202000458

(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 202000458 A

(43)公開日： 中華民國 109 (2020) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：108117234 (22)申請日： 中華民國 108 (2019) 年 05 月 20 日

(51)Int. Cl.： *B32B27/08 (2006.01)* *B32B27/30 (2006.01)*
B29C33/68 (2006.01) *H01L21/56 (2006.01)*

(30)優先權：2018/06/22 日本 2018-119270

(71)申請人：日商小林股份有限公司 (日本) KOBAYASHI & CO.,LTD. (JP)
日本

(72)發明人：酒井圭介 SAKAI, KEISUKE (JP) ；岩脇統史 IWAWAKI, NORIFUMI (JP) ；田中奈名恵 TANAKA, NANAE (JP) ；平松聡 HIRAMATSU, SATOSHI (JP) ；川渕茜 KAWAFUCHI, AKANE (JP)

(74)代理人：張耀暉

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：8 共 41 頁

(54)名稱

離型膜以及離型膜之製造方法

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種不會污染模具或成形體的離型膜。

本發明提供一種離型膜，係在基材層的第一面依序積層塗布層與表面層；該基材層係由聚對苯二甲酸乙二酯樹脂組成物所形成，該塗布層係由丙烯酸系樹脂或矽氧烷系樹脂所形成，該表面層係由氟系樹脂所形成；且在前述基材層的第二面積層表面層，或者是依序積層塗布層與表面層；該表面層係由氟系樹脂所形成，該塗布層係由丙烯酸系樹脂或矽氧烷系樹脂所形成。

指定代表圖：

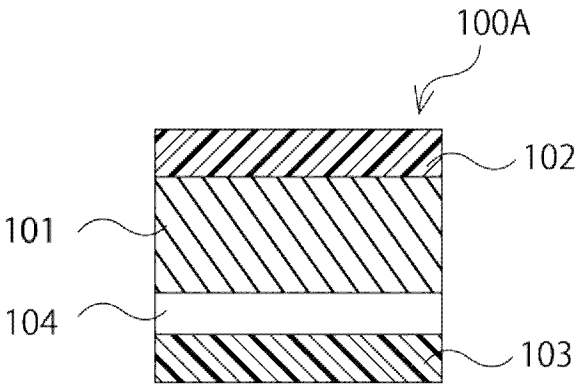


圖1A

符號簡單說明：

100A、100B・・・離型膜

101・・・基材層

102、103・・・表面層

104・・・防止寡聚物滲出層

【發明說明書】

【中文發明名稱】離型膜以及離型膜之製造方法

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種離型膜以及離型膜之製造方法，更詳細而言係關於一種用於轉移模製成形或壓縮模製成形之離型膜以及離型膜之製造方法。

【先前技術】

【0002】為了藉由樹脂來封裝半導體，使用了例如轉移模製成形法及壓縮模製成形法等之成形手法。在前述成形手法中，樹脂在模具內硬化之後，為了使成形體容易從模具取下來，經常會使用離型膜。至今為止，關於離型膜已有各種的提案被提出。

【0003】例如，在下述專利文獻1揭示了一種離型膜，其特徵在於包含塗膜與由非氟化聚合物所形成之層，該塗膜係由包含了含有官能基X之氟樹脂(A)與離型成分(B)的組成物所形成。

又，在下述專利文獻2揭示了一種阻氣性半導體樹脂膜具用離型膜，其特徵在於係至少具有離型性優異的離型層(I)、與支撐此離型層(I)的塑膠支撐層(II)；上述塑膠支撐層(II)在170℃之伸長200%時的強度為1MPa至50MPa，且該離型膜在170℃之二甲苯氣體滲透性為5×10^{-15}(kmol·m/(s·m^2·kPa))以下。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

專利文獻1：日本特開2015-74201號公報。

專利文獻2：國際公開第2008/020543號。

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】離型膜如上所述，是用於使成形體容易從模具取下來。離型膜，要求在樹脂硬化後容易從成形體剝離下來。

【0006】又，當離型膜在模具內處於高溫時，離型膜所包含的成分會轉移到該離型膜表面，而有因為該轉移的成分導致模具或成形體受污染的情況。當發生該污染時，就需要從模具或成形體去除該成分。又，要去除該成分經常伴隨著困難。因此，尋求著不發生因該成分導致模具或成形體的污染。

【0007】又，若使離型膜不僅使用於1次的成形，而是能在多次的成形中反覆使用，就能夠減少成形成本。然而，為了使離型膜在多次的成形中反覆使用，就需要使離型膜的性能在經過多次的成形仍能維持。

【0008】根據以上，本發明之目的在於提供一種不污染模具或成形體之離型膜。又，本發明之目的在於提供一種不污染模具或成形體且在多次的成形中可連續使用之離型膜。

[用以解決課題的手段]

【0009】本案發明人發現具有特定的構成之離型膜，具有優異的離型性及低污染性，且能夠使用在多次的成形。

【0010】亦即，本發明提供一種離型膜，該離型膜係在基材層的第一面，以防止寡聚物滲出層與表面層之此順序來積層；該基材層係由聚對苯二甲酸乙二酯樹脂所形成，該防止寡聚物滲出層係由丙烯酸系樹脂或矽氧烷系樹脂所形成，該表面層係由氟系樹脂所形成；且在前述基材層的第二面，以表面層，或者以防止寡聚物滲出層與表面層之此順序來積層；該表面層係由氟系樹脂所形成，該防止寡聚物滲出層係由丙烯酸系樹脂或矽氧

烷系樹脂所形成。

積層於前述第一面之前述防止寡聚物滲出層可以是丙烯酸系樹脂。

根據JIS K7127並於175℃測定前述離型膜的拉伸斷裂強度時，可以是40MPa至200MPa；並且，當根據JIS K7127並於175℃測定前述離型膜的拉伸斷裂伸長度時，可以是200%至500%。

當根據JIS K7126-1並於175℃測定前述離型膜的氧氣滲透性時，可以是5000 $cc/m^2 \cdot 24hr \cdot atm$至50000$cc/m^2 \cdot 24hr \cdot atm$。

當根據JIS K7127並於175℃測定前述基材層的拉伸斷裂強度時，可以是40MPa至200MPa。

當根據JIS K7127並於175℃測定前述基材層的拉伸斷裂伸長度時，可以是200%至500%。

形成前述表面層之氟系樹脂可以包含異氰酸酯系硬化劑，而該表面層係積層於前述基材層的至少1面。

形成前述表面層之氟系樹脂可以包含根據雷射繞射式粒度分析測定法所測定之平均粒徑為1μm至10μm的粒子，而該表面層係積層於前述基材層的至少1面。

形成前述表面層之氟系樹脂可以包含四氟化乙烯系樹脂。

前述離型膜，可以用於轉移模製成形或壓縮模製成形。

前述離型膜，可以用於2次以上的成形。

【0011】 又，本技術亦提供一種離型膜之製造方法，係包含下述步驟：第一塗布步驟，係將丙烯酸系樹脂組成物或矽氧烷系樹脂組成物塗布於由聚對苯二甲酸乙二酯樹脂所形成之基材層的一側之面；第一硬化步驟，係在前述第一塗布步驟中，使塗布的樹脂組成物硬化來形成防止寡聚物滲出層；第二塗布步驟，係在前述第一硬化步驟後，將氟系樹脂組成物塗布於

前述防止寡聚物滲出層及前述基材層的另一側之面；第二硬化步驟，係在前述第二塗布步驟後，使前述氟系樹脂組成物硬化來形成表面層。

本技術亦提供一種離型膜之製造方法，係包含下述步驟：第一塗布步驟，係將丙烯酸系樹脂組成物或矽氧烷系樹脂組成物塗布於由聚對苯二甲酸乙二酯樹脂所形成之基材層的兩側之面；第一硬化步驟，係在前述第一塗布步驟中，使塗布的樹脂組成物硬化來形成2個防止寡聚物滲出層；第二塗布步驟，係在前述第一硬化步驟後，將氟系樹脂組成物塗布於前述2個防止寡聚物滲出層上；第二硬化步驟，係在前述第二塗布步驟後，使前述氟系樹脂組成物硬化來形成表面層。

[發明功效]

【0012】藉由本發明，可提供一種離型性優異且污染性低，並且能夠為了多次的成形而重複使用之離型膜。

另外，本發明的效果並不一定限定於此處所記載之效果，亦可以是本說明書中所記載之任何效果。

【圖式簡單說明】

【0013】

圖1A係表示本發明之離型膜的結構之例的圖。

圖1B係表示本發明之離型膜的結構之例的圖。

圖2係表示轉移模製成形中之本發明之離型膜的使用方法之一例的圖。

圖3係表示壓縮模製成形中之本發明之離型膜的使用方法之一例的圖。

圖4係表示FT-IR(Fourier-transform infrared；傅立葉轉換紅外線)光譜的圖。

圖5係成形後的離型膜之模具側表面的電子顯微鏡相片。

圖6係成形後的離型膜之模具側表面的電子顯微鏡相片。

圖7係加熱後的離型膜之表面的顯微鏡相片。

圖8係加熱後的離型膜之表面的顯微鏡相片。

【實施方式】

【0014】以下，針對用以實施本發明之形態來詳細地說明。另外，以下所說明的實施形態係表示本發明之代表性的實施形態之一例，本發明並非僅限定於這些實施形態。

【0015】本發明之離型膜，包含由聚對苯二甲酸乙二酯樹脂所形成之基材層與由氟系樹脂所形成之2個的表面層，並在前述基材層與前述2個的表面層之間之中的一側之間或兩側之間，存在有由丙烯酸系樹脂或矽氧烷系樹脂所形成之防止寡聚物滲出層。

【0016】本發明之離型膜的結構之一例顯示於圖1A。如同於圖1A所示，本發明之離型膜100A，包含基材層101、與2個的表面層102及表面層103，且在表面層102與基材層101之間存在有防止寡聚物滲出層104。

基材層101是由聚對苯二甲酸乙二酯樹脂所形成。2個的表面層102及表面層103是由氟系樹脂所形成。2個的表面層102及表面層103可以由相同的氟系樹脂所形成，或也可以由不同的氟系樹脂所形成。防止寡聚物滲出層104是由丙烯酸系樹脂或矽氧烷系樹脂所形成。

