



(21) 申請案號：110140670

(22) 申請日：中華民國 110 (2021) 年 11 月 02 日

(51) Int. Cl. :

*B32B27/00 (2006.01)**B32B27/28 (2006.01)**B32B27/36 (2006.01)**B32B7/12 (2006.01)**C09J175/08 (2006.01)**C09J11/06 (2006.01)**B32B37/12 (2006.01)**B32B37/26 (2006.01)**B32B38/10 (2006.01)**H01L21/02 (2006.01)**H01L21/683 (2006.01)*

(30) 優先權：2021/03/03 日本

2021-033683

(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：德田桂也 TOKUDA, KAYA (JP)；奧山哲雄 OKUYAMA, TETSUO (JP)；前田鄉司 MAEDA, SATOSHI (JP)；渡辺直樹 WATANABE, NAOKI (JP)；明石真由美 AKASHI, MAYUMI (JP)

(74) 代理人：周良吉；鄭昕怡

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：6 共 80 頁

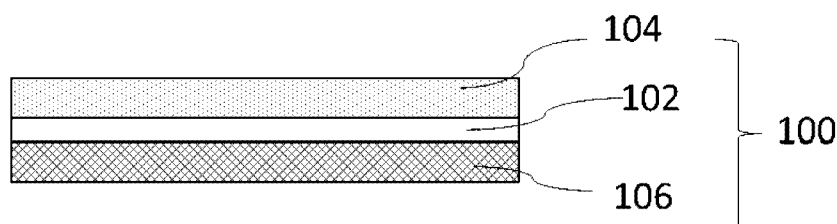
(54) 名稱

疊層薄膜、疊層薄膜之製造方法、疊層體、及疊層體之製造方法

(57) 摘要

一種疊層薄膜，具備耐熱高分子薄膜及疊層於耐熱高分子薄膜之其中一面之第 1 保護薄膜，第 1 保護薄膜具有第 1 基材及設於第 1 基材上之第 1 黏著劑層，係按第 1 基材、第 1 黏著劑層、及耐熱高分子薄膜之順序疊層，第 1 基材為聚酯薄膜、或聚烯烴薄膜，第 1 黏著劑層含有胺甲酸酯系樹脂，第 1 黏著劑層中之凝膠化物之最大徑為 14 μ m 以下。

指定代表圖：



符號簡單說明：

100: 疊層薄膜

102: 高分子薄膜

104: 第 1 保護薄膜

106: 第 2 保護薄膜

圖 3

【發明摘要】

【中文發明名稱】 疊層薄膜、疊層薄膜之製造方法、疊層體、及疊層體之製造方法

【中文】

一種疊層薄膜，具備耐熱高分子薄膜及疊層於耐熱高分子薄膜之其中一面之第1保護薄膜，

第1保護薄膜具有第1基材及設於第1基材上之第1黏著劑層，

係按第1基材、第1黏著劑層、及耐熱高分子薄膜之順序疊層，

第1基材為聚酯薄膜、或聚烯烴薄膜，

第1黏著劑層含有胺甲酸酯系樹脂，

第1黏著劑層中之凝膠化物之最大徑為14 μm 以下。

【指定代表圖】 圖3

【代表圖之符號簡單說明】

100:疊層薄膜

102:高分子薄膜

104:第1保護薄膜

106:第2保護薄膜

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 疊層薄膜、疊層薄膜之製造方法、疊層體、及疊層體之製造方法

【技術領域】

【0001】

本發明係關於疊層薄膜、疊層薄膜之製造方法、疊層體、及疊層體之製造方法。

【先前技術】

【0002】

近年來，為了半導體元件、MEMS元件、顯示器元件等機能元件之輕量化、小型薄型化、撓性化，在分子薄膜上形成該等元件之技術開發已活潑地進行中。亦即，針對資訊通訊設備(播放設備、移動體無線、可攜式通訊設備等)、雷達、高速資訊處理裝置等電子零件之基材之材料，以往係使用有耐熱性且能夠因應資訊通訊設備之訊號帶域之高頻率化(達GHz頻帶)之陶瓷，但陶瓷沒有可撓性且難以薄型化，有能適用之領域受限的缺點，故最近已使用分子薄膜作為基板。

【0003】

當將半導體元件、MEMS元件、顯示器元件等機能元件形成於分子薄膜表面時，利用分子薄膜之特性即撓性之所謂卷對卷處理進行加工被視為理想。但是在半導體產業、MEMS產業、顯示器產業等業界，迄今係建構了以晶

圓系或玻璃基板系等剛性的平面基板為對象的處理技術。為了利用現有的基本架構而將機能元件形成在聚合物薄膜上，係採用將聚合物薄膜貼合於剛性的支持體(玻璃板、陶瓷板、矽晶圓、金屬板等無機基板)，於其上形成了所望之元件後，從支持體剝離的製程。

【0004】

在貼合了聚合物薄膜及無機基板而得之疊層體形成所望之機能元件之製程中，該疊層體常會暴露在高溫。例如：在多晶矽、氧化物半導體等機能元件形成時，需在 $200^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ 左右之溫度範圍內處理。又，製作氫化非晶質矽薄膜時，有時會對於薄膜加諸 $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ 左右之溫度，進而有時為了將非晶質矽加熱、脫氫化而成為低溫多晶矽，需要施行 $450^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ 左右之加熱。因此，對於構成疊層體之聚合物薄膜要求耐熱性，但現實問題是在該高溫範圍能耐實用之聚合物薄膜有限。

【0005】

針對上述用途使用之聚合物薄膜，為了在貼合於支持體時不使塵埃等落入支持體與聚合物薄膜之間，於即將使用前為止係將兩面或單面以保護薄膜覆蓋(例如參照專利文獻1)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻1]國際公開第2016/031746號

【發明內容】

(發明欲解決之課題)

【0007】

上述高分子薄膜，係以兩面貼附了保護薄膜之狀態捲繞成輓狀並以輓狀供給。上述保護薄膜係使用具有基材及設於前述基材上之黏著劑層的保護薄膜。

【0008】

當將兩面以保護薄膜保護之高分子薄膜貼合於無機基板時，考量防止高分子薄膜表面受傷等的觀點，係僅將和無機基板貼合之側之保護薄膜剝離並實施層合。因此，構成保護薄膜之黏著劑層，宜為某程度柔軟而使層合時之壓力會均勻地傳開。以往，係使用含有丙烯酸系樹脂者作為黏著劑層。

【0009】

但是，含有丙烯酸系樹脂之黏著劑層若柔軟，會有剝離力提高的傾向。故會有層合後有時不好從高分子薄膜將保護薄膜剝離的問題。

【0010】

本案發明人等努力研究。其結果，發現：若使用含有胺甲酸酯系樹脂之黏著劑層，則能使黏著劑層柔軟，且同時也兼備輕剝離性。但是胺甲酸酯系樹脂於其製造步驟會產生凝膠化物，若使用於保護薄膜之黏著劑層，凝膠化物會以異物的形式而轉印到高分子薄膜，產生污染高分子薄膜之新問題。

【0011】

本案發明人等進一步努力研究。其結果，發現藉由將已去除了凝膠化物之胺甲酸酯系樹脂使用於黏著劑層，則能抑制凝膠化物轉印到高分子薄膜，乃完成本發明

(解決課題之方式)

【0012】

亦即，本發明之疊層薄膜，其特徵為：

具備耐熱高分子薄膜及疊層於該耐熱高分子薄膜之其中一面之第1保護薄膜，

該第1保護薄膜具有第1基材及設於該第1基材上之第1黏著劑層，

係按該第1基材、該第1黏著劑層、及該耐熱高分子薄膜之順序疊層，

該第1基材為聚酯薄膜、或聚烯烴薄膜，

該第1黏著劑層含有胺甲酸酯系樹脂，

該第1黏著劑層中之凝膠化物之最大徑為14 μm 以下。

【0013】

依前述構成，第1黏著劑層含有胺甲酸酯系樹脂，故能使黏著劑層柔軟且同時也兼備輕剝離性。又，第1黏著劑層中之凝膠化物之最大徑為14 μm 以下，故能抑制凝膠化物轉印到耐熱高分子薄膜。

【0014】

前述構成中，前述第1黏著劑層含有紫外線吸收劑，且係經紫外線雷射切斷而使用較佳。

【0015】

依前述構成，若從前述第1保護薄膜側照射紫外線雷射，能將第1保護薄膜與耐熱高分子薄膜予以理想地切斷，能夠抑制第1保護薄膜與耐熱高分子薄膜於切斷面剝離。此情事由實施例亦能明白。

本案發明人等推測其理由如下。

若從第1保護薄膜側照射紫外線雷射，紫外線雷射會透射第1基材但不透射含有紫外線吸收劑之第1黏著劑層，故首先於第1黏著劑層之和第1基材之界面部分，紫外線會被吸收，局部成為高溫。之後，首先，前述第1基材會開孔。亦即，從成為高溫之前述界面朝向前述第1基材方向，會先開孔。原因在於：第1基材與第1黏著劑層係比較牢固地黏接(第1基材與第1黏著劑層之剝離強度大)，故不會因紫外線雷射所致之熱導致第1基材與第1黏著劑層剝離，而以此狀態，第1基材蒸發。之後，第1黏著劑層與耐熱高分子薄膜依序成為高溫，並蒸發。藉此，第1保護薄膜與耐熱高分子薄膜被切斷。又，蒸發、飛散的污跡，不殘留在切斷面側面，而是從第1基材側之面飛散到比起第1基材更外側。

依以上，可將保護薄膜與耐熱高分子薄膜不變形或焦化而理想地切斷。又，能夠抑制保護薄膜與耐熱高分子薄膜在切斷面剝離。

【0016】

前述構成中，前述耐熱高分子薄膜與前述第1保護薄膜之 90° 剝離強度為 0.002N/cm 以上且 0.2N/cm 以下較佳。

【0017】

前述 90° 剝離強度若為 0.2N/cm 以下，則使用耐熱高分子薄膜時，可理想地將第1保護薄膜予以剝離。又，前述耐熱高分子薄膜與前述第1保護薄膜之 90° 剝離強度若為 0.2N/cm 以下，則前述耐熱高分子薄膜與前述第1保護薄膜之密合力弱，能抑制從第1黏著劑層向前述耐熱高分子薄膜表面之轉印異物。轉印異物若存在於耐熱高分子薄膜上，則於後步驟之耐熱高分子薄膜表面形成機能元件之製程，會成為散逸氣體之原因。又，前述 90° 剝離強度若為 0.002N/cm 以上，則能夠抑制在使用耐熱高分子薄膜之前階段(例如：搬運中等)中，第1保護薄膜不小

心從耐熱高分子薄膜剝離。針對第1黏著劑層，藉由選擇和耐熱高分子薄膜(例如：聚醯亞胺薄膜)之沾濕性良好而剝離力低的聚胺甲酸酯系之黏著層，能夠達成如此的剝離強度。

【0018】

前述構成中，從前述第1黏著劑層向前述耐熱高分子薄膜之轉印異物數為7000個/cm²以下較佳。

【0019】

前述轉印異物數若為7000個/cm²以下，則能避免在之後之機能元件形成之高溫製程因來自異物之散逸氣體之發生所致之困擾等。

【0020】

前述構成中，前述第1黏著劑層之馬氏硬度為40N/mm²以下較佳。

【0021】

前述第1黏著劑層之馬氏硬度若為40N/mm²以下，則耐熱高分子薄膜與第1黏著劑層之沾濕性良好，耐熱高分子薄膜與第1保護薄膜層合時不易發生不均、皺紋，加工容易。又，第1黏著劑層之馬氏硬度若為40N/mm²以下，則即使降低耐熱高分子薄膜與第1保護薄膜層合時之夾持壓力，第1黏著劑層與耐熱高分子薄膜之間仍不易有氣泡進入，能夠以較低壓力進行加工，結果能減少從第1黏著劑層向耐熱高分子薄膜表面之轉印異物之數目。

【0022】

前述構成中，前述第1基材為聚對苯二甲酸乙二醇酯薄膜較佳。

【0023】

前述第1基材若為聚對苯二甲酸乙二醇酯薄膜，則具有用以保護耐熱高分子薄膜之適度硬度及撓性，適合作為第1保護薄膜之基材。又，紫外線會透射聚對苯二甲酸乙二醇酯薄膜(吸收不多)，但藉由和含紫外線吸收劑之黏著劑層組合，能夠利用適合切斷耐熱高分子薄膜之紫外線雷射，連同第1基材也良好地切斷。針對其機轉，如上述說明。第1基材若為紫外線不透射的材質，則紫外線雷射的能量會由第1基材吸收較多，切斷需費較多時間，有時難以短時間經濟地切斷保護薄膜及高分子薄膜。

【0024】

前述構成中，前述耐熱高分子薄膜宜為聚醯亞胺薄膜較佳。

【0025】

前述耐熱高分子薄膜若為聚醯亞胺薄膜，則耐熱性優異。又，前述耐熱高分子薄膜若為聚醯亞胺薄膜，則能理想地被紫外線雷射切斷。

【0026】

前述構成中，具有疊層於前述耐熱高分子薄膜之另一面之第2保護薄膜較佳。

【0027】

若具有前述第2保護薄膜，則使用前能將耐熱高分子薄膜之兩面予以保護。

【0028】

又，本發明之疊層薄膜之製造方法，係具備耐熱高分子薄膜及疊層於前述耐熱高分子薄膜之其中一面之第1保護薄膜之疊層薄膜之製造方法，該疊層薄膜為：

前述第1保護薄膜具有第1基材及設於前述第1基材上之第1黏著劑層，

係按前述第1基材、前述第1黏著劑層、及前述耐熱高分子薄膜之順序疊層，
前述第1基材為聚酯薄膜、或聚烯烴薄膜；

前述疊層薄膜之製造方法之特徵為包括下列步驟：

步驟X，將含有胺甲酸酯系樹脂之黏著劑組成物以濾器徑 $0.2\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下之濾器過濾；及

步驟Y，塗佈經過濾之前述黏著劑組成物而形成第1黏著劑層。

【0029】

依前述構成，係將含有胺甲酸酯系樹脂之黏著劑組成物以濾器徑 $0.2\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下之濾器過濾(步驟X)，並塗佈經過濾之前述黏著劑組成物而形成第1黏著劑層(步驟Y)，故第1黏著劑層中大的異物(凝膠化物)能儘量去除。因第1黏著劑層中之大的異物(凝膠化物)已儘量去除，故能抑制凝膠化物轉印到耐熱高分子薄膜。又，因使用含有胺甲酸酯系樹脂之黏著劑組成物，故依該製造方法製造之疊層薄膜，黏著劑層柔軟且也兼備輕剝離性。

【0030】

再者，前述第1黏著劑層含有紫外線吸收劑時，可藉由使用紫外線雷射，將前述耐熱高分子薄膜與前述第1保護薄膜不變形或焦化地，理想地切斷成所望大小。又，能抑制第1保護薄膜與耐熱高分子薄膜在切斷面之剝離。因此，也能抑制具有前述耐熱高分子薄膜及前述第1保護薄膜之前述疊層體中之前述第1保護薄膜與前述耐熱高分子薄膜之剝離。

【0031】

又，本發明之疊層體，其特徵為：

係按無機基板、矽烷偶聯劑層、耐熱高分子薄膜、第1保護薄膜之順序疊層，

該第1保護薄膜具有第1基材及設於該第1基材上之第1黏著劑層，
且係按該第1基材、該第1黏著劑層、及該耐熱高分子薄膜之順序疊層，
該第1基材為聚酯薄膜、或聚烯烴薄膜，
該第1黏著劑層含有胺甲酸酯系樹脂，
該第1黏著劑層中之凝膠化物之最大徑為14 μm 以下。

【0032】

依前述構成，第1黏著劑層含有胺甲酸酯系樹脂，故黏著劑層能為柔軟且也兼備輕剝離性。又，第1黏著劑層中之凝膠化物之最大徑為14 μm 以下，故能抑制凝膠化物轉印到耐熱高分子薄膜。

【0033】

又，本發明之疊層體之製造方法，其特徵為具有下列步驟：

步驟A，準備具有無機基板及矽烷偶聯劑層之第1疊層體，

步驟B，準備前述疊層薄膜，

步驟C，從該第1保護薄膜側對於該疊層薄膜照射紫外線雷射而進行切斷，
使前述第1保護薄膜與前述耐熱高分子薄膜成為預定形狀，

步驟D，於該步驟C之後，從前述耐熱高分子薄膜將該第2保護薄膜剝離，

步驟E，於該步驟D之後，將前述第1疊層體之該矽烷偶聯劑層與前述耐熱高分子薄膜貼合，而獲得按前述無機基板、前述矽烷偶聯劑層、前述耐熱高分子薄膜、及前述第1保護薄膜之順序疊層而得之疊層體。

【0034】

依前述構成，對於前述疊層薄膜從前述第1保護薄膜側照射紫外線雷射，而進行切斷，使前述第1保護薄膜與前述耐熱高分子薄膜成為預定形狀(步驟C)。前

述第1保護薄膜具有由聚酯薄膜或聚烯烴薄膜構成之第1基材、及設於前述聚酯薄膜上之第1黏著劑層，且前述第1黏著劑層含有紫外線吸收劑，故能利用紫外線雷射理想地將第1保護薄膜與耐熱高分子薄膜切斷，能抑制第1保護薄膜與耐熱高分子薄膜之在切斷面之剝離。

