



(21)申請案號：113103476 (22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 01 月 30 日

(51)Int. Cl. : **B32B27/20 (2006.01)** **B32B27/30 (2006.01)**
B32B27/36 (2006.01) **B32B7/02 (2019.01)**
G03F7/09 (2006.01)

(30)優先權：2023/02/01 日本 2023-013849
2023/02/16 日本 2023-022399

(71)申請人：日商東麗股份有限公司 (日本) TORAY INDUSTRIES, INC. (JP)
日本

(72)發明人：安島怜甫 YASUJIMA, REIHO (JP)；福田哲 FUKUDA, AKIRA (JP)；金子裕介 KANEKO, YUSUKE (JP)

(74)代理人：賴碧宏；蔡淑美

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 47 頁

(54)名稱
雙軸配向積層聚酯薄膜

(57)摘要

本發明之課題係在於提供一種使用於乾膜光阻的雙軸配向積層聚酯薄膜，其係阻劑塗敷性與大面積之順滑性優異，且可以抑制在細微光阻圖案壁面上產生凹凸，故聚酯薄膜製造步驟之缺陷少且處理性容易，能夠以高產率獲得再現性良好且高解析度之光阻圖案。

其解決手段係一種使用在乾膜光阻支撐體用途上之雙軸配向積層聚酯薄膜，其特徵為，滿足下述(1)~(4)：

(1)為具有易滑樹脂層(X)及由至少 2 層以上所構成之基材層的積層聚酯薄膜，該基材層係具有：具有薄膜表面(A)之 A 層及具有薄膜表面(B)之 B 層。

(2)將不含有粒子之易滑樹脂層(X)積層於薄膜表面(A)側。

(3)與薄膜表面(A)相反側之薄膜表面(B)之算術平均粗糙度 S_{Ra}(B)小於 7nm。

(4)於長邊方向上每 100mm 測定 10 處之易滑樹脂層(X)・薄膜表面(B)間之靜摩擦係數的值全部為 0.4 以上 0.8 以下，動摩擦係數的值全部為 0.3 以上 0.7 以下。



【發明摘要】

【中文發明名稱】

雙軸配向積層聚酯薄膜

【中文】

本發明之課題係在於提供一種使用於乾膜光阻的雙軸配向積層聚酯薄膜，其係阻劑塗敷性與大面積之順滑性優異，且可以抑制在細微光阻圖案壁面上產生凹凸，故聚酯薄膜製造步驟之缺陷少且處理性容易，能夠以高產率獲得再現性良好且高解析度之光阻圖案。

其解決手段係一種使用在乾膜光阻支撐體用途上之雙軸配向積層聚酯薄膜，其特徵為，滿足下述(1)～(4)：

(1)為具有易滑樹脂層(X)及由至少 2 層以上所構成之基材層的積層聚酯薄膜，該基材層係具有：具有薄膜表面(A)之 A 層及具有薄膜表面(B)之 B 層。

(2)將不含有粒子之易滑樹脂層(X)積層於薄膜表面(A)側。

(3)與薄膜表面(A)相反側之薄膜表面(B)之算術平均粗糙度 $SRa(B)$ 小於 7nm 。

(4)於長邊方向上每 100m 測定 10 處之易滑樹脂層(X)・薄膜表面(B)間之靜摩擦係數的值全部為 0.4 以上 0.8 以下，動摩擦係數的值全部為 0.3 以上 0.7 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】

雙軸配向積層聚酯薄膜

【技術領域】

【0001】本發明係關於雙軸配向積層聚酯薄膜。

【先前技術】

【0002】雙軸配向積層聚酯薄膜係基於其適當的強韌性、熱安定性、平滑性、透明性、經濟性等的觀點，而廣泛地作為陶瓷電容器製造時之陶瓷漿料、印刷配線基板電路形成用之乾膜光阻等之轉印材料來加以使用。

【0003】乾膜光阻係為了形成印刷配線基板、半導體封裝、可撓性基板等之電路而使用。乾膜光阻係在使感光層(光阻層)塗布於作為支撐體之聚酯薄膜上之後，作成為以由聚乙烯薄膜、聚丙烯薄膜、聚酯薄膜等所構成之保護薄膜(覆蓋薄膜)夾住的結構。

【0004】若要使用此乾膜光阻來製作導體電路，一般係採用如下所述步驟。

1)從乾膜光阻剝離下保護薄膜，以所露出之阻劑層之表面與基板上之銅箔等之導電性基材層之表面密接的方式，將基板/導電性基材層予以層合的步驟。

2)接著，將已刻印導體電路圖案之光罩置於由聚酯薄膜所構成之支撐體上，由其上方，將紫外線照射於以感光性樹脂為主體之阻劑層，使其進行曝光的步驟。

3)其後，在剝離下光罩及聚酯薄膜之後，利用溶劑來溶解、去除阻劑層中之未反應部分的步驟。

4)接下來，利用酸等進行蝕刻，來溶解、去除導電性基材層中之已露出部分的步驟。

5)的步驟之後，阻劑層中之光反應部分與對應於此光反應部分之導電性基材層部分依其原樣殘留，其後，經由去除掉殘存之阻劑層的步驟，而形成基板上之導體電路。

【0005】針對屬於支撐體之聚酯薄膜，係要求有效穿透紫外線之透明性、可塗布均勻厚度之阻劑的平滑性、用以使製造乾膜光阻時之處理性優化的順滑性。

【0006】在屬於支撐體之聚酯薄膜之順滑性不佳的情形下，於將聚酯薄膜捲取成滾筒狀時，會發生皺褶狀、粒狀的缺陷，而成為無法均勻塗布阻劑等之產率降低的原因。

【0007】為了使如此聚酯薄膜之處理性、捲取性變得良好，係有採用使聚酯薄膜中含有粒子作為滑劑，在聚酯薄膜之表面形成細微突起的方法。

【0008】然而，近年來，伴隨著 IT 機器的小型化、輕量化，而要求可高解析度地達成印刷配線基板之細微配線圖案的乾膜光阻支撐體用聚酯薄膜，於曝光步驟時照射紫外線之際，作為滑劑而使用之粒子和因粒子所導致之突起會引起紫外線之散射、反射，而產生細微配線之解析度降低、缺陷等之問題。

【0009】在專利文獻 1 中，係揭示一種光阻用聚酯薄膜，其係藉由在阻劑塗布面之反面側上積層不含有平均粒徑大於 40nm 之粒子、十點平均粗糙度(SRz)為 100

～700nm 之易滑樹脂層，而透明性、易滑性、光阻圖案之側面之凹凸性及解析度優異且缺陷少、處理性容易。

【0010】又，在專利文獻 2 中，係提案一種乾膜光阻用聚酯薄膜，其係於表面上具備以 10～2900ppm 之質量比例包含平均粒徑 0.03～0.200 μm 之粒子而不含粒徑 0.300 μm 以上之粒子的粒子含有層，且前述粒子含有表面層包含平均粒徑 0.005～0.150 μm 之粒子。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0011】

[專利文獻 1]日本特開 2004-361446 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2022-19775 號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0012】然而，即便是該等前述之提案，也難以滿足高解析度化的要求，無法充分解決在顯影後之阻劑的圖案化時出現以作為滑劑而使用之粒子等為原因之歪斜和缺漏、光阻圖案壁面之狀態不佳等之缺陷，而依然要求朝向高解析度化的品質提升。

【0013】又，為了獲得高解析度之配線圖案，而減少粒子之添加量、縮小尺寸，其結果是在薄膜製造步驟、上述乾膜光阻製造步驟中，產率降低，特別是在以薄膜滾筒形式捲取時等，使用在長邊方向上連續之聚酯薄膜的情形下，若有包含任何一部分順滑性不佳之處，則會顯眼地發生與薄膜捲取性有關的問題，故也必須達

成生產性(薄膜捲取性)提升的要求。

【0014】有鑑於該等情事，本發明之目的係著眼於關於如上所述般之高解析度乾膜光阻用基材薄膜的問題，而在於提供一種使用於乾膜光阻的雙軸配向積層聚酯薄膜，其係阻劑塗敷性與大面積之順滑性優異，且可以抑制在細微光阻圖案壁面上產生凹凸，聚酯薄膜製造步驟之缺陷少且處理性容易，能夠以高產率獲得高解析度之光阻圖案。

[用以解決課題之手段]

【0015】本發明係具有以下之特徵。

[I]一種使用在乾膜光阻支撐體用途上之雙軸配向積層聚酯薄膜，其特徵為，滿足下述(1)~(4)：

(1)為具有易滑樹脂層(X)及由至少 2 層以上所構成之基材層的積層聚酯薄膜，該基材層係具有：具有薄膜表面(A)之 A 層及具有薄膜表面(B)之 B 層。

(2)將不含有粒子之易滑樹脂層(X)積層於薄膜表面(A)側。

(3)與薄膜表面(A)相反側之薄膜表面(B)之算術平均粗糙度 $SRa(B)$ 小於 7nm。

(4)於長邊方向上每 100m 測定 10 處之易滑樹脂層(X)・薄膜表面(B)間之靜摩擦係數的值全部為 0.4 以上 0.8 以下，動摩擦係數的值全部為 0.3 以上 0.7 以下。

[II]如[I]之雙軸配向積層聚酯薄膜，其中易滑樹脂層(X)之十點平均表面粗糙度 $SRz(X)$ 與薄膜表面(B)之十點平均表面粗糙度 $SRz(B)$ 均為 10nm 以上 70nm 以下。

[III]如[I]或[II]之雙軸配向積層聚酯薄膜，其中積層於薄膜表面(A)之易滑樹脂(X)之中間點玻璃轉移溫度為 40℃以上。

[IV]如[I]之雙軸配向積層聚酯薄膜，其不含有體積平均粒徑 0.150 μm 以上之粒子。

[V]如[I]之雙軸配向積層聚酯薄膜，其中在前述 A 層中，透過雷射顯微鏡觀察 10 次長邊方向 0.88cm×寬度方向 1.16cm 之區域時所存在之長徑 15.0 μm 以上之粗大物的數量為 5 個以下，長徑 10.0 μm 以上且小於 15.0 μm 之粗大物的數量為 30 個以下，長徑 1.0 μm 以上且小於 10.0 μm 之粗大物的數量為 1500 個以下。

[VI]如[I]之雙軸配向積層聚酯薄膜，其中在前述 A 層與 B 層之間所設置之不具有薄膜表面的 C 層中，透過雷射顯微鏡觀察 10 次長邊方向 0.88cm×寬度方向 1.16cm 之區域時所存在之長徑 15.0 μm 以上之粗大物的數量為 5 個以下，長徑 10.0 μm 以上且小於 15.0 μm 之粗大物的數量為 30 個以下，長徑 1.0 μm 以上且小於 10.0 μm 之粗大物的數量為 1500 個以下。

[VII]如[I]之雙軸配向積層聚酯薄膜，其中積層於薄膜表面(A)之易滑樹脂的表面比電阻值為 $1.0 \times 10^{12} \Omega$ 以下。

[發明之效果]