【0017】本發明之離型膜的結構之其他例顯示於圖1B。如同於圖1B所示，本發明之離型膜100B，包含基材層101、與2個的表面層102及表面層103，且在表面層102與基材層101之間及在表面層103與基材層101之間分別存在有防止寡聚物滲出層104及防止寡聚物滲出層105。

基材層101是由聚對苯二甲酸乙二酯樹脂所形成。2個的表面層102及表面層103是由氟系樹脂所形成。2個的表面層102及表面層103可以由相同的氟系樹脂所形成，或也可以由不同的氟系樹脂所形成。防止寡聚物滲出層

104及防止寡聚物滲出層105是由丙烯酸系樹脂或矽氧烷系樹脂所形成。防止寡聚物滲出層104及防止寡聚物滲出層105可以由相同的樹脂所形成，或也可以由不同的樹脂所形成。

【0018】本發明之離型膜，因為具有在基材層的至少一面積層有前述防止寡聚物滲出層及前述表面層這樣的構成，所以離型性優異且能夠防止前述基材層所包含的物質導致之模具或成形體的污染，並且能夠使用在多次的成形。在以下更詳細地說明藉由本發明之離型膜所達成的效果。

【0019】在聚對苯二甲酸乙二酯樹脂中含有在其製造中產生之聚合度低的寡聚物。若使用了包含由聚對苯二甲酸乙二酯樹脂所形成之層的離型膜來進行成形，該寡聚物會轉移至該離型膜表面，然後會有污染成形體及／或模具表面的情況。該污染，即使在聚對苯二甲酸乙二酯樹脂層的表面積層有例如氟樹脂層仍會發生。這認為是因為該寡聚物會通過該氟樹脂層的緣故。又，該污染特別容易發生在將1片的離型膜使用於多次的成形中的情況。這認為恐怕是由於在成形中，對聚對苯二甲酸乙二酯樹脂賦予了熱，使該寡聚物由該樹脂內部朝表面轉移的緣故。

本發明之離型膜，具有在由聚對苯二甲酸乙二酯樹脂所形成之基材層的至少一側之面積層有前述防止寡聚物滲出層及前述表面層這樣的構成。藉由在基材層積層有這2種層，可減少或消除該寡聚物造成之成形體及／或模具的污染。並且，本發明之離型膜的低污染性，可經過多次的成形仍維持著。

【0020】又，一般而言，離型膜是在每進行1次成形就要更換新的。這是因為，若將已一度使用於成形的離型膜再度用在成形時，該離型膜破裂的可能性會提高的緣故。離型膜破裂對於成形而言是致命的，例如會招致成形體的形狀異常或模具會與成形體接著。

依循本發明的離型膜，具有在基材層積層有防止寡聚物滲出層與表面層這樣的三層結構。依循本發明的離型膜，藉由該三層結構，即使是用於多次的成形，也不易破裂且維持離型模的離型性及低污染性。因此，依循本發明的離型膜能夠用於多次的成形，藉此減少成形成本。

【0021】在以下，針對本發明之離型膜更詳細地說明。

【0022】〔基材層〕

【0023】本發明之離型膜所包含的基材層，係由聚對苯二甲酸乙二酯樹脂所形成。聚對苯二甲酸乙二酯樹脂(亦稱為PET樹脂)，可以是泛用的聚對苯二甲酸乙二酯樹脂。

【0024】聚對苯二甲酸乙二酯樹脂的玻璃轉移溫度，例如係100℃以上，尤其能在100℃至150℃。前述玻璃轉移溫度，係藉由示差熱分析(differential thermal analysis；DTA)來測定。

【0025】作為由聚對苯二甲酸乙二酯樹脂所形成的膜，雖然能夠舉出例如Tetoron(註冊商標)系列的膜，但不限定於此。

【0026】前述基材層的拉伸斷裂強度，當根據JIS K7127並於175℃測定時，較佳可為40MPa至200MPa，更佳可為40MPa至120MPa，進而更佳可為40MPa至110MPa，特佳可為45MPa至100MPa。

前述基材層的拉伸斷裂伸長度，當根據JIS K7127並於175℃測定時，較佳可為200%至500%，更佳可為250%至450%，進而更佳可為300%至400%。

前述基材層具有這樣的物性，有助於能夠在多次的成形中使用本發明之離型膜。

【0027】前述基材層的厚度，例如可為10μm至80μm，較佳可為15μm至75μm，更佳可為20μm至70μm。該厚度，有助於能夠在多次的成形中使

用本發明之離型膜。

【0028】〔防止寡聚物滲出層〕

【0029】前述防止寡聚物滲出層，係由丙烯酸系樹脂或矽氧烷系樹脂所形成。藉由前述防止寡聚物滲出層，能夠防止由基材層產生的寡聚物轉移至離型膜表面。又，本發明之離型膜，藉由具有前述防止寡聚物滲出層及前述表面層積層在基材層這樣的構成，能夠在多次的成形防止寡聚物造成之污染。又，由丙烯酸系樹脂或矽氧烷系樹脂所形成之防止寡聚物滲出層，因為發揮作為底漆的機能，所以提高了基材層、防止寡聚物滲出層、及表面層在高溫下的密合性。由矽氧烷系樹脂所形成的防止寡聚物滲出層，還能夠防止離型膜的帶電。

【0030】形成前述防止寡聚物滲出層的丙烯酸系樹脂及矽氧烷系樹脂，在本技術領域可以是已知的樹脂，或可以是能由市售取得的樹脂。在以下，針對丙烯酸系樹脂及矽氧烷系樹脂之例來說明。

【0031】形成前述防止寡聚物滲出層的丙烯酸系樹脂，較佳可為熱硬化性丙烯酸系樹脂組成物的硬化物。前述硬化物，較佳可以是藉由異氰酸酯硬化系、胺硬化系、或環氧硬化系所硬化而成，更佳為藉由異氰酸酯硬化系所硬化而成。藉由採用異氰酸酯硬化系，熱硬化性丙烯酸系樹脂組成物會更快速地硬化。又，藉由採用異氰酸酯硬化系，由於能夠對硬化膜賦予高耐熱性及可撓性，因此形成了適合於多次的成形之防止寡聚物滲出層。前述熱硬化性丙烯酸系樹脂組成物，藉由例如在100℃至200℃，較佳為在120℃至180℃，例如加熱20秒至5分鐘，較佳為30秒至2分鐘而能夠硬化。

作為前述熱硬化性丙烯酸系樹脂組成物，例如可以使用ARACOAT DA系列(荒川化學工業股份有限公司)。例如ARACOAT DA105(主劑)與

ARACOAT CL102H(硬化劑)的組合(異氰酸酯硬化系)，或ARACOAT DA201N(主劑)及ARACOAT CL201(硬化劑)的組合(胺硬化系)可用於獲得前述熱硬化性丙烯酸系樹脂組成物，較佳為使用ARACOAT DA105(主劑)與ARACOAT CL102H(硬化劑)的組合。前述主劑與前述硬化劑能在塗布前以預定的比率混合，然後塗布於基材層。作為該比率，例如可採用由前述製品的製造公司所推薦的比率。在塗布到基材層後，藉由例如在100℃至200℃，較佳為在120℃至180℃，例如加熱20秒至5分鐘，較佳為加熱30秒至2分鐘，使硬化物形成。

【0032】前述熱硬化性丙烯酸系樹脂組成物，例如能包含含羥基之丙烯酸系共聚物與聚異氰酸酯。

【0033】前述含羥基之丙烯酸系共聚物，可以是由以下之單體成分A及單體成分B構成的共聚物，或亦可以是由以下之單體成分A與單體成分B與單體成分C構成的共聚物。

單體成分A：(甲基)丙烯酸烷基酯、α烯烴及苯乙烯化合物之中的1種、2種、或3種。

單體成分B：羥基(甲基)丙烯酸酯及不飽和醇類之中的1種或2種。

單體成分C：不飽和羧酸。

【0034】作為前述單體成分A的(甲基)丙烯酸烷基酯，例如能夠舉出：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸二級丁酯、(甲基)丙烯酸三級丁酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸十六酯、(甲基)丙烯酸十二酯、(甲基)丙烯酸十八酯、(甲基)丙烯酸二十酯、(甲基)丙烯酸二十二酯、(甲基)丙烯酸環戊酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸環戊酯、(甲基)丙烯酸異莰酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯及(甲基)丙烯酸4-甲基苄

酯。

作為前述單體成分A的α烯烴，例如能夠舉出：2,4,4-三甲基-1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-戊烯、1-己烯、乙烯基環己烷及2-甲基乙烯基環己烷。

作為前述單體成分A的苯乙烯化合物，例如能夠舉出：苯乙烯、α-甲基苯乙烯及三級丁基苯乙烯。

【0035】作為前述單體成分B的羥基(甲基)丙烯酸酯，例如能夠舉出：(甲基)丙烯酸羥甲酯、(甲基)丙烯酸羥乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥丙酯、(甲基)丙烯酸2-羥丁酯、(甲基)丙烯酸3-羥丁酯、(甲基)丙烯酸4-羥丁酯、(甲基)丙烯酸羥環己酯、(甲基)丙烯酸4-(羥甲基)環己基甲酯、2-羥丙酸4-(羥甲基)環己基甲酯、(甲基)丙烯酸羥苯酯、N-(2-羥乙基)丙烯醯胺及N-(1-甲基-2-羥乙基)丙烯醯胺。

作為前述單體成分B的不飽和醇類，例如能夠舉出：(甲基)烯丙醇、4-戊烯-1-醇、1-甲基-3-丁烯-1-醇及5-己烯-1-醇。

【0036】作為前述單體成分C的不飽和羧酸，例如能夠舉出：(甲基)丙烯酸、3-丁烯酸、4-戊烯酸及5-己烯酸。

【0037】為了形成防止寡聚物轉移至膜表面之層，較佳是由(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸二級丁酯及(甲基)丙烯酸三級丁酯之中選擇1種以上的化合物使用來作為單體成分A；由(甲基)丙烯酸羥甲酯、(甲基)丙烯酸羥乙酯及(甲基)丙烯酸2-羥丙酯之中選擇1種以上的化合物使用來作為單體成分B；且使用(甲基)丙烯酸來作為單體成分C。