又，前述步驟C之後，從前述耐熱高分子薄膜將前述第2保護薄膜剝離(步驟D)，並將前述第1疊層體之前述矽烷偶聯劑層與前述耐熱高分子薄膜貼合，而獲得按前述無機基板、前述矽烷偶聯劑層、前述耐熱高分子薄膜、及前述第1保護薄膜之順序疊層成的疊層體(步驟E)。

依此方式獲得之疊層體，黏著劑層柔軟且同時亦能兼備輕剝離性。又，第1黏著劑層中之凝膠化物之最大徑為 $14\mu\text{m}$ 以下，能抑制凝膠化物轉印到耐熱高分子薄膜。

(發明之效果)

【0035】

依照本發明，能提供一種疊層薄膜，其黏著劑層柔軟且能兼備輕剝離性，且能抑制凝膠化物轉印到耐熱高分子薄膜。又，可提供該疊層薄膜之製造方法。又，可提供一種疊層體，其黏著劑層柔軟且能兼備輕剝離性，且能抑制凝膠化物轉印到耐熱高分子薄膜。又，可提供該疊層體之製造方法。

【圖式簡單說明】

【0036】

圖1顯示示意顯示於氣相蒸鍍法使用之矽烷偶聯劑處理裝置之一例之圖。

圖2顯示說明本實施形態之疊層體之製造方法之圖。

圖3顯示說明本實施形態之疊層體之製造方法之圖。

圖4顯示說明本實施形態之疊層體之製造方法之圖。

圖5A顯示說明本實施形態之疊層體之製造方法之圖。

圖5B顯示說明本實施形態之疊層體之製造方法之圖。

圖6顯示說明本實施形態之疊層體之製造方法之圖。

【實施方式】

【0037】

以下針對本發明之實施形態說明。

【0038】

<疊層薄膜>

本實施形態之疊層薄膜，具備：耐熱高分子薄膜、疊層於前述耐熱高分子薄膜之其中一面之第1保護薄膜、及疊層於前述耐熱高分子薄膜之另一面之第2保護薄膜。本實施形態中，係針對疊層薄膜具備第2保護薄膜之情形說明，但本發明不限於此例，也可不具備第2保護薄膜。亦即，本發明之疊層薄膜至少具備耐熱高分子薄膜、及第1保護薄膜即可。

【0039】

<耐熱高分子薄膜>

本說明書中，耐熱高分子，係指熔點 250°C 以上，較佳為 300°C 以上，更佳為 400°C 以上。又，玻璃轉移溫度為 200°C 以上，較佳為 320°C 以上，更佳為 380°C 以上之高分子。以下，為了避免煩雜，也簡單稱為高分子。本說明書中，熔點、

及玻璃轉移溫度，係依差示熱分析(DSC)求得。又，熔點超過500°C時，可藉由以目視觀察以該溫度加熱時之熱變形行為來判斷是否已達熔點。

【0040】

前述耐熱高分子薄膜(以下也簡稱高分子薄膜)，可列舉：聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚醚醯亞胺、氟化聚醯亞胺之類之聚醯亞胺系樹脂(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、聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚對苯二甲酸丁二醇酯、聚-2,6-萘二甲酸乙二酯之類之共聚合聚酯(例如：全芳香族聚酯、半芳香族聚酯)；聚甲基丙烯酸甲酯為代表之共聚合(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；聚苯酚；聚芳酯；聚苯硫醚；聚苯醚；聚苯乙烯等薄膜。

惟前述高分子薄膜係以在伴隨300°C以上之熱處理之製程中使用為前提，例示之高分子薄膜之中可實際應用者有限。前述高分子薄膜之中，較佳為使用所謂超級工程塑膠之薄膜，更具體而言，可列舉芳香族聚醯亞胺薄膜、芳香族醯胺薄膜、芳香族醯胺醯亞胺薄膜、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等。

【0041】

以下針對係前述高分子薄膜之一例之聚醯亞胺系樹脂薄膜(有時也稱為聚醯亞胺薄膜)詳細說明。一般，聚醯亞胺系樹脂薄膜，係將於溶劑中使二胺類與四羧酸類反應而獲得之聚醯胺酸(聚醯亞胺前驅物)溶液，塗佈在聚醯亞胺薄膜製作用支持體，乾燥而成為生坯薄膜(以下也稱為「聚醯胺酸薄膜」)，然後在聚醯亞胺薄膜製作用支持體上、或於已從該支持體剝下的狀態，將生坯薄膜進行高溫熱處理，使其進行脫水閉環反應而獲得。

【0042】

聚醯胺酸(聚醯亞胺前驅物)溶液之塗佈，可適當使用例如：旋塗、刮刀、塗抹機、缺角輪塗佈機(*comma coater*)、網版印刷法、狹縫塗佈、反向塗佈、浸塗、簾塗、狹縫模塗等以往公知之溶液之塗佈手段。

【0043】

構成聚醯胺酸之二胺類無特殊限制，可使用聚醯亞胺合成通常使用之芳香族二胺類、脂肪族二胺類、脂環族二胺類等。考量耐熱性之觀點，芳香族二胺類為較佳。二胺類可單獨使用，也可將二種以上併用。

【0044】

二胺類無特殊限定，例如氧代二苯胺(雙(4-胺基苯基)醚)、對苯二胺(1,4-苯二胺)等。

【0045】

針對構成聚醯胺酸之四羧酸類，可使用聚醯亞胺合成通常使用之芳香族四羧酸類(包括其酸酐)、脂肪族四羧酸類(包括其酸酐)、脂環族四羧酸類(包括其酸酐)。它們是酸酐時，分子內可以有1個酐結構也可有2個，較佳為具有2個酐結構者(二酐)。四羧酸類可單獨使用，也可將二種以上予以併用。

【0046】

四羧酸無特殊限定，例如焦蜜石酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐等。

【0047】

前述聚醯亞胺薄膜也可為透明聚醯亞胺薄膜。

【0048】

針對係前述高分子薄膜之一例的無色透明聚醯亞胺說明。以下為了避免煩雜，也簡單記為透明聚醯亞胺。針對透明聚醯亞胺之透明性，以全光線透射率為75%以上者較佳。更佳為80%以上，又更佳為85%以上，較佳為87%以上，尤佳為88%以上。前述透明聚醯亞胺之全光線透射率之上限無特殊限制，為了作為撓性電子器件使用，為98%以下較佳，更佳為97%以下。本發明中，無色透明聚醯亞胺，以全光線透射率75%以上之聚醯亞胺為較佳。

【0049】

為了獲得無色透明性高之聚醯亞胺之芳香族四羧酸類，可列舉：4,4'-(2,2-六氟異亞丙基)二鄰苯二甲酸、4,4'-氧代二鄰苯二甲酸、雙(1,3-二側氧基-1,3-二氫-2-苯并呋喃-5-羧酸)1,4-伸苯、雙(1,3-二側氧基-1,3-二氫-2-苯并呋喃-5-基)苯-1,4-二羧酸酯、4,4'-[4,4'-(3-側氧基-1,3-二氫-2-苯并呋喃-1,1-二基)雙(苯-1,4-二基氧)]二苯-1,2-二羧酸、3,3',4,4'-二苯基酮四羧酸、4,4'-[(3-側氧基-1,3-二氫-2-苯并呋喃-1,1-二基)雙(甲苯-2,5-二基氧)]二苯-1,2-二羧酸、4,4'-[(3-側氧基-1,3-二氫-2-苯并呋喃-1,1-二基)雙(1,4-二甲苯-2,5-二基氧)]二苯-1,2-二羧酸、4,4'-[4,4'-(3-側氧基-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)]二苯-1,2-二羧酸、4,4'-[4,4'-(3-側氧基-1,3-二氫-2-苯并呋喃-1,1-二基)雙(萘-1,4-二基氧)]二苯-1,2-二羧酸、4,4'-[4,4'-(3H-2,1-苯并氧雜硫醇-1,1-二氧化物-3,3-二基)雙(苯-1,4-二基氧)]二苯-1,2-二羧酸、4,4'-二苯基酮四羧酸、4,4'-[(3H-2,1-苯并氧雜硫醇-1,1-二氧化物-3,3-二基)雙(甲苯-2,5-二基氧)]二苯-1,2-二羧酸、4,4'-[(3H-2,1-苯并氧雜硫醇-1,1-二氧化物-3,3-二基)雙(1,4-二甲苯-2,5-二基氧)]二苯-1,2-二羧酸、4,4'-[4,4'-(3H-2,1-苯并氧雜硫醇-1,1-二氧化物-3,3-二基)雙(4-異丙基-甲苯-2,5-二基氧)]二苯-1,2-二羧酸、4,4'-[4,4'-(3H-2,1-苯并氧雜硫醇-1,1-二氧化物-3,3-二基)

雙(萘-1,4-二基氧)]二苯-1,2-二羧酸、3,3',4,4'-二苯基酮四羧酸、3,3',4,4'-二苯基酮四羧酸、3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸、3,3',4,4'-聯苯四羧酸、2,3,3',4'-聯苯四羧酸、苯均四酸、4,4'-[螺(吡啶-9,9'-萸)-2,6-二基雙(氧羰基)]二鄰苯二甲酸、4,4'-[螺(吡啶-9,9'-萸)-3,6-二基雙(氧羰基)]二鄰苯二甲酸、等四羧酸及該等酸酐。該等之中，具有2個酸酐結構之二無水物較佳，尤其4,4'-(2,2-六氟異亞丙基)二鄰苯二甲酸二酐、4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐為較佳。又，芳香族四羧酸類可單獨使用也可將二種以上予以併用。針對芳香族四羧酸類之共聚合量，當重視耐熱性時，為例如：全部四羧酸類之50質量%以上較理想，更佳為60質量%以上，更佳為70質量%以上，又更佳為80質量%以上，尤佳為90質量%以上，100質量%亦無妨。

【0050】

針對脂環族四羧酸類，可列舉1,2,3,4-環丁烷四羧酸、1,2,3,4-環戊烷四羧酸、1,2,3,4-環己烷四羧酸、1,2,4,5-環己烷四羧酸、3,3',4,4'-雙環己基四羧酸、雙環[2,2,1]庚烷-2,3,5,6-四羧酸、雙環[2,2,2]辛烷-2,3,5,6-四羧酸、雙環[2,2,2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸、四氫蔥-2,3,6,7-四羧酸、十四氫-1,4:5,8:9,10-三甲橋蔥-2,3,6,7-四羧酸、十氫萘-2,3,6,7-四羧酸、十氫-1,4:5,8-二甲橋萘-2,3,6,7-四羧酸、十氫-1,4-乙橋-5,8-甲橋萘-2,3,6,7-四羧酸、降莖烷-2-螺- α -環戊酮- α' -螺-2''-降莖烷-5,5'',6,6''-四羧酸(別名「降莖烷-2-螺-2'-環戊酮-5'-螺-2''-降莖烷-5,5'',6,6''-四羧酸」)、甲基降莖烷-2-螺- α -環戊酮- α' -螺-2''-(甲基降莖烷)-5,5'',6,6''-四羧酸、降莖烷-2-螺- α -環己酮- α' -螺-2''-降莖烷-5,5'',6,6''-四羧酸(別名「降莖烷-2-螺-2'-環己酮-6'-螺-2''-降莖烷-5,5'',6,6''-四羧酸」)、甲基降莖烷-2-螺- α -環己酮- α' -螺-2''-(甲基降莖烷)-5,5'',6,6''-四羧酸、降莖烷-2-螺- α -環丙酮- α' -螺-2''-降莖烷-5,5'',6,6''-四羧酸、降莖烷-2-螺- α -環丁酮- α' -螺-2''-降莖烷-5,5'',6,6''-四羧酸、

降莰烷-2-螺- α -環庚酮- α' -螺-2''-降莰烷-5,5'',6,6''-四羧酸、降莰烷-2-螺- α -環辛酮- α' -螺-2''-降莰烷-5,5'',6,6''-四羧酸、降莰烷-2-螺- α -環壬酮- α' -螺-2''-降莰烷-5,5'',6,6''-四羧酸、降莰烷-2-螺- α -環癸酮- α' -螺-2''-降莰烷-5,5'',6,6''-四羧酸、降莰烷-2-螺- α -環十一碳酮- α' -螺-2''-降莰烷-5,5'',6,6''-四羧酸、降莰烷-2-螺- α -環十二碳酮- α' -螺-2''-降莰烷-5,5'',6,6''-四羧酸、降莰烷-2-螺- α -環十三碳酮- α' -螺-2''-降莰烷-5,5'',6,6''-四羧酸、降莰烷-2-螺- α -環十四碳酮- α' -螺-2''-降莰烷-5,5'',6,6''-四羧酸、降莰烷-2-螺- α -環十五碳酮- α' -螺-2''-降莰烷-5,5'',6,6''-四羧酸、降莰烷-2-螺- α -(甲基環戊酮)- α' -螺-2''-降莰烷-5,5'',6,6''-四羧酸、降莰烷-2-螺- α -(甲基環己酮)- α' -螺-2''-降莰烷-5,5'',6,6''-四羧酸等四羧酸及該等之酸酐。該等之中，具有2個酸酐結構之二酐為宜，尤其1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-環己烷四羧酸二酐、1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐較理想，1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐、1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐更佳，1,2,3,4-環丁烷四羧酸二酐又更佳。又，它們可單獨使用也可將二種以上予以併用。脂環族四羧酸類之共聚合量於重視透明性時，為例如：全部四羧酸類之50質量%以上較理想，更佳為60質量%以上，又更佳為70質量%以上，更佳為80質量%以上，尤佳為90質量%以上，100質量%也無妨。

【0051】

針對三羧酸類，可列舉：偏苯三甲酸、1,2,5-萘三羧酸、二苯醚-3,3',4'-三羧酸、二苯基砜-3,3',4'-三羧酸等芳香族三羧酸、或六氫偏苯三甲酸等上述芳香族三羧酸之氫化物、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烷二醇雙偏苯三甲酸酯、及該等

之一酸酐、酯化物。該等之中，具有1個酸酐結構之一酸酐較合適，尤其偏苯三甲酸酐、六氫偏苯三甲酸酐為較佳。又，它們可單獨使用，也可使用多個。

【0052】

針對二羧酸類，可列舉：對苯二甲酸、間苯二甲酸、鄰苯二甲酸、萘二羧酸、4,4'-氧基二苯羧酸等芳香族二羧酸、或1,6-環己烷二羧酸等上述芳香族二羧酸之氫化物、草酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一碳二酸、十二烷二酸、2-甲基琥珀酸、及該等之醯氯化物或酯化物等。該等之中，芳香族二羧酸及其氫化物較合適，尤其對苯二甲酸、1,6-環己烷二羧酸、4,4'-氧基二苯羧酸為較佳。又，二羧酸類可單獨使用，也可將多種組合使用。

【0053】

用以獲得無色透明性高之聚醯亞胺之二胺類或異氰酸酯類無特殊限制，能使用聚醯亞胺合成、聚醯胺醯亞胺合成、聚醯胺合成通常使用之芳香族二胺類、脂肪族二胺類、脂環族二胺類、芳香族二異氰酸酯類、脂肪族二異氰酸酯類、脂環族二異氰酸酯類等。考量耐熱性之觀點，芳香族二胺類較理想，考量透明性之觀點，脂環族二胺類為較佳。又，若使用具有苯并咪唑結構之芳香族二胺類，則為高耐熱性，且能展現高彈性模數、低熱收縮性、低線膨脹係數。二胺類及異氰酸酯類可單獨使用，也可將二種以上予以併用。

【0054】

芳香族二胺類，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、間胺基苄胺、對胺基苄胺、4-胺基-N-(4-
 胺基苯基)苯甲醯胺、3,3'-二胺基二苯醚、3,4'-二胺基二苯醚、4,4'-二胺基二苯
 醚、2,2'-三氟甲基-4,4'-二胺基二苯醚、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'-二胺基二苯基亞砷、3,4'-二胺基二苯基
 亞砷、4,4'-二胺基二苯基亞砷、3,3'-二胺基二苯基砷、3,4'-二胺基二苯基砷、4,4'-
 二胺基二苯基砷、3,3'-二胺基二苯基酮、3,4'-二胺基二苯基酮、4,4'-二胺基二苯
 基酮、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]亞砷、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]砷、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]亞砷、4,4'-雙[3-(4-胺基苯氧基)苯甲醯基]二苯醚、4,4'-雙[3-(3-胺基苯氧基)苯甲醯基]二苯醚、4,4'-雙[4-(4-胺基- α,α -二甲基苄基)苯氧基]二苯基酮、4,4'-雙[4-(4-胺基- α,α -二甲基苄基)苯氧基]二苯基砷、雙[4-{4-(4-胺基苯氧基)苯氧基}苯基]砷、1,4-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯氧基- α,α -二甲基苄基]苯、1,3-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯氧基- α,α -二甲基苄基]苯、1,3-雙[4-(4-胺基-6-三氟甲基苯氧基)- α,α -二甲基苄基]苯、1,3-雙[4-(4-胺基-6-氟苯氧基)- α,α -二甲基苄基]苯、1,3-雙[4-(4-胺基-6-甲基苯氧基)- α,α -二甲基苄基]苯、1,3-雙[4-(4-胺基-6-氰基苯氧基)- α,α -二甲基苄基]苯、3,3'-二胺基-4,4'-二苯氧基二苯基酮、4,4'-二胺基-5,5'-二苯氧基二苯基酮、3,4'-二胺基-4,5'-二苯氧基二苯基酮、3,3'-二胺基-4-苯氧基二苯基酮、4,4'-二胺基-5-苯氧基二苯基酮、3,4'-二胺基-4-苯氧基二苯基酮、3,4'-二胺基-5'-苯氧基二苯基酮、3,3'-二胺基-4,4'-二聯苯氧基二苯基酮、4,4'-二胺基-5,5'-二聯苯氧基二苯基酮、3,4'-二胺基-4,5'-二聯苯氧基二苯基酮、3,3'-二胺基-4-聯苯氧基二苯基酮、4,4'-二胺基-5-聯苯氧基二苯基酮、3,4'-二胺基-4-聯苯氧基二苯基酮、3,4'-二胺基-5'-聯苯氧基二苯基酮、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- α,α -二甲基苄基)苯氧基]苯甲腈、4,4'-[9H-蒽