【0016】如根據本發明，則可以提供一種使用於乾膜光阻之雙軸配向積層聚酯薄膜，其係阻劑塗敷性與大面積之順滑性優異，且可以抑制在細微光阻圖案壁面上

產生凹凸，故聚酯薄膜製造步驟之缺陷少且處理性容易，能夠以高產率獲得再現性良好且高解析度之光阻圖案。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

[用以實施發明的形態]

【0017】以下，針對本發明，連同較佳實施形態一起詳細說明。

【0018】本發明之雙軸配向積層聚酯薄膜(以下，亦稱為聚酯薄膜)係聚酯薄膜的其中一面(將該面設為表面(B))之算術平均表面粗糙度 $SRa(B)$ 必須小於 $7nm$ 。更佳的是 $SRa(B)$ 小於 $5nm$ 。本發明之雙軸配向積層聚酯薄膜係藉由達成該範圍之表面粗糙度，而能夠獲得作為乾膜光阻使用時之良好的平滑性，可以形成均勻的光阻層。於 $SRa(B)$ 為 $7nm$ 以上的情形下，在作為乾膜光阻使用時，會產生塗布漏失(coating omission)、轉印不佳而不適用。若要將 B 層之表面粗糙度設成上述範圍，可以藉由使後述之特定的有機粒子或無機粒子於構成 B 層之聚酯樹脂中含有特定量而達成。

【0019】本發明之雙軸配向積層聚酯薄膜係以聚酯薄膜之易滑樹脂層(X)之十點平均表面粗糙度 $SRz(X)$ 與另一表面(B)之 $SRz(B)$ 均為 $10nm$ 以上 $70nm$ 以下為佳，更佳的是 $20nm$ 以上 $60nm$ 以下。本發明之聚酯薄膜係藉由達成該範圍之表面粗糙度，而能夠獲得具有作為乾膜

光阻使用時之適當平滑性的順滑性，可以形成均勻的光阻層，而且，在聚酯薄膜之大面積中，可以連續得到良好的摩擦係數。於 $SR_z(B)$ 大於 $70nm$ 的情形下，在作為乾膜光阻使用時，會產生塗布漏失、轉印不佳。又，在 $SR_z(X)$ 與 $SR_z(B)$ 的其中之一大於 $70nm$ 的情形下，會引起位於薄膜表面之突起所造成之牽扯，造成如錨定效應般的效果，所以會產生引起摩擦係數增加的部分，而於聚酯薄膜之大面積中無法連續得到良好的摩擦係數。又，當 $SR_a(X)$ 與 $SR_a(B)$ 其中之一小於 $10nm$ 時，於將聚酯薄膜以薄膜滾筒形式捲取時的空氣去除性變得不充分，會產生捲繞偏差。若要將 A 層、B 層之表面粗糙度設成上述範圍，可以藉由將後述之易滑樹脂層設置於 A 面上、使構成具有 B 面之層(B 層)的聚酯樹脂中含有特定量之後述的特定之有機粒子或無機粒子而達成。

【0020】本發明之雙軸配向積層聚酯薄膜係必須是於長邊方向上每 $100m$ 測定 10 處之易滑樹脂層(X)・薄膜表面(B)間之靜摩擦係數的值全部為 0.4 以上 0.8 以下，動摩擦係數的值全部為 0.3 以上 0.7 以下。本發明之聚酯薄膜係藉由達成該範圍之靜摩擦係數與動摩擦係數，而在塗布時、轉印時，即便是大面積也可以賦予良好的處理性，能夠以高產率獲得光阻圖案。於長邊方向上每 $100m$ 測定 10 處之易滑樹脂層(X)・薄膜表面(B)間之靜摩擦係數超過 0.8 的情形，或者是動摩擦係數超過 0.7 的情形，由於會產生塗布時、轉印時之處理性惡化的部分，所以在聚酯薄膜的大面積中，無法維持良好的

處理性，會引起產率的降低。又，在長邊方向上每 100m 測定 10 處之易滑樹脂層(X)・薄膜表面(B)間之靜摩擦係數小於 0.4 的情形，或者是動摩擦係數小於 0.3 的情形，由於順滑性過於良好，而在將聚酯薄膜以薄膜滾筒形式捲取時會引起捲繞偏差。若要將長邊方向上每 100m 測定 10 處之易滑樹脂層(X)・薄膜表面(B)間之靜摩擦係數與動摩擦係數設成上述範圍，可以藉由將後述之易滑樹脂層設置於 A 面上、將易滑樹脂層(X)與薄膜表面(B)之表面粗糙度設在上述範圍內而達成。

【0021】本發明之雙軸配向積層聚酯薄膜係基於提高薄膜之順滑性且穿透性亦提升的觀點，而使用具有 2 層以上之積層結構的基材層。本發明之雙軸配向積層聚酯薄膜係在具有 2 層之積層結構的情形，宜為 A 層/B 層之 2 種 2 層之積層結構。當為 A 層/B 層之 2 種 2 層之積層結構時，由於分別針對易滑樹脂層(X)表面(及 A 層之薄膜表面(A))、B 層之薄膜表面(B)賦予適當的特性變得容易，故較佳。在具有 3 層之積層結構的情形，可為 A 層/C 層/B 層之 3 種 3 層之積層結構、其他的積層構成。當為 A 層/C 層/B 層之 3 種 3 層之積層結構時，能夠分別針對易滑樹脂層(X)表面(及 A 層之薄膜表面(A))、B 層之薄膜表面(B)賦予適當的特性。於將阻劑層積層在薄膜表面(B)側時，係以從易滑樹脂層(X)表面側進行紫外線曝光的方式使用。又，在將覆蓋薄膜貼合於阻劑層並予以捲取時，易滑樹脂層(X)表面(表面(A))側變成是與覆蓋薄膜接觸的面。另外，所謂的薄膜表面係指包含

薄膜長邊方向、寬度方向的表面。

【0022】作為構成本發明之聚酯薄膜的聚酯系樹脂，較佳的是至少 70 莫耳 % 以上為由來自於以二羧酸與二醇、及該等之酯形成性衍生物為主要構成成分之單體或低聚物的聚合而得到之聚酯。就本發明來說，作為二羧酸，宜使用芳香族二羧酸。

【0023】作為芳香族二羧酸，較佳為例如對苯二甲酸、2,6-萘二羧酸等，特佳為對苯二甲酸。該等之酸成分係可僅使用 1 種，也可合併使用 2 種以上，也可以將間苯二甲酸等之其他芳香族二羧酸、或脂肪酸予以局部共聚。

【0024】又，作為二醇成分，可列舉有例如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、新戊二醇等。其中，宜使用乙二醇。該等之二醇成分係可僅使用 1 種，也可合併使用 2 種以上。

【0025】作為本發明之雙軸配向積層聚酯薄膜所使用之聚酯，較佳可列舉有聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、及其共聚物、聚對苯二甲酸丁二酯及其共聚物、聚萘二甲酸丁二酯及其共聚物，甚至是聚對苯二甲酸己二酯及其共聚物、聚萘二甲酸己二酯及其共聚物等，基於性能及經濟性的觀點，特佳為聚對苯二甲酸乙二酯。

【0026】本發明之雙軸配向積層聚酯薄膜所使用之聚酯係能夠以習知方法來加以製造。可以採用例如：藉由使酸成分與二醇成分直接進行酯化反應之後，在減壓

下加熱該反應之生成物，去除掉剩餘的二醇成分，並使其進行聚縮合來加以製造的方法；藉由使用二烷酯作為酸成分，使此與二醇成分進行酯化交換反應之後，使其與上述同樣地進行聚縮合來加以製造的方法等。此時，因應需要，也可以使用作為反應觸媒之習知的鹼金屬、鹼土金屬、錳、鈷、鋅、銻、鍺、鈦化合物等。

【0027】本發明之雙軸配向積層聚酯薄膜所使用之聚酯的固有黏度宜為 0.50dl/g 以上且小於 0.80dl/g 。更佳為 0.55dl/g 以上且小於 0.70dl/g 。

【0028】本發明之雙軸配向積層聚酯薄膜係必須進行雙軸配向。本發明中之雙軸配向係指利用常法將未延伸(未配向)在二維方向上延伸後的狀態(在廣角 X 射線繞射中呈現雙軸配向之圖案者)。延伸係可採用逐次雙軸延伸、同時雙軸延伸。逐次雙軸延伸係可以縱-橫各實施 1 次在長邊方向(縱)及寬度方向(橫)上進行延伸的步驟，也可以分別實施 2 次，如縱-橫-縱-橫等。

【0029】本發明之雙軸配向積層聚酯薄膜係薄膜的總厚度宜為 $10\mu\text{m}$ 以上且小於 $50\mu\text{m}$ 。特佳為 $12\mu\text{m}$ 以上且小於 $40\mu\text{m}$ 。就總厚度小於 $10\mu\text{m}$ 來說，會因為強度不足而在加工步驟中的處理變難，而就 $50\mu\text{m}$ 以上來說，有變得難以防止透光率及霧度值之惡化的情形，又，有經濟性亦惡化的情形。

【0030】構成薄膜之表面的 B 層之積層厚度宜為 $0.1\mu\text{m}$ 以上且小於 $2\mu\text{m}$ ，更佳為 $0.2\mu\text{m}$ 以上且小於 $1.8\mu\text{m}$ 。在小於 $0.1\mu\text{m}$ 的情形，添加在聚酯層之粒子的

脫落變大，而當成為 $2\mu\text{m}$ 以上時，則為了防止前述霧度惡化而必須進一步減少所添加之粒子的平均徑及添加量，有變得難以兼具加工特性的情形。

【0031】本發明之雙軸配向積層聚酯薄膜係在能夠獲得本發明之效果的範圍，也可含有粒子。作為所含有之粒子，可以使用有機、無機之粒子，而可以列舉例如氧化矽、碳酸鈣、凝聚氧化鋁、矽酸鋁、雲母、黏土、滑石、硫酸鋇等，作為有機系，則可以列舉例如聚醯亞胺系樹脂、烯烴或改性烯烴系樹脂、交聯聚苯乙烯系樹脂、聚矽氧樹脂等。在採用該等粒子時，為了抑制透光率及霧度值之上升，基於抑制添加粒子周邊產生空孔的觀點，可以較佳採用以界面活性劑等將粒子表面予以表面改質，改善與聚酯的親和性之方法。又，粒子形狀接近球狀，此外，與聚酯之折射率的差較小者係可以抑制紫外線通過薄膜層內時的散射光而為較佳，特佳為膠體二氧化矽、有機粒子，進一步合適的是聚矽氧粒子、交聯聚苯乙烯粒子。其中，利用乳化聚合製備之由苯乙烯-二乙烯基苯共聚物所構成之交聯聚苯乙烯粒子係粒子形狀接近真球、粒徑分布均勻，可以謀求均勻的突起形成，而為較佳。

【0032】也可連同前述粒子一起含有凝聚氧化鋁。於此，凝聚氧化鋁係表示平均一次粒徑 5nm 以上且小於 30nm 之粒子凝聚數個至數百個而成者。凝聚氧化鋁之平均一次粒徑係以 8nm 以上且小於 15nm 之平均一次粒徑更佳。該凝聚氧化鋁係能夠採用以無水氯化鋁為原料

