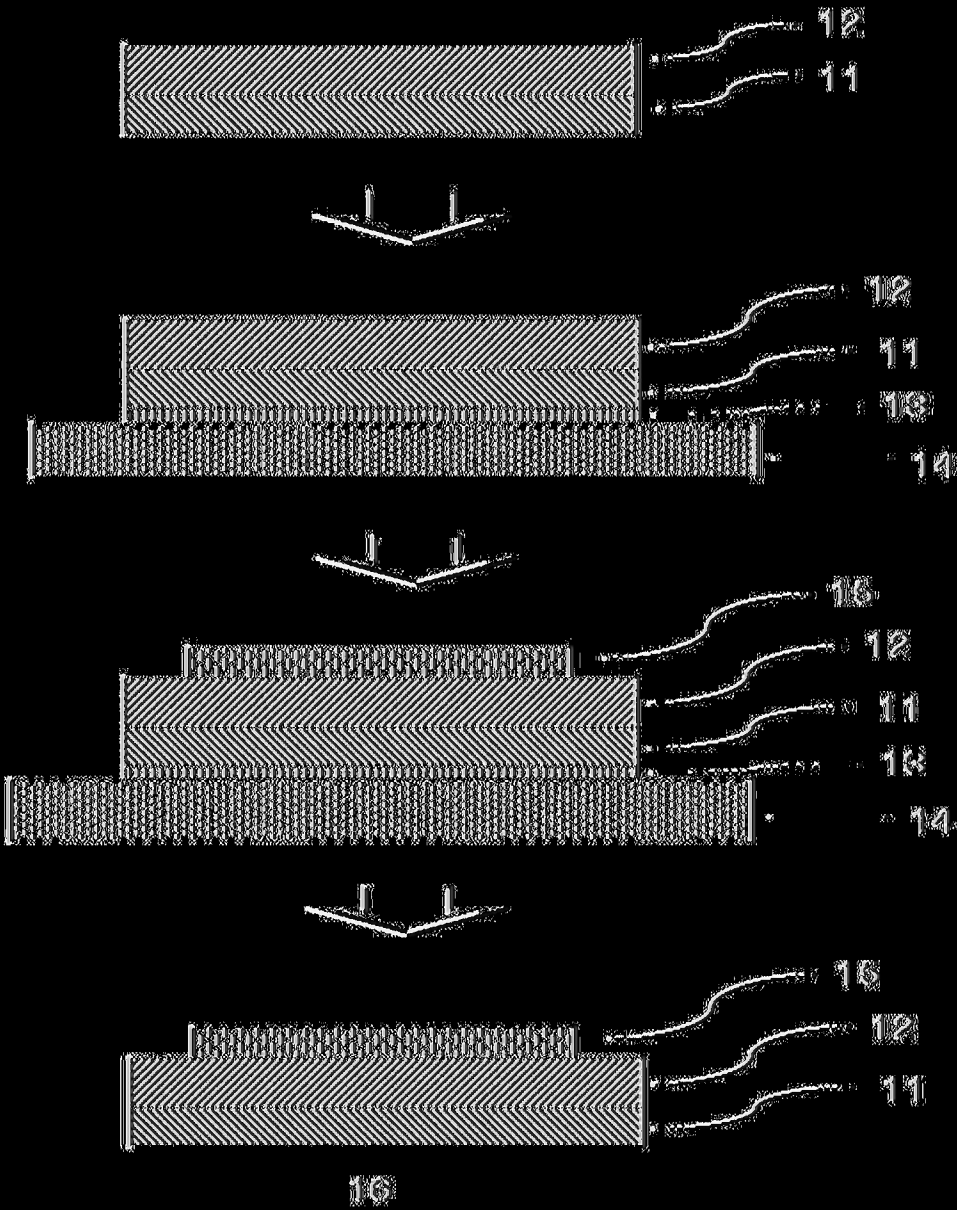
【請求項 7】如請求項 1 至 6 中任一項之積層體，其中該無機基板的長邊為 300mm 以上。