【0038】前述含羥基之丙烯酸系共聚物，可藉由在本技術領域為公知的技術來製造，例如可於無溶劑下或於有機溶劑中且在已知的自由基聚合

起始劑存在下藉由進行共聚反應來製造。

為了形成防止寡聚物轉移至膜表面之層，前述共聚反應中之單體成分A、B及C的使用莫耳%較佳可分別為40莫耳%至97莫耳%左右、3莫耳%至60莫耳%左右及0莫耳%至40莫耳%，更佳可分別為45莫耳%至80莫耳%、15莫耳%至55莫耳%及2莫耳%至5莫耳%。

【0039】前述聚異氰酸酯 較佳為分子中具有3個以上異氰酸酯基之化合物。前述聚異氰酸酯，較佳可以為異氰尿酸酯型聚異氰酸酯及／或加成物型聚異氰酸酯。作為前述聚異氰酸酯，例如可以使用芳香族二異氰酸酯的異氰尿酸酯型或加成物型聚異氰酸酯、脂肪族二異氰酸酯的異氰尿酸酯型或加成物型聚異氰酸酯、或脂環式二異氰酸酯的異氰尿酸酯型或加成物型聚異氰酸酯。

作為前述芳香族二異氰酸酯，可以使用甲苯二異氰酸酯、二苯甲烷二異氰酸酯、或苯二甲基二異氰酸酯。

作為前述脂肪族二異氰酸酯，可以使用六亞甲基二異氰酸酯、三甲基六亞甲基二異氰酸酯、或離胺酸二異氰酸酯。

作為前述脂環式二異氰酸酯，可以使用二環己基甲烷二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯、1,4-環己烷二異氰酸酯、氫化苯二甲基二異氰酸酯、或氫化甲苯二異氰酸酯。

【0040】作為前述聚異氰酸酯，可以使用係為前述異氰尿酸酯型聚異氰酸酯及／或前述加成物型聚異氰酸酯與二醇化合物、二胺化合物、或水的反應物之改質聚異氰酸酯。前述二醇化合物較佳為碳數4至8的二醇化合物。前述二胺化合物較佳為碳數2至20的胺化合物。

【0041】形成前述防止寡聚物滲出層的矽氧烷系樹脂，較佳可為熱硬化性矽氧烷系樹脂組成物的硬化物。前述硬化物，較佳為含有含羥基之矽

氧烷骨架。前述熱硬化性矽氧烷系樹脂組成物，可藉由例如在100℃至200℃，較佳為在120℃至180℃，例如加熱20秒至5分鐘，較佳為加熱30秒至2分鐘來硬化。

作為熱硬化性矽氧烷系樹脂組成物，該樹脂組成物係形成含有含羥基之矽氧烷骨架的硬化物，例如可以使用COLCOAT N-103X及COLCOAT PX(皆為COLCOAT股份有限公司)。藉由利用熱硬化性矽氧烷系樹脂組成物來塗布基材層，會形成具有含羥基之矽氧烷骨架之高度平滑的玻璃質膜。這樣的膜，認為適合用來防止源自PET之寡聚物的滲出。

【0042】前述熱硬化性矽氧烷系樹脂組成物，例如可包含烷氧基矽烷化合物及／或烷氧基矽烷化合物的部分水解物。

【0043】作為前述烷氧基矽烷化合物，能夠舉出具有4個烷氧基之化合物、具有3個烷氧基之化合物及具有2個烷氧基之化合物。

作為具有4個烷氧基之烷氧基矽烷化合物，例如能夠舉出：四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四正丙氧基矽烷、四正丁氧基矽烷及四乙醯氧基矽烷。

作為具有3個烷氧基之烷氧基矽烷化合物，例如能夠舉出：甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、正丙基三甲氧基矽烷、正丙基三乙氧基矽烷、異丙基三甲氧基矽烷、異丙基三乙氧基矽烷、γ-氯丙基三甲氧基矽烷、γ-氯丙基三乙氧基矽烷、γ-縮水甘油氧丙基三甲氧基矽烷、γ-縮水甘油氧丙基三乙氧基矽烷、γ-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、γ-巰丙基三乙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、3,4-環氧環已基乙基三甲氧基矽烷及3,4-環氧環已基乙基三乙氧基矽烷。

作為具有2個烷氧基之烷氧基矽烷化合物，例如能夠舉出：二甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、甲基苯基二甲氧基矽烷、二乙基二甲氧

基矽烷、二乙基二乙氧基矽烷、二正丙基二甲氧基矽烷、二正丙基二乙氧基矽烷、二異丙基甲氧基矽烷、二異丙基乙氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷及二乙烯基二乙氧基矽烷。

【0044】前述熱硬化性矽氧烷系樹脂組成物，較佳為包含四烷氧矽烷及／或四烷氧矽烷的部分水解物。前述熱硬化性矽氧烷系樹脂組成物，亦可含有含矽烷醇基之聚矽氧烷。藉由加熱使這些成分縮合，將含羥基之矽氧烷骨架作為主要構成要素之膜(防止寡聚物滲出層)形成在基材層之面上。

【0045】防止寡聚物滲出層的厚度，例如可為0.01μm至10μm，較佳可為0.05至5μm，更佳可為0.1μm至3μm。由丙烯酸系樹脂或矽氧烷系樹脂所形成之防止寡聚物滲出層，可以是像這樣薄的層。因此，能夠削減離型膜的製造成本，並且，因為迅速硬化所以形成該層所需要的時間較少。

【0046】〔表面層〕

【0047】構成本發明之離型膜的前述2個的表面層，由氟系樹脂所形成。依照本發明之較佳實施態樣，前述氟系樹脂不含氯。藉由不含氯，會提升該層的耐久性及／或抗污性。該氟系樹脂，例如可以是含有含反應性官能基之氟系聚合物與硬化劑之氟系樹脂組成物的硬化物。

該氟系樹脂，較佳為包含四氟化乙烯系樹脂，更佳為包含四氟化乙烯系樹脂作為主成分。在本說明書內，前述四氟化乙烯系樹脂，是指藉由在以下所述之含反應性官能基之四氟化乙烯系聚合物與硬化劑的硬化反應所獲得的成分。所謂四氟化乙烯系樹脂為主成分，意思是該氟系樹脂僅由四氟化乙烯系樹脂所構成，或是該氟系樹脂所包含的成分之中四氟化乙烯系樹脂的量為最多。例如，該氟系樹脂中的四氟化乙烯系樹脂的含有比例，相對於該氟系樹脂的總質量例如可為70質量%以上，較佳為75質量%以上，更佳為80質量%以上，特佳為85質量%以上。該含有比例，相對於該

氟系樹脂的總質量例如可為99質量%以下，尤其為98質量%以下，更尤其為97質量%以下。

【0048】前述氟系樹脂組成物所包含之前述含反應性官能基之氟系聚合物，可以是可藉由前述硬化劑而硬化的氟系聚合物。前述反應性官能基與前述硬化劑可藉由本發明所屬技術領域中具有通常知識者來適當選擇。

前述反應性官能基，例如可為羥基、羧基、以-COOCO-表示之基、胺基、或矽基，較佳為羥基。藉由這些基，用以獲得前述硬化物的反應會良好地進行。

在這些反應性官能基之中，羥基特別適合於用以獲得前述硬化物的反應。亦即，前述含反應性官能基之氟系聚合物，較佳可為含羥基之氟系聚合物，更佳可為含羥基之四氟化乙烯系聚合物。

【0049】前述含反應性官能基之氟系聚合物的含氟單元，較佳為基於全氟烯烴之含氟單元。該基於全氟烯烴之含氟單元，更佳可為基於由四氟乙烯(四氟化乙烯，本說明書內在以下亦稱為「TFE」)、六氟丙烯(HFP)及全氟(烷基乙烯基醚)(PAVE)選擇1種、2種、或3種之含氟單元。較佳為，該基於全氟烯烴之含氟單元之中，最多的是基於TFE之含氟單元。

【0050】前述含反應性官能基之氟系聚合物的羥值(尤其是含羥基之氟系聚合物的羥值)，較佳可為10mgKOH/g至300mgKOH/g，更佳可為10mgKOH/g至200mgKOH/g，進而更佳可為10mgKOH/g至150mgKOH/g。前述含反應性官能基之氟系聚合物的羥值藉由在上述數值範圍的下限值以上，樹脂組成物的硬化性會變得良好。又，前述含反應性官能基之氟系聚合物的羥值在上述數值範圍的上限值以下，能有助於使該樹脂組成物的硬化物適合於多次的成形。該羥值，可藉由根據JIS K 0070之方法來測定而得。

【0051】前述含反應性官能基之氟系聚合物的酸值(尤其是含羥基之

氟系聚合物的酸值)，較佳可為0.5mgKOH/g至100mgKOH/g，更佳可為0.5mgKOH/g至50mgKOH/g。前述含反應性官能基之氟系聚合物的酸值藉由在上述數值範圍的下限值以上，樹脂組成物的硬化性會變得良好。又，前述含反應性官能基之氟系聚合物的酸值在上述數值範圍的上限值以下，能有助於使該樹脂組成物的硬化物適合於多次的成形。

【0052】前述含反應性官能基之氟系聚合物的反應性官能基，可以藉由將具有該反應性官能基之單體來與含氟單體(尤其是上述全氟烯烴)進行共聚來導入該氟系聚合物。亦即，前述含反應性官能基之氟系聚合物，可包含基於含反應性官能基之單體的聚合單元與基於含氟單體(尤其是上述全氟烯烴)之聚合單元。

【0053】當前述反應性官能基為羥基時，具有前述反應性官能基之單體，較佳可為含羥基之乙烯基醚或含羥基之烯丙基醚。作為含羥基之乙烯基醚，例如能夠舉出：2-羥乙基乙烯基醚、3-羥丙基乙烯基醚、2-羥丙基乙烯基醚、2-羥基-2-甲基丙基乙烯基醚、4-羥丁基乙烯基醚、4-羥基-2-甲基丁基乙烯基醚、5-羥戊基乙烯基醚及6-羥己基乙烯基醚，作為含羥基之烯丙基醚，例如能夠舉出：2-羥乙基烯丙基醚、4-羥丁基烯丙基醚及甘油單烯丙基醚。就替代性而言，具有前述反應性官能基之單體，例如可為丙烯酸2-羥乙酯及甲基丙烯酸2-羥乙酯等之(甲基)丙烯酸的羥烷基酯。作為具有前述反應性官能基之單體，可以使用這些化合物之中的1種或2種以上之組合。當前述反應性官能基為羥基時，具有前述反應性官能基之單體，由前述樹脂組成物的硬化性之觀點而言，更佳可為含羥基之乙烯基醚，特佳可為4-羥丁基乙烯基醚及／或2-羥乙基乙烯基醚。