之火焰水解法、或藉由烷氧化物氧化鋁之水解等而製造出之物。凝聚氧化鋁係其結晶型已知有 δ 型、 θ 型、 γ 型等，特佳係可使用 δ 型氧化鋁。關於該等凝聚氧化鋁，係藉由於聚酯聚合時添加而可供使用，例如，以聚酯聚合時之原料的一部分之乙二醇之漿料的形式，施行砂粒研磨機等之粉碎、分散，並進行精密過濾，藉此而可以獲得平均二次粒徑 $0.01\mu\text{m}$ 以上且小於 $0.2\mu\text{m}$ 之凝聚氧化鋁。在將如此而獲得之凝聚氧化鋁添加至薄膜中的情形下，由於雙軸延伸而配置在面方向上，故實質上不會形成突起，對於表面粗糙度的影響少，且穿透性優良，從而能夠抑制霧度值的上升。藉由含有凝聚氧化鋁，則可以大大地獲得薄膜表面之基底補強效果，耐磨耗性提升，能夠得到抑制住在與延伸時之滾筒接觸時所產生之凹坑缺陷的效果。凝聚氧化鋁係以在構成表層(B 層)之聚酯樹脂組成物中含有為佳，相對於聚酯樹脂組成物整體，其含量較佳為 0.1 質量%以上且小於 5 質量%。

【0033】作為所含有之粒子的尺寸，較佳為不含體積平均粒徑 $0.150\mu\text{m}$ 以上之粒子。在包含體積平均粒徑 $0.150\mu\text{m}$ 以上之粒子的情形下，會因為表面上所形成之凹凸、粒子的凝聚，而在曝光步驟之光的人射角度變得不均勻，光變得容易散射，所以會在光阻圖案壁面上產生凹凸。

【0034】關於薄膜表面所含有之粒子的粒徑，係依據以下進行測定。利用電漿低溫灰化處理法從薄膜去除掉聚合物，使粒子露出。處理條件係選擇雖聚合物會被

灰化但極力不使粒子受到傷害的條件。以掃描型電子顯微鏡(SEM；日立製作所股份有限公司製 S-4000 型)觀察處理後之試料，將粒子影像輸入至影像分析器(NIRECO 股份有限公司製 LUZEX_AP)中，測定相當於等效圓的直徑，求取粒子之體積平均粒徑。SEM 之倍率係依據粒徑而在 5000~20000 倍之中適當選擇。任意變換觀察處，測定至少粒子數 5000 個之粒子的體積平均粒徑，將其平均值作為粒子之體積平均粒徑。又，根據該結果，將以 0nm 為起點，依每 10nm 間隔之階級所表示之粒徑繪製在橫軸，將具有該粒徑之粒子的個數繪製在縱軸，製作出粒度分布圖表，求取具有極大值之粒徑。

【0035】就提供高解析度之光阻圖案之雙軸配向積層聚酯薄膜來說，重要的雖然是儘可能地減少成為光阻圖案缺陷原因之薄膜中所含滑劑的量，但是藉由減少滑劑的量，聚酯薄膜之順滑性會惡化，聚酯薄膜本身、乾膜光阻製造步驟中之捲取性會惡化等，產率降低。在本發明中，將易滑樹脂層積層於阻劑塗布層之反面側之薄膜表面(A)上。

【0036】作為易滑樹脂層所使用之基底的樹脂，並沒有特別限定，可列舉有例如聚酯系、丙烯酸系、聚胺基甲酸酯系樹脂，也可使用該等之混合物、共聚物等。

【0037】作為構成易滑樹脂層(X)之樹脂，基於塗布性與成本面的觀點，較佳為水分散性聚酯系樹脂、水分散性丙烯酸系樹脂，而基於兼具順滑性、透明性的觀

點，進而特佳的是丙烯酸系共聚物。

【0038】作為水分散性丙烯酸系樹脂，可列舉有例如丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、N-羥甲基丙烯醯胺、N-丁氧基丙烯醯胺、甲基丙烯酸 2-羥基乙酯、丙烯酸 2-羥基乙酯等之單體的共聚物等。

【0039】在該等水分散性丙烯酸系樹脂中，平均乳膠粒徑較佳為 50nm~200nm，更佳為 70nm~150nm 之範圍。藉由使用平均乳膠粒徑為該範圍之水分散性丙烯酸系樹脂，則可以達成上述易滑樹脂層(X)表面之十點平均表面粗糙度 $SR_z(X)$ 範圍。本發明中之乳膠粒徑係指分散於乳膠中之一個膠體分散粒子的長徑尺寸。在該乳膠乾燥後，散佈於薄膜表面之丙烯酸系樹脂之膠體分散粒子經由延伸及熱處理步驟而被熔融、凝聚，藉此而在薄膜表面上形成細微且扁平之突起。

【0040】易滑樹脂層之中間點玻璃轉移點溫度較佳為 40℃以上，更佳為 60℃以上。於中間點玻璃轉移點溫度小於 40℃的情形下，易滑樹脂層的表面之黏彈性變高，所以或而順滑性惡化，或而產生結塊。中間點玻璃轉移點溫度的上限並無特別限定，基於塗布性等的觀點，通常宜為 150℃以下之樹脂。

【0041】又，只要在不損及本發明之效果的範圍，則相對於丙烯酸系樹脂之固體成分，也可添加較佳為 4~30wt%、更佳為 10~20wt%之甲基纖維素、乙基纖維素等之纖維素系高分子。

【0042】為使本發明之易滑樹脂層之密接性、機械

強度提升，只要在不曾損及本發明之效果的範圍，亦可添加交聯結合劑。作為交聯結合劑，只要為與丙烯酸系樹脂中所存在之官能基，例如羥基、羧基、縮水甘油基、醯胺基等進行交聯反應的交聯劑，則沒有特別限定，作為具代表性之物，能夠列舉有經羥甲基化或羥烷基化之脲系、三聚氰胺系、丙烯酸醯胺系、聚醯胺系樹脂、環氧化合物、異氰酸酯化合物、吡環丙烷化合物、噁唑啉化合物等。該等交聯結合劑係可以單獨使用，因應狀況亦可以合併使用 2 種以上。所添加之交聯結合劑的量係可依據交聯劑種類而適當選擇，通常是相對於樹脂固體成分 100 重量份，較佳為 0.01~50 重量份，更佳為 0.1~20 重量份。添加量小於 0.01 重量份，則由交聯所致之效果低，而當超過 50 重量份，則塗布性惡化而不佳。

【0043】又，只要在不曾損及本發明之效果的範圍，也可添加抗靜電劑於易滑樹脂層，較佳的是積層於薄膜表面(A)之易滑樹脂的表面比電阻值為 $1.0 \times 10^{12} \Omega$ 以下。藉由添加抗靜電劑，則能夠防止製造光阻薄膜時因靜電所造成之碎屑、異物的附著。作為抗靜電劑，只要是顯示出與構成樹脂層之樹脂的相容性者，則沒有特別限定，作為抗靜電效果優異者，例如為具有磺酸金屬鹽基之化合物，具體來說，作為具有磺酸基者，可列舉有聚苯乙烯磺酸酯、月桂基二苯基醚二磺酸酯、硬脂基二苯基醚磺酸酯等。又，作為沒有濕度依存性，特別是在如冬天般之低濕度下也可獲得抗靜電效果的抗靜電劑，

可列舉有例如聚噻吩、聚苯胺等。

【0044】本發明之雙軸配向積層聚酯薄膜之易滑樹脂層(X)不含有粒子。於易滑樹脂層中含有粒子的情形，由於所含有粒子之凝聚，而在曝光步驟之光の入射角度變得不均勻，光變得容易散射，故而光阻圖案壁面上產生凹凸，所以會在高解析度之光阻圖案形成時引起產率的下降。又，在易滑樹脂層中含有粒子的情形，於薄膜、乾膜光阻之製造步驟中，有粒子從易滑樹脂層脫落而污染到步驟的風險。

【0045】就本發明之雙軸配向積層聚酯薄膜之易滑樹脂層來說，平均厚度宜為 3～80nm。

【0046】本發明之雙軸配向積層聚酯薄膜之易滑樹脂層(X)與 B 層之間所存在之中間層(A 層)係宜為實質上不含有粒子。藉由在 A 層中不含粒子，則可以提高聚酯薄膜之透明性，能夠有效穿透紫外線。

【0047】在本發明之雙軸配向積層聚酯薄膜具有易滑樹脂層(X)及基材層，且該基材層為具有具薄膜表面(A)之 A 層與具薄膜表面(B)之 B 層之以 2 層所構成者的情形下，較佳的是：於 A 層中，透過雷射顯微鏡觀察 100 次長邊方向 0.88cm×寬度方向 1.16cm 之區域時所存在之長徑 15.0 μ m 以上之粗大物的數量為 5 個以下，長徑 10.0 μ m 以上且小於 15.0 μ m 之粗大物的數量為 30 個以下，長徑 1.0 μ m 以上且小於 10.0 μ m 之粗大物的數量為 1500 個以下。在前述 A 層中存在該粗大物的情形，在曝光步驟所照射之紫外線會散射，有光阻圖案產生缺

漏的情形。本發明中之所謂的粗大物係指聚酯薄膜中不相溶而存在之固體物、以該固體物為中心核之空孔，而不論是在以單個粒子構成的情形、還是以複數個粒子之凝聚體構成的情形，均視為粗大物。又，本發明所稱粗大物之長徑係指藉由後述之測定方法所檢測出之粗大物之經測定為最長之長度。將粗大物數量設成上述範圍的方法，並沒有特別限定，可列舉有控制在熔融製膜時所使用之異物收集過濾器之網目尺寸的方法等。例如，在藉由共擠出法來進行熔融製膜而獲得時，有效的是使用：於擠出機中收集 $2\mu\text{m}$ 以上之異物 95% 以上的高精度者。

在本發明之雙軸配向積層聚酯薄膜具有易滑樹脂層 (X) 及基材層，且該基材層為具有具薄膜表面 (A) 之 A 層、具薄膜表面 (B) 之 B 層與不具薄膜表面之 C 層之以至少 3 層以上所構成者的情形下，較佳的是：於 C 層中，透過雷射顯微鏡觀察 100 次長邊方向 0.88cm × 寬度方向 1.16cm 之區域時所存在之長徑 $15.0\mu\text{m}$ 以上之粗大物的數量為 5 個以下，長徑 $10.0\mu\text{m}$ 以上且小於 $15.0\mu\text{m}$ 之粗大物的數量為 30 個以下，長徑 $1.0\mu\text{m}$ 以上且小於 $10.0\mu\text{m}$ 之粗大物的數量為 1500 個以下。在前述 A 層中存在該粗大物的情形，在曝光步驟所照射之紫外線會散射，有光阻圖案產生缺漏的情形。

【0048】就本發明之雙軸配向積層聚酯薄膜來說，薄膜霧度較佳為 0.4% 以下，更佳為 0.3% 以下。當薄膜霧度超過 0.4% 時，於將阻劑層積層在聚酯薄膜上之