-9,9-二基]雙苯胺(別名「9,9-雙(4-胺基苯基)蒾」)、螺吡啶-9,9'-蒾)-2,6-二基雙(氧羰基)]雙苯胺、4,4'-[螺(吡啶-9,9'-蒾)-2,6-二基雙(氧羰基)]雙苯胺、4,4'-[螺(吡啶-9,9'-蒾)-3,6-二基雙(氧羰基)]雙苯胺等。又，上述芳香族二胺之芳香環上之氫原子之一部或全部也可以被鹵素原子、碳數1~3之烷基或烷氧基、或氰基取代，進而前述碳數1~3之烷基或烷氧基之氫原子之一部分或全部也可以被鹵素原子取代。又，前述具有苯并嘔啶結構之芳香族二胺類無特殊限定，例如：5-胺基-2-(對胺基苯基)苯并嘔啶、6-胺基-2-(對胺基苯基)苯并嘔啶、5-胺基-2-(間胺基苯基)苯并嘔啶、6-胺基-2-(間胺基苯基)苯并嘔啶、2,2'-對伸苯基雙(5-胺基苯并嘔啶)、2,2'-對伸苯基雙(6-胺基苯并嘔啶)、1-(5-胺基苯并嘔啶并)-4-(6-胺基苯并嘔啶并)苯、2,6-(4,4'-二胺基二苯基)苯并[1,2-d : 5,4-d']雙嘔啶、2,6-(4,4'-二胺基二苯基)苯并[1,2-d : 4,5-d']雙嘔啶、2,6-(3,4'-二胺基二苯基)苯并[1,2-d : 5,4-d']雙嘔啶、2,6-(3,4'-二胺基二苯基)苯并[1,2-d : 4,5-d']雙嘔啶、2,6-(3,3'-二胺基二苯基)苯并[1,2-d : 5,4-d']雙嘔啶、2,6-(3,3'-二胺基二苯基)苯并[1,2-d : 4,5-d']雙嘔啶等。該等之中，尤其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'-二胺基二苯基酮為較佳。又，芳香族二胺類可單獨使用，也可將多種組合使用。

【0055】

脂環族二胺類，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-正丙基環己烷、1,4-二胺基-2-異丙基環己烷、1,4-二胺基-2-正丁基環己烷、1,4-二胺基-2-異丁基環己烷、1,4-二胺基-2-第二丁基環己烷、1,4-二胺基-2-第三丁基環己烷、4,4'-亞甲基雙(2,6-二甲基環己胺)

等。該等之中，尤其1,4-二胺基環己烷、1,4-二胺基-2-甲基環己烷較理想，1,4-二胺基環己烷更理想。又，脂環族二胺類可單獨使用也可將多種組合使用。

【0056】

二異氰酸酯類，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、二苯醚-4,4'-二異氰酸酯、二苯基酮-4,4'-二異氰酸酯、二苯基砜-4,4'-二異氰酸酯、甲伸苯基-2,4-二異氰酸酯、甲伸苯基-2,6-二異氰酸酯、間亞二甲苯二異氰酸酯、對亞二甲苯二異氰酸酯、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'-二異氰酸酯等芳香族二異氰酸酯類、及該等中之任一者氫化而得之二異氰酸酯(例如：異佛爾酮二異氰酸酯、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。該等之中，考量低吸濕性、尺寸安定性、價格及聚合性之觀點，二苯基甲烷-4,4'-二異氰酸酯、甲伸苯基-2,4-二異氰酸酯、甲伸苯基-2,6-二異氰酸酯、3,3'-二甲基聯苯-4,4'-二異氰酸酯、萘-2,6-二異氰酸酯、4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯、1,4-環己烷二異氰酸酯為較佳。又，二異氰酸酯類可單獨使用也可將多種組合使用。

【0057】

本實施形態中，前述高分子薄膜為聚醯亞胺薄膜較佳。前述高分子薄膜若為聚醯亞胺薄膜，則耐熱性優異。又，前述高分子薄膜若為聚醯亞胺薄膜，則能理想地被紫外線雷射切斷。

【0058】

前述高分子薄膜之厚度為 $3\mu\text{m}$ 以上較理想，更佳為 $7\mu\text{m}$ 以上，又更佳為 $14\mu\text{m}$ 以上，較佳為 $20\mu\text{m}$ 以上。前述高分子薄膜之厚度之上限無特殊限制，但為了作為撓性電子器件使用，為 $250\mu\text{m}$ 以下較佳，更佳為 $100\mu\text{m}$ 以下，又更佳為 $50\mu\text{m}$ 以下。

【0059】

前述高分子薄膜之 30°C 至 250°C 之間之平均線膨脹係數(CTE)為 50ppm/K 以下較佳。更佳為 45ppm/K 以下，又更佳為 40ppm/K 以下，更佳為 30ppm/K 以下，尤佳為 20ppm/K 以下。 -5ppm/K 以上較佳，更佳為 -3ppm/K 以上，更佳為 1ppm/K 以上。CTE若為前述範圍，則能保持和一般的支持體(無機基板)的線膨脹係數的差為小，即使供給加熱之製程，亦能避免高分子薄膜與無機基板剝離或連支持體一起翹曲。在此，CTE係指相對於溫度顯示可逆的伸縮的因子。又，前述高分子薄膜之CTE，係指高分子溶液或高分子之前驅物溶液之塗佈方向(MD方向)之CTE及寬方向(TD方向)之CTE之平均值。前述高分子薄膜之CTE之測定方法，依實施例記載的方法。

【0060】

前述高分子薄膜為透明聚醯亞胺薄膜時，其黃色度指數(以下也稱為「黃色指數」或「YI」。)為10以下較理想，更佳為7以下，又更佳為5以下，較佳為3

以下。前述透明聚醯亞胺之黃色度指數之下限無特殊限制，但為了作為撓性電子器件使用，為0.1以上較佳，更佳為0.2以上，又更佳為0.3以上。

【0061】

前述高分子薄膜為透明聚醯亞胺薄膜時，霧度為1.0以下較理想，更佳為0.8以下，又更佳為0.5以下，較佳為0.3以下。下限不特別限定，工業上若為0.01以上則無問題，即使為0.05以上亦無妨。

【0062】

前述高分子薄膜之30°C至500°C之間之熱收縮率為 $\pm 0.9\%$ 以下較佳，更佳為 $\pm 0.6\%$ 以下。熱收縮率係代表相對於溫度為非可逆的伸縮的因子。

【0063】

前述高分子薄膜之拉伸斷裂強度為60MPa以上較理想，更佳為80MP以上，又更佳為100MPa以上。拉伸斷裂強度之上限無特殊限制，事實上未達1000MPa左右。前述拉伸斷裂強度若為60MPa以上，則從無機基板剝離時可防止前述高分子薄膜斷裂。又，前述高分子薄膜之拉伸斷裂強度，係指高分子薄膜之機械方向(MD方向)之拉伸斷裂強度及寬方向(TD方向)之拉伸斷裂強度之平均值。前述高分子薄膜之拉伸斷裂強度之測定方法係依實施例記載的方法。

【0064】

前述高分子薄膜之拉伸斷裂伸長度為1%以上較理想，更佳為5%以上，更佳為10%以上。前述拉伸斷裂伸長度若為1%以上，則操作性優異。又，前述高分子薄膜之拉伸斷裂伸長度，係指高分子薄膜之機械方向(MD方向)之拉伸斷裂伸長度及寬方向(TD方向)之拉伸斷裂伸長度之平均值。前述高分子薄膜之拉伸斷裂伸長度之測定方法係依實施例記載的方法。

【0065】

前述高分子薄膜之拉伸彈性模數為2.5GPa以上較理想，更佳為3GPa以上，更佳為4GPa以上。前述拉伸彈性模數若為2.5GPa以上，則從無機基板剝離時之前述高分子薄膜之伸長變形少，操作性優異。前述拉伸彈性模數為20GPa以下較理想，更佳為15GPa以下，又更佳為12GPa以下。前述拉伸彈性模數若為20GPa以下，則前述高分子薄膜能作為撓性的薄膜使用。又，前述高分子薄膜之拉伸彈性模數，係指高分子薄膜之機械方向(MD方向)之拉伸彈性模數及寬方向(TD方向)之拉伸彈性模數之平均值。前述高分子薄膜之拉伸彈性模數之測定方法係依實施例記載的方法。

【0066】

前述高分子薄膜之厚度不均，為20%以下較佳，更佳為12%以下，又更佳為7%以下，尤佳為4%以下。厚度不均若超過20%，則有難適用於狹小部的傾向。又，薄膜之厚度不均，例如能以接觸式膜厚計從被測定薄膜隨機抽取約10處位置並測定薄膜厚，依下式求出。

薄膜之厚度不均(%)

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

【0067】

前述高分子薄膜，宜為製造時以寬度300mm以上、長度為10m以上之長條高分子薄膜的形式捲繞的形態獲得者較理想，捲繞在捲繞芯之輓狀高分子薄膜之形態者更理想。前述高分子薄膜若捲繞為輓狀，則易以捲成輓狀之高分子薄膜的形態運送。

【0068】

前述高分子薄膜中，為了確保操作性及生產性，宜於高分子薄膜中添加/含有約0.03~3質量%之粒徑10~1000nm左右之潤滑材(粒子)而對於高分子薄膜表面賦予微細的凹凸並確保潤滑性較佳。

【0069】

<第1保護薄膜>

前述第1保護薄膜，具有第1基材及設於前述第1基材上之第1黏著劑層。前述第1基材為聚酯薄膜、或聚烯烴薄膜。前述第1黏著劑層含有胺甲酸酯系樹脂。

前述第1黏著劑層以面對前述高分子薄膜之方式疊層。亦即，係按前述第1基材、前述第1黏著劑層、及前述高分子薄膜之順序疊層。

又，若按前述第1基材、前述第1黏著劑層、及前述高分子薄膜之順序疊層即可，前述第1黏著劑層與前述高分子薄膜之間也可以存在其他層，亦能以前述第1黏著劑層與前述高分子薄膜直接接觸的方式疊層。

【0070】

(第1基材)

針對前述第1基材，考量操作性之觀點，係聚酯薄膜、或聚烯烴薄膜。

【0071】

聚烯烴薄膜，具體而言係指聚乙烯樹脂或聚丙烯樹脂作為主要成分而形成之薄膜。「主要成分」，係指聚烯烴薄膜中含量50質量%以上，較佳為含有75質量%以上，更佳為90質量%以上，尤佳為100質量%。

【0072】

本說明書中，聚酯薄膜，係指以聚酯樹脂作為主要成分而形成之薄膜。「主要成分」係指聚酯薄膜中含有50質量%以上，較佳為含有75質量%以上，更佳為90質量%以上，尤佳為100質量%。

【0073】

前述聚酯樹脂可列舉聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚對苯二甲酸丁二醇酯、聚-2,6-萘二甲酸乙二醇酯、聚對苯二甲酸甲二酯(polymethylene terephthalate)等。又，共聚成分，例如：乙二醇、對苯二甲酸、二乙二醇、新戊二醇、聚伸烷基二醇等二醇成分、和己二酸、癸二酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、2,6-萘二羧酸等二羧酸成分等。

【0074】

前述聚酯樹脂之中，聚對苯二甲酸乙二醇酯為較佳。亦即前述第1基材為聚對苯二甲酸乙二醇酯薄膜較佳。前述第1基材若為聚對苯二甲酸乙二醇酯薄膜，則具有用以保護高分子薄膜之適度硬度及撓性，適合作為第1保護薄膜之基材。又，紫外線會透射聚對苯二甲酸乙二醇酯薄膜(吸收不大)，但藉由和含紫外線吸收劑之黏著劑層組合，能利用適合高分子薄膜切斷之紫外線雷射，而連同第1基材也良好的切斷。針對其機轉，如上述說明。第1基材若為紫外線不透射的材質，則紫外線雷射的能量會由第1基材吸收較多，切斷需費較多時間，有時難以短時間經濟地切斷保護薄膜及高分子薄膜。

【0075】

前述第1基材可為單層，也可為組成相同之多數層疊層而得者，也可為組成相異之多數層疊層而得者。各層可為帶有抗靜電、抗密合等公知之各功能之層。

【0076】

前述第1基材視需要也可在樹脂中含有各種添加劑。前述添加劑，例如：填充材、抗氧化劑、耐光劑、抗凝膠化劑、有機濕潤劑、抗靜電劑、界面活性劑、顏料、染料等。惟前述第1基材在紫外線透射率之測定中，宜為符合下列數值範圍之範圍內較佳。前述第1基材宜不含紫外線吸收劑較佳。紫外線吸收劑可列舉後述者。

【0077】

前述高分子薄膜為無色透明時，宜以顏料或染料將第1保護薄膜之基材著色較佳。第1保護薄膜之基材若著色，在進行和無機基板之疊層之步驟，容易利用色差感測器等來進行位置對準。

【0078】

前述第1基材於紫外線透射率測定(UV透射率測定)中，於波長355nm之透射率為70%以上較佳，80%以上更理想，90%以上又更理想，95%以上尤佳。前述第1基材之於波長355nm之透射率若為70%以上，則能利用紫外線雷射將第1保護薄膜及高分子薄膜予以理想地切斷。

【0079】

前述第1基材之厚度不特別限定，例如可因應在12 μm 以上500 μm 以下之範圍使用之規格而任意地決定。前述第1基材之厚度為25 μm 以上350 μm 以下更理想。前述第1基材之厚度若為500 μm 以下，則能抑制生產性、操作性下降。又，前述第1基材之厚度若為12 μm 以上，則能減少前述第1基材之機械強度不足，防止剝離時出現斷裂。

【0080】

前述第1基材能利用以往公知之製膜方法予以製膜。前述製膜方法，例如壓延製膜法、於有機溶劑中之澆鑄法、於密閉系之膨發擠壓法、T模擠壓法、共擠製法、乾層合法等。

【0081】**(第1黏著劑層)**

前述第1黏著劑層含有胺甲酸酯系樹脂。含有胺甲酸酯系樹脂之黏著劑層對於高分子薄膜(例如：聚醯亞胺薄膜)沾濕性良好，故操作性良好。又，含有胺甲酸酯系樹脂之黏著劑層和高分子薄膜之黏接力弱，故能減少來自黏著劑層之轉印異物之數目。

【0082】

第1黏著劑層之馬氏硬度宜為 40N/mm^2 以下較佳， 35N/mm^2 以下更佳， 30N/mm^2 以下又更佳。第1黏著劑層之馬氏硬度若為 40N/mm^2 以下，高分子薄膜與第1黏著劑層之沾濕性良好，高分子薄膜與第1保護薄膜層合時不易出現不均、皺紋，加工容易。又，第1黏著劑層之馬氏硬度若為 40N/mm^2 以下，則高分子薄膜與第1保護薄膜層合時之夾持壓力即使下降，氣泡仍不易進入第1黏著劑層與高分子薄膜之間，能以較低壓力加工，結果，能減少從第1黏著劑層向高分子薄膜表面之轉印異物之數目。針對前述馬氏硬度，考量抑制從耐熱高分子薄膜剝離時之黏著劑層破壞之觀點，為 12N/mm^2 以上較理想， 15N/mm^2 以上更理想。

【0083】

前述胺甲酸酯系樹脂宜含有胺甲酸酯樹脂及交聯劑較佳。

【0084】

前述胺甲酸酯樹脂係有多個羥基之樹脂，能使多元醇與聚異氰酸酯反應而合成。

【0085】

前述多元醇，係指1分子中有多個(2或3以上)羥基(較佳為醇性羥基及苯酚性羥基中之至少一者)之有機化合物。又，前述聚異氰酸酯，係指1分子中具有多個(2或3以上)異氰酸酯基(亦稱異氰氧基)亦即(—N=C=O)之有機化合物(多官能異氰酸酯)。

【0086】

本說明書中，聚胺甲酸酯多元醇係聚胺甲酸酯之預聚物，指有多個羥基之預聚物。

又，本說明書中，胺甲酸酯預聚物，若無特別指明，係指藉由有多個(例如：分子之兩末端)異氰酸酯基，能變換為進一步聚合或交聯而得到聚胺甲酸酯之聚胺甲酸酯的預聚物。

【0087】

前述胺甲酸酯樹脂亦可為前述胺甲酸酯預聚物。胺甲酸酯預聚物，係聚合或交聯進行到中途之狀態之聚合物，係可進一步聚合或交聯之聚合物。前述聚胺甲酸酯之預聚物、或前述胺甲酸酯預聚物，係聚合或交聯進行到中途之狀態之聚胺甲酸酯，係可變換為進一步聚合或交聯而得之聚胺甲酸酯之聚胺甲酸酯。前述聚胺甲酸酯之預聚物，例如具有多個羥基或異氰酸酯基，能變換為進一步進行聚合或交聯而得之聚胺甲酸酯。

【0088】

前述多元醇無特殊限制。例如：前述多元醇，如前述，可為2官能(2價，亦即1分子中有2個羥基)也可為3官能以上(3價以上，亦即分子中有3個以上羥基)，但3官能以上較佳，3官能尤佳。又，前述多元醇可僅使用1種也可併用多種。前述多元醇不特別限定，例如：聚酯多元醇及聚醚多元醇中之一者或兩者。