【請求項 8】一種附電子裝置之薄膜的製造方法，其係於請求項 1 至 7 中任一項之積層體之透明高耐熱薄膜上形成電子裝置，接著從無機基板剝離。

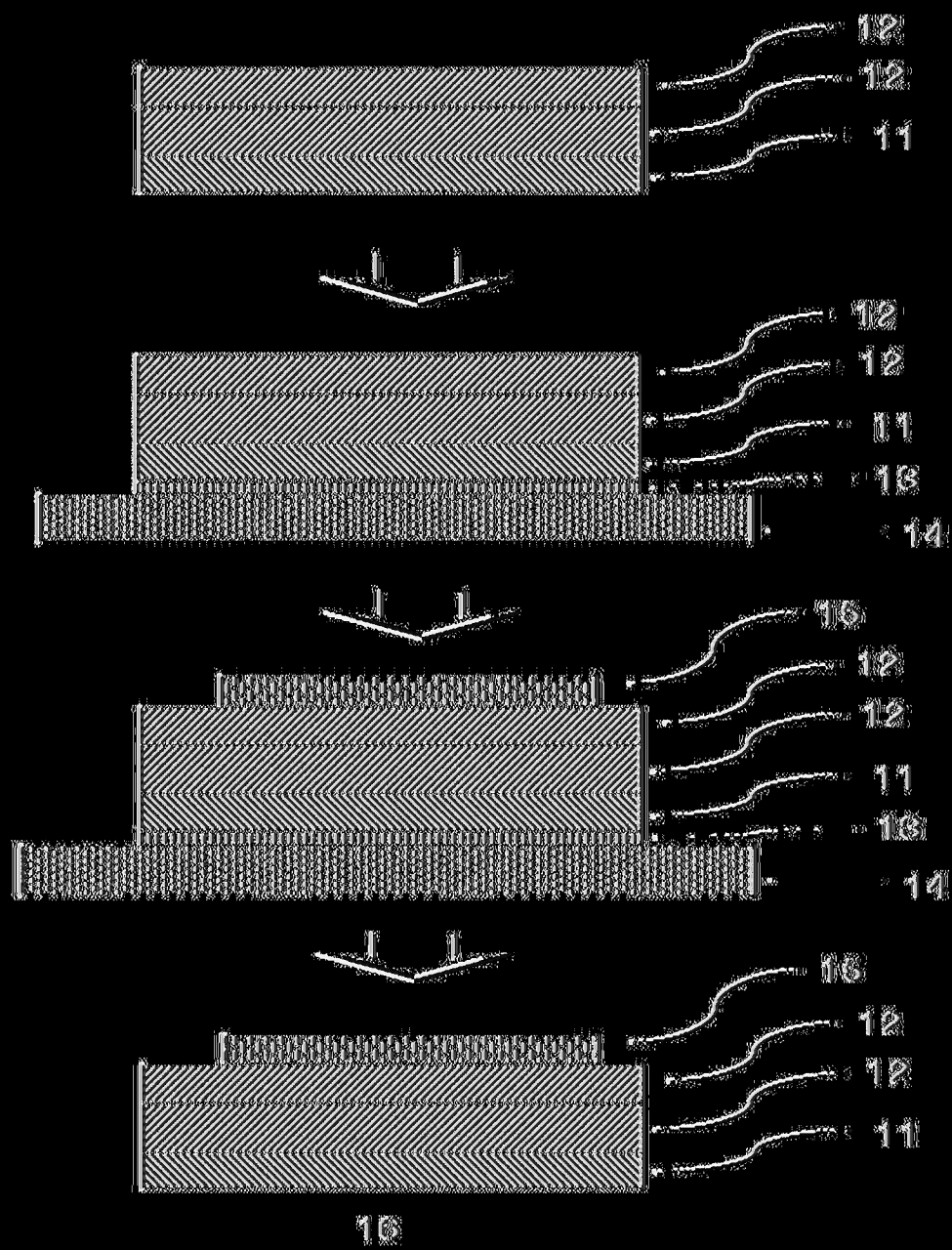
|(發明圖式)|

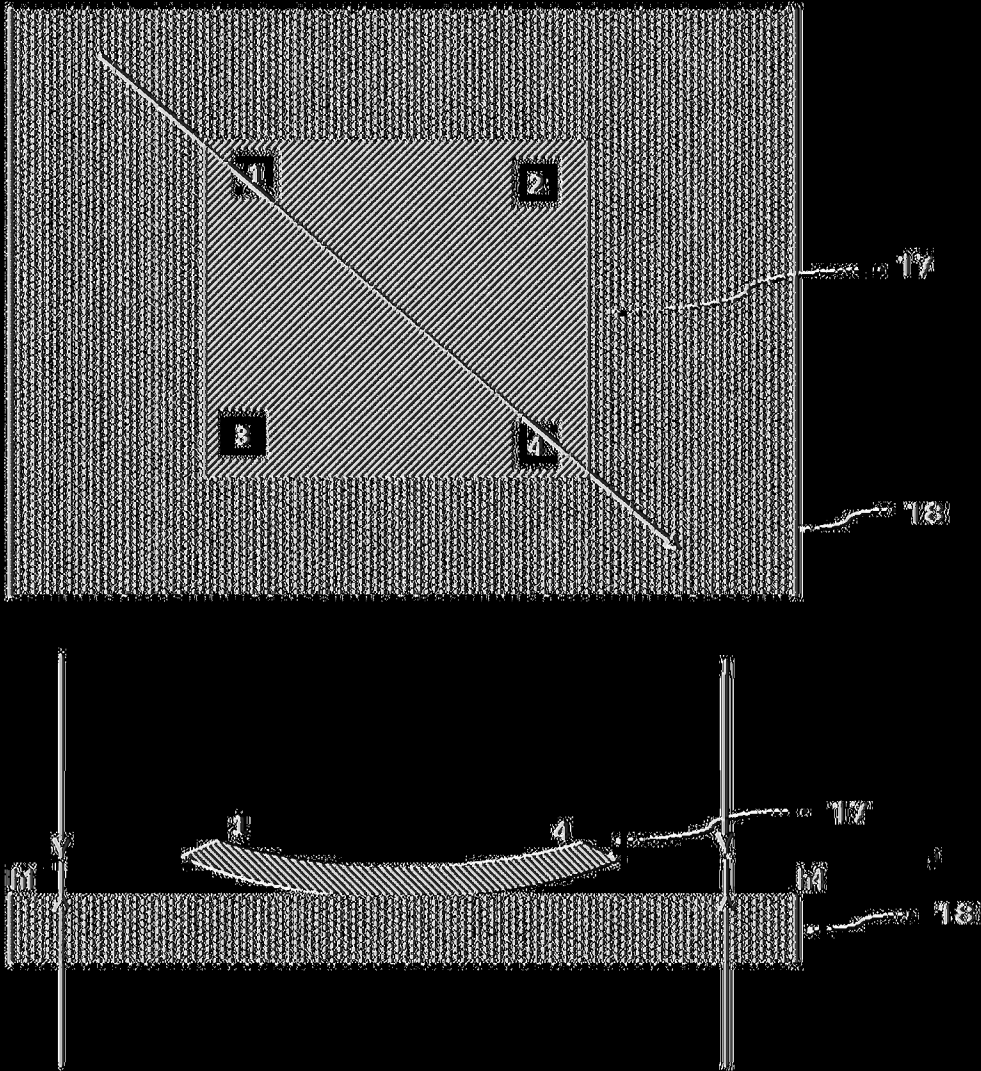


|( 圖 1 )|



[( 図 2 )]


$$|(\left[\begin{smallmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{smallmatrix}\right] 3)|$$



( 17 4 )