後，照射紫外線進行曝光時，阻劑層之支撐體的聚酯薄膜所導致之紫外光線散射變大，故而有顯影後之阻劑的圖案化時出現歪斜和缺漏、光阻圖案壁面之狀態惡化的情形、妨礙聚酯薄膜之穿透率的情形。

【0049】在本發明之雙軸配向積層聚酯薄膜中，當尺寸變化率在下述範圍內時，由於可以抑制 DFR 加工步驟中由熱收縮所導致之歪斜、皺褶的發生，故較佳。尺寸變化率係能夠藉由以公知方法來適當調整製膜條件中之弛緩、熱處理等之條件而達成。150℃之尺寸變化率係較佳為長邊方向 3.0%以下、寬度方向 2.0%以下，更佳為長邊方向 0.5%以上 2.8%以下、寬度方向 0.8%以上 1.8%以下。又，100℃之尺寸變化率係長邊方向、寬度方向均以 1.0%以下為佳，以 0.1%以上 0.8%以下之範圍為更佳。就該尺寸變化率來說，當低於上述範圍之下限時，在塗布阻劑層時、層合加工時會發生因鬆弛所造成之平面性不佳，而當高於上限時，則在塗布阻劑層時會因收縮而產生波狀的收縮條紋，變成是平面性不佳，任一情形下均會在阻劑層之塗布厚度上產生不均。

【0050】又，本發明之轉印材料用雙軸配向積層聚酯薄膜滾筒之雙軸配向積層聚酯薄膜係較佳為長邊方向之薄膜拉伸 5%時之強度(以後將此值稱為 F-5 值)為 70MPa 以上且小於 150MPa。長邊方向之 F-5 值小於 70MPa，則會有因強度不足而發生損傷等，並因此而加工特性變差的情形。另一方面，長邊方向之 F-5 值為 150MPa 以上，則有變得難以兼具寬度方向之 F-5 值的

情形。長邊方向之 F-5 值係宜為 80MPa 以上且小於 140MPa，更佳為 90MPa 以上且小於 130MPa。

【0051】再者，寬度方向之 F-5 值係以 80MPa 以上且小於 160MPa 為佳。寬度方向之 F-5 值小於 80MPa，則有因強度不足而發生損傷等並由此導致加工特性變差的情形，為 160MPa 以上，則有變得難以兼具長邊方向之 F-5 值的情形。較佳為 90MPa 以上且小於 150MPa，更佳為 100MPa 以上且小於 140MPa。

【0052】又，長邊方向之斷裂強度較佳為 200MPa 以上且小於 360MPa，更佳為 220MPa 以上且小於 340MPa 之情形。關於寬度方向之斷裂強度，較佳為 260MPa 以上且小於 420MPa，特佳為 280MPa 以上且小於 400MPa。上述之 F-5 值及斷裂強度係可以藉由適當調整縱向及橫向之延伸溫度、延伸倍率而達成。

【0053】接下來，針對本發明之雙軸配向積層聚酯薄膜之製造方法進行說明。作為使非活性粒子含有於利用共擠壓法之熔融製膜的聚酯中之方法，例如，依既定比例以漿料形式而將非活性粒子分散於屬於二醇成分之乙二醇中，在進行可以收集例如長徑 2 μ m 以上或 5 μ m 以上之粗大粒子 95%以上的高精度過濾之後，於聚酯聚合結束前之任意階段添加該乙二醇漿料。於此，在添加粒子之際，當例如在不使合成時所得到之水溶膠、醇溶膠暫時乾燥的情況下添加粒子時，粒子之分散性良好，可以抑制粗大突起的發生而為較佳。又，將粒子之水漿料直接與既定之聚酯顆粒混合，供給至通孔式的雙螺桿混

練擠出機而混入聚酯的方法，對於本發明之效果亦為有效。作為調節粒子含量之方法，有效的是依上述方法預先製作高濃度的粒子母料顆粒，將其在製膜時以實質上不含有粒子之 PET 進行稀釋，而調節粒子含量的方法。此時，藉由預先將不含有粒子之 PET 的固有黏度調整成高於含有粒子之顆粒的固有黏度，則能夠抑制上述含有粒子之空孔的密度。又，在含有粒子之顆粒的固有黏度高於不含有粒子之 PET 的固有黏度的情形和相同的情形，會因為粒子分散性降低而粒子間距離變近，而有含有粒子之空孔的密度變高的傾向。

【0054】如此進行，在以既定比例將為了各層而準備之含有粒子之母料顆粒與實質上不含有粒子等之顆粒予以混合並乾燥之後，以固有黏度不會下降的方式，在氮氣流下或減壓下，供給至公知的熔融積層用擠出機。本發明之雙軸配向積層聚酯薄膜之製造時的擠出機係可以採用單螺桿、雙螺桿之擠出機。又，為了省略掉顆粒之乾燥步驟，也能夠採用在擠出機上設置抽真空管線之通孔式擠出機。又，於設置中間層的情形，由於擠出量變得最多，而可以採用所謂的串聯擠出機，其係由各自的擠出機來分擔熔融顆粒的功能、與將已熔融之顆粒保持在一定溫度的功能。在構成本發明之雙軸配向積層聚酯薄膜之表面的層之擠出中，因為可以良好地保有粒子之分散性，並抑制粒子之凝聚，所以較佳的是採用雙螺桿式通孔式擠出機。

【0055】在擠出機熔融並擠出之聚合物係利用過濾

器來進行過濾。由於即便是極小的異物進入薄膜中也會變成粗大的突起缺陷，所以過濾器有效的是採用收集例如長徑 $2\mu\text{m}$ 以上或 $5\mu\text{m}$ 以上之異物 95% 以上的高精度者。接下來，從狹縫狀的狹縫模具擠出成薄片狀，使其在澆鑄輥上冷卻固化，製作出未延伸薄膜。亦即，使用複數個擠出機、複數層之歧管或合流塊（例如具有矩形合流部之合流塊）進行積層，從噴嘴擠出薄片，以澆鑄輥進行冷卻，而製作出未延伸薄膜。此時，基於背壓之安定化及厚度變動之抑制的觀點，有效的是在聚物流路上設置靜態混合器、齒輪泵的方法。

【0056】延伸方法係可為同時雙軸延伸，也可為逐次雙軸延伸。為逐次延伸時，長邊方向之延伸溫度較佳為 95°C 以上且小於 120°C ，更佳為 100°C 以上且小於 115°C 。當延伸溫度小於 95°C 時，薄膜容易斷裂，當延伸溫度為 120°C 以上時，薄膜表面變得容易遭受熱損害，故不佳。又，基於防止延伸不均及損傷的觀點，有效的是在延伸前設置預熱區，階段性地進行加熱，長邊方向之預熱溫度較佳為 $65^{\circ}\text{C} \sim 130^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $70^{\circ}\text{C} \sim 110^{\circ}\text{C}$ 。

【0057】長邊方向之延伸倍率較佳為 3 倍以上且小於 4.5 倍，更佳為 3.5 倍以上且小於 4.3 倍。

【0058】所得到之單軸延伸薄膜係暫時冷卻。冷卻溫度較佳為 18°C 以上 40°C 以下，更佳為 21°C 以上 35°C 以下。藉由施行冷卻，則寬度尺寸安定性安定，即便是本發明之平滑的薄膜表面，也可以防止在薄膜搬送滾筒

上的損傷與抑制皺褶。

【0059】接著，利用公知之拉幅機烘箱(stenter oven)在寬度方向上延伸，成為雙軸延伸薄膜。薄膜係以由在拉幅機烘箱內的軌道上行走之夾具所夾住的狀態，於烘箱中再次加熱至樹脂之中間點玻璃轉移溫度以上，隨著夾具行走之軌道的伸展，而在寬度方向上延伸。此時，寬度方向之延伸倍率較佳為 3.2 倍以上且小於 5 倍，更佳為 4.0 倍以上且小於 4.6 倍。

【0060】於此，為了控制薄膜之表面粗糙度與表面傾斜，重要的是階段性地加熱薄膜。在寬邊方向上延伸前將單軸延伸薄膜於 95℃以上 120℃以下進行加熱，於 105℃以上 115℃以下在寬邊方向延伸經充分加熱至樹脂之中間點玻璃轉移溫度以上的薄膜，藉此而薄膜延伸變得容易，可以抑制由形成薄膜表面之粒子所造成之些微的延伸不均。

【0061】接下來，可以進行所得之雙軸延伸薄膜的熱處理。熱處理係可以延續寬度方向之延伸而同樣地在拉幅機烘箱內進行，也可以在與進行寬度方向之延伸之拉幅機烘箱不同的其他烘箱內進行。熱處理的溫度係以 190℃以上 250℃以下為佳。藉由進行熱處理，則在其後之加工步驟、作為最終製品使用時，曝曬於高溫下時的尺寸安定性提升，故較佳。又，熱處理時在寬度方向上將薄膜依大於 0%且 8%以下之條件進行弛緩，使尺寸安定性進一步提升者亦為較佳。

【0062】雙軸延伸後之薄膜宜在從烘箱出來時進行

冷卻。冷卻溫度係較佳為 60℃以上 120℃以下，更佳為 70℃以上 110℃以下。藉由進行冷卻，則寬度尺寸安定，即便是本發明之平滑的薄膜表面，也可以防止在薄膜搬送滾筒上的損傷與抑制皺褶。

【0063】接著，切斷邊緣並予以捲取之後，得到中間製品。在該搬送步驟中，測定薄膜的厚度，反饋並使用該數據，藉由模具厚度等之調整來調整薄膜厚度，又，進行利用缺陷檢測器之異物檢測。

【0064】在邊緣切斷時，抑制切削屑的產生，就本發明之雙軸配向積層聚酯薄膜來說是較佳的。邊緣的切斷係使用圓刃、剪切刃、直切刃，在使用直切刃時，使刀刃接觸到薄膜之處隨時不為相同之處，可以抑制刀刃的磨耗，故為較佳形態。因此，較佳的是具有將刀刃震動到極限為止的機構。又，較佳為在薄膜切斷處設置吸引裝置，吸引所產生的切削屑、或切斷後之薄膜端部彼此刮削而產生的刮削屑。

【0065】作為構成雙軸配向積層聚酯薄膜之易滑樹脂層(X)的方法，並未特別限定，可列舉有例如共擠出法、塗布法，而作為均勻積層易滑樹脂層的方法，較佳的是塗布法，又，就成本面來說，較佳為在橫向延伸步驟前積層易滑樹脂層的線上塗布(in-line coating)法。

【0066】設置易滑樹脂層之方法並未特別限定，可以使用擠出層合法、熔融塗布法，而基於能夠高速進行薄膜塗布的觀點，較佳的是應用使塗劑水分散化的凹版塗布法、模塗法、測量棒塗法等之公知的方法。此時，

於塗布在薄膜上之前，因應需要，施以在空氣中或其他各種環境中之電暈處理、電漿放電處理等公知的表面處理，藉此可以提升聚酯薄膜的濕潤性，能夠優化塗布性。

【0067】中間製品係藉由縱切步驟來縱切成適當的寬度、長度，並進行捲取，而得到本發明之雙軸配向積層聚酯薄膜的滾筒。在縱切步驟中之薄膜切斷時，也可以從與先前所述之邊緣切斷同樣的切斷方式來加以選擇決定。