【0089】

前述聚酯多元醇不特別限定，例如：公知之聚酯多元醇。前述聚酯多元醇之酸成分，例如：對苯二甲酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、鄰苯二甲酸酐、間苯二甲酸、偏苯三甲酸等。前述聚酯多元醇之二醇成分，例如：乙二醇、丙二醇、二乙二醇、丁二醇、1,6-己烷二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、3,3'-二羥甲基庚烷、聚氧伸乙基二醇、聚氧伸丙基二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、丁基乙基戊二醇等。前述聚酯多元醇之多元醇成分，例如：甘油、三羥甲基丙烷、新戊四醇等。此外，也可列舉聚己內酯、聚(β -甲基- γ -戊內酯)、聚戊內酯等內酯類進行開環聚合而獲得之聚酯多元醇等。

【0090】

前述聚酯多元醇之分子量不特別限定，低分子量至高分子量皆可使用。較佳為使用數量平均分子量為500~5,000之聚酯多元醇。數量平均分子量若為500以上，易防止反應性過高而凝膠化。又，數量平均分子量若為5,000以下，易防止反應性下降、及聚胺甲酸酯多元醇本身之凝聚力下降。前述聚酯多元醇可使用亦可不使用，使用時，使用量為例如：構成前述聚胺甲酸酯多元醇之多元醇中之10~90莫耳%。

【0091】

前述聚醚多元醇不特別限定，例如：公知之聚醚多元醇。具體而言，前述聚醚多元醇，亦可為使用例如：水、丙二醇、乙二醇、甘油、三羥甲基丙烷等低分子量多元醇作為起始劑，使環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷、四氫呋喃等氧雜環丙烷化合物聚合以獲得之聚醚多元醇。進一步，具體而言，前述聚醚多元醇，亦可為例如：聚丙二醇、聚乙二醇、聚四亞甲基二醇等官能基數為2以上者。前述聚醚多元醇之分子量為不特別限定，從低分子量到高分子量都可使用。較佳為使用數量平均分子量為1,000~15,000之聚醚多元醇。數量平均分子量若為1,000以上，則易防止反應性過高而凝膠化。又，分子量若為15,000以下，則易防止反應性下降、及聚胺甲酸酯多元醇本身之凝聚力下降。前述聚醚多元醇可使用也可不使用，使用時之使用量為例如構成前述聚胺甲酸酯多元醇之多元醇中之20~80莫耳%。

【0092】

前述聚醚多元醇可因應必要，將其一部分置換為乙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、丁基乙基戊二醇、甘油、三羥甲基丙烷、新戊四醇等二醇類、乙二胺、N-胺基乙基乙醇胺、異佛爾酮二胺、亞二甲苯二胺等多元胺類而併用。

【0093】

前述多元醇也可為2官能(1分子中有2個羥基)之聚醚多元醇，宜為3官能以上(1分子中有3個以上羥基)較佳。尤其，藉由一部分或全部使用數量平均分子量為1,000~15,000且3官能以上之多元醇，更容易取得黏著力與再剝離性之均衡性。數量平均分子量若為1,000以上，則易防止3官能以上之多元醇之反應性過高而凝膠化。又，數量平均分子量若為15,000以下，則易防止3官能以上之多元醇之反

應性下降、及聚胺甲酸酯多元醇本身之凝聚力下降。更佳為一部分或全部使用數量平均分子量2,500~3,500且3官能以上之多元醇。

【0094】

前述聚異氰酸酯(有機聚異氰酸酯化合物)不特別限定，例如：公知之芳香族聚異氰酸酯、脂肪族聚異氰酸酯、芳香脂肪族聚異氰酸酯、脂環族聚異氰酸酯等。又，聚異氰酸酯可僅使用1種也可將多種併用。

【0095】

前述芳香族聚異氰酸酯，例如：1,3-伸苯基二異氰酸酯、4,4'-二苯基二異氰酸酯、1,4-伸苯基二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、2,4-甲伸苯基二異氰酸酯、2,6-甲伸苯基二異氰酸酯、4,4'-甲苯胺二異氰酸酯、2,4,6-三異氰酸酯甲苯、1,3,5-三異氰酸酯苯、二甲氧苯胺二異氰酸酯、4,4'-二苯醚二異氰酸酯、4,4',4''-三苯基甲烷三異氰酸酯等。

【0096】

前述脂肪族聚異氰酸酯，例如：三亞甲基二異氰酸酯、四亞甲基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、五亞甲基二異氰酸酯、1,2-伸丙基二異氰酸酯、2,3-伸丁基二異氰酸酯、1,3-伸丁基二異氰酸酯、十二亞甲基二異氰酸酯、2,4,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯等。

【0097】

前述芳香脂肪族聚異氰酸酯，例如： ω,ω' -二異氰酸酯-1,3-二甲基苯、 ω,ω' -二異氰酸酯-1,4-二甲基苯、 ω,ω' -二異氰酸酯-1,4-二乙基苯、1,4-四甲基亞二甲苯二異氰酸酯、1,3-四甲基亞二甲苯二異氰酸酯等。

【0098】

前述脂環族聚異氰酸酯，例如：3-異氰酸酯甲基-3,5,5-三甲基環己基異氰酸酯、1,3-環戊烷二異氰酸酯、1,3-環己烷二異氰酸酯、1,4-環己烷二異氰酸酯、甲基-2,4-環己烷二異氰酸酯、甲基-2,6-環己烷二異氰酸酯、4,4'-亞甲基雙(環己基異氰酸酯)、1,4-雙(異氰酸酯甲基)環己烷、1,4-雙(異氰酸酯甲基)環己烷等。

【0099】

又，也可一部分併用上述聚異氰酸酯之三羥甲基丙烷加合體、和水反應而得之縮二脲體、具有異氰尿酸酯環之三聚物等。

【0100】

前述聚異氰酸酯宜為4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、3-異氰酸酯甲基-3,5,5-三甲基環己基異氰酸酯(異佛爾酮二異氰酸酯)等較佳。

【0101】

反應觸媒不特別限定，例如可使用公知之觸媒。前述觸媒，例如：3級胺系化合物、有機金屬系化合物等。

【0102】

前述3級胺系化合物，例如：三乙胺、三仲乙二胺、1,8-二氮雜雙環(5,4,0)-十一碳-7-烯(DBU)等。

【0103】

前述有機金屬系化合物可列舉錫系化合物、非錫系化合物。前述錫系化合物，例如：二丁基二氯化錫、二丁基氧化錫、二丁基二溴化錫、二丁基二馬來酸錫、二月桂酸二丁基錫(DBTDL)、二丁基二乙酸錫、二丁基硫化錫、三丁基硫化錫、三丁基氧化錫、三丁基乙酸錫、三乙基乙醇錫、三丁基乙醇錫、二辛基氧化錫、三丁基氯化錫、三氯乙酸三丁基錫、2-乙基己酸錫等。前述非錫系化

合物，例如：二丁基二氯化鈦、四丁基鈦酸酯、丁氧基三氯化鈦等鈦系、油酸鉛、2-乙基己酸鉛、苯甲酸鉛、環烷酸鉛等鉛系、2-乙基己酸鐵、乙醯基丙酮鐵等鐵系、苯甲酸鈷、2-乙基己酸鈷等鈷系、環烷酸鋅、2-乙基己酸鋅等鋅系、環烷酸鋇等。

【0104】

使用該等觸媒時，例如：存在聚酯多元醇與聚醚多元醇之2種多元醇之反應系中，由於反應性的差異，於單一觸媒之反應系易發生凝膠化、或反應溶液混濁的問題。如此的情形，例如可藉由併用2種以上之觸媒，來控制反應速度、觸媒之選擇性等，能解決該等問題。其組合，可使用例如：3級胺/有機金屬系、錫系/非錫系、錫系/錫系等，較佳為錫系/錫系，又更佳為二月桂酸二丁基錫與2-乙基己酸錫之組合。其摻合比不特別限定，例如：按重量計，2-乙基己酸錫/二月桂酸二丁基錫未達1，較佳為0.2~0.6。摻合比若未達1，則易防止因觸媒活性之均衡性導致凝膠化。該等觸媒使用量不特別限定，例如：相對於多元醇與有機聚異氰酸酯之總量為0.01~1.0重量%。

【0105】

使用前述觸媒時，前述聚胺甲酸酯多元醇合成之反應溫度未達100°C較理想，更佳為40°C~60°C。若未達100°C，則易控制反應速度及交聯結構，易獲得有預定之分子量之聚胺甲酸酯多元醇。

【0106】

又，不使用前述觸媒(無觸媒)時，前述聚胺甲酸酯多元醇合成之反應溫度為100°C以上較理想，較佳為110°C以上。又，於無觸媒下，前述聚胺甲酸酯多元醇合成之反應時間為3小時以上較佳。

【0107】

前述聚胺甲酸酯多元醇合成使用之前述溶劑不特別限定，可使用例如：公知之溶劑。前述溶劑，例如：甲乙酮、丙酮、甲基異丁基酮等酮、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸異丁酯等酯、甲苯、二甲苯等烴等。考量聚胺甲酸酯多元醇之溶解性、溶劑之沸點等觀點，甲苯尤佳。

【0108】

又，考量防止保存中之不欲之交聯(硬化)等之觀點，例如也能於不使前述胺甲酸酯樹脂與交聯劑混合之狀態來保存。於此情形，例如可於黏著片製造時在塗佈於基材前先將胺甲酸酯樹脂與交聯劑混合，再製造黏著劑。或即使將前述胺甲酸酯樹脂與交聯劑混合，也可含有抗交聯劑(交聯延遲劑)，以便能防止黏著劑保存中之不欲之交聯(硬化)等。

【0109】

前述第1黏著劑層可適當含有其他成分，不含亦可。前述其他成分可列舉溶劑、抗氧化劑、抗交聯劑(交聯延遲劑)、填充劑、著色劑、消泡劑、光安定劑等。前述抗氧化劑不特別限定，例如：苯酚系、硫系等抗氧化劑。前述消泡劑不特別限定，例如：聚矽氧系、礦物油系等消泡劑。前述光安定劑不特別限定，例如：受阻胺系等光安定劑。又，前述第1黏著劑層中亦可含有例如塑化劑作為前述其他成分，不含亦可。藉由含有前述塑化劑，可獲得例如：經時黏接力上昇之抑制效果。前述「經時黏接力上昇」，係指黏著劑貼附於(例如：以黏著片之形態)被黏體表面時，隨貼附後之時間經過，對於前述被黏體表面之黏接力上昇之現象。藉由抑制此經時黏接力上昇，例如：黏著劑或黏著片之再剝離性更好，對於前述被黏體表面之耐污染性也更好。

【0110】

其他能夠使用之多元醇、聚異氰酸酯，例如：國際公開第2018/207938號、日本特開2001-102636號公報記載之化合物。

【0111】

前述第1黏著劑層宜含有紫外線吸收劑較佳。前述紫外線吸收劑可使用公知之紫外線吸收劑。紫外線吸收劑可列舉有機系紫外線吸收劑及無機系紫外線吸收劑，考量透明性之觀點，有機系紫外線吸收劑較佳。

【0112】

前述有機系紫外線吸收劑可列舉苯并三唑系、二苯基酮系、環狀亞胺基酯系等、及其組合。其中，考量耐久性之觀點，苯并三唑系、環狀亞胺基酯系尤佳。

【0113】

前述苯并三唑系紫外線吸收劑可列舉2-[2'-羥基-5'-(甲基丙烯醯氧甲基)苯基]-2H-苯并三唑、2-[2'-羥基-5'-(甲基丙烯醯氧乙基)苯基]-2H-苯并三唑、2-[2'-羥基-5'-(甲基丙烯醯氧丙基)苯基]-2H-苯并三唑、2-[2'-羥基-5'-(甲基丙烯醯氧己基)苯基]-2H-苯并三唑、2-[2'-羥基-3'-第三丁基-5'-(甲基丙烯醯氧乙基)苯基]-2H-苯并三唑、2-[2'-羥基-5'-第三丁基-3'-(甲基丙烯醯氧乙基)苯基]-2H-苯并三唑、2-[2'-羥基-5'-(甲基丙烯醯氧乙基)苯基]-5-氯-2H-苯并三唑、2-[2'-羥基-5'-(甲基丙烯醯氧乙基)苯基]-5-甲氧基-2H-苯并三唑、2-[2'-羥基-5'-(甲基丙烯醯氧乙基)苯基]-5-氟基-2H-苯并三唑、2-[2'-羥基-5'-(甲基丙烯醯氧乙基)苯基]-5-第三丁基-2H-苯并三唑、2-[2'-羥基-5'-(甲基丙烯醯氧乙基)苯基]-5-硝基-2H-苯并三唑等。

【0114】

前述二苯基酮系紫外線吸收劑可列舉2,2',4,4'-四羥基二苯基酮、2,2'-二羥基-4,4'-二甲氧基二苯基酮、2,2'-二羥基-4-甲氧基二苯基酮、2,4-二羥基二苯基酮、2-羥基-4-乙醯氧基乙氧基二苯基酮、2-羥基-4-甲氧基二苯基酮、2,2'-二羥基-4-甲氧基二苯基酮、2,2'-二羥基-4,4'-二甲氧基二苯基酮、2-羥基-4-正辛氧基二苯基酮、2,2'-二羥基-4,4'-二甲氧基-5,5'-二磺酸基二苯基酮2鈉鹽等。

【0115】

前述環狀亞胺基酯系紫外線吸收劑可列舉：2,2'-(1,4-伸苯基)雙(4H-3,1-苯并吡啶-4-酮)、2-甲基-3,1-苯并吡啶-4-酮、2-丁基-3,1-苯并吡啶-4-酮、2-苯基-3,1-苯并吡啶-4-酮、2-(1-或2-萘基)-3,1-苯并吡啶-4-酮、2-(4-聯苯)-3,1-苯并吡啶-4-酮、2-對硝基苯基-3,1-苯并吡啶-4-酮、2-間硝基苯基-3,1-苯并吡啶-4-酮、2-對苯甲醯基苯基-3,1-苯并吡啶-4-酮、2-對甲氧基苯基-3,1-苯并吡啶-4-酮、2-鄰甲氧基苯基-3,1-苯并吡啶-4-酮、2-環己基-3,1-苯并吡啶-4-酮、2-對-(或間-)鄰苯二甲醯亞胺苯基-3,1-苯并吡啶-4-酮、2,2'-(1,4-伸苯基)雙(4H-3,1-苯并吡啶-4-酮)2,2'-雙(3,1-苯并吡啶-4-酮)、2,2'-伸乙基雙(3,1-苯并吡啶-4-酮)、2,2'-四亞甲基雙(3,1-苯并吡啶-4-酮)、2,2'-十亞甲基雙(3,1-苯并吡啶-4-酮)、2,2'-對伸苯基雙(3,1-苯并吡啶-4-酮)、2,2'-間伸苯基雙(3,1-苯并吡啶-4-酮)、2,2'-(4,4'-二伸苯基)雙(3,1-苯并吡啶-4-酮)、2,2'-(2,6-或1,5-萘)雙(3,1-苯并吡啶-4-酮)、2,2'-(2-甲基-對伸苯基)雙(3,1-苯并吡啶-4-酮)、2,2'-(2-硝基-對伸苯基)雙(3,1-苯并吡啶-4-酮)、2,2'-(2-氯-對伸苯基)雙(3,1-苯并吡啶-4-酮)、2,2'-(1,4-伸環己基)雙(3,1-苯并吡啶-4-酮)、1,3,5-三(3,1-苯并吡啶-4-酮-2-基)苯等。

【0116】

又，1,3,5-三(3,1-苯并喹啉-4-酮-2-基)萘、及2,4,6-三(3,1-苯并喹啉-4-酮-2-基)萘、2,8-二甲基-4H,6H-苯并(1,2-d ; 5,4-d')雙-(1,3)-喹啉-4,6-二酮、2,7-二甲基-4H,9H-苯并(1,2-d ; 5,4-d')雙-(1,3)-喹啉-4,9-二酮、2,8-二苯基-4H,8H-苯并(1,2-d ; 5,4-d')雙-(1,3)-喹啉-4,6-二酮、2,7-二苯基-4H,9H-苯并(1,2-d ; 5,4-d')雙-(1,3)-喹啉-4,6-二酮、6,6'-雙(2-甲基-4H,3,1-苯并喹啉-4-酮)、6,6'-雙(2-乙基-4H,3,1-苯并喹啉-4-酮)、6,6'-雙(2-苯基-4H,3,1-苯并喹啉-4-酮)、6,6'-亞甲基雙(2-甲基-4H,3,1-苯并喹啉-4-酮)、6,6'-亞甲基雙(2-苯基-4H,3,1-苯并喹啉-4-酮)、6,6'-仲乙基雙(2-甲基-4H,3,1-苯并喹啉-4-酮)、6,6'-仲乙基雙(2-苯基-4H,3,1-苯并喹啉-4-酮)、6,6'-仲丁基雙(2-甲基-4H,3,1-苯并喹啉-4-酮)、6,6'-仲丁基雙(2-苯基-4H,3,1-苯并喹啉-4-酮)、6,6'-氧基雙(2-甲基-4H,3,1-苯并喹啉-4-酮)、6,6'-氧基雙(2-苯基-4H,3,1-苯并喹啉-4-酮)、6,6'-磺醯基雙(2-甲基-4H,3,1-苯并喹啉-4-酮)、6,6'-磺醯基雙(2-苯基-4H,3,1-苯并喹啉-4-酮)、6,6'-羰基雙(2-甲基-4H,3,1-苯并喹啉-4-酮)、6,6'-羰基雙(2-苯基-4H,3,1-苯并喹啉-4-酮)、7,7'-亞甲基雙(2-甲基-4H,3,1-苯并喹啉-4-酮)、7,7'-亞甲基雙(2-苯基-4H,3,1-苯并喹啉-4-酮)、7,7'-雙(2-甲基-4H,3,1-苯并喹啉-4-酮)、7,7'-仲乙基雙(2-甲基-4H,3,1-苯并喹啉-4-酮)、7,7'-氧基雙(2-甲基-4H,3,1-苯并喹啉-4-酮)、7,7'-磺醯基雙(2-甲基-4H,3,1-苯并喹啉-4-酮)、7,7'-羰基雙(2-甲基-4H,3,1-苯并喹啉-4-酮)、6,7'-雙(2-甲基-4H,3,1-苯并喹啉-4-酮)、6,7'-雙(2-苯基-4H,3,1-苯并喹啉-4-酮)、6,7'-亞甲基雙(2-甲基-4H,3,1-苯并喹啉-4-酮)、6,7'-亞甲基雙(2-苯基-4H,3,1-苯并喹啉-4-酮)等亦可作為環狀亞胺基酯系紫外線吸收劑使用。