【0054】當前述反應性官能基為羧基時，具有前述反應性官能基之單體，較佳可為不飽和羧酸、不飽和羧酸的酯、或不飽和羧酸的酸酐。

當前述反應性官能基為胺基時，具有前述反應性官能基之單體，例如可為胺乙烯基醚或烯丙基胺。

當前述反應性官能基為矽基時，具有前述反應性官能基之單體，較佳可為聚矽氧系乙烯基單體。

【0055】前述含氟單體較佳為全氟烯烴。作為全氟烯烴，例如可舉出：四氟乙烯(TFE)、六氟丙烯(HFP)及全氟(烷基乙烯基醚)(PAVE)。較佳為，前述含氟單體包含TFE。

【0056】前述含反應性官能基之氟系聚合物，較佳除了基於含反應性官能基之單體的聚合單元及基於含氟單體的聚合單元以外，亦可包含基於不含氟之乙烯基單體的聚合單元。該不含氟之乙烯基單體，例如可為選自由羧酸乙烯酯、烷基乙烯基醚及非氟化烯烴所組成之群組中的1種或2種以上之組合。

作為羧酸乙烯酯，例如能夠舉出：乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、異丁酸乙烯酯、三甲基乙酸乙烯酯、己酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯(vinyl versatate)、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、環己基羧酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯及對三級丁基苯甲酸乙烯酯。

作為烷基乙烯基醚，例如能夠舉出：甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚及環己基乙烯基醚。

作為非氟化烯烴，例如能夠舉出：乙烯、丙烯、正丁烯、異丁烯。

又，前述含反應性官能基之氟系聚合物，除了基於含反應性官能基之單體的聚合單元及基於全氟烯烴之含氟單體的聚合單元以外，亦可包含基於全氟烯烴以外之氟系單體的聚合單元，該全氟烯烴以外之氟系單體係例如偏二氟乙烯(VdF)、氯三氟乙烯(CTFE)、氟乙烯(VF)及氟乙烯酯等。

【0057】前述含反應性官能基之氟系聚合物，例如可為TFE／非氟化

烯烴／羥丁基乙烯醚系共聚物、TFE／羧酸乙烯酯／羥丁基乙烯醚系共聚物、或TFE／烷基乙烯基醚／羥丁基乙烯醚系共聚物。

更具體而言，前述含反應性官能基之氟系聚合物，可為TFE／異丁烯／羥丁基乙烯醚系共聚物、TFE／叔碳酸乙烯酯／羥丁基乙烯醚系共聚物、或TFE／VdF／羥丁基乙烯醚系共聚物。前述含反應性官能基之氟系聚合物，特佳可為TFE／異丁烯／羥丁基乙烯醚系共聚物或TFE／叔碳酸乙烯酯／羥丁基乙烯醚系共聚物。

作為前述含反應性官能基之氟系聚合物，例如能夠使用ZEFFLE GK系列的製品。

【0058】前述氟系樹脂組成物所包含的前述硬化劑，可藉由本發明所屬技術領域中具有通常知識者依照前述含反應性官能基之氟系聚合物所包含的反應性官能基之種類來適當選擇。

當前述反應性官能基為羥基時，前述硬化劑較佳為可由異氰酸酯系硬化劑、三聚氰胺樹脂、矽酸酯化合物及含異氰酸酯基之矽烷化合物選擇1種或2種以上的組合。

當前述反應性官能基為羧基時，前述硬化劑較佳為可由胺系硬化劑及環氧系硬化劑選擇1種或2種以上的組合。

當前述反應性官能基為胺基時，前述硬化劑可由含羰基之硬化劑、環氧系硬化劑及酸酐系硬化劑選擇1種或2種以上的組合。

前述氟系樹脂組成物中的前述硬化劑之含量，相對於100質量份的前述含反應性官能基之氟系聚合物，例如可為15質量份至50質量份，較佳可為20質量份至40質量份，更佳可為23質量份至35質量份。這些數值範圍，也適用於該氟系樹脂組成物之硬化物中的前述硬化劑的含量。

前述硬化劑的含量，可藉由熱裂解氣相層析(Py-GC/MS)法來測定。

【0059】在本發明之1種實施態樣中，前述含反應性官能基之氟系聚合物所包含的反應性官能基可為羥基且前述硬化劑可為異氰酸酯系硬化劑。在此實施態樣中，前述異氰酸酯系硬化劑較佳為六亞甲基二異氰酸酯(HDI)系聚異氰酸酯。

前述氟系樹脂組成物中之前述HDI系聚異氰酸酯的含量，相對於100質量份的前述含反應性官能基之氟系聚合物，例如可為15質量份至50質量份，較佳可為20質量份至40質量份，更佳可為23質量份至35質量份。這些數值範圍，也適用於該氟樹脂組成物之硬化物中的前述HDI系聚異氰酸酯的含量。

【0060】作為HDI系聚異氰酸酯，能夠例如由異氰尿酸酯型聚異氰酸酯、加成物型聚異氰酸酯及縮二脲型聚異氰酸酯選擇1種或2種以上的組合來使用。在本發明中，前述異氰酸酯系硬化劑，較佳可為異氰尿酸酯型聚異氰酸酯及／或加成物型聚異氰酸酯，更佳可為異氰尿酸酯型聚異氰酸酯與加成物型聚異氰酸酯的組合。

使用異氰尿酸酯型聚異氰酸酯與加成物型聚異氰酸酯的組合來作為前述硬化劑時，兩者的質量比係例如10：6至10：10，較佳為10：7至10：9。兩者的總量，相對於100質量份的前述含反應性官能基之氟系聚合物，例如可為15質量份至50質量份，較佳可為20質量份至40質量份，更佳可為25質量份至35質量份。

這些硬化劑的含有比率，可藉由熱裂解氣相層析(Py-GC/MS)法來決定。

【0061】形成前述表面層的氟系樹脂，較佳為包含根據雷射繞射式粒度分析測定法所測定之平均粒徑為1μm至10μm，更佳為2μm至9μm的粒子。前述平均粒徑，係用體積加權而成的體積平均直徑，是根據JIS Z8825

所測定。前述平均粒徑，例如可使用粒度分析測定裝置(SALD-2200，島津製作所股份有限公司)來測定。藉由包含該粒子，能夠提高前述離型膜的離型性。

【0062】前述粒子，較佳為無機粒子或有機粒子。作為無機粒子，例如能夠舉出：二氧化矽(尤其是非晶質二氧化矽)、碳酸鈣、碳酸鎂、磷酸鈣、高嶺土、滑石、氧化鋁、氧化鈦、鋁氧、硫酸鋇、氟化鈣、氟化鋰、沸石及硫化鉬。作為有機粒子，例如能夠舉出：交聯高分子粒子及草酸鈣。在本發明中，前述粒子較佳為無機粒子，更佳為二氧化矽粒子，進而更佳為非晶質二氧化矽。非晶質二氧化矽可為溶膠凝膠型的矽氧。作為非晶質二氧化矽，例如能夠使用Sylysia系列的非晶質二氧化矽。

【0063】前述氟系樹脂組成物中之前述粒子的含量，相對於100質量份的前述含反應性官能基之氟系聚合物，例如可為10質量份至30質量份，較佳可為12質量份至25質量份，更佳可為15質量份至20質量份。這些數值範圍，也適用於該氟樹脂組成物之硬化物中的前述粒子的含量。

前述粒子的含量，可藉由熱重量分析法(TGA)來測定。

【0064】前述氟系樹脂組成物可包含溶劑。溶劑的種類可藉由本發明所屬技術領域中具有通常知識者來適當選擇。作為溶劑，例如能夠舉出：乙酸丁酯、乙酸乙酯及甲基乙基酮(亦稱為MEK)。例如，這3種的混合物可作為前述溶劑來使用。

【0065】前述氟系樹脂組成物可包含離型促進劑。作為離型促進劑，例如能夠舉出：胺基改質甲基聚矽氧烷、環氧基改質甲基聚矽氧烷、羧基改質甲基聚矽氧烷及甲醇改質甲基聚矽氧烷。離型促進劑較佳為胺基改質甲基聚矽氧烷。

離型促進劑，相對於100質量份的前述含反應性官能基之氟系聚合物，例如可為0.01質量份至3質量份，較佳可為0.05質量份至2質量份，更佳可為0.1質量份至1質量份。這些數值範圍，也適用於該氟樹脂組成物之硬化物中的前述離型促進劑的含量。

【0066】前述表面層的厚度，例如可為1μm至10μm，較佳可為2μm至9μm，更佳可為3μm至8μm。

【0067】前述氟系樹脂組成物，能夠藉由本發明所屬技術領域中具有通常知識者所已知的手段來混合及攪拌以上說明過的成分來製造。為了前述混合及攪拌，例如能夠使用高速混合機、均質混合機及塗料搖動器等的混合機。為了前述混合及攪拌，例如亦能使用加邊渦輪型(Edged turbine type)的高速溶解器等的溶解器。

前述氟系樹脂組成物的硬化物，是將前述氟系樹脂組成物塗布於前述基材層的表面，例如藉由在100℃至200℃，較佳為在120℃至180℃，例如加熱10秒至240秒，較佳為加熱30秒至120秒來獲得。該硬化物形成前述表面層。塗布的前述氟系樹脂組成物的量，可藉由本發明所屬技術領域中具有通常知識者依照應形成的表面層厚度來適當設定。

【0068】前述2個的表面層之中，1個表面層在成形體的製造中會與模具接觸，另一個表面層在成形體的製造中會與成形體接觸。在本說明書內中，將與模具接觸的表面層稱為模具側表面層，將與成形體接觸的表面層稱為成形體側表面層。模具側表面層的組成與成形體側表面層的組成，可以相同或也可以不同。