【0068】將中間製品縱切成期望的寬度，得到本發明之雙軸配向積層聚酯薄膜。如此而得到之本發明之雙軸配向積層聚酯薄膜係因為具有良好的穿透性、順滑性，所以能夠適當使用在乾膜光阻支撐體用途上。

【0069】尤其是因為電子資訊機器之電路配線朝著細微化發展，故於電路配線製作中所使用之乾膜光阻支撐體用薄膜中，被要求：在紫外線曝光時，藉由極力地減少薄膜表面之光散射，而提升配線描繪性。

【0070】本發明之雙軸配向積層聚酯薄膜係因為前述易滑樹脂層(X)可以抑制紫外線曝光時之光散射等的影響，所以宜以從前述易滑樹脂層(X)側進行紫外線曝光的方式使用。

[實施例]

【0071】以下，列舉實施例，進一步具體地說明本發明，但是本發明並非受限於此而解釋者。

(測定方法)

(1)積層薄膜及各層之厚度的測定

積層薄膜之總厚度係以測微計隨機地測定 10 個點，設為其平均值。又，將積層薄膜之剖面切出成超薄切片，藉由利用 RuO_4 染色、 OsO_4 染色或兩者之雙重染色的染色超薄切片法，以 TEM(穿透型電子顯微鏡)以 1 萬～100 萬倍進行觀察，施行照片拍攝。由其剖面照片分別測定易滑樹脂層(X)、聚酯薄膜之 A 層、B 層的厚度。

【 0072 】

(2)薄膜表面粗糙度(SRa、SRz 值)

使用三維細微表面形狀測定器(小坂製作所製 ET-350K)，針對易滑樹脂層(X)表面及表面(B)進行測定，從所得到之表面的輪廓曲線，依據 JIS・B0601，求取算術平均表面粗糙度 SRa 值、十點平均表面粗糙度 SRz 值。測定條件係如下所述。測定係進行 3 次，並將其平均值分別當作 SRa 值、SRz 值。

X 方向測定長度：0.5mm、X 方向輸送速度：0.1mm/秒鐘。

Y 方向輸送間距：5 μm 、Y 方向線數：40 根。

截止(cut off)：0.25mm。

觸針壓：0.02mN。

高度(Z 方向)擴大倍率：5 萬倍。

【 0073 】

(3)薄膜之霧度

依據 JIS K7105-1981，將從薄膜寬度方向之中央部

切出長邊 4.0×寬度 3.5cm 之尺寸者當作樣本，使用霧度計 (Suga Test Instruments 製 HGM-2DP(C 光源用))測定霧度。測定係進行 3 次，並將其平均值當作霧度值。

【 0074 】

(4)摩擦係數

依據 JIS K7125-1987，準備 2 片從雙軸配向積層聚酯薄膜所切出之樣本，將各個樣本的表面除電之後，將其中一樣本之易滑樹脂層 (X)與另一樣本之表面 (B)重疊，固定住薄膜端部，施加負重 200g(法線力 1.96N)，從使其以 150mm/分鐘移動 10mm 時之張力計算出靜摩擦係數與動摩擦係數。此測定係在雙軸配向積層聚酯薄膜之長邊方向每 100m 測定 10 處。

【 0075 】

(5)易滑樹脂層之中間點玻璃轉移溫度

在依據「JIS K7121：2012 塑膠之轉移溫度測定方法」之規定的示差掃描熱量測定 (DSC)中，使用 TA Instruments 公司製：DSC Q100，將升溫、冷卻後之第 2 次升溫時之低溫側的基準線往高溫側延長的直線、及玻璃轉移之階梯狀變化部分之曲線的斜率成為最大之處所拉出之切線的交叉點當作是中間點玻璃轉移溫度。

【 0076 】

(6)粗大異物個數

將雙軸配向積層聚酯薄膜切出成 10cm×10cm，利用雷射顯微鏡 (KEYENCE 製 VK-X250)，在 A 層中擷取影像，將所擷取之影像進行二值化處理，使用粒子解析模

組 (KEYENCE 製 VKH1XG)，計測從薄膜表面起至一定之深度範圍內所存在之粗大物的數量。使用 50 倍物鏡，將長邊方向 $220\mu\text{m}$ ×寬度方向 $290\mu\text{m}$ 之影像在 A 層中擷取長邊方向 0.88cm ×寬度方向 1.16cm 的分量，反覆進行上述計測作業 10 次，求取長徑 $1.0\mu\text{m}$ 以上之粗大物的數量。另外，本發明所稱粗大物之長徑係指藉由前述測定方法所檢測出之粗大物之經測定為最長之長度。

【 0077 】

(7) 粒子之粒徑

關於薄膜表面所含有之粒子的粒徑，係依據以下進行測定。利用電漿低溫灰化處理法從薄膜去除掉聚合物，使粒子露出。處理條件係選擇雖聚合物會被灰化但極力不使粒子受到傷害的條件。以掃描型電子顯微鏡 (SEM；日立製作所股份有限公司製 S-4000 型) 觀察處理後之試料，將粒子影像輸入至影像分析器 (NIRECO 股份有限公司製 LUZEX_AP) 中，測定相當於等效圓的直徑，求取粒子之體積平均粒徑。SEM 之倍率係依據粒徑而在 5000～20000 倍之中適當選擇。任意變換觀察處，測定至少粒子數 5000 個之粒子的體積平均粒徑，將其平均值作為粒子之體積平均粒徑。又，根據該結果，將以 0nm 為起點，依每 10nm 間隔之階級所表示之粒徑繪製在橫軸，將具有該粒徑之粒子的個數繪製在縱軸，製作出粒度分布圖表，求取具有極大值之粒徑。

【 0078 】

(8) 熱收縮率 (尺寸變化率)

以成為寬度 10mm、測定長度約 100mm 的方式，在積層薄膜表面上拉出 2 條線，在 23℃測定該 2 條線間的距離，將此設為 L0。在設定於 150℃(風量計「7」)之 Espec (股)製熱風烘箱「HIGH-TEMP-OVEN PHH-200」中，於 30 分鐘、3g 負重下放置該積層薄膜樣本之後，再一次於 23℃測定 2 條線間的距離，將此設為 L1，透過下式求取熱收縮率。測定係在長邊方向及寬度方向上分別實施 5 個樣本，以平均值進行評價。

$$\text{熱收縮率}(\%) = (L0 - L1) / L0 \times 100$$

另外，於分析薄膜之際，在不知道薄膜之長邊方向、寬度方向的情形，將薄膜中具有最大折射率之方向視為寬度方向，將正交於其之方向視為長邊方向。薄膜中最大折射率的方向係能夠以阿貝折射計測定薄膜全部方向之折射率而求得，例如，也可藉由相位差測定裝置(雙折射測定裝置)等，決定慢軸方向而求得。

【0079】

(9)耐刮削性

將寬度 10mm 長度 200mm 之薄膜在已硬質鍍鉻過之直徑 2mm 的針上，以捲繞角度 30 捲繞易滑樹脂層側，以負重 50g 將薄膜與針反覆磨合 3 次。測試進行 5 次，透過薄膜外觀依以下所述進行判定。

S：薄膜上幾乎沒有損傷。

A：薄膜上有些許損傷。

B：薄膜上有損傷，針上可見到刮削及脫落物。

【0080】

(10)阻劑解析度之目視檢查

本發明之雙軸配向積層聚酯薄膜中之阻劑的解析度的目視評價方法係依據以下順序施行。

【0081】(i)在單面經鏡面研磨過之 6 英吋 Si 晶圓上，塗布東京應化(股)製之負型阻劑「PMER N-HC600」，藉由在大型旋轉器進行旋轉，而製作出厚度 $7\mu\text{m}$ 之阻劑層。接著，使用氮循環之通風烘箱，在 70°C 之溫度條件進行約 20 分鐘之前熱處理。

【0082】(ii)以與阻劑層接觸的方式將聚酯薄膜之 B 層側表面重疊，使用橡膠製滾筒，將聚酯薄膜層合於阻劑層上，於其上，配置經鉻金屬圖案化的光罩，使用 I 線步進機由該光罩上進行曝光。

【0083】(iii)在從阻劑層剝離掉聚酯薄膜之後，將阻劑層置入已放入顯影液 N-A5 的容器中，進行約 1 分鐘的顯影。其後，從顯影液取出，以水進行約 1 分鐘的清洗。

【0084】(iv)使用掃描型電子顯微鏡 SEM，針對顯影後所作成之光阻圖案之 $L/S(\mu\text{m})(\text{Line and Space})$ 的狀態，以 1500 倍率進行觀察。阻劑解析度之評價係依據以下的基準。另外，B 以上的評價為可以實用的水準。

S：可明確地確認到 $L/S = 5/5\mu\text{m}$ 。

A：雖然無法明確地確認到 $L/S = 5/5\mu\text{m}$ ，但是可以明確地確認到 $L/S = 8/8\mu\text{m}$ 。

B：雖然無法明確地確認到 $L/S = 8/8\mu\text{m}$ ，但是可以明確地確認到 $L/S = 10/10\mu\text{m}$ 。

C：無法明確地確認到 $L/S = 10/10\mu\text{m}$ (無法應用在生產上)。

【 0085 】

(11)阻劑薄膜之處理性(順滑性評價)

將本發明之雙軸配向積層聚酯薄膜當作支撐體，藉由塗布而在 B 層側表面上形成由負型感光性樹脂所構成之阻劑層，製作出阻劑薄膜。作為阻劑薄膜製造時之處理性，順滑性之評價係依據以下之基準。另外，A 以上之評價為可以實用之水準。

S：具有合適的順滑性，處理性良好。

A：順滑性不佳，處理性差。

B：由於沒有合適的順滑性，故而處理困難(無法應用在生產上)。

【 0086 】

(12)表面比電阻

在附屬於 Trek Bicycle Japan 股份有限公司製表面電阻測定器(Model152-1)之不鏽鋼板上放置絕緣製的塑膠板。以本發明之雙軸配向積層聚酯薄膜之薄膜表面(B)與絕緣製板接觸的方式，設置樣本。使屬於測定面之易滑樹脂層(X)與探針之電極接觸，施加 100V 的電壓，記錄 1 分鐘後的數值。

【 0087 】

(13)導體電路之配線缺損評價

在將本發明之雙軸配向積層聚酯薄膜當作乾膜光阻之支撐體來使用時，有助於導體電路之產率的配線缺損

評價方法係依以下順序施行。

(i)在單面經鏡面研磨過之 6 英吋 Si 晶圓上，塗布東京應化(股)製之負型阻劑「PMER N-HC600」，藉由在大型旋轉器進行旋轉，而製作出厚度 $7\mu\text{m}$ 之阻劑層。接著，使用氮循環之通風烘箱，在 70°C 之溫度條件進行約 20 分鐘之前熱處理。

【0088】(ii)以與阻劑層接觸的方式將聚酯薄膜之 B 層側表面重疊，使用橡膠製滾筒，將聚酯薄膜層合於阻劑層上。以所作成之乾膜光阻之阻劑層側與覆銅積層板接觸的方式進行貼合，於 A 層側表面上，配置經鉻金屬圖案化的光罩，使用 I 線步進機由該光罩上進行曝光。