【0117】

前述紫外線吸收劑之含量不特別限定，在前述第1保護薄膜之紫外線透射率測定(UV透射率測定)中，測定值成為下列數值範圍內之程度較佳。例如：前述紫外線吸收劑之含量，於設前述第1黏著劑層全體為100重量%時，為0.1~10重量%較佳，0.3~3重量%更佳。

【0118】

前述第1黏著劑層之厚度不特別限定，通常可為3~200 μm ，較佳為5~30 μm 。

【0119】

前述第1黏著劑層，可藉由前述第1基材上塗佈黏著劑組成物溶液而形成塗佈膜後，於預定條件下使該塗佈膜乾燥以獲得。前述塗佈方法不特別限定，例如：輥塗佈、網版塗佈、照相凹版塗佈等。又，乾燥條件，例如可於乾燥溫度80~150 $^{\circ}\text{C}$ 、乾燥時間0.5~5分鐘之範圍內進行。又，也可於分隔件上塗佈黏著劑組成物而形成塗佈膜後，按前述乾燥條件使塗佈膜乾燥，而形成第1黏著劑層。之後，在前述第1基材上將前述第1黏著劑層和分隔件一起貼合。藉由以上，獲得第1保護薄膜。

【0120】

前述第1黏著劑層，係在對於第1基材塗佈前經過過濾步驟(步驟X)而製造。過濾精度(濾器徑)為0.2 μm ~10 μm 較理想，0.2 μm ~5 μm 較佳。過濾精度若為0.2 μm 以上，則不需為了黏著劑而耗費長時間或高壓力。所以，適合工業化處理。過濾精度若為10 μm 以下，則能理想地去除可能成為對於工程塑膠薄膜之轉印異物的黏著劑內的異物(凝膠化物等)，能減少對於工程塑膠薄膜之轉印異物數。

【0121】

前述第1黏著劑層中之凝膠化物之最大徑為 $14\mu\text{m}$ 以下， $12.5\mu\text{m}$ 以下較理想， $11\mu\text{m}$ 以下更理想。又，當量測凝膠化物之最大徑時，係從量測對象排除纖維狀物等明顯不是凝膠化物者。第1黏著劑層中之凝膠化物之最大徑之測定方法係依實施例記載的方法。

又，有時會觀測到比起過濾使用之過濾精度(濾器徑： $0.2\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$)還大的凝膠化物。原因是凝膠化物非常柔軟，比起濾器徑還稍大之尺寸之凝膠化物也會通過。

【0122】

前述第1保護薄膜在紫外線透射率測定(UV透射率測定)中，於波長 355nm 之透射率為30%以下較佳，20%以下較理想，15%以下又更佳。前述第1保護薄膜之於波長 355nm 之透射率若為30%以下，則能更理想地將第1保護薄膜及高分子薄膜以紫外線雷射切斷。

【0123】

前述高分子薄膜與前述第1保護薄膜之 90° 剝離強度，為 0.002N/cm 以上且 0.2N/cm 以下較佳， 0.003N/cm 以上且 0.15N/cm 以下更佳。前述 90° 剝離強度若為 0.2N/cm 以下，則使用高分子薄膜時，能理想地將第1保護薄膜予以剝離，能減少來自第1黏著劑層之轉印異物。又，前述 90° 剝離強度若為 0.002N/cm 以上，則在使用高分子薄膜之前階段(例如：運送中等)中，可抑制第1保護薄膜不小心從高分子薄膜剝離。

【0124】

前述第1黏著劑層對於前述高分子薄膜之轉印異物數，為 7000個/cm^2 以下較佳， 5000個/cm^2 以下更佳。前述轉印異物數藉由壓抑在 7000個/cm^2 以下，之後之

機能元件形成之高溫製程時，可以避免由於來自異物之散逸氣體之發生所引起的困擾。前述轉印異物數越少越好，但現實上，例如：700個/cm²以上、1000個/cm²以上等。從第1黏著劑層對於耐熱高分子表面之轉印異物之計數，係依實施例記載的方法。

【0125】

<第2保護薄膜>

前述第2保護薄膜，係在直到高分子薄膜被使用為止之期間貼在高分子薄膜之另一面者。前述第2保護薄膜，只要是在使用高分子薄膜時能從高分子薄膜予以剝離者，則其構成無特殊限制。前述第2保護薄膜，例如：具有第2基材及設於前述第2基材上之第2黏著劑層之構成。

【0126】

(第2基材)

前述第2基材之材料除了在前述第1基材之項目說明的聚酯樹脂以外，可列舉聚乙烯、聚丙烯等聚烯烴樹脂；尼龍6、尼龍66等聚醯胺樹脂等。它們也可混用。

【0127】

前述第2基材，和前述第1基材同樣，視需要也可於樹脂中含有各種添加劑。前述添加劑可列舉在前述第1基材之項目說明過者。又，前述第2基材亦可含有紫外線吸收劑。紫外線吸收劑可列舉在第1黏著劑層之項目說明過者。

【0128】

(第2黏著劑層)

前述第2黏著劑層無特殊限制，較佳為使用聚矽氧系、丙烯酸系、胺甲酸酯系之黏著劑。惟前述第2黏著劑層也可不含有紫外線吸收劑。

【0129】

前述疊層薄膜之製造方法，包括下列步驟：

步驟X，將含有胺甲酸酯系樹脂之黏著劑組成物以濾器徑 $0.2\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下之濾器過濾；

步驟Y，塗佈經過濾之前述黏著劑組成物而形成第1黏著劑層。

前述疊層薄膜之製造方法除了實施前述步驟X、前述步驟Y以外，尚可採用公知之方法。例如：分別製作第1保護薄膜、高分子薄膜，在高分子薄膜之其中一面貼合第1保護薄膜，視需要在另一面貼合第2保護薄膜，藉此可獲得前述疊層薄膜。

【0130】

前述高分子薄膜與前述第2保護薄膜之 90° 剝離強度，為 0.002N/cm 以上且 0.2N/cm 以下較佳， 0.003N/cm 以上且 0.15N/cm 以下更佳。前述 90° 剝離強度若為 0.3N/cm 以下，則使用高分子薄膜時能理想地將第2保護薄膜予以剝離。又，前述 90° 剝離強度若為 0.002N/cm 以上，則在使用高分子薄膜之前階段(例如：運送中等)中，可抑制第2保護薄膜不小心從高分子薄膜剝離。

【0131】

以上針對本實施形態之疊層薄膜說明。

【0132】

然後針對本實施形態之疊層體說明。

【0133】

<疊層體>

本實施形態之疊層體，係按無機基板、矽烷偶聯劑層、耐熱高分子薄膜、及第1保護薄膜之順序疊層，

前述第1保護薄膜具有第1基材及設於前述第1基材上之第1黏著劑層，

前述第1基材為聚酯薄膜、或聚烯烴薄膜，

前述第1黏著劑層含有胺甲酸酯系樹脂，

前述第1黏著劑層中之凝膠化物之最大徑為14 μm 以下。

【0134】

高分子薄膜、及第1保護薄膜，在疊層薄膜之項目已說明，在此省略說明。

【0135】

<無機基板>

針對前述無機基板，只要係能使用作為由無機物構成之基板的板狀者即可，例如：玻璃板、陶瓷板、半導體晶圓、金屬等為主體者、及以它們的玻璃板、陶瓷板、半導體晶圓、金屬之複合體的形式，將它們疊層而得者、它們分散者、含有該等纖維者。

【0136】

前述玻璃板可列舉：石英玻璃、高矽酸玻璃(96%二氧化矽)、鹼石灰玻璃、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(微小片)、鋁矽酸鹽玻璃等。該等之中，線膨脹係數為5ppm/K以下者較理想，若為市售品，則宜為液晶用玻璃康寧公司製之「Corning(註冊商標)7059」、「Coring(註冊商標)1737」、「EAGLE」、旭硝子公司製之「AN100」、日本電氣硝子公司製之「OA10」「OA11」、SCHOTT公司製之「AF32」等。

【0137】

前述半導體晶圓不特別限定，可列舉矽晶圓、鍺、矽-鍺、鎵-砷、鋁-鎵-銦、氮-磷-砷-銻、SiC、InP(銦磷)、InGaAs、GaInNAs、LT、LN、ZnO(氧化鋅)、CdTe(碲化鎘)、ZnSe(硒化鋅)等晶圓。其中，矽晶圓是宜使用之晶圓，尤佳為8吋以上之尺寸之鏡面研磨矽晶圓。

【0138】

前述金屬包括W、Mo、Pt、Fe、Ni、Au這類的單一元素金屬、英高鎳合金、蒙奈耳合金、鎳鉻鈦合金、碳鋼、Fe-Ni系恆範鋼合金、超級恆範鋼合金之這類的合金等。又，也包括於此等金屬再附加其他金屬層、陶瓷層而成之多層金屬板。於此情形，若和加成層之全體線膨脹係數(CTE)低，則主金屬層也可使用Cu、Al等。作為加成金屬層使用之金屬，若係有使和分子薄膜之密合性牢固者、無擴散、耐藥品性耐熱性良好等特性者則無限定，例如Cr、Ni、TiN、含Mo之Cu等為理想例。

【0139】

前述無機基板之平面部分宜為充分平坦。具體而言，表面粗糙度之P-V值為50nm以下，更佳為20nm以下，又更佳為5nm以下。若比起此更粗糙，則有時高分子薄膜層與無機基板之剝離強度會變得不足。

【0140】

前述無機基板之厚度無特殊限制，考量操作性之觀點，為10mm以下之厚度較理想，3mm以下更佳，1.3mm以下又更佳。厚度之下限無特殊限制，較佳為0.07mm以上，更佳為0.15mm以上，又更佳為0.3mm以上。

【0141】

<矽烷偶聯劑層>

前述無機基板上設置了含有矽烷偶聯劑之矽烷偶聯劑層。

【0142】

前述矽烷偶聯劑，係在無機基板與高分子薄膜之間物理性或化學性地插入，具有提高無機基板與高分子薄膜之間之黏接力的作用。

前述偶聯劑無特殊限制，宜為帶有胺基或環氧基之矽烷偶聯劑較佳。矽烷偶聯劑之理想具體例可列舉：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)丙胺、2-(3,4-環氧環己基)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-(乙烯基苺基)-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-巰基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-巰基丙基三甲氧基矽烷、雙(三乙氧基矽基丙基)四硫醚、3-異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷、參(3-三甲氧基矽基丙基)異氰尿酸酯、氯甲基苺基三甲氧基矽烷、氯甲

基三甲氧基矽烷、胺基苯基三甲氧基矽烷、胺基苯乙基三甲氧基矽烷、胺基苯胺基甲基苯乙基三甲氧基矽烷等。

【0143】

前述矽烷偶聯劑除了前述以外，亦可使用正丙基三甲氧基矽烷、丁基三氯矽烷、2-氰基乙基三乙氧基矽烷、環己基三氯矽烷、癸基三氯矽烷、二乙醯氧基二甲基矽烷、二乙氧基二甲基矽烷、二甲氧基二甲基矽烷、二甲氧基二苯基矽烷、二甲氧基甲基苯基矽烷、十二基三氯矽烷、十二基三甲氧基矽烷、乙基三氯矽烷、己基三甲氧基矽烷、十八基三乙氧基矽烷、十八基三甲氧基矽烷、正辛基三氯矽烷、正辛基三乙氧基矽烷、正辛基三甲氧基矽烷、三乙氧基乙基矽烷、三乙氧基甲基矽烷、三甲氧基甲基矽烷、三甲氧基苯基矽烷、戊基三乙氧基矽烷、戊基三氯矽烷、三乙醯氧基甲基矽烷、三氯己基矽烷、三氯甲基矽烷、三氯十八基矽烷、三氯丙基矽烷、三氯十四基矽烷、三甲氧基丙基矽烷、烯丙基三氯矽烷、烯丙基三乙氧基矽烷、烯丙基三甲氧基矽烷、二乙氧基甲基乙烯基矽烷、二甲氧基甲基乙烯基矽烷、三氯乙烯基矽烷、三乙氧基乙烯基矽烷、乙烯基參(2-甲氧基乙氧基)矽烷、三氯-2-氰基乙基矽烷、二乙氧基(3-環氧丙氧基丙基)甲基矽烷、3-環氧丙氧基丙基(二甲氧基)甲基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷等。

【0144】

前述矽烷偶聯劑之中，1分子中有1個矽原子之矽烷偶聯劑特別理想，例如：
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)丙胺、

2-(3,4-環氧環己基)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、胺基苯胺基甲基苯乙基三甲氧基矽烷等。製程需要特別高耐熱性時，宜為Si與胺基之間以芳香族基連結者較理想。

前述偶聯劑除了前述以外，也可使用1-巰基-2-丙醇、3-巰基丙酸甲酯、3-巰基-2-丁醇、3-巰基丙酸丁酯、3-(二甲氧基甲基矽基)-1-丙烷硫醇、4-(6-巰基己醯基)苯甲醇、11-胺基-1-十一烯硫醇、11-巰基十一基膦酸、11-巰基十一基三氟乙酸、2,2'-(仲乙基二氧)二乙烷硫醇、11-巰基十一碳三(乙二醇)、(1-巰基十一碳-11-基)四(乙二醇)、1-(甲基羧基)十一碳-11-基)六(乙二醇)、羥基十一基二硫醚、羧基十一基二硫醚、羥基十六基二硫醚、羧基十六基二硫醚、肆(2-乙基己氧基)鈦、二辛氧基雙(辛二醇酸)鈦、三丁氧基一乙醯基丙酮鋅、單丁氧基乙醯基丙酮酸雙(乙基乙醯乙酸)鋅、三丁氧基單硬脂酸鋅、乙醯烷氧基二異丙醇鋁、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、2,3-丁烷二硫醇、1-丁烷硫醇、2-丁烷硫醇、環己烷硫醇、環戊烷硫醇、1-癸烷硫醇、1-十二烷硫醇、3-巰基丙酸-2-乙基己酯、3-巰基丙酸乙酯、1-庚烷硫醇、1-十六烷硫醇、己基硫醇、異戊基硫醇、異丁基硫醇、3-巰基丙酸、3-巰基丙酸-3-甲氧基丁酯、2-甲基-1-丁烷硫醇、1-十八烷硫醇、1-辛烷硫醇、1-十五烷硫醇、1-戊烷硫醇、1-丙烷硫醇、1-十四烷硫醇、1-十一烷硫醇、1-(12-巰基十二基)咪唑、1-(11-巰基十一基)咪唑、1-(10-巰基癸基)咪唑、1-(16-巰基十六基)咪唑、1-(17-巰基十七基)咪唑、1-(15-巰基)十二烷酸、1-(11-巰基)十一酸、1-(10-巰基)癸酸等。

【0145】

<矽烷偶聯劑層之形成方法>

第 47 頁，共 72 頁(發明說明書)

針對矽烷偶聯劑層之形成方法，可使用將矽烷偶聯劑溶液塗佈於前述無機基板之方法、蒸鍍法等。

【0146】

針對塗佈矽烷偶聯劑溶液之方法，可使用矽烷偶聯劑經醇等溶劑稀釋成的溶液而適當使用旋塗法、簾塗法、浸塗法、狹縫模塗法、照相凹版塗佈法、桿塗法、缺角輪塗佈法、塗抹機法、網版印刷法、噴塗法等以往公知之溶液之塗佈手段。

【0147】

又，矽烷偶聯劑層也可利用蒸鍍法形成，具體而言，將前述無機基板暴露在矽烷偶聯劑之蒸氣亦即實質上為氣體狀態之矽烷偶聯劑而形成。矽烷偶聯劑之蒸氣，可藉由將液體狀態之矽烷偶聯劑加溫到 40°C ~矽烷偶聯劑之沸點左右為止之溫度而獲得。矽烷偶聯劑之沸點因化學結構而異，大約為 $100\sim 250^{\circ}\text{C}$ 之範圍。

將矽烷偶聯劑加溫之環境，為加壓下、常壓下、減壓下皆可，在促進矽烷偶聯劑之氣化時，於常壓下至減壓下較佳。許多矽烷偶聯劑為可燃性液體，故在密閉容器內，較佳為將容器內取代為不活潑的氣體後再進行氣化作業較佳。前述無機基板暴露於矽烷偶聯劑之時間無特殊限制，20小時以內較理想，更佳為60分鐘以內，更佳為15分鐘以內，最佳為1分鐘以內。