前述離型促進劑，較佳為包含在成形體側表面層的氟系樹脂。前述離型促進劑，也可以包含在模具側表面層及成形體側表面層雙方的氟系樹脂。

【0069】在本技術之一較佳實施態樣中，前述模具側表面層，係由包

含前述含反應性官能基之氟系聚合物、前述硬化劑及前述粒子的氟系樹脂組成物之硬化物所形成，且前述成形體側表面層，係由包含前述含反應性官能基之氟系聚合物(尤其是含羥基之四氟化乙烯系聚合物)、前述硬化劑、前述粒子及前述離型促進劑的氟系樹脂組成物之硬化物所形成。

更佳為，前述模具側表面層，係由包含含羥基之四氟化乙烯系聚合物、HDI系聚異氰酸酯及二氧化矽粒子的氟系樹脂組成物之硬化物所形成，且前述成形體側表面層，係由包含含羥基之四氟化乙烯系聚合物、HDI系聚異氰酸酯、二氧化矽粒子及胺基改質甲基聚矽氧烷的氟系樹脂組成物之硬化物所形成。

具有這樣的2種表面層，特別有助於對本發明之離型膜賦予優異的離型性。

【0070】〔離型膜的特徵〕

【0071】根據本發明之較佳實施態樣，當根據JIS K7127並於175℃測定本發明之離型膜的拉伸斷裂強度時，係可為40MPa至200MPa，更佳可為40MPa至120MPa，進而更佳可為40MPa至110MPa，特佳可為45MPa至100MPa，且當根據JIS K7127並於175℃測定前述離型膜的拉伸斷裂伸長度時，係可為200%至500%，更佳可為250%至450%，進而更佳可為300%至400%。

本發明之離型膜的拉伸斷裂強度及拉伸斷裂伸長度在上述數值範圍內，有助於能夠在多次的成形中使用本發明之離型膜。

【0072】當根據JIS K7126-1並於175℃測定本發明之離型膜的氣體(O_2)滲透性時，例如可為5000 $cc/m^2 \cdot 24hr \cdot atm$至50000$cc/m^2 \cdot 24hr \cdot atm$，特別可為5000 $cc/m^2 \cdot 24hr \cdot atm$至30000$cc/m^2 \cdot 24hr \cdot atm$，進而特別可為5000 $cc/m^2 \cdot 24hr \cdot atm$至20000$cc/m^2 \cdot 24hr \cdot atm$以下。本發明之離型膜，具有如此

低的氣體滲透性。因此，藉由使用本發明之離型膜來進行成形，由樹脂產生的氣體所導致之模具污染會受到抑制。

【0073】本發明之離型膜的厚度，例如可為30μm至100μm，較佳可為35μm至90μm，更佳可為40至80μm。本發明之離型膜的厚度藉由在上述數值範圍內，該離型膜會較容易依照模具的形狀來變形。

【0074】〔離型膜的用途〕

【0075】本發明之離型膜，例如可在各種的成形中使用，尤其是特別適合使用於轉移模製成形或壓縮模製成形之中。本發明之離型膜，例如在轉移模製成形或壓縮模製成形中，能配置在模具與樹脂之間來使用。使用本發明之離型膜的成形之中的成形溫度，例如可為100℃至250℃，較佳可為120℃至200℃。

【0076】在轉移模製成形中的本發明之離型膜的使用方法之一例，是參照圖2來說明。如同圖2(A)所示，本發明之離型膜100，是配置在上側模具201及載放有半導體元件搭載基板202的下側模具203之間。其次，如同圖2(B)所示，離型膜100是以貼附於模具201的內面的狀態，使上側模具201接觸基板202及下側模具203。其次，如同圖2(C)所示，樹脂204被導入至上側模具201與基板202之間，之後樹脂204硬化。硬化後如同圖2(D)所示，將上側模具201從基板202分離。本發明之離型膜由於離型性優異，在圖2(D)的步驟中，能將已硬化的樹脂204順利地從上側模具201離型。當離型膜的離型性並非良好時，例如在圖2(E)所示，離型膜250會有黏到已硬化的樹脂204的情況。

【0077】在壓縮模製成形中的本發明之離型膜的使用方法之一例，是參照圖3來說明。如同圖3(A)所示，本發明之離型膜100，是配置在下側模具301及安裝有搭載了半導體元件的基板302之上側模具303之間。其次，如

同圖3(B)所示，離型膜100是以貼附於下側模具301的內面的狀態，在下側模具301的凹陷內配置樹脂304。如同圖3(C)所示，使上側模具303移動與下側模具301接觸。之後，樹脂304硬化。硬化後如同圖3(D)所示，將上側模具303從下側模具301分離。本發明之離型膜由於離型性優異，在圖3(D)的步驟中，能將已硬化的樹脂304順利地從下側模具301離型。

【0078】本發明之離型膜，可用於各種樹脂的成形，例如可用於環氧樹脂或聚矽氧樹脂的成形。用以形成成形體的樹脂之種類可藉由本發明所屬技術領域中具有通常知識者來適當選擇。

【0079】本發明之離型膜，可用於例如2次以上，較佳為4次以上，更佳為5次以上，更佳為6次以上，進而更佳為8次以上的成形。本發明之離型膜，可用於例如2次至20次，較佳為4次至15次，更佳為5次至15次，更佳為6次至15次，進而更佳為8次至12次的成形。本發明之離型膜經過多次的離型仍維持其性能且不易破損。因此，能夠將本發明之離型膜使用於多次的成形。藉此能夠縮減成形成本。

【0080】〔離型膜之製造方法〕

【0081】本發明提供在以上已陳述的離型膜之製造方法。

根據本發明之一種實施態樣，該製造方法包含下述步驟：第一塗布步驟，係將丙烯酸系樹脂組成物或矽氧烷系樹脂組成物塗布於由聚對苯二甲酸乙二酯樹脂所形成之基材層的一側之面；第一硬化步驟，係使得在前述第一塗布步驟中所塗布的樹脂組成物硬化來形成防止寡聚物滲出層；第二塗布步驟，係在前述第一硬化步驟後，將氟系樹脂組成物塗布於前述防止寡聚物滲出層及前述基材層的另一側之面；第二硬化步驟，係在前述第二塗布步驟後，使前述氟系樹脂組成物硬化來形成表面層。

根據本發明之其他實施態樣，該製造方法包含下述步驟：第一塗布步驟，係將丙烯酸系樹脂組成物或矽氧烷系樹脂組成物塗布於由聚對苯二甲酸乙二酯樹脂所形成之基材層的兩側之面；第一硬化步驟，係使得在前述第一塗布步驟中所塗布的樹脂組成物硬化來形成2個防止寡聚物滲出層；第二塗布步驟，係在前述第一硬化步驟後，將氟系樹脂組成物塗布於前述2個防止寡聚物滲出層上；第二硬化步驟，係在前述第二塗布步驟後，使前述氟系樹脂組成物硬化來形成表面層。

【0082】關於在上述製造方法中使用的基材層、防止寡聚物滲出層及用以形成該層的丙烯酸系樹脂組成物及矽氧烷系樹脂組成物、以及表面層及用以形成該層的氟系樹脂組成物，由於在以上已陳述之內容亦可適用，因此省略關於這些層與組成物的說明。

【0083】當前述第一塗布步驟中使用丙烯酸系樹脂組成物時，前述第一硬化步驟包含將該丙烯酸系樹脂組成物例如在100℃至200℃，較佳為在120℃至180℃，例如加熱20秒至5分鐘，較佳為加熱30秒至2分鐘。藉由該加熱，使該丙烯酸系樹脂組成物硬化。

【0084】當前述第一塗布步驟中使用矽氧烷系樹脂組成物時，前述第一硬化步驟包含將該矽氧烷系樹脂組成物例如在100℃至200℃，較佳為在120℃至180℃，例如加熱20秒至5分鐘，較佳為加熱30秒至2分鐘加熱。藉由該加熱，使該矽氧烷系樹脂組成物硬化。

【0085】前述第二硬化步驟，包含將前述氟系樹脂組成物例如在100℃至200℃，較佳為在120℃至180℃，例如加熱10秒至240秒，較佳為加熱30秒至120秒加熱。藉由該加熱，使前述氟系樹脂組成物硬化。

【0086】第一及第二塗布步驟，可藉由本發明所屬技術領域中具有通常知識者以達成期望的層厚之方式來適當進行。

[實施例]

【0087】以下，基於實施例將本發明更詳細地說明。另外，在以下所說明的實施例，係表示本發明之代表性的實施例之一例，本發明的範圍並不僅限定在這些實施例。

【0088】(實施例1)

【0089】作為基材層，準備了由聚對苯二甲酸乙二酯樹脂所形成的膜(Tetoron G2CW，帝人股份有限公司，厚度38μm)。

【0090】其次，作為構成用以形成防止寡聚物滲出層的丙烯酸系樹脂組成物之主劑，準備了ARACOAT DA105(荒川化學工業股份有限公司)。又，作為丙烯酸系樹脂組成物所包含的硬化劑，準備了ARACOAT CL102H(荒川化學工業股份有限公司)。將這些混合，獲得丙烯酸系樹脂組成物。

【0091】其次，調製形成表面層之2種類的氟系樹脂組成物(以下，稱為第一氟系樹脂組成物及第二氟系樹脂組成物)。

第一氟系樹脂組成物，是藉由將100質量份的含羥基之四氟化乙烯系樹脂組成物 (ZEFFLE GK570，DAIKIN工業股份有限公司，其中65質量%係含羥基之四氟化乙烯系樹脂)、11.47質量份的非晶質二氧化矽 (Sylysia 380，Fuji Silysia Chemical股份有限公司)、10質量份的異氰尿酸酯型聚異氰酸酯(硬化劑，Sumidur N3300，Sumitomo Bayer Urethane股份有限公司)、7.79質量份的加成物型聚異氰酸酯 (硬化劑，Duranate AE700-100)、6.18質量份的乙酸丁酯、44.62質量份的乙酸乙酯及89.25質量份的MEK混合及攪拌來調製而成。前述非晶質二氧化矽的平均粒徑(係上述體積平均直徑)，在使用粒度分析測定裝置(SALD-2200，島津製作所股份有限公司)並根據雷射繞射式粒度分析測定法所測定時，係8.8μm。