【0089】(iii)在從阻劑層剝離掉聚酯薄膜之後，將阻劑層置入已放入顯影液 N-A5 的容器中，進行約 1 分鐘的顯影。其後，從顯影液取出，以水進行約 1 分鐘的清洗。

【0090】(iv)將殘留有顯影後之阻劑層的覆銅積層板浸漬在氯化鐵溶液中，於將露出之銅蝕刻之後，剝離掉阻劑層，藉以形成 $L/S = 10/10\mu\text{m}$ 之導體電路。

針對所作成之導體電路的狀態，使用光學顯微鏡(NICON 製 LV-100)以 500 倍率觀察 8.25mm^2 的區域，依據以下之基準，評價導體電路之配線缺損。另外，A 以上之評價為可以實用之水準。

S：配線缺損之最大長徑尺寸小於 $2.4\mu\text{m}$

A：配線缺損之最大長徑尺寸小於 $3.2\mu\text{m}$

B：配線缺損之最大長徑尺寸小於 $4.0\mu\text{m}$

(14)固有黏度(IV)

在鄰氯苯酚中，根據 25°C 所測定之溶液黏度，採用從下述式所計算出之值。亦即，

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + K[\eta]^2 \cdot C$$

於此， $\eta_{sp} = (\text{溶液黏度} / \text{溶媒黏度}) - 1$ ，C 係溶媒每 100m 之溶解聚合物重量(g/100ml，通常為 1.2)，K 係赫金斯常數(0.343)。又，溶液黏度、溶媒黏度係使用奧式黏度計來進行測定。

另外，在測定聚酯薄膜之構成最外層之聚酯層的聚酯樹脂之固有黏度(IV)的情形，係削出聚酯薄膜之構成最外層之聚酯層的聚酯樹脂來進行測定。

又，在測定聚酯薄膜之構成最外層以外之聚酯層的聚酯樹脂之固有黏度的情形，係在以(1)之方法求得聚酯薄膜之各層之層厚度的比率之後，以與上述相同的方式測定聚酯薄膜整體之固有黏度，以重量比例分布來求取構成最外層以外之聚酯層的聚酯樹脂之固有黏度。

又，在已溶解有測定試料之溶液中有無機粒子等之不溶物的情形，過濾溶液，進行重量測定，施行將從測定試料重量減去過濾物之重量的值當作測定試料重量之修正。

【 0091 】

(原料)

(聚酯 A 之製作)

將對苯二甲酸 86.5 重量份與乙二醇 37.1 重量份在 255°C 一邊餾出水一邊進行酯化反應。於酯化反應結束

之後，添加磷酸三甲酯 0.02 重量份、乙酸鎂 0.06 重量份、乙酸鋰 0.01 重量份、三氧化銻 0.0085 重量份，接下來，在真空下，加熱並升溫至 290℃，進行聚縮合反應，得到固有黏度 0.63dl/g 之聚酯顆粒(聚酯 A)。

【 0092】

(聚酯 B 之製作)

與上述聚酯 A 之製作相同地製造聚酯，於酯交換之後，分別添加體積平均粒徑 0.06 μm 、體積形狀係數 $f=0.51$ 、莫氏硬度 7 之球狀二氧化矽，進行聚縮合反應，得到相對於聚酯而含有粒子 1.0 重量%之含有二氧化矽的母料顆粒(聚酯 B)。另外，所使用之球狀二氧化矽係一邊攪拌乙醇與矽酸乙酯之混合溶液，一邊在此混合溶液中添加由乙醇、純水及作為鹼性觸媒之氨水所構成之混合溶液，攪拌所得到之反應液，在進行矽酸乙酯之水解反應及此水解生成物之聚縮合反應之後，進行反應後之攪拌，獲得單分散二氧化矽粒子。

【 0093】

(聚酯 C 之製作)

與上述聚酯 A 之製作相同地製造聚酯，於酯交換之後，分別添加體積平均粒徑 0.2 μm 、體積形狀係數 $f=0.51$ 、莫氏硬度 7 之球狀二氧化矽，進行聚縮合反應，得到相對於聚酯而含有粒子 2 重量%之含有二氧化矽的母料顆粒(聚酯 C)。另外，所使用之球狀二氧化矽係一邊攪拌乙醇與矽酸乙酯之混合溶液，一邊在此混合溶液中添加由乙醇、純水及作為鹼性觸媒之氨水所構成之混

合溶液，攪拌所得到之反應液，在進行矽酸乙酯之水解反應及此水解生成物之聚縮合反應之後，進行反應後之攪拌，獲得單分散二氧化矽粒子。

【 0094 】

(聚酯 D 之製作)

作為凝聚氧化鋁，將 δ 型氧化鋁作成 10% 之乙二醇漿料，使用砂粒研磨機，進行粉碎、分散處理，進一步使用收集效率 95% 之 $3\mu\text{m}$ 過濾器，進行過濾並加以調整，將此添加至與前述聚酯 A 之製作相同地製備而成的酯交換反應物中，接著，加入三氧化錫，進行聚縮合反應，得到含有凝聚氧化鋁 1.5 重量 % 之固有黏度 0.62dl/g 的母料顆粒 (聚酯 D)。

【 0095 】

(實施例 1)

關於各層，在摻合機內將以表 1 所示配方進行調合之原料的混合物予以攪拌之後，B 層之原料係將攪拌後之原料供給至 B 層用之附有通孔之雙螺桿擠出機，A 層之原料係在 $120\sim 140^{\circ}\text{C}$ 進行減壓乾燥 1 小時以上，供給至 A 層用之單螺桿擠出機。接下來，在 275°C 進行熔融擠出，在 A 層以收集 $5\mu\text{m}$ 以上之異物 95% 以上之高精度過濾器進行過濾，而 B 層以收集 $2\mu\text{m}$ 以上之異物 95% 以上之高精度過濾器進行過濾之後，以矩形之 2 層用合流塊進行合流積層，作成由 A 層與 B 層所構成之 2 層積層。其後，經由保持在 285°C 之狹縫模具，在冷卻滾筒上使用靜電施加澆鑄法，捲繞在表面溫度 23°C 之澆鑄鼓

輪上，進行冷卻固化，得到未延伸積層薄膜。

【0096】以 $68 \sim 99^{\circ}\text{C}$ 之加熱滾筒將該未延伸薄膜預熱之後，使用表面粗糙度 R_a 為 $0.2\mu\text{m}$ 之延伸滾筒，於 $113 \sim 115^{\circ}\text{C}$ 在長邊方向上延伸成 4 倍，接著，相較於延伸溫度，降低 $88 \sim 90^{\circ}\text{C}$ ，使單軸延伸後之薄膜進行冷卻。其後，利用測量棒塗法將水分散性丙烯酸共聚物(中間點玻璃轉移溫度 80°C ，乳膠粒徑 $90 \sim 120\text{nm}$)之固體成分濃度 0.4% 溶液塗布於前述單軸延伸薄膜之 A 層表面上。再者，接著利用拉幅機在 $103 \sim 112^{\circ}\text{C}$ 之熱風下，於寬度方向上延伸 4.3 倍之後，在固定張力下，於 222°C 進行熱處理 3 秒鐘，其後，在長邊方向上施以 0.1% 之弛緩處理，在寬度方向上施以 3.3% 之弛緩處理，得到積層有易滑樹脂層 10nm 之總厚度 $16\mu\text{m}$ 之雙軸配向積層聚酯薄膜的中間製品。利用縱切機將此中間製品縱切，得到厚度 $16\mu\text{m}$ 之雙軸配向積層聚酯薄膜之滾筒。將所得到之薄膜的評價結果示於表 2。如此，本發明之雙軸配向積層聚酯薄膜係摩擦係數、阻劑解析度優異。

【0097】

(實施例 2、3)

除了如表 1 中所載般變更 B 層的組成之外，與實施例 1 同樣地操作，得到雙軸配向積層聚酯薄膜。將所得到之薄膜的評價結果示於表 2。如此，本發明之雙軸配向積層聚酯薄膜係與實施例 1 相同，順滑性、阻劑解析度優異。

(實施例 4)

關於各層，在摻合機內將以表 1 所示配方進行調合之原料的混合物予以攪拌之後，A 層、B 層之原料係將攪拌後之原料供給至 A 層用、B 層用之附有通孔之雙螺桿擠出機，C 層之原料係在 120~140℃進行減壓乾燥 1 小時以上，供給至 C 層用之單螺桿擠出機。接下來，在 275℃進行熔融擠出，在 A 層、C 層以收集 5 μ m 以上之異物 95%以上之高精度過濾器進行過濾，而 B 層以收集 2 μ m 以上之異物 95%以上之高精度過濾器進行過濾之後，以矩形之 3 層用合流塊進行合流積層，作成由 A 層、C 層與 B 層所構成之 3 層積層。其後，經由保持在 285℃之狹縫模具，在冷卻滾筒上使用靜電施加澆鑄法，捲繞在表面溫度 23℃之澆鑄鼓輪上，進行冷卻固化，得到未延伸積層薄膜。

【0098】以 68~99℃之加熱滾筒將該未延伸薄膜預熱之後，使用表面粗糙度 Ra 為 0.2 μ m 之延伸滾筒，於 113~115℃在長邊方向上延伸成 4 倍，接著，相較於延伸溫度，降低 88~90℃，使單軸延伸後之薄膜進行冷卻。其後，利用測量棒塗法將水分散性丙烯酸共聚物(中間點玻璃轉移溫度 80℃，乳膠粒徑 90~120nm)之固體成分濃度 0.4%溶液塗布於前述單軸延伸薄膜之 C 層表面上。再者，接著利用拉幅機在 103~112℃之熱風下，於寬度方向上延伸 4.3 倍之後，在固定張力下，於 222℃進行熱處理 3 秒鐘，其後，在長邊方向上施以 0.1%之弛緩處理，在寬度方向上施以 3.3%之弛緩處理，得到積

層有易滑樹脂層 10nm 之總厚度 16 μ m 之雙軸配向積層聚酯薄膜的中間製品。利用縱切機將此中間製品縱切，得到厚度 16 μ m 之雙軸配向積層聚酯薄膜之滾筒。將所得之薄膜的評價結果示於表 2。如此，本發明之雙軸配向積層聚酯薄膜係摩擦係數、阻劑解析度優異。

【 0099 】

(實施例 5、6)

除了如表 1 中所載般變更 B 層的組成之外，與實施例 4 同樣地操作，得到雙軸配向積層聚酯薄膜。將所得之薄膜的評價結果示於表 2。如此，本發明之雙軸配向積層聚酯薄膜係與實施例 4 相同，順滑性、阻劑解析度優異。

【 0100 】

(比較例 1)