前述無機基板暴露於矽烷偶聯劑期間，前述無機基板之溫度宜取決於矽烷偶聯劑之種類及求出之矽烷偶聯劑層之厚度，控制在 -50°C 至 200°C 之間之適當溫度較佳。

【0148】

圖1示意顯示於氣相蒸鍍法使用之矽烷偶聯劑處理裝置之一例。

如圖1，矽烷偶聯劑處理裝置，具備：連接在氣體導入口32、排氣口38、及藥液槽(矽烷偶聯劑槽)33之處理室(腔室)36。藥液槽(矽烷偶聯劑槽)33填充了矽烷偶聯劑，利用具備加熱器35之溫水槽(水浴)34來調溫。藥液槽(矽烷偶聯劑槽)33連接了氣體導入口39，可從外部導入氣體。氣體流量可利用連接於氣體導入口39之流量計31來調整。若有氣體從氣體導入口39導入，則藥液槽33內已氣化之矽烷偶聯劑會擠出到處理室36，並附著在配置於處理室36內之基板37(無機基板、工程塑膠薄膜等)上成為矽烷偶聯劑層。

【0149】

矽烷偶聯劑層之膜厚，相較於無機基板、高分子薄膜等為極薄，考量機械設計的觀點，是可忽視厚度的厚度，按原理以最低限度、單分子層級之厚度即已足夠。一般，為未達400nm，200nm以下較理想，實用上為100nm以下較理想，更佳為50nm以下，又更佳為10nm以下。惟計算上若成為5nm以下之範圍，則矽烷偶聯劑層不會變成均勻的塗膜，而有可能以叢簇狀存在。又，矽烷偶聯劑層之膜厚，可利用橢圓偏振法或從塗佈時之矽烷偶聯劑溶液之濃度與塗佈量計算求出。

【0150】

針對前述疊層體，前述高分子薄膜與前述無機基板之90°初始剝離強度為0.05N/cm以上較佳，0.08N/cm以上更佳，0.1N/cm以上又更佳。又，前述90°初始剝離強度為0.3N/cm以下較佳，0.28N/cm以下更佳。前述90°初始剝離強度若為0.05N/cm以上，則可防止高分子薄膜於器件形成前、形成中從無機基板剝離。又，前述90°初始剝離強度若為0.3N/cm以下，則器件形成後容易將無機基板與高分子薄膜予以剝離。亦即前述90°初始剝離強度若為0.3N/cm以下，則即使器件形

成中，無機基板與高分子薄膜之間之剝離強度有若干上昇，兩者仍能輕易地剝離。

本說明書中，前述90°初始剝離強度，係指將前述疊層體於大氣氣體環境下於100°C進行10分鐘熱處理後之無機基板與高分子薄膜之間之90°剝離強度。

【0151】

前述90°初始剝離強度之測定條件如下。

將高分子薄膜以相對於無機基板為90°之角度撕開。

進行5次測定，將平均值作為測定值。

測定溫度；室溫(25°C)

剝離速度；100mm/min

氣體環境；大氣

測定樣本寬；2.5cm

更詳細而言，係依實施例記載的方法。

【0152】

依本實施形態之疊層體，因第1黏著劑層含有胺甲酸酯系樹脂，會柔軟且同時兼備輕剝離性。又，第1黏著劑層中之凝膠化物之最大徑為14 μ m以下，故能抑制凝膠化物轉印到耐熱高分子薄膜。

【0153】

<疊層體之製造方法>

以下針對本實施形態之疊層體之製造方法說明。

本實施形態之疊層體之製造方法至少具有下列步驟：

步驟A，準備具有無機基板及矽烷偶聯劑層之第1疊層體；

步驟B，準備疊層薄膜；

步驟C，對於前述疊層薄膜從前述第1保護薄膜側照設紫外線雷射，進行切斷使前述第1保護薄膜及前述耐熱高分子薄膜成為預定形狀；

步驟D，前述步驟C之後，從前述耐熱高分子薄膜將前述第2保護薄膜剝離；

步驟E，前述步驟D之後，將前述第1疊層體之前述矽烷偶聯劑層與前述耐熱高分子薄膜貼合，獲得按前述無機基板、前述矽烷偶聯劑層、前述耐熱高分子薄膜、及前述第1保護薄膜之順序疊層而得之疊層體。

【0154】

以下就本實施形態之疊層體之製造方法，邊參照圖式邊說明。圖2~圖6係用以說明本實施形態之疊層體之製造方法之圖。

【0155】

<步驟A>

於步驟A，準備具有無機基板122及矽烷偶聯劑層124之第1疊層體120(參照圖2)。準備前述第1疊層體之方法不特別限定，可於無機基板形成矽烷偶聯劑層而獲得第1疊層體。針對於無機基板形成矽烷偶聯劑層之方法之詳情已經說明，故在此省略說明。

【0156】

<步驟B>

在步驟B中，準備疊層薄膜100(參照圖3)。疊層薄膜100，具備：高分子薄膜102、疊層於高分子薄膜102之其中一面之第1保護薄膜104、及疊層於高分子薄膜102之另一面之第2保護薄膜106。疊層薄膜100例如可藉由在上述疊層薄膜之製造方法之項目說明之方法獲得。

【0157】**<步驟C>**

於步驟C，對於疊層薄膜100從第1保護薄膜104側照射紫外線雷射，進行切斷以使第1保護薄膜104與高分子薄膜102成為預定形狀。紫外線雷射之照射，係以第2保護薄膜106不從高分子薄膜102剝離之狀態進行較佳。如本實施形態，若以第2保護薄膜106不從高分子薄膜102剝離之狀態進行紫外線雷射之照射，則能輕易地將經紫外線雷射切斷之第1保護薄膜104及高分子薄膜102之外周部分，和第2保護薄膜106一起剝離(參照圖4、圖5A、圖5B)。又，可在紫外線雷射照射後、直到貼合於無機基板，將高分子薄膜102之面(另一面)予以保護。

【0158】

前述紫外線雷射宜為波長310nm~450nm之範圍內較理想，波長340nm~380nm之範圍內更理想。藉由設為波長450nm以下，能夠理想地將第1保護薄膜與高分子薄膜予以切斷。又，藉由設為波長310nm以上，紫外線吸收劑能理想地吸收紫外線雷射，能理想地將第1保護薄膜與高分子薄膜予以切斷。以紫外線雷射切斷之形狀(預定形狀)無特殊限制，可列舉矩形狀、圓形狀等。又，也可設為包括配合無機基板之規格的定向平面、缺口之形狀。前述預定形狀可因應前述高分子薄膜上形成之器件之配置、形狀而適當設定。

前述預定形狀之大小係以貼合於無機基板為前提，故比起無機基板小較佳。例如：以不從無機基板溢出為前提，為無機基板之面積之70~98%左右較佳。惟亦有於無機基板貼合多片前述高分子薄膜而使用之方法。當於無機基板貼合2片前述高分子薄膜而使用時，例如：可為無機基板之面積之35~49%左右。

【0159】

紫外線雷射所為之切斷痕成為推拔形狀。又，利用湯姆森型之類之刀具所為之壓切加工，切斷部分會變形，不會成為推拔形狀。因此第1保護薄膜104及高分子薄膜102之外周部分之切斷痕若成為推拔形狀，可說係以紫外線雷射切斷者。

【0160】

<步驟D>

於步驟D，係從高分子薄膜102將第2保護薄膜106剝離。從高分子薄膜102將第2保護薄膜106予以剝離之方法不特別限定，例如：如圖5A、5B，將以紫外線雷射切斷之第1保護薄膜104與高分子薄膜102之疊層物，利用真空吸盤130從第2保護薄膜106提起而剝離之方法。

【0161】

<步驟E>

於步驟E，將第1疊層體120之矽烷偶聯劑層124與前述疊層物之高分子薄膜102貼合，獲得按無機基板122、矽烷偶聯劑層124、高分子薄膜102、及第1保護薄膜104之順序疊層成之疊層體。具體而言，將在無機基板122上形成之矽烷偶聯劑層124、及高分子薄膜102作為貼合面，進行加壓加熱而貼合。

【0162】

加壓加熱處理，可於例如：大氣壓氣體環境下或真空中，邊加熱邊進行壓製、層合、輥層合等而進行。又，也可應用在放入撓性袋之狀態進行加壓加熱之方法。考量生產性提升、高生產性以帶來低加工成本化之觀點，在大氣氣體環境下之壓製或輥層合較理想，尤其使用輥之方法(輥層合等)較佳。

【0163】

同時進行加壓及加熱時，壓力為 1MPa~20MPa 較理想，更佳為 3MPa~10MPa。若為 20MPa 以下，則能抑制無機基板破損。又，若為 1MPa 以上，則能防止發生不密合之部分、黏接不充分。加壓及加熱同時進行時之溫度，較佳為 80°C~300°C，更佳為 100°C~250°C。高分子薄膜為聚醯亞胺薄膜時，溫度若過高，則有可能造成聚醯亞胺薄膜受損，溫度若過低，則有密合力減弱的傾向。加熱及加壓同時進行之處理可列舉例如高溫輥層合。於此情形，無機基板與薄膜被加熱/加壓之時間短，故上述範圍之中，高溫較佳。加壓及加熱同時進行時之加熱/加壓時間較佳為 1~60 秒，更佳為 1~30 秒。

又，加壓處理，如上述也可於大氣壓氣體環境中進行，為了整面獲得安定的剝離強度，於真空下進行較佳。此時，真空度為通常之利用油旋轉泵浦所為之真空度即已足夠，為 10Torr 以下左右則為足夠。

針對加壓處理能使用之裝置，當於真空中壓製可使用例如井元製作所製之「11FD」等，當以真空中之輥式薄膜層合機或成為真空後以薄橡膠膜對於玻璃整面一次施加壓力之薄膜層合機等進行真空層合，可使用例如名機製作所製之「MVLP」等。

【0164】

前述加壓處理可分離為加壓製程及加熱製程來進行。於此情形，可僅進行加壓製程，不進行加熱製程。加壓處理分離為加壓製程及加熱製程時，加壓製程宜以較低溫(例如未達 120°C，更佳為 95°C 以下之溫度)將高分子薄膜及無機基板予以加壓(較佳為 0.2~50MPa 左右)而確保兩者之密合較佳。實施加熱製程時之加熱製程宜於低壓(較佳為未達 0.2MPa，更佳為 0.1MPa 以下)或常壓，並於較高溫(例如 100°C 以上，更佳為 120~250°C，又更佳為 150~250°C)加熱較佳。藉此，

密合界面之化學反應受促進，能將高分子薄膜與無機基板疊層。分離為加壓處理及加熱處理而進行時，加壓處理之主要目的係使無機基板與薄膜密合，故相較於加壓與加熱同時進行時，即使是低溫亦可。此時之加熱步驟，係推想使用批式烘箱等能長時間加熱之裝置，故加熱溫度相對於加壓與加熱同時進行，為較低溫亦能處理。加壓製程與加熱製程分離進行時之加熱時間，較佳為1分鐘~120分鐘，更佳為5分鐘~90分鐘。

【0165】

依以上，可獲得無機基板122與高分子薄膜102貼合成的疊層體126。

惟本發明之疊層體之製造方法不限於此例。就其他例，例如：於耐熱高分子薄膜上形成矽烷偶聯劑層，之後於矽烷偶聯劑層貼合無機基板。

【0166】

依本實施形態之疊層體之製造方法，對於前述疊層薄膜從前述第1保護薄膜側照射紫外線雷射，進行切斷使前述第1保護薄膜與前述耐熱高分子薄膜成為預定形狀(步驟C)。前述第1保護薄膜，具有：由聚酯薄膜、或聚烯烴薄膜構成之第1基材，及設於前述聚酯薄膜上之第1黏著劑層，前述第1黏著劑層含有紫外線吸收劑，故利用紫外線雷射可將第1保護薄膜與耐熱高分子薄膜理想地切斷，能抑制第1保護薄膜與耐熱高分子薄膜在切斷面剝離。

且前述步驟C之後，從前述耐熱高分子薄膜將前述第2保護薄膜剝離(步驟D)，將前述第1疊層體之前述矽烷偶聯劑層與前述耐熱高分子薄膜貼合，獲得按前述無機基板、前述矽烷偶聯劑層、前述耐熱高分子薄膜、及前述第1保護薄膜之順序疊層成之疊層體(步驟E)。依此方式獲得之疊層體，黏著劑層會柔軟且也

兼顧輕剝離性。又，第1黏著劑層中之凝膠化物之最大徑為14 μm 以下，故能抑制凝膠化物轉印到耐熱高分子薄膜。

【0167】

以上已針對本實施形態之疊層體之製造方法說明。

【0168】

<撓性電子器件之製造方法>

若使用前述疊層體，能使用現有的電子器件製造用之設備、處理在疊層體之高分子薄膜上形成電子器件，和高分子薄膜一起從疊層體剝離，以製作撓性的電子器件。

本說明書中，電子器件，係指具有承載電氣配線之單面、兩面、或多層結構之配線基板、電晶體、二極體等主動元件、包括電阻、電容、電感等被動器件之電子電路、其他感應壓力、溫度、光、濕度等之感測器元件、生物感測器元件、發光元件、液晶顯示、電泳顯示、自發光顯示等圖像顯示元件、利用無線、有線之通訊元件、演算元件、記憶元件、MEMS元件、太陽能電池、薄膜電晶體等。

【0169】

本說明書中，器件結構體之製造方法係從上述方法製作之疊層體將第1保護薄膜剝離後，在高分子薄膜上形成器件，之後將該高分子薄膜從前述無機基板剝離。

【0170】

針對將附器件之高分子薄膜從無機基板剝離之方法無特殊限制，可採用：以鏢子等從端捲起之方法、在無機基板與高分子薄膜之間形成成為切痕的剝離

部，於此剝離部貼附黏貼帶後從此貼帶部分捲起之方法、將高分子薄膜之切口部分的1邊真空吸附後從此部分捲起的方法等。又，剝離時若於高分子薄膜之切口部分出現曲率小的彎曲，對此部分之器件會施加應力，有器件破壞之虞，故希望以曲率儘量大的狀態剝下。例如：宜邊捲繞在曲率大的輓邊捲起、或使用曲率大的輓位在剝離部分之構成之機械來捲起。

在前述高分子薄膜作出切口之方法，可採用：以刀具等切削具將高分子薄膜切斷之方法、藉由使雷射和疊層體相對地掃描以切斷高分子薄膜之方法、使水刀與疊層體相對地掃描以切斷高分子薄膜之方法、利用半導體晶片之切割裝置邊切入玻璃層一些邊將高分子薄膜切斷之方法等，方法無特殊限定。例如：當採用上述方法時，能適當採用於切削具疊加超音波、或施加來回動作、上下動作等而改善切削性能等方法。

又，於剝離部分預先貼附其他的補強基材，連同補強基材予以剝離之方法亦有用。剝離之撓性電子器件係顯示器件之背板時，可預先貼附顯示器件之前板，於無機基板上一體化後將兩者同時剝離並獲得撓性的顯示器件。

[實施例]

【0171】

以下針對本發明，使用實施例詳細說明，但本發明只要不超過其要旨，並不限於下列實施例。

【0172】

耐熱高分子薄膜F1、F2係使用市售的薄膜。

F1：UPILEX(註冊商標)25S(宇部興產(股)公司製聚醯亞胺薄膜，厚度25 μ m)

F2：XENOMAX(註冊商標)F15LR2(東洋紡(股)公司製聚醯亞胺薄膜，厚度15 μ m)

【0173】

<耐熱高分子薄膜F3之製作：聚醯胺酸溶液之合成>

將配備氮氣導入管、回流管、攪拌棒之反應容器內進行氮氣取代後，使22.0質量份之2,2'-雙(三氟甲基)聯苯胺(TFMB)、252.1質量份之N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)、作為潤滑劑之膠體二氧化矽分散於二甲基乙醯胺之分散體(日產化學工業製「SNOWTEX(註冊商標)DMAC-ST-ZL」)溶解。此時，膠體二氧化矽分散於二甲基乙醯胺之分散體(日產化學工業製「SNOWTEX(註冊商標)DMAC-ST-ZL」)，係添加成使二氧化矽(潤滑劑)在聚醯胺酸溶液中之聚合物固體成分總量為0.4質量%。其次，維持固體形式直接分次添加22.0質量份之3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐(BPDA)後，於室溫攪拌24小時。之後，加入165.7質量份之DMAc並稀釋，獲得固體成分(NV)11質量%、還原黏度3.5dl/g之聚醯胺酸溶液1。

【0174】

<耐熱高分子薄膜F3之製作>

將聚醯胺酸溶液1使用缺角輪塗佈機，進行塗佈在聚對苯二甲酸乙二醇酯製薄膜A4100(東洋紡(股)公司製之支持體)之無潤滑材面上而調整成最終膜厚為25 μ m。將聚對苯二甲酸乙二醇酯製薄膜A04100通過熱風爐內而漸次捲繞，此時於100 $^{\circ}$ C進行10分鐘乾燥。將乾燥後獲得自支持性之聚醯胺酸薄膜從支持體剝離，通過具有配置了銷之銷片的銷拉幅機，將薄膜端部插入銷以握持，以薄膜不斷裂且發生不必要之下垂之方式調整銷片間隔並運送，以200 $^{\circ}$ C3分鐘、250 $^{\circ}$ C3