第二氟系樹脂組成物，除了對前述第一氟系樹脂組成物進一步追加了0.31質量份的胺基改質甲基聚矽氧烷(離型促進劑，信越化學工業股份有限公司)以外，其餘與前述第一氟系樹脂組成物相同。

【0092】對前述基材層的一側之面，塗布前述丙烯酸系樹脂組成物。該塗布後，藉由在120℃將該丙烯酸系樹脂組成物加熱1分鐘來硬化，形成了由丙烯酸系樹脂所形成之防止寡聚物滲出層。該硬化後，對該防止寡聚物滲出層塗布前述第一氟系樹脂組成物，且對前述基材層的另一側之面塗布前述第二氟系樹脂組成物。前述塗布後，藉由在150℃將這些組成物加熱60秒來硬化，獲得在基材層與表面層之間包含塗布層之離型膜(以下，稱為「實施例1之離型膜」)。

【0093】實施例1之離型膜的厚度係60±5μm。實施例1之離型膜中的基材層的厚度係38μm±10%。實施例1之離型膜的2個的表面層之中，由第一氟系樹脂組成物的硬化物所形成之表面層的厚度係5.5±0.5μm。由第二氟系樹脂組成物的硬化物所形成之表面層的厚度係5.5±0.5μm。防止寡聚物滲出層的厚度係1μm。

【0094】前述第一氟系樹脂組成物的硬化物，相對於100質量份的前述含羥基之四氟化乙烯系樹脂，包含17.65質量份的前述非晶質二氧化矽，包含15.39質量份的前述異氰尿酸酯型聚異氰酸酯，且包含11.98質量份的前述加成物型聚異氰酸酯。

【0095】前述第二氟系樹脂組成物的硬化物，相對於100質量份的前述含羥基之四氟化乙烯系樹脂，包含17.65質量份的前述非晶質二氧化矽，包含15.39質量份的前述異氰尿酸酯型聚異氰酸酯，包含11.98質量份的前述加成物型聚異氰酸酯，且包含0.48質量份的胺基改質甲基聚矽氧烷。

【0096】當根據JIS K7127並於175℃測定實施例1之離型膜的拉伸斷

裂強度時，係140MPa。又，當根據JIS K7127並於175℃測定該離型膜的拉伸斷裂伸長度時，係350%。

【0097】(比較例1)

【0098】作為基材層，準備了由聚對苯二甲酸乙二酯樹脂所形成的膜(Tetoron G2CW，帝人股份有限公司，厚度38μm，玻璃轉移溫度100℃)。

對該膜的一側之面，塗布實施例1所記載的第一氟系樹脂組成物，且對前述膜的另一側之面，塗布實施例1所記載的第二氟系樹脂組成物。前述塗布後，藉由在150℃將這些組成物加熱60秒來硬化，獲得在PET樹脂膜的兩面積層有氟系樹脂層之離型膜(以下，稱為「比較例1之離型膜」)。

【0099】比較例1之離型膜的厚度係60±5μm。比較例1之離型膜中的基材層的厚度係38μm±10%。比較例1之離型膜的2個的表面層之中，由第一氟系樹脂組成物的硬化物所形成之表面層的厚度係5.5±0.5μm。由第二氟系樹脂組成物的硬化物所形成之表面層的厚度係5.5±0.5μm。

【0100】前述第一氟系樹脂組成物的硬化物，相對於100質量份的前述含羥基之四氟化乙烯系樹脂，包含17.65質量份的前述非晶質二氧化矽，包含15.39質量份的前述異氰尿酸酯型聚異氰酸酯，且包含11.98質量份的前述加成物型聚異氰酸酯。

【0101】前述第二氟系樹脂組成物的硬化物，相對於100質量份的前述含羥基之四氟化乙烯系樹脂，包含17.65質量份的前述非晶質二氧化矽，包含15.39質量份的前述異氰尿酸酯型聚異氰酸酯，包含11.98質量份的前述加成物型聚異氰酸酯，且包含0.48質量份的胺基改質甲基聚矽氧烷。

【0102】當根據JIS K7127並於175℃測定比較例1之離型膜的拉伸斷裂強度時，係140MPa。又，當根據JIS K7127並於175℃測定該離型膜的拉伸斷裂伸長度時，係350%。

【0103】(離型膜所導致之模具污染)

【0104】使用比較例1之離型膜，進行了藉由環氧樹脂的轉移模製成形所為之成形。該成形如同圖3所示般進行。該成形是以由第一氟系樹脂組成物的硬化物所形成之層接觸到模具，且由第二氟系樹脂組成物的硬化物所形成之層接觸到環氧樹脂的方式來進行。其次，使用在該成形中所使用過的離型膜，再度進行相同的成形。使用相同的離型膜再進行2次相同的成形，使用1個離型膜進行合計為4次的成形。

【0105】4次的成形後在模具觀察到有白色物質附著著。藉由傅立葉轉換紅外線光譜儀(IRT-5000型顯微FT-IR，日本分光股份有限公司)分析該白色物質。其結果，獲得了如同圖4所示的FT-IR光譜。由該FT-IR光譜，可知白色物質係對苯二甲酸乙二酯的寡聚物(主要是環狀三聚體)。亦即，可知是由PET樹脂所形成之基材層所包含的寡聚物，通過由氟樹脂系組成物的硬化物所形成之表面層而污染了模具。又，可知該硬化物對於防止該寡聚物轉移至模具及成形體並不足夠。

【0106】又，上述4次成形之中，藉由掃描式電子顯微鏡(JSM-IT100型SEM，日本電子股份有限公司)觀察第1次、第2次及第3次成形後的離型膜的模具側表面。該觀察結果顯示於圖5。圖5係該離型膜之中的1.2mm×0.8mm區域的電子顯微鏡相片。如同圖5的左邊所示，在第1次成形後，於3處有寡聚物析出。如同圖5的中央所示，在第2次成形後於5處有寡聚物析出，如同圖5的右邊所示，在第3次成形後於10處有寡聚物析出。因此，可知隨著成形的次數增加，會有更多的環狀三聚體轉移至模具及成形體。

【0107】使用實施例1之離型膜，與比較例1的情況相同，進行了4次藉由環氧樹脂的轉移模製成形所為之成形。藉由掃描式電子顯微鏡

(JSM-IT100型SEM，日本電子股份有限公司)觀察第4次成形後的離型膜的模具側表面。該觀察結果顯示於圖6。圖6係該離型膜之中的1.2mm×0.8mm區域的電子顯微鏡相片。如同圖6所示，即使在第4次成形後，沒有確認到寡聚物的析出。因此，藉由使用由PET樹脂所形成之膜來作為基材層，能夠防止寡聚物轉移至模具及成形體。

【0108】亦試驗了僅將實施例1或比較例1之離型膜加熱的情況中有無寡聚物析出。該確認，是用SUS(Steel Use Stainless；不鏽鋼)板夾住實施例1或比較例1之離型膜，在加熱板上於175℃加熱30分鐘。藉由顯微鏡觀察實施例1及比較例1之離型膜的加熱前後的表面。針對比較例1的顯微鏡相片顯示於圖7。圖7左邊係在100倍之倍率的相片，圖7右邊係在1000倍之倍率的相片。就如由這些相片可知，確認到在加熱後有寡聚物析出。針對實施例1的顯微鏡相片顯示於圖8。圖8左邊係在100倍之倍率的相片，圖8右邊係在1000倍之倍率的相片。就如由這些相片可知，在實施例1之離型膜的加熱後，沒有確認到寡聚物的析出。

【0109】即使在使用實施例1之離型膜的4次成形之中任一次，環氧樹脂的成形體均可順利地從離型膜剝離。因此，可知實施例1之離型膜具有優異的離型性及該離型性在經過多次的成形仍能維持。

【0110】(離型膜的多發適性(Multi-shot aptitude))

【0111】如同在上述「離型膜所導致之模具污染」中所述，實施例1之離型膜，能夠在至少4次的成形中連續使用。亦即，實施例1之離型膜具有優異的多發適性。

又，再進行更多次上述「離型膜所導致之模具污染」所陳述的成形時，實施例1之離型膜在第10次的成形中破裂了。比較例1之離型膜也在第10次的成形中破裂了。

【0112】實施例1之離型膜拉伸斷裂強度及拉伸斷裂伸長度 如同在上述所陳述，分別為140MPa及350%。這些拉伸斷裂強度及拉伸斷裂伸長度，認為有助於多發適性。

【0113】又，準備了能由市售取得的2種離型膜。第1種離型膜的拉伸斷裂強度及拉伸斷裂伸長度，藉由上述測定法測定時，分別為7MPa及550%。第2種離型膜的拉伸斷裂強度及拉伸斷裂伸長度，藉由上述測定法測定時，分別為26MPa及130%。使用這2種的離型膜，如同在上述所陳述，嘗試了多次的成形。於是，第1種離型膜在第3次的成形中發生破裂。第2種離型膜在第2次的成形中發生破裂。

【0114】由關於實施例1及比較例1之離型膜以及上述能由市售取得的離型膜(以下，稱為能由市售取得的離型膜1及能由市售取得的離型膜2)之多發適性的結果以及這些膜的拉伸斷裂強度及拉伸斷裂伸長度，可知離型膜的拉伸斷裂強度及拉伸斷裂伸長度藉由維持在特定在數值範圍內(例如40MPa至200MPa及200%至500%)，能夠使用在更多次數的成形。

【0115】為了易於比對關於實施例1及比較例1之離型膜以及能由市售取得的離型膜1及能由市售取得的離型膜2的以上結果，將這些結果在以下彙整並顯示於表1。

表1中的多發適性的評估基準如以下所述。

AA：即使用於5次以上的成形也沒破裂。

A：即使用於3次以上的成形也沒破裂。

B：在第3次的成形中破裂。

C：在第2次的成形中破裂。

【0116】 [表1]

	實施例 1	比較例 1
拉伸斷裂強度(MPa)	140	140

拉伸斷裂伸長度(%)	350	350
寡聚物的析出	無	有
多發適性	AA	AA

	能由市售取得的離型膜 1	能由市售取得的離型膜 2
拉伸斷裂強度(MPa)	7	26
拉伸斷裂伸長度(%)	550	130
多發適性	B	C

【0117】(氣體滲透性)