關於各層，在摻合機內將以表 1 所示配方進行調合之原料的混合物予以攪拌之後，B 層、C 層之原料係將攪拌後之原料供給至 B 層用、C 層用之附有通孔之雙螺桿擠出機，A 層之原料係在 120~140℃進行減壓乾燥 1 小時以上，供給至 A 層用之單螺桿擠出機。接下來，在 275℃進行熔融擠出，在 A 層、C 層以收集 5 μ m 以上之異物 95%以上之高精度過濾器進行過濾，而 B 層以收集 2 μ m 以上之異物 95%以上之高精度過濾器進行過濾之後，以矩形之 3 層用合流塊進行合流積層，作成由 A 層、B 層與 C 層所構成之 C 層與 B 層具有表面之 3 層積層。其後，經由保持在 285℃之狹縫模具，在冷卻滾筒

上使用靜電施加澆鑄法，捲繞在表面溫度 23℃之澆鑄鼓輪上，進行冷卻固化，得到未延伸積層薄膜。

【0101】以 68～99℃之加熱滾筒將該未延伸薄膜預熱之後，使用表面粗糙度 Ra 為 0.2μm 之延伸滾筒，於 113～115℃在長邊方向上延伸成 4 倍，接著，相較於延伸溫度，降低 88～90℃，使單軸延伸後之薄膜進行冷卻。再者，接著利用拉幅機在 103～112℃之熱風下，於寬度方向上延伸 4.3 倍之後，在固定張力下，於 222℃進行熱處理 3 秒鐘，其後，在長邊方向上施以 0.1%之弛緩處理，在寬度方向上施以 3.3%之弛緩處理，得到總厚度 16μm 之雙軸配向積層聚酯薄膜的中間製品。利用縱切機將此中間製品縱切，得到厚度 16μm 之雙軸配向積層聚酯薄膜之滾筒。將所得之薄膜的評價結果示於表 2。

【0102】

(比較例 2)

除了將易滑樹脂層成分之溶液變更為以固體成分濃度 9：1 含有水分散性丙烯酸共聚物(中間點玻璃轉移溫度 80℃，乳膠粒徑 90～120nm)、體積平均粒徑 30nm 之膠體二氧化矽粒子的濃度 0.5%溶液，並將易滑樹脂層之平均厚度變更為 30nm 之外，與實施例 1 同樣地操作，得到雙軸配向積層聚酯薄膜。將所得之薄膜的評價結果示於表 2。

【0103】

(比較例 3)

除了如表 1 中所載般變更 B 層的組成，並將易滑樹脂層之平均厚度變更為 100nm 之外，與實施例 1 同樣地操作，得到雙軸配向積層聚酯薄膜。將所得之薄膜的評價結果示於表 2。

【 0104 】 [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	比較例 1	比較例 2	比較例 3
易滑樹脂層(X) 之組成	易滑樹脂	水分散性 丙烯酸系樹脂	水分散性 丙烯酸系樹脂	水分散性 丙烯酸系樹脂	水分散性 丙烯酸系樹脂	水分散性 丙烯酸系樹脂	水分散性 丙烯酸系樹脂	-	水分散性 丙烯酸系樹脂	水分散性 丙烯酸系樹脂
	易滑樹脂層之 粒子有無	無	無	無	無	無	無	-	有	無
A 層之組成 (質量%)	聚酯 A	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	聚酯 B	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	聚酯 C	-	-	-	-	-	-	8	-	-
	聚酯 D	-	-	-	-	-	-	47	-	-
B 層之組成 (質量%)	聚酯 A	42	80	8	42	80	8	42	42	42
	聚酯 B	10	-	-	10	-	-	10	10	-
	聚酯 C	-	-	-	-	-	-	-	-	10
	聚酯 D	48	20	92	48	20	92	48	48	48
C 層之組成 (質量%)	聚酯 A	-	-	-	100	100	100	45	-	-
	聚酯 B	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	聚酯 C	-	-	-	-	-	-	8	-	-
	聚酯 D	-	-	-	-	-	-	47	-	-

【 0105】 [表 2-1]

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3
積層構成數 (易滑樹脂層也數為 1 層)		3	3	3	4	4	4	3	3	3
總厚度(μm)		16	16	16	16	16	16	16	16	16
易滑樹脂層(X)之厚度(μm)		0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	-	0.03	0.1
各層之厚度 A/(C)/B(μm)		15.5/0.5	15.5/0.5	15.8/0.2	0.5/(14.2)/1.3	0.5/(14.2)/1.3	0.3/(14.5)/1.3	1.3/14.5/0.2	15.5/0.5	15.4/0.5
表面粗糙度	SRa(A)(nm)	2.0	1.8	2.2	2.0	1.8	2.2	1.2	3.0	1.9
	SRz(A)(nm)	27	30	33	27	30	33	21	41	25
	SRa(B)(nm)	3.0	2.4	3.4	3.0	2.4	3.4	2.7	2.9	7.0
	SRz(B)(nm)	34	23	65	34	23	65	31	35	85
薄膜之霧度(%)		0.3	0.3	0.2	0.3	0.3	0.2	0.4	0.3	0.3
靜摩擦係數/ 動摩擦係數	0m	0.6/0.6	0.5/0.5	0.5/0.5	0.6/0.6	0.5/0.5	0.5/0.5	1.8/1.6	0.5/0.5	0.5/0.5
	100m	0.6/0.6	0.5/0.5	0.5/0.5	0.6/0.6	0.5/0.5	0.5/0.5	2.0/1.6	0.6/0.5	0.9/0.6
	200m	0.6/0.6	0.5/0.5	0.7/0.5	0.6/0.6	0.5/0.5	0.7/0.5	1.9/1.5	0.5/0.5	0.5/0.5
	300m	0.6/0.6	0.6/0.6	0.6/0.6	0.6/0.6	0.6/0.6	0.6/0.6	1.6/1.5	0.6/0.6	0.6/0.6
	400m	0.6/0.6	0.5/0.5	0.6/0.6	0.6/0.6	0.5/0.5	0.6/0.6	2.0/1.6	0.5/0.5	0.5/0.5
	500m	0.6/0.6	0.5/0.5	0.5/0.5	0.6/0.6	0.5/0.5	0.5/0.5	2.0/1.6	0.5/0.5	0.6/0.5
	600m	0.6/0.6	0.5/0.5	0.5/0.5	0.6/0.6	0.5/0.5	0.5/0.5	1.7/1.6	0.5/0.5	0.5/0.5
	700m	0.6/0.6	0.6/0.6	0.5/0.5	0.6/0.6	0.6/0.6	0.5/0.5	2.0/1.6	0.5/0.5	0.6/0.6
	800m	0.6/0.6	0.5/0.5	0.7/0.5	0.6/0.6	0.5/0.5	0.7/0.5	1.8/1.7	0.6/0.6	0.8/0.5
	900m	0.6/0.6	0.5/0.5	0.5/0.5	0.6/0.6	0.5/0.5	0.5/0.5	2.0/1.6	0.7/0.6	0.5/0.5

【 0106】 [表 2-2]

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3
易滑樹脂層之中間點玻璃轉移溫度(°C)		80	78	79	80	78	79	-	79	80
A 層之粗大異物 個數	15μm～ (個/1.02cm ²)	4.0	4.0	5.0	-	-	-	5.0	3.0	3.0
	10μm～15μm (個/1.02cm ²)	25	25	28	-	-	-	28	24	28
	1.0μm～10μm (個/1.02cm ²)	932	857	818	-	-	-	896	659	829
C 層之粗大異物 個數	15μm～ (個/1.02cm ²)	-	-	-	4.0	4.0	5.0	5.0	3.0	3.0
	10μm～15μm (個/1.02cm ²)	-	-	-	25	25	28	28	24	28
	1.0μm～10μm (個/1.02cm ²)	-	-	-	1422	1030	1230	896	659	829
粒子存在比率具有 極大值之粒徑(nm)	具有表面(A)之層	-	-	-	-	-	-	15 200	30	-
	具有表面(B)之層	15 60	15	15	15 60	15	15	15 60	15 60	15 200
熱收縮率 100°C	MD	0.7	0.8	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	0.6	0.7
	TD	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0	0.2
熱收縮率 150°C	MD	2.6	2.6	2.7	2.6	2.6	2.7	2.5	2.6	2.8
	TD	1.5	1.5	1.4	1.5	1.5	1.4	1.6	1.7	1.4
表面比電阻值(Ω)		7.1×10 ¹¹	6.9×10 ¹¹	8.5×10 ¹¹	6.5×10 ¹¹	8.3×10 ¹¹	7.7×10 ¹¹	7.8×10 ¹³	8.2×10 ¹³	7.4×10 ¹³
耐刮削性		S	S	S	S	S	S	-	B	A
阻劑解析度評價		S	S	A	S	S	A	B	C	B
處理性評價(順滑性評價)		A	A	S	A	A	S	B	A	B
導體電路之配線缺損評價		S	A	A	S	A	A	B	B	B

[產業上利用之可能性]

【0107】本發明之雙軸配向積層聚酯薄膜係可以使用在乾膜光阻支撐體用途上，其阻劑塗敷性與順滑性優異、能夠以高產率獲得再現性良好且高解析度之光阻圖案。

【符號說明】

無。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種使用在乾膜光阻支撐體用途上之雙軸配向積層聚酯薄膜，其特徵為，滿足下述(1)～(4)：

(1)為具有易滑樹脂層(X)及由至少 2 層以上所構成之基材層的積層聚酯薄膜，該基材層係具有：具有薄膜表面(A)之 A 層及具有薄膜表面(B)之 B 層；

(2)將不含有粒子之易滑樹脂層(X)積層於薄膜表面(A)側；

(3)與薄膜表面(A)相反側之薄膜表面(B)之算術平均粗糙度 $SRa(B)$ 小於 7nm；

(4)於長邊方向上每 100m 測定 10 處之易滑樹脂層(X)・薄膜表面(B)間之靜摩擦係數的值全部為 0.4 以上 0.8 以下，動摩擦係數的值全部為 0.3 以上 0.7 以下。

【請求項 2】如請求項 1 之雙軸配向積層聚酯薄膜，其中易滑樹脂層(X)之十點平均表面粗糙度 $SRz(X)$ 與薄膜表面(B)之十點平均表面粗糙度 $SRz(B)$ 均為 10nm 以上 70nm 以下。

【請求項 3】如請求項 1 或 2 之雙軸配向積層聚酯薄膜，其中積層於薄膜表面(A)之易滑樹脂之中間點玻璃轉移溫度為 40℃以上。

【請求項 4】如請求項 1 之雙軸配向積層聚酯薄膜，其不含有體積平均粒徑 $0.150\mu m$ 以上之粒子。

【請求項 5】如請求項 1 之雙軸配向積層聚酯薄膜，其中在該 A 層中，透過雷射顯微鏡觀察 10 次長邊方向 $0.88cm \times$ 寬度方向 $1.16cm$ 之區域時所存在之長徑 $15.0\mu m$

以上之粗大物的數量為 5 個以下，長徑 $10.0\mu\text{m}$ 以上且小於 $15.0\mu\text{m}$ 之粗大物的數量為 30 個以下，長徑 $1.0\mu\text{m}$ 以上且小於 $10.0\mu\text{m}$ 之粗大物的數量為 1500 個以下。