分鐘、300°C6分鐘之條件加熱，使醯亞胺化反應進行。之後以2分鐘冷卻至室溫，將薄膜兩端之平面性不佳之部分以縱斷器切掉，捲成輓狀，獲得500米長之寬450mm之耐熱高分子薄膜F3。

【0175】

<耐熱高分子薄膜之拉伸彈性模數、拉伸斷裂強度、及拉伸斷裂伸長度>

將耐熱高分子薄膜F1~F3分別沿機械方向(MD方向)及寬方向(TD方向)切開成為100mm×10mm之長條狀，作為試驗片。試驗片係從寬方向中央部分切出。使用拉伸試驗機(島津製作所製，自動立體測圖儀(R)、機種名AG-5000A)，按溫度25°C、拉伸速度50mm/分鐘、夾頭間距離40mm之條件，分別沿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。結果示於表1。

【0176】

<聚醯亞胺薄膜之線膨脹係數(CTE)>

針對耐熱高分子薄膜F1~F3，沿機械方向(MD方向)及寬方向(TD方向)按下述條件測定伸縮率，測定以如30°C~32°C、32°C~34°C之2°C之間隔之伸縮率/溫度，測定進行直到300°C，算出全部測定值之平均值，定義為CTE。結果示於表1。

設備名；MAC Science公司製TMA4000S

試樣長度；20mm

試樣寬；2mm

升溫開始溫度；25°C

升溫結束溫度；400°C

升溫速度；5°C/min

氣體環境；氬氣

【0177】

[表1]

耐熱高分子薄膜	F1	F2	F3
厚度(μm)	25	15	25
耐熱高分子薄膜之拉伸彈性模數(Gpa)	9.1	8.5	6.5
耐熱高分子薄膜之拉伸斷裂強度(Mpa)	518	504	320
耐熱高分子薄膜之拉伸斷裂伸長度(%)	40	39	4.1
耐熱高分子薄膜之 CTE (ppm/K)	12	2	19

【0178】

<保護薄膜之製作>

準備下列基材。

基材1：東洋紡公司製，A4100(聚對苯二甲酸乙二醇酯(以下也稱為PET薄膜)薄膜)

基材2：東洋紡公司製，E4100(PET薄膜)

基材3：以染色處理對基材1添加了紫外線吸收劑(Cyatorb UV-3638(CYTEC公司製))者(由TOCHISEN公司取得)

基材4：東麗製，對於TORAYFAN予以單面電暈處理者，厚度26μm(聚丙烯薄膜)

【0179】

<基材之UV透射率測定>

就基材1~基材4實施UV透射率測定。具體而言，UV透射率測定係使用島津製作所製之UV-3150，以透射法進行。針對此時之波長355nm之透射率(%)，基材1為73%、基材2為71%、基材3為74%、基材4為85%。

【0180】

[保護薄膜]

依以下方式準備保護薄膜。

【0181】

〔黏著劑組成物A1之製作〕

於可分離之燒瓶中裝入55.3質量份之多元醇(3官能，於甘油加成聚合環氧丙烷及環氧乙烷而得之多元醇，三洋化成工業(股)公司製SANNIX(註冊商標)GL3000)、4.7質量份之DuranateD101(旭化成化學(股)公司製聚異氰酸酯)、39.7質量份之甲苯、及0.02質量份之二月桂酸二丁基錫(DBTDL)，邊攪拌邊於45°C~55°C加熱2小時，使其反應。加熱開始2小時後，冷卻到40°C以下。冷卻後加入0.28質量份之抗氧化劑，攪拌直到均勻，獲得含有聚胺甲酸酯多元醇之組成物1。對於100質量份之聚胺甲酸酯多元醇含有組成物1，摻合7.7質量份之DuranateD101、2質量份之紫外線吸收劑(Cyasorb UV-3638(CYTEC公司製))、及50質量份之乙酸乙酯，充分攪拌。獲得之黏著劑組成物以PTFE匣式濾器(0.45 μ m)過濾，獲得黏著劑組成物A1。

【0182】

〔黏著劑組成物A2之製作〕

未添加紫外線吸收劑，除此以外和黏著劑組成物A1同樣進行，獲得黏著劑組成物A2。

【0183】

〔黏著劑組成物A3之製作〕

不進行過濾，除此以外和黏著劑組成物A1同樣進行，獲得黏著劑組成物A3。

【0184】

〔保護薄膜之製作〕

將黏著劑組成物A1~A3分別於剛製備時即塗佈在基材1~基材4，使乾燥時之黏著劑膜厚成為10~15 μm 。之後於130°C進行2分鐘加熱乾燥，再於40°C之恆溫槽內靜置3天(熟化步驟)，使黏著劑硬化(交聯)，製作成保護薄膜PF1~PF8。

【0185】

保護薄膜PF10及F11係使用市售品。

PF10：FUJICOPIAN製FIX-FILM(HG2)、聚酯基材、聚矽氧系黏著劑

PF11：SUN-A化研製SAT、聚酯基材、丙烯酸系黏著劑

【0186】

基材與黏著劑層(黏著劑組成物)之組合示於表2。

【0187】

<保護薄膜之UV透射率測定>

針對製作的保護薄膜PF1~11，測定UV透射率。UV透射率測定，係和「基材之UV透射率測定」同樣進行。結果示於表2。

【0188】

<黏著劑層中之凝膠化物之最大徑之測定>

將保護薄膜PF1~PF11於23°C、50%RH環境保存5個月。之後切出10cm×10cm的大小，針對保護薄膜之4個角落、其之間、及中央左右2處(計10處)之黏著劑層使用雷射顯微鏡(LASERTECH製，OPTELICS HYBRID)以50倍觀察(顯微鏡可看到的範圍算1處)，測定凝膠化物之最大徑。結果示於表2。在此，最大徑定義為費雷特直徑(feret diameter)之長邊側(凝膠化物中分開最遠的2點以直線連接之長度)。

又，是否為凝膠化物係從形狀判斷。具體而言，以和後面說明之「第1保護薄膜之第1黏著劑層向耐熱高分子薄膜之轉印異物數之計數」觀察之轉印到耐熱高分子薄膜之異物形狀類似者，判斷為凝膠化物。又，纖維狀等明顯認為是干擾物者則判斷不是凝膠化物。

【0189】

[表2]

保護薄膜	PF1	PF2	PF3	PF4	PF6	PF7	PF8	PF10	PF11
基材	1	1	1	2	3	4	4	聚酯	聚酯
黏著劑組成物	A1	A2	A3	A1	A2	A1	A3	聚矽氧系	丙烯酸系
保護薄膜之 UV 透射率(%)	0.5	63	0.3	0.5	63	0.5	66	—	72
黏著劑層中之凝膠化物之最大徑(μm)	9	10.2	21	9.3	11	9	24	—	12

【0190】

<疊層薄膜之製作>

[疊層薄膜1之製作(步驟B)]

在耐熱高分子薄膜F2的兩面分別貼合作為第1保護薄膜之PF1、作為第2保護薄膜之PF10，於實施例1獲得疊層薄膜1。針對貼合，具體而言，係於潔境的環境中進行層合來實施。層合，係在金屬輥與橡膠輥之間進行層合，層合時之溫度為常溫22°C、52%RH，1片1片逐一貼合。又，此時之捲繞張力，就聚醯亞胺薄膜為120N、保護薄膜為160N。捲繞側亦設為大致相同張力。

【0191】

[疊層薄膜2~12之製作]

將作為第1保護薄膜使用之保護薄膜、作為第2保護薄膜使用之保護薄膜、及耐熱高分子薄膜之組合，變更為表3所示之組合，除此以外和上述疊層薄膜1之製作同樣進行，獲得疊層薄膜2~12。貼合方法、及條件和實施例1同樣。

【0192】

<耐熱高分子薄膜與第1保護薄膜之90°剝離強度之測定>

針對上述疊層薄膜之製作獲得之疊層薄膜，測定耐熱高分子薄膜與第1保護薄膜之間之90°剝離強度。結果示於表3。

前述90°剝離強度之測定條件如下。

將耐熱高分子薄膜以相對於第1保護薄膜為90°之角度撕開。

測定5次，取平均值作為測定值。

測定裝置；島津製作所公司製自動立體測圖儀AG-IS

測定溫度；室溫(25°C)

剝離速度；100mm/min

氣體環境；大氣

測定樣本寬；5cm

【0193】

[表3]

疊層薄膜No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
疊層薄膜	第1保護薄膜	PF1	PF2	PF3	PF4	PF5	PF6	PF7	PF8	PF1	PF1	PF4	PF11
	耐熱高分子薄膜	F2	F2	F2	F2	F2	F2	F2	F2	F1	F3	F3	F2
	第2保護薄膜	PF10	PF10	PF10	PF2	PF2	PF10	PF10	PF10	PF10	PF10	PF2	PF10
耐熱高分子薄膜與第1保護薄膜之90°剝離強度(N/cm)		0.01	0.012	0.12	0.018	0.02	0.02	0.05	0.07	0.04	0.07	0.09	0.23

【0194】

<第1黏著劑層之馬氏硬度測定>

使用動態超微小硬度計(島津製作所製，DUH-211S)，實施第1保護薄膜之第1黏著劑層之硬度之測定。使用瞬間黏接劑將保護薄膜之基材側固定在載玻片，

以物鏡50倍、負荷速度0.2926mN/s、推入量1 μ m實施測定。壓子係使用Triangular115。測定結果示於表4。

【0195】

<第1保護薄膜之第1黏著劑層向耐熱高分子薄膜之轉印異物數之計數>

將疊層薄膜1~12於23°C、50%RH環境保存3個月。將第1保護薄膜從耐熱高分子薄膜進行90°剝離，使用Keyence製之數位顯微鏡VH-Z100R於600倍進行30處觀察(以顯微鏡可見之範圍算1處)，實施附著異物之計數。又，數位顯微鏡VH-Z100R以600倍觀察時之1個視野範圍，為 $1.75 \times 10^5 \mu\text{m}^2$ 。結果示於表3。

前述90°剝離之條件如下。

將耐熱高分子薄膜以相對於第1保護薄膜為90°之角度撕開。

溫度；室溫(25°C)

剝離速度；100mm/min

氣體環境；大氣

【0196】

<疊層體之製作>

(實施例1)

首先準備玻璃基板。前述玻璃基板係切成100mm×100mm大小之厚度0.7mm之OA10G玻璃(NEG公司製)。前述玻璃基板係以純水洗淨、乾燥後以UV/O₃照射器(LAN Technical製SKR1102N-03)照射1分鐘並洗淨後使用。然後，在前述玻璃基板上以氣相塗佈法塗佈矽烷偶聯劑(SCA)，形成矽烷偶聯劑層，獲得第1疊層體(步驟A)。具體而言，矽烷偶聯劑對於玻璃基板之塗佈，係使用圖1所示之矽烷偶聯劑處理裝置進行。在容量1L之藥液槽中裝入130g之3-胺基丙基三甲氧基矽

烷(信越化學工業公司製，KBM-903)，將其外側之水浴加溫到42°C。然後將冒出的蒸氣和潔淨的乾空氣一起送入腔室。氣體流量為22L/min、基板溫度為21°C。潔淨的乾空氣之溫度為23°C、1.2%RH。排氣係連接在負壓之排氣口，故以差壓計確認腔室係成為2Pa左右之負壓。

【0197】

另一方面，對於上述製作之疊層薄膜1以大小成為70mm×70mm從第1保護薄膜側照射紫外線雷射。紫外線雷射之照射，係以第1保護薄膜、及第2保護薄膜不從耐熱高分子薄膜剝離之狀態進行。使用之紫外線雷射為武井電機製之波長355nm之脈衝雷射。電力8.5W、以脈衝頻率1000kHz、掃描速度500mm/sec對同一部位掃描3次。藉此，將第1保護薄膜與耐熱高分子薄膜切成70mm×70mm大小(步驟C)。

【0198】

在此，測定紫外線雷射照射後之污跡寬。具體而言，以光學顯微鏡觀察疊層薄膜1之雷射照射面(第1保護薄膜面)。因觀察到黑色粉狀者，求黑色粉狀部分之距雷射切斷部之直交方向之距離，將其最大值定義為污跡寬。結果示於表4。

又，測定第1保護薄膜與耐熱高分子薄膜之間之剝離寬。具體而言，以光學顯微鏡觀察疊層薄膜1之雷射照射面(第1保護薄膜面)。觀測到第1保護薄膜與耐熱高分子薄膜之間出現剝離，故求剝離部分之距雷射切斷部之直交方向之距離，將其寬之最大值定義為第1保護薄膜與耐熱高分子薄膜之間之剝離寬。結果示於表4。

【0199】

因上述紫外線雷射之照射，疊層薄膜1之至少第1保護薄膜及耐熱高分子薄膜被切成70mm×70mm大小，故從耐熱高分子薄膜將第2保護薄膜剝離(步驟D)。

【0200】

然後將前述第1疊層體之前述矽烷偶聯劑層與前述耐熱高分子薄膜貼合，獲得按玻璃基板、矽烷偶聯劑層、耐熱高分子薄膜、及第1保護薄膜之順序疊層成的疊層體(步驟E)。貼合係使用層合機(MCK公司製MRK-1000)，貼合條件設為氣源壓力：0.7MPa、溫度：22°C、濕度：55%RH、層合速度：50mm/秒。

【0201】

(實施例2)

疊層薄膜1替換為使用疊層薄膜4，除此以外和實施例1同樣進行，獲得疊層體。

【0202】

(實施例3)

疊層薄膜1替換為使用疊層薄膜7，除此以外和實施例1同樣進行，獲得疊層體。

【0203】

(實施例4)

疊層薄膜1替換為使用疊層薄膜9，除此以外和實施例1同樣進行，獲得疊層體。

【0204】

(實施例5)

疊層薄膜1替換為使用疊層薄膜10，除此以外和實施例1同樣進行，獲得疊層體。

【0205】

(實施例6)

疊層薄膜1替換為使用疊層薄膜11，除此以外和實施例1同樣進行，獲得疊層體。

【0206】

(實施例7)

疊層薄膜1替換為使用疊層薄膜2，除此以外和實施例1同樣進行，獲得疊層體。

【0207】

(比較例1)

疊層薄膜1替換為使用疊層薄膜3，除此以外和實施例1同樣進行，獲得疊層體。

【0208】

(比較例2)

疊層薄膜1替換為使用疊層薄膜12，除此以外和實施例1同樣進行，獲得疊層體。

【0209】

(比較例3)

疊層薄膜1替換為使用疊層薄膜8，除此以外和實施例1同樣進行，獲得疊層體。

【0210】

(比較例4)

疊層薄膜1替換為使用疊層薄膜6，除此以外和實施例1同樣進行，獲得疊層體。

【0211】

上述實施例、比較例獲得之疊層體具備之矽烷偶聯劑層之厚度，皆在4nm~8nm之範圍內。

【0212】

<無機基板與耐熱高分子薄膜之間之剝離寬>

針對製作之疊層體，測定無機基板與耐熱高分子薄膜之間之剝離寬。具體而言，從無機基板側以光學顯微鏡觀察製作之疊層體。無機基板與耐熱高分子薄膜之間觀測到剝離，故求剝離部分之寬(距雷射切斷部之直交方向之寬)，定義此寬最大值為第1保護薄膜與耐熱高分子薄膜之間之剝離寬。結果示於表4。

【0213】

<90°初始剝離強度之測定>

將保護薄膜從上述疊層體之製作獲得之疊層體剝離。之後於大氣環境下、200°C進行1小時熱處理。之後測定無機基板(玻璃基板、或矽晶圓)與聚醯亞胺薄膜之間之90°初始剝離強度。結果示於表4。又，比較例2因保護薄膜剝離時，無機基板與耐熱高分子薄膜之間剝離，故未測定。

90°初始剝離強度之測定條件如下。

將薄膜相對於無機基板以90°之角度撕開。

測定5次，取平均值作為測定值。

測定裝置；島津製作所公司製自動立體測圖儀AG-IS

測定溫度；室溫(25°C)

剝離速度；100mm/min

氣體環境；大氣

測定樣本寬；2.5cm

【0214】

[表4]

	實施 例 1	實施 例 2	實施 例 3	實施 例 4	實施 例 5	實施 例 6	實施 例 7	比較 例 1	比較 例 2	比較 例 3	比較 例 4	
疊層薄膜 No.	1	4	7	9	10	11	2	3	12	8	6	
疊層 薄膜 之 評價	第 1 黏著劑層之 馬氏硬度(N/mm ²)	25.6	25.6	23.2	25.4	25.5	25.6	25.7	25.3	35.1	25.5	25.3
	第 1 黏著劑層向 高分子薄膜之轉 印異物數(個/cm ²)	2410	2350	2200	2870	2670	2650	2660	7400	12500	7320	7470
疊層 體 之 評價	污跡寬(μm)	0	0	0	0	0	0	340	0	290	320	890
	第 1 保護薄膜與 高分子薄膜之間 之剝離寬(μm)	0	0	0	0	0	0	280	0	0	210	420
	無機基板與高分 子薄膜之間之剝 離寬(μm)	20	23	24	33	26	23	520	22	230	521	89
	90°初始剝離強度 (N/cm)	0.12	0.12	0.12	0.09	0.1	0.1	0.12	0.12	—	0.12	0.12

【0215】

(結果1)

塗佈具有將含有胺甲酸酯系樹脂之黏著劑組成物以濾器過濾而得之黏著劑組成物所獲得之第1黏著劑層之實施例之疊層薄膜，第1黏著劑層之馬氏硬度低且耐熱高分子薄膜與第1保護薄膜之90°剝離強度低。亦即，第1黏著劑層係柔軟