【0118】針對實施例1之離型膜的氣體滲透性，根據JIS K7126-1並於175℃測定。測定結果為10000cc/m^2·24hr·atm。針對能由市售取得的離型膜1及離型膜2，亦使用相同的方法來測定氣體滲透性。其結果，能由市售取得的離型膜1及離型膜2的氣體滲透性分別為142000cc/m^2·24hr·atm及130000cc/m^2·24hr·atm。因此，可知實施例1之離型膜，在氣體滲透性亦優異。

【符號說明】

【0119】

100A、100B　離型膜

101　基材層

102、103　表面層

104、105　防止寡聚物滲出層

202000458

【發明摘要】

【中文發明名稱】離型膜以及離型膜之製造方法

【中文】

本發明之目的在於提供一種不會污染模具或成形體的離型膜。

本發明提供一種離型膜，係在基材層的第一面依序積層塗布層與表面層；該基材層係由聚對苯二甲酸乙二酯樹脂組成物所形成，該塗布層係由丙烯酸系樹脂或矽氧烷系樹脂所形成，該表面層係由氟系樹脂所形成；且在前述基材層的第二面積層表面層，或者是依序積層塗布層與表面層；該表面層係由氟系樹脂所形成，該塗布層係由丙烯酸系樹脂或矽氧烷系樹脂所形成。

【指定代表圖】圖1A。

【代表圖之符號簡單說明】

100A、100B　離型膜

101　基材層

102、103　表面層

104　防止寡聚物滲出層

【特徵化學式】

無。

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種離型膜，係在基材層的第一面依序積層防止寡聚物滲出層與表面層；前述基材層係由聚對苯二甲酸乙二酯樹脂所形成，前述防止寡聚物滲出層係由丙烯酸系樹脂或矽氧烷系樹脂所形成，前述表面層係由氟系樹脂所形成；

且在前述基材層的第二面積層表面層，或者依序積層防止寡聚物滲出層與表面層；前述表面層係由氟系樹脂所形成，前述防止寡聚物滲出層係由丙烯酸系樹脂或矽氧烷系樹脂所形成。

【第2項】 如請求項 1 所記載之離型膜，其中積層於前述第一面之前述防止寡聚物滲出層係由丙烯酸系樹脂所形成。

【第3項】 如請求項 1 或 2 所記載之離型膜，其中當根據 JIS K7127 並於 175℃測定前述離型膜的拉伸斷裂強度時，係 40MPa 至 200MPa；

並且，當根據 JIS K7127 並於 175℃測定前述離型膜的拉伸斷裂伸長度時，係 200%至 500%。

【第4項】 如請求項 1 或 2 所記載之離型膜，其中當根據 JIS K7126-1 並於 175℃測定前述離型膜的氧氣滲透性時，係 5000 $cc/m^2 \cdot 24hr \cdot atm$ 至 50000 $cc/m^2 \cdot 24hr \cdot atm$。

【第5項】 如請求項 1 或 2 所記載之離型膜，其中當根據 JIS K7127 並於 175℃測定前述基材層的拉伸斷裂強度時，係 40MPa 至 200MPa。

【第6項】 如請求項 1 或 2 所記載之離型膜，其中當根據 JIS K7127 並於 175℃測定前述基材層的拉伸斷裂伸長度時，係 200%至 500%。

【第7項】 如請求項 1 或 2 所記載之離型膜，其中形成前述表面層之氟系樹脂係包含異氰酸酯系硬化劑，而該表面層係積層於前述基材

層的至少 1 面。

【第8項】 如請求項 1 或 2 所記載之離型膜，其中形成前述表面層之氟系樹脂，係包含根據雷射繞射式粒度分析測定法所測定之平均粒徑為 1μm 至 10μm 的粒子，而該表面層係積層於前述基材層的至少 1 面。