【請求項 6】如請求項 1 之雙軸配向積層聚酯薄膜，其中在該 A 層與 B 層之間所設置之不具有薄膜表面的 C 層中，透過雷射顯微鏡觀察 10 次長邊方向 0.88cm ×寬度方向 1.16cm 之區域時所存在之長徑 $15.0\mu\text{m}$ 以上之粗大物的數量為 5 個以下，長徑 $10.0\mu\text{m}$ 以上且小於 $15.0\mu\text{m}$ 之粗大物的數量為 30 個以下，長徑 $1.0\mu\text{m}$ 以上且小於 $10.0\mu\text{m}$ 之粗大物的數量為 1500 個以下。

【請求項 7】如請求項 1 之雙軸配向積層聚酯薄膜，其中積層於薄膜表面 (A) 之易滑樹脂的表面比電阻值為 $1.0\times 10^{12}\Omega$ 以下。

4)接下來，利用酸等進行蝕刻，來溶解、去除導電性基材層中之已露出部分的步驟。

4)的步驟之後，阻劑層中之光反應部分與對應於此光反應部分之導電性基材層部分依其原樣殘留，其後，經由去除掉殘存之阻劑層的步驟，而形成基板上之導體電路。

【0005】針對屬於支撐體之聚酯薄膜，係要求有效穿透紫外線之透明性、可塗布均勻厚度之阻劑的平滑性、用以使製造乾膜光阻時之處理性優化的順滑性。

【0006】在屬於支撐體之聚酯薄膜之順滑性不佳的情形下，於將聚酯薄膜捲取成滾筒狀時，會發生皺褶狀、粒狀的缺陷，而成為無法均勻塗布阻劑等之產率降低的原因。

【0007】為了使如此聚酯薄膜之處理性、捲取性變得良好，係有採用使聚酯薄膜中含有粒子作為滑劑，在聚酯薄膜之表面形成細微突起的方法。

【0008】然而，近年來，伴隨著 IT 機器的小型化、輕量化，而要求可高解析度地達成印刷配線基板之細微配線圖案的乾膜光阻支撐體用聚酯薄膜，於曝光步驟時照射紫外線之際，作為滑劑而使用之粒子和因粒子所導致之突起會引起紫外線之散射、反射，而產生細微配線之解析度降低、缺陷等之問題。

【0009】在專利文獻 1 中，係揭示一種光阻用聚酯薄膜，其係藉由在阻劑塗布面之反面側上積層不含有平均粒徑大於 40nm 之粒子、十點平均粗糙度(SRz)為 100

[III]如 [I]或 [II]之雙軸配向積層聚酯薄膜，其中積層於薄膜表面(A)之易滑樹脂之中間點玻璃轉移溫度為 40℃以上。

[IV]如 [I]之雙軸配向積層聚酯薄膜，其不含有體積平均粒徑 0.150 μm 以上之粒子。

[V]如 [I]之雙軸配向積層聚酯薄膜，其中在前述 A 層中，透過雷射顯微鏡觀察 10 次長邊方向 0.88cm $\times$ 寬度方向 1.16cm 之區域時所存在之長徑 15.0 μm 以上之粗大物的數量為 5 個以下，長徑 10.0 μm 以上且小於 15.0 μm 之粗大物的數量為 30 個以下，長徑 1.0 μm 以上且小於 10.0 μm 之粗大物的數量為 1500 個以下。

[VI]如 [I]之雙軸配向積層聚酯薄膜，其中在前述 A 層與 B 層之間所設置之不具有薄膜表面的 C 層中，透過雷射顯微鏡觀察 10 次長邊方向 0.88cm $\times$ 寬度方向 1.16cm 之區域時所存在之長徑 15.0 μm 以上之粗大物的數量為 5 個以下，長徑 10.0 μm 以上且小於 15.0 μm 之粗大物的數量為 30 個以下，長徑 1.0 μm 以上且小於 10.0 μm 之粗大物的數量為 1500 個以下。

[VII]如 [I]之雙軸配向積層聚酯薄膜，其中積層於薄膜表面(A)之易滑樹脂的表面比電阻值為 $1.0 \times 10^{12} \Omega$ 以下。

[發明之效果]

【0016】如根據本發明，則可以提供一種使用於乾膜光阻之雙軸配向積層聚酯薄膜，其係阻劑塗敷性與大面積之順滑性優異，且可以抑制在細微光阻圖案壁面上

脫落變大，而當成為 $2\mu\text{m}$ 以上時，則為了防止前述霧度惡化而必須進一步減少所添加之粒子的平均徑及添加量，有變得難以兼具加工特性的情形。

【0031】本發明之雙軸配向積層聚酯薄膜係在能夠獲得本發明之效果的範圍，也可含有粒子。作為所含有之粒子，可以使用有機、無機之粒子，而作為無機系，可以列舉例如氧化矽、碳酸鈣、凝聚氧化鋁、矽酸鋁、雲母、黏土、滑石、硫酸鋇等，作為有機系，則可以列舉例如聚醯亞胺系樹脂、烯烴或改性烯烴系樹脂、交聯聚苯乙烯系樹脂、聚矽氧樹脂等。在採用該等粒子時，為了抑制透光率及霧度值之上升，基於抑制添加粒子周邊產生空孔的觀點，可以較佳採用以界面活性劑等將粒子表面予以表面改質，改善與聚酯的親和性之方法。又，粒子形狀接近球狀，此外，與聚酯之折射率的差較小者係可以抑制紫外線通過薄膜層內時的散射光而為較佳，特佳為膠體二氧化矽、有機粒子，進一步合適的是聚矽氧粒子、交聯聚苯乙烯粒子。其中，利用乳化聚合製備之由苯乙烯-二乙烯基苯共聚物所構成之交聯聚苯乙烯粒子係粒子形狀接近真球、粒徑分布均勻，可以謀求均勻的突起形成，而為較佳。

【0032】也可連同前述粒子一起含有凝聚氧化鋁。於此，凝聚氧化鋁係表示平均一次粒徑 5nm 以上且小於 30nm 之粒子凝聚數個至數百個而成者。凝聚氧化鋁之平均一次粒徑係以 8nm 以上且小於 15nm 之平均一次粒徑更佳。該凝聚氧化鋁係能夠採用以無水氯化鋁為原料

點，進而特佳的是丙烯酸系共聚物。

【0038】作為水分散性丙烯酸系樹脂，可列舉有例如丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、N-羥甲基丙烯醯胺、N-丁氧基丙烯醯胺、甲基丙烯酸 2-羥基乙酯、丙烯酸 2-羥基乙酯等之單體的共聚物等。

【0039】在該等水分散性丙烯酸系樹脂中，平均乳膠粒徑較佳為 50nm~200nm，更佳為 70nm~150nm 之範圍。藉由使用平均乳膠粒徑為該範圍之水分散性丙烯酸系樹脂，則可以達成上述易滑樹脂層(X)表面之十點平均表面粗糙度 $SR_z(X)$ 範圍。本發明中之乳膠粒徑係指分散於乳膠中之一個膠體分散粒子的長徑尺寸。在該乳膠乾燥後，散佈於薄膜表面之丙烯酸系樹脂之膠體分散粒子經由延伸及熱處理步驟而被熔融、凝聚，藉此而在薄膜表面上形成細微且扁平之突起。

【0040】易滑樹脂層之中間點玻璃轉移溫度較佳為 40℃以上，更佳為 60℃以上。於中間點玻璃轉移溫度小於 40℃的情形下，易滑樹脂層的表面之黏彈性變高，所以或而順滑性惡化，或而產生結塊。中間點玻璃轉移溫度的上限並無特別限定，基於塗布性等的觀點，通常宜為 150℃以下之樹脂。

【0041】又，只要在不曾損及本發明之效果的範圍，則相對於丙烯酸系樹脂之固體成分，也可添加較佳為 4~30wt%、更佳為 10~20wt%之甲基纖維素、乙基纖維素等之纖維素系高分子。

【0042】為使本發明之易滑樹脂層之密接性、機械

漏的情形。本發明中之所謂的粗大物係指聚酯薄膜中不相溶而存在之固體物、以該固體物為中心核之空孔，而不論是在以單個粒子構成的情形、還是以複數個粒子之凝聚體構成的情形，均視為粗大物。又，本發明所稱粗大物之長徑係指藉由後述之測定方法所檢測出之粗大物之經測定為最長之長度。將粗大物數量設成上述範圍的方法，並沒有特別限定，可列舉有控制在熔融製膜時所使用之異物收集過濾器之網目尺寸的方法等。例如，在藉由共擠出法來進行熔融製膜而獲得時，有效的是使用：於擠出機中收集 $2\mu\text{m}$ 以上之異物 95%以上的高精度者。

在本發明之雙軸配向積層聚酯薄膜具有易滑樹脂層(X)及基材層，且該基材層為具有具薄膜表面(A)之 A 層、具薄膜表面(B)之 B 層與不具薄膜表面之 C 層之以至少 3 層以上所構成者的情形下，較佳的是：於 C 層中，透過雷射顯微鏡觀察 100 次長邊方向 0.88cm ×寬度方向 1.16cm 之區域時所存在之長徑 $15.0\mu\text{m}$ 以上之粗大物的數量為 5 個以下，長徑 $10.0\mu\text{m}$ 以上且小於 $15.0\mu\text{m}$ 之粗大物的數量為 30 個以下，長徑 $1.0\mu\text{m}$ 以上且小於 $10.0\mu\text{m}$ 之粗大物的數量為 1500 個以下。在前述 C 層中存在該粗大物的情形，在曝光步驟所照射之紫外線會散射，有光阻圖案產生缺漏的情形。

【0048】就本發明之雙軸配向積層聚酯薄膜來說，薄膜霧度較佳為 0.4%以下，更佳為 0.3%以下。當薄膜霧度超過 0.4%時，於將阻劑層積層在聚酯薄膜上之

(14)固有黏度(IV)

在鄰氯苯酚中，根據 25℃所測定之溶液黏度，採用從下述式所計算出之值。亦即，

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + K[\eta]^2 \cdot C$$

於此， $\eta_{sp} = (\text{溶液黏度} / \text{溶媒黏度}) - 1$ ，C 係溶媒每 100ml 之溶解聚合物重量(g/100ml，通常為 1.2)，K 係赫金斯常數(0.343)。又，溶液黏度、溶媒黏度係使用奧式黏度計來進行測定。

另外，在測定聚酯薄膜之構成最外層之聚酯層的聚酯樹脂之固有黏度(IV)的情形，係削出聚酯薄膜之構成最外層之聚酯層的聚酯樹脂來進行測定。

又，在測定聚酯薄膜之構成最外層以外之聚酯層的聚酯樹脂之固有黏度的情形，係在以(1)之方法求得聚酯薄膜之各層之層厚度的比率之後，以與上述相同的方式測定聚酯薄膜整體之固有黏度，以重量比例分布來求取構成最外層以外之聚酯層的聚酯樹脂之固有黏度。

又，在已溶解有測定試料之溶液中有無機粒子等之不溶物的情形，過濾溶液，進行重量測定，施行將從測定試料重量減去過濾物之重量的值當作測定試料重量之修正。

【0091】

(原料)

(聚酯 A 之製作)

將對苯二甲酸 86.5 重量份與乙二醇 37.1 重量份在 255℃一邊餾出水一邊進行酯化反應。於酯化反應結束