且也兼備輕剝離性。又，實施例之疊層薄膜，第1黏著劑層中之凝膠化物之最大徑為14 μm 以下，附著異物數亦少。亦即，凝膠化物轉印到高分子薄膜受抑制。

【0216】

(結果2)

在黏著劑層(第1黏著劑層)使用含有紫外線吸收劑之保護薄膜作為第1保護薄膜之疊層薄膜1、4、7、9、10、11，可利用紫外線雷射將第1保護薄膜與聚醯亞胺薄膜予以理想地切斷。亦即，切斷部分之污跡寬為窄，剖面之形狀亦平整。又，第1保護薄膜與聚醯亞胺薄膜在切斷面之剝離寬為窄，可確認能夠抑制剝離。

【符號說明】

【0217】

31:流量計

32:氣體導入口

33:藥液槽(矽烷偶聯劑槽)

34:溫水槽(水浴)

35:加熱器

36:處理室

37:基板

38:排氣口

39:氣體導入口

100:疊層薄膜

102:高分子薄膜

104:第1保護薄膜

106:第2保護薄膜

120:第1疊層體

122:無機基板

124:矽烷偶聯劑層

126:疊層體

130:真空吸盤

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種疊層薄膜，其特徵為：

具備耐熱高分子薄膜及疊層於該耐熱高分子薄膜之其中一面之第1保護薄膜，

該第1保護薄膜具有第1基材及設於該第1基材上之第1黏著劑層，

係按該第1基材、該第1黏著劑層、及該耐熱高分子薄膜之順序疊層，

該第1基材為聚酯薄膜、或聚烯烴薄膜，

該第1黏著劑層含有胺甲酸酯系樹脂，

該第1黏著劑層中之凝膠化物之最大徑為 $14\mu\text{m}$ 以下。

【請求項2】

如請求項1之疊層薄膜，其中，該第1黏著劑層含有紫外線吸收劑，且係經紫外線雷射切斷而使用。

【請求項3】

如請求項1或2之疊層薄膜，其中，該耐熱高分子薄膜與該第1保護薄膜之 90° 剝離強度為 0.002N/cm 以上且 0.2N/cm 以下。

【請求項4】

如請求項1或2之疊層薄膜，其中，該第1黏著劑層向該耐熱高分子薄膜之轉印異物數為 $7000\text{個}/\text{cm}^2$ 以下。

【請求項5】

如請求項1或2之疊層薄膜，該第1黏著劑層之馬氏硬度為 $40\text{N}/\text{mm}^2$ 以下。

【請求項6】

如請求項1或2之疊層薄膜，其中，該第1基材係聚對苯二甲酸乙二醇酯薄膜。

【請求項7】

如請求項1或2之疊層薄膜，其中，該耐熱高分子薄膜係聚醯亞胺薄膜。

【請求項8】

如請求項1或2之疊層薄膜，其中，具有疊層於該耐熱高分子薄膜之另一面之第2保護薄膜。

【請求項9】

一種疊層薄膜之製造方法，係製造

具備耐熱高分子薄膜及疊層於該耐熱高分子薄膜之其中一面之第1保護薄膜之疊層薄膜之方法，該疊層薄膜為：

該第1保護薄膜具有第1基材及設於該第1基材上之第1黏著劑層，

係按該第1基材、該第1黏著劑層、及該耐熱高分子薄膜之順序疊層，

該第1基材為聚酯薄膜、或聚烯烴薄膜；

該疊層薄膜之製造方法之特徵為包括下列步驟：

步驟X，將含有胺甲酸酯系樹脂之黏著劑組成物以濾器徑 $0.2\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下之濾器過濾；及

步驟Y，塗佈經過濾之該黏著劑組成物而形成第1黏著劑層。

【請求項10】

一種疊層體，其特徵為：

係按無機基板、矽烷偶聯劑層、耐熱高分子薄膜、第1保護薄膜之順序疊層，

該第1保護薄膜具有第1基材及設於該第1基材上之第1黏著劑層，

且係按該第1基材、該第1黏著劑層、及該耐熱高分子薄膜之順序疊層，

該第1基材為聚酯薄膜、或聚烯烴薄膜，

該第1黏著劑層含有胺甲酸酯系樹脂，

該第1黏著劑層中之凝膠化物之最大徑為14 μm 以下。

【請求項11】

一種疊層體之製造方法，其特徵為具有下列步驟：

步驟A，準備具有無機基板及矽烷偶聯劑層之第1疊層體，

步驟B，準備如請求項1至8中任一項之疊層薄膜，

步驟C，從該第1保護薄膜側對於該疊層薄膜照射紫外線雷射而進行切斷，
使該第1保護薄膜與該耐熱高分子薄膜成為預定形狀，

步驟D，於該步驟C之後，從該耐熱高分子薄膜將該第2保護薄膜剝離，

步驟E，於該步驟D之後，將該第1疊層體之該矽烷偶聯劑層與該耐熱高分子
薄膜貼合，而獲得按該無機基板、該矽烷偶聯劑層、該耐熱高分子薄膜、及該
第1保護薄膜之順序疊層而得之疊層體。

【發明圖式】

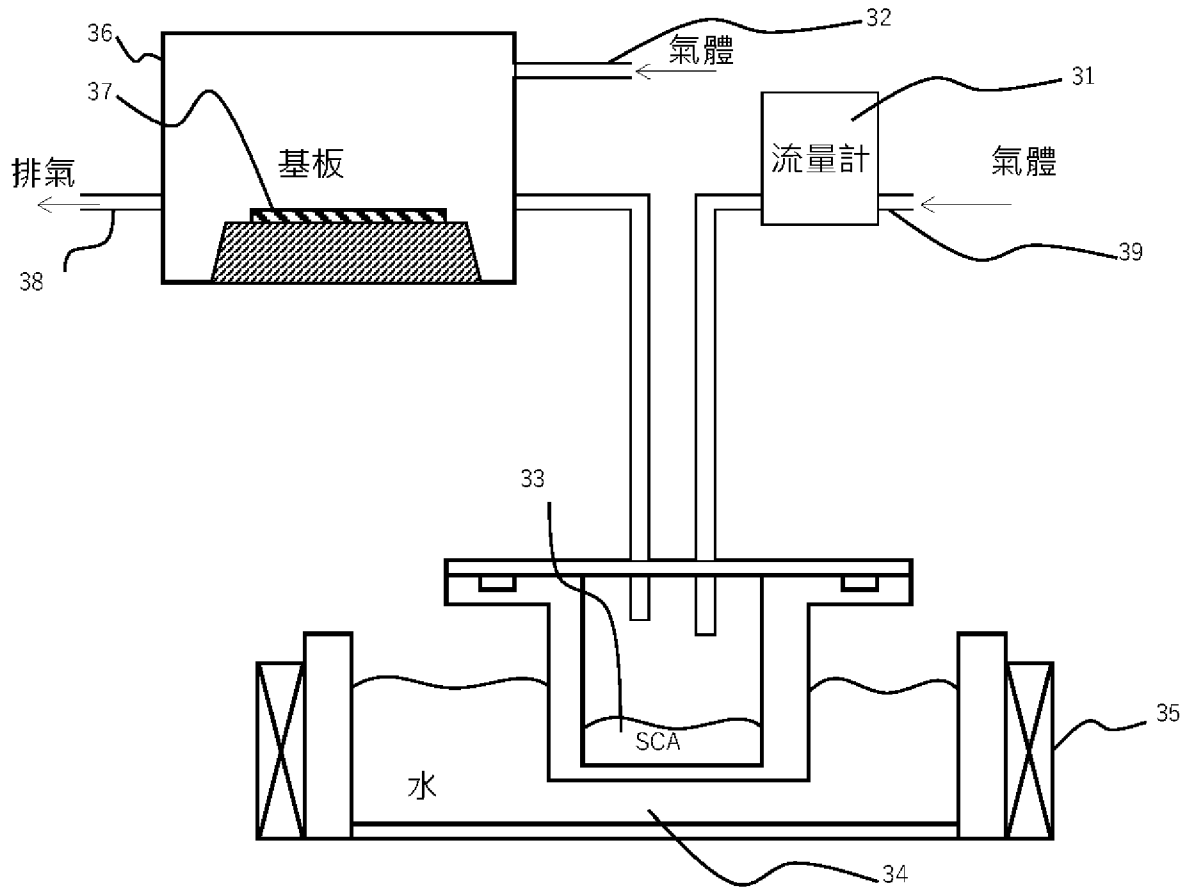


圖 1

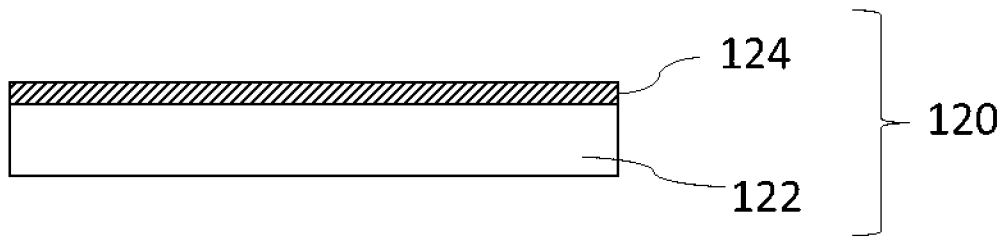


圖 2

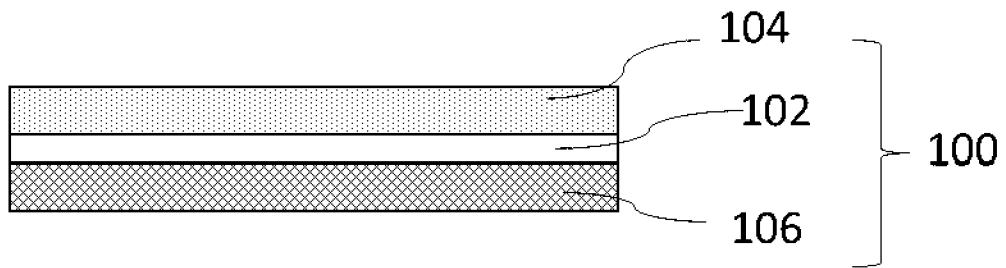


圖 3

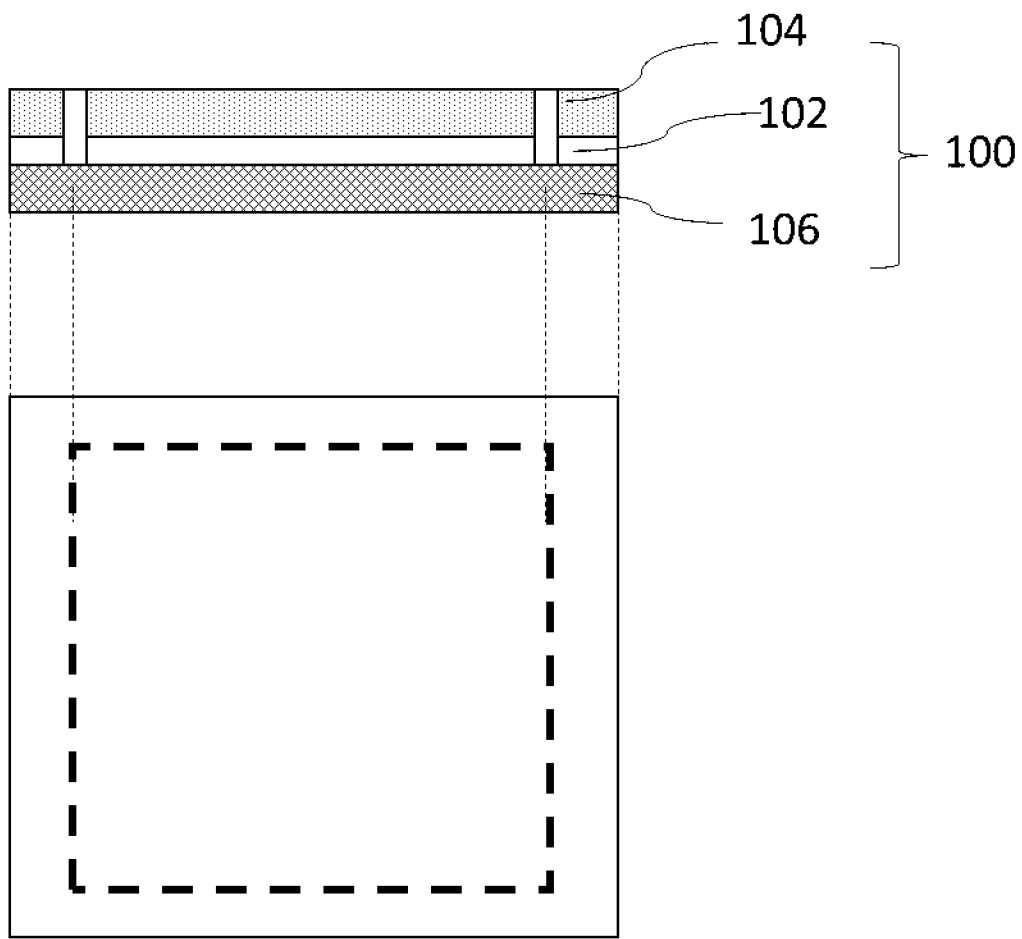


圖 4

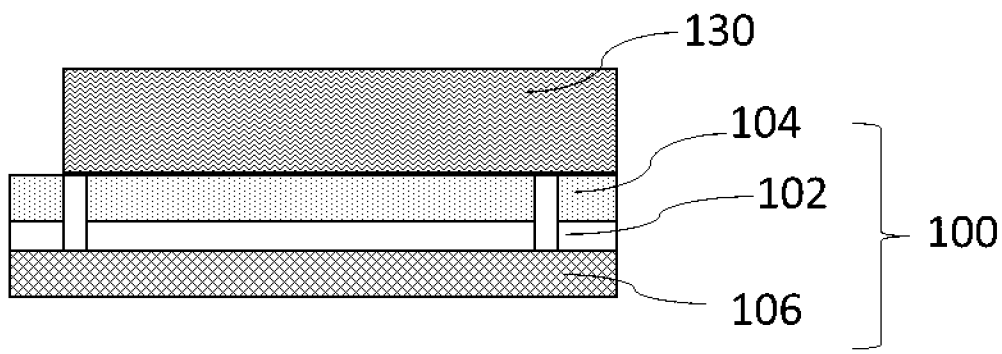


圖 5A

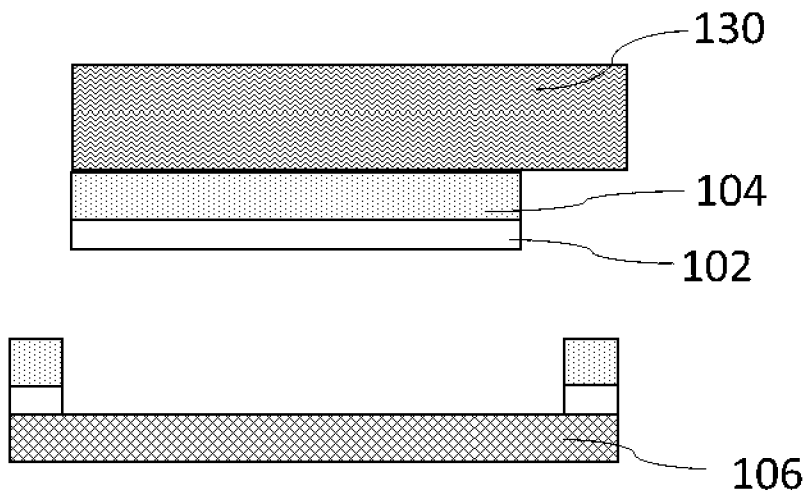


圖 5B

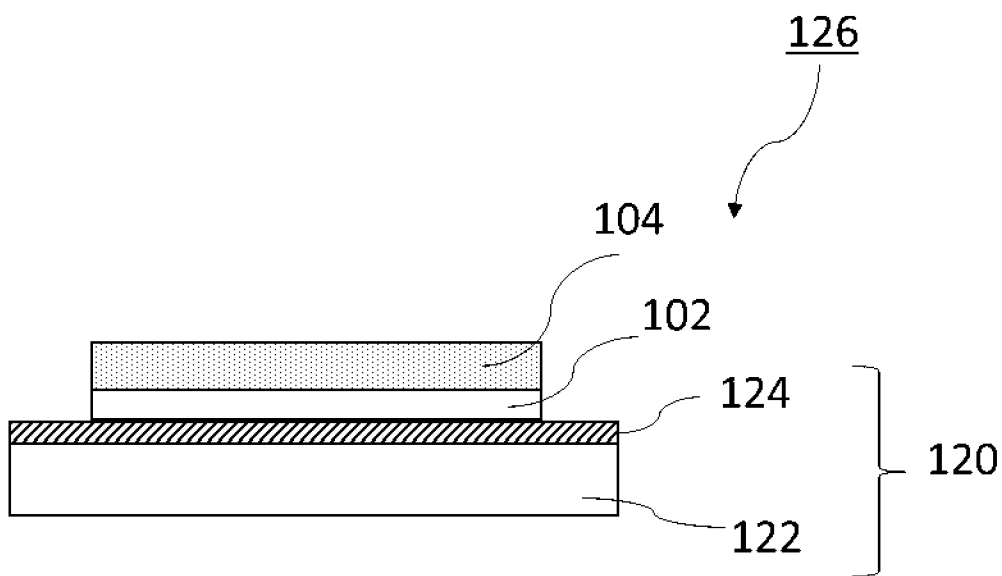


圖 6