【第9項】 如請求項 1 或 2 所記載之離型膜，其中形成前述表面層之氟系樹脂係包含四氟化乙烯系樹脂。

【第10項】如請求項 1 或 2 所記載之離型膜，係用於轉移模製成形或壓縮模製成形。

【第11項】如請求項 1 或 2 所記載之離型膜，係用於 2 次以上的成形。

【第12項】一種離型膜之製造方法，係包含下述步驟：

第一塗布步驟，係將丙烯酸系樹脂組成物或矽氧烷系樹脂組成物塗布於由聚對苯二甲酸乙二酯樹脂所形成之基材層的一側之面；

第一硬化步驟，係使得在前述第一塗布步驟中所塗布的樹脂組成物硬化來形成防止寡聚物滲出層；

第二塗布步驟，係在前述第一硬化步驟後，將氟系樹脂組成物塗布於前述防止寡聚物滲出層及前述基材層的另一側之面；

第二硬化步驟，係在前述第二塗布步驟後，使前述氟系樹脂組成物硬化來形成表面層。

【第13項】一種離型膜之製造方法，係包含下述步驟：

第一塗布步驟，係將丙烯酸系樹脂組成物或矽氧烷系樹脂組成物塗布於由聚對苯二甲酸乙二酯樹脂所形成之基材層的兩側之面；

第一硬化步驟，係使得在前述第一塗布步驟中所塗布的樹脂組成物硬化來形成 2 個防止寡聚物滲出層；

第二塗布步驟，係在前述第一硬化步驟後，將氟系樹脂組成物塗布於前述 2 個防止寡聚物滲出層上；

第二硬化步驟，係在前述第二塗布步驟後，使前述氟系樹脂組成物硬化來形成表面層。

【發明圖式】

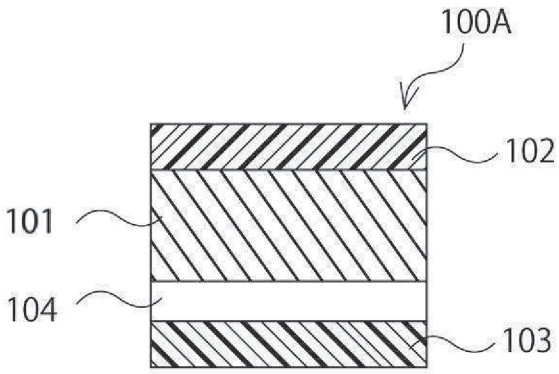


圖1A

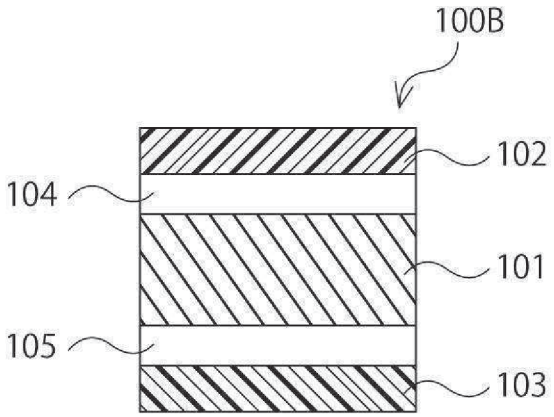


圖1B

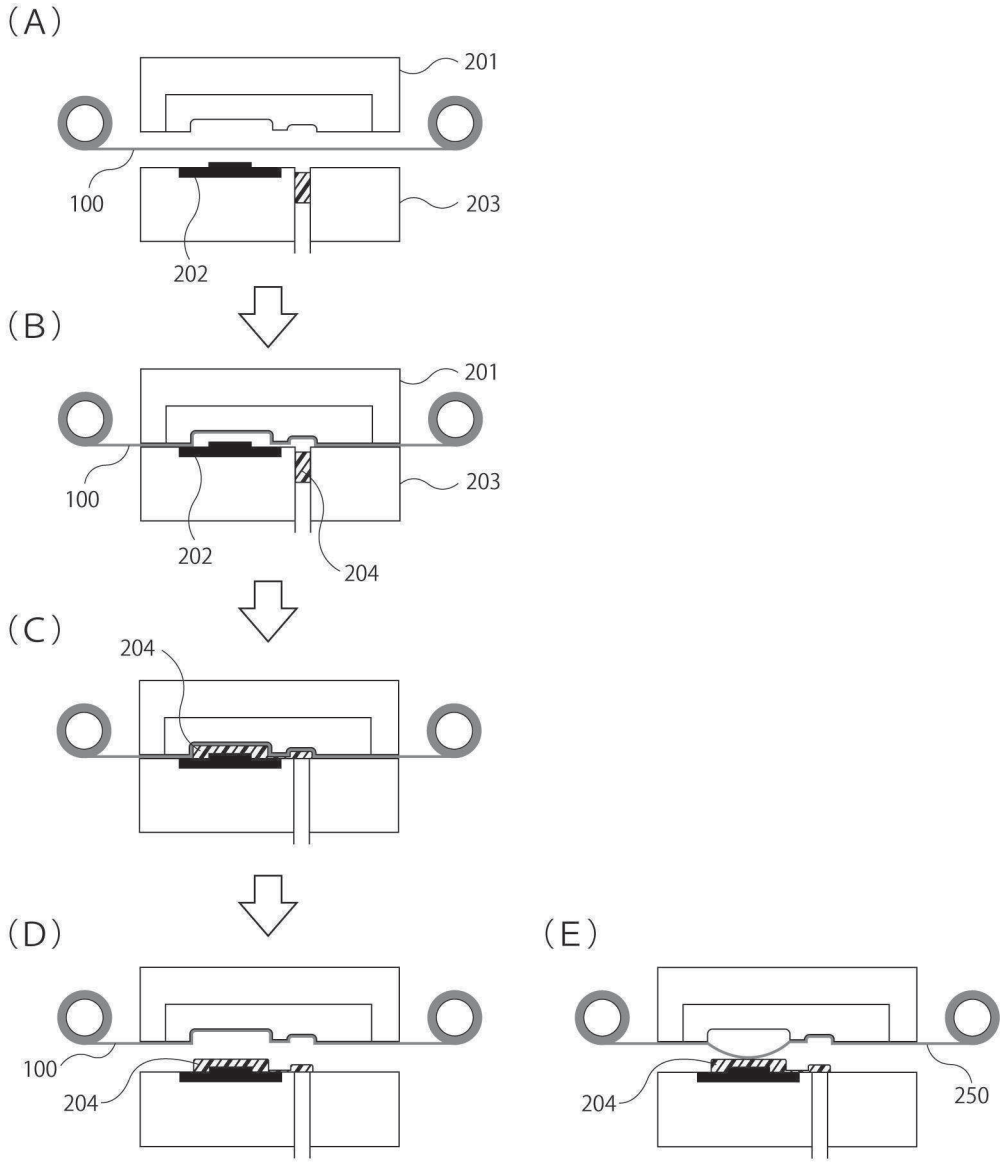


圖2

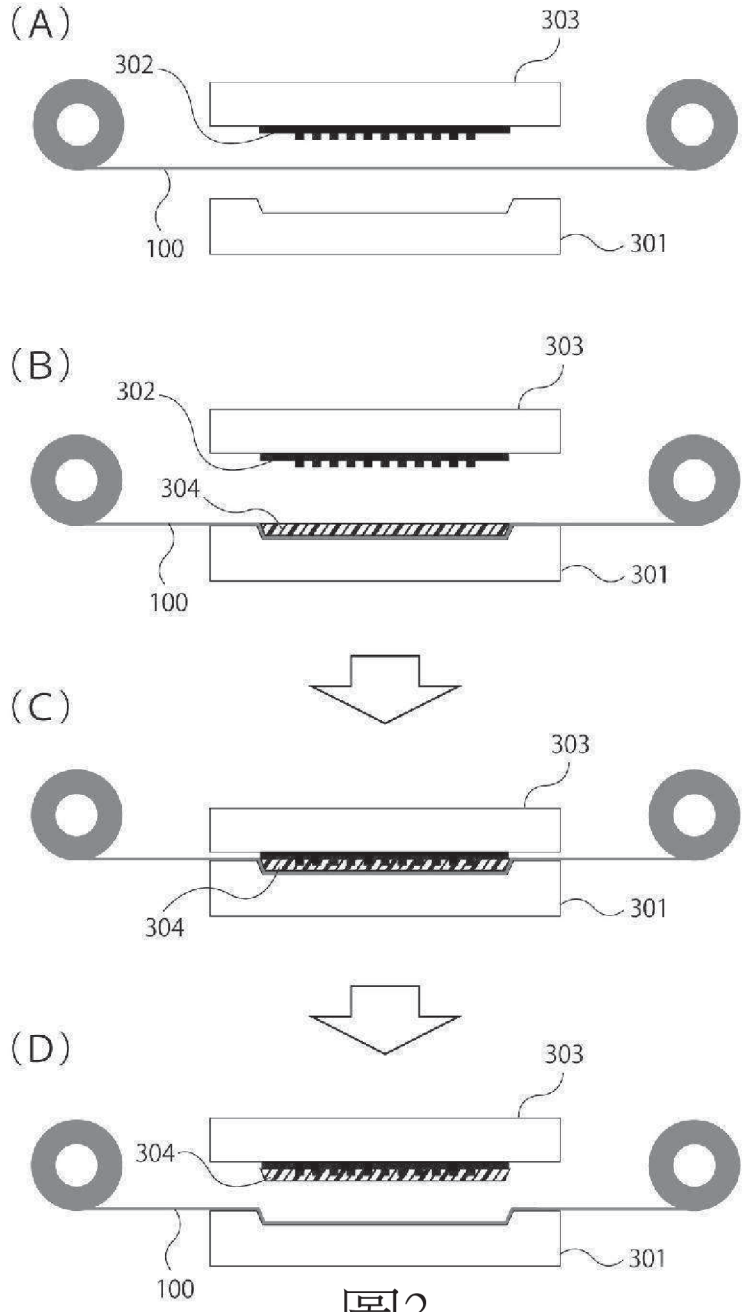

(A)
303
302
100
301
(B)
303
302
304
100
301
(C)
303
304
301
(D)
303
304
100
301

圖3

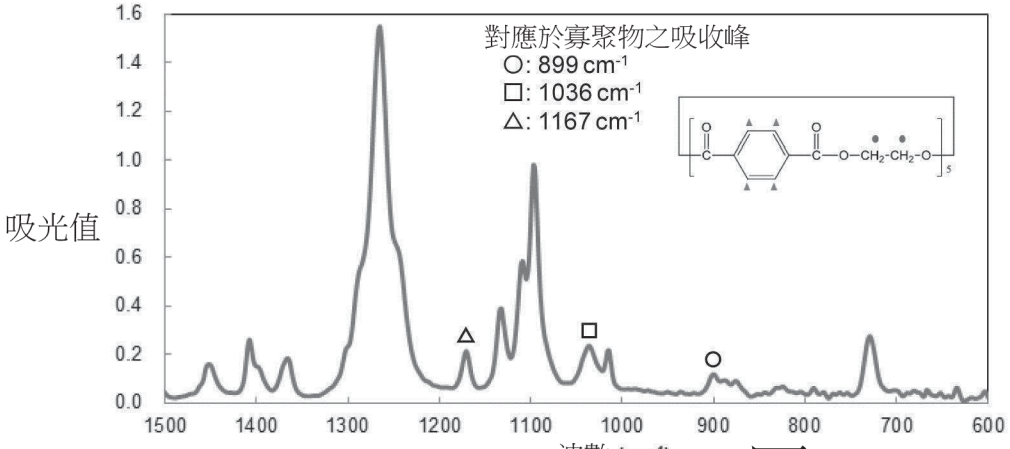

對應於寡聚物之吸收峰
○: 899 cm-1
□: 1036 cm-1
△: 1167 cm-1
吸光值
波數 (cm-1)
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
700
600

圖4

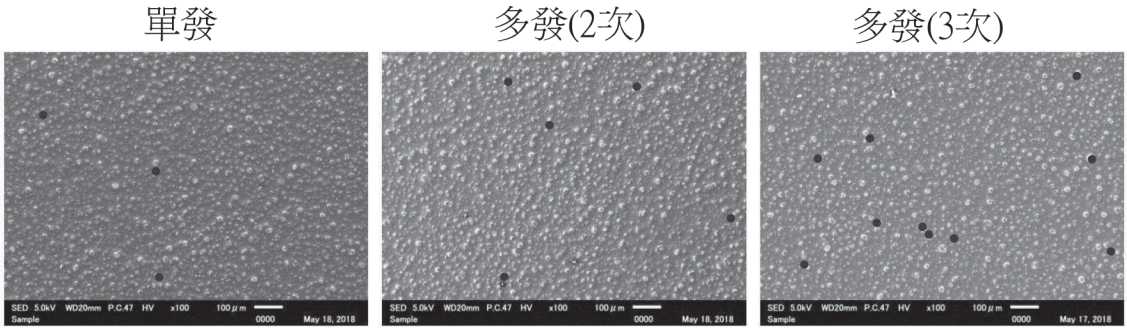


圖5

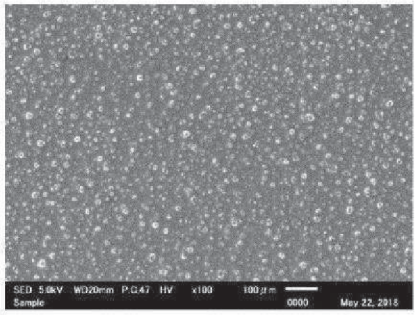


圖6

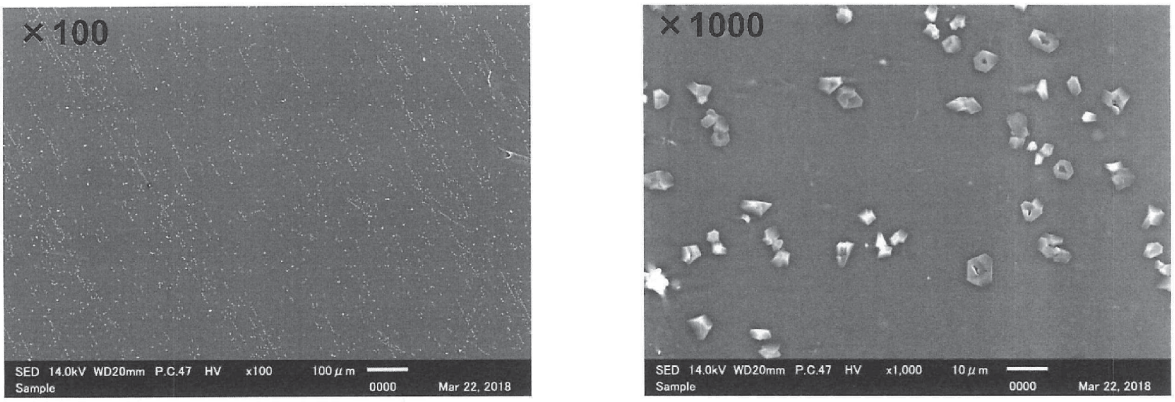
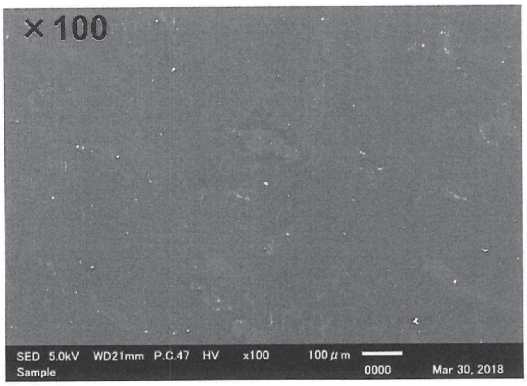


圖7


×100
SED 5.0kV WD21mm P.C.47 HV x100 100 μm
Sample
0000 Mar 30, 2018

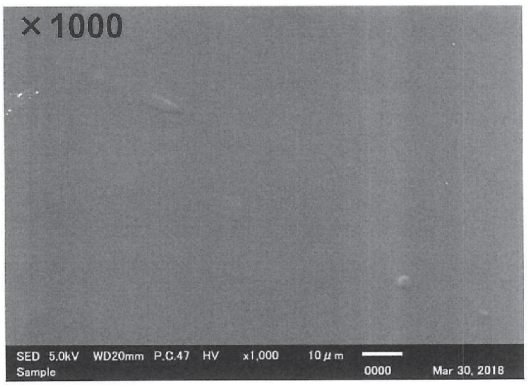

×1000
SED 5.0kV WD20mm P.C.47 HV x1,000 10 μm
Sample
0000 Mar 30, 2018

圖8