



(19) 中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I577552 B

(45)公告日：中華民國 106(2017)年 04 月 11 日

(21)申請案號：101113185

(22)申請日：中華民國 101(2012)年 04 月 13 日

(51)Int. Cl. : B32B27/34 (2006.01)

B32B37/00 (2006.01)

B32B38/00 (2006.01)

B32B38/10 (2006.01)

C08G73/10 (2006.01)

(30)優先權：2011/04/15

2011-091040

2011/10/31 日本

2011-239766

(71)申請人：東洋紡績股份有限公司(日本) TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA (JP)

日本

(72)發明人：奧山哲雄 OKUYAMA, TETSUO (JP)；應矢量之 OUYA, KAZUYUKI (JP)；土屋俊之 TSUCHIYA, TOSHIYUKI (JP)；渡邊直樹 WATANABE, NAOKI (JP)；前田鄉司 MAEDA, SATOSHI (JP)

(74)代理人：何金塗；丁國隆

(56) 參考文獻：

TW T287835

TW 201033005A1

審查人員：李嘉修

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：8 共 93 頁

(54)名稱

積層體及其製造方法以及使用該積層體的裝置結構體的製造方法

LAMINATE AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME AND METHOD FOR MANUFACTURING DEVICE STRUCTURE USING THE SAME

(57)摘要

本發明之課題係提供一種積層體，其係為了作為用以積層各種裝置之基材之聚醯亞胺薄膜及支撐體的積層體，即使在裝置製作時之高溫製程亦無剝離，而且在聚醯亞胺薄膜上製作裝置後，可容易地自支撐體剝離聚醯亞胺薄膜。本發明之積層體之製造方法，係至少包含支撐體1及聚醯亞胺薄膜6而成的積層體之製造方法，該聚醯亞胺薄膜6係使用在至少相向於該支撐體1的面上，實施電漿處理之薄膜，在該支撐體1與該聚醯亞胺薄膜6為相向之面之至少一面，實施偶合劑處理，形成偶合處理層2，接著，在偶合處理層2之一部分實施惰性化處理，形成預定之圖形後，將該支撐體1及該聚醯亞胺薄膜6疊合，予以加壓加熱處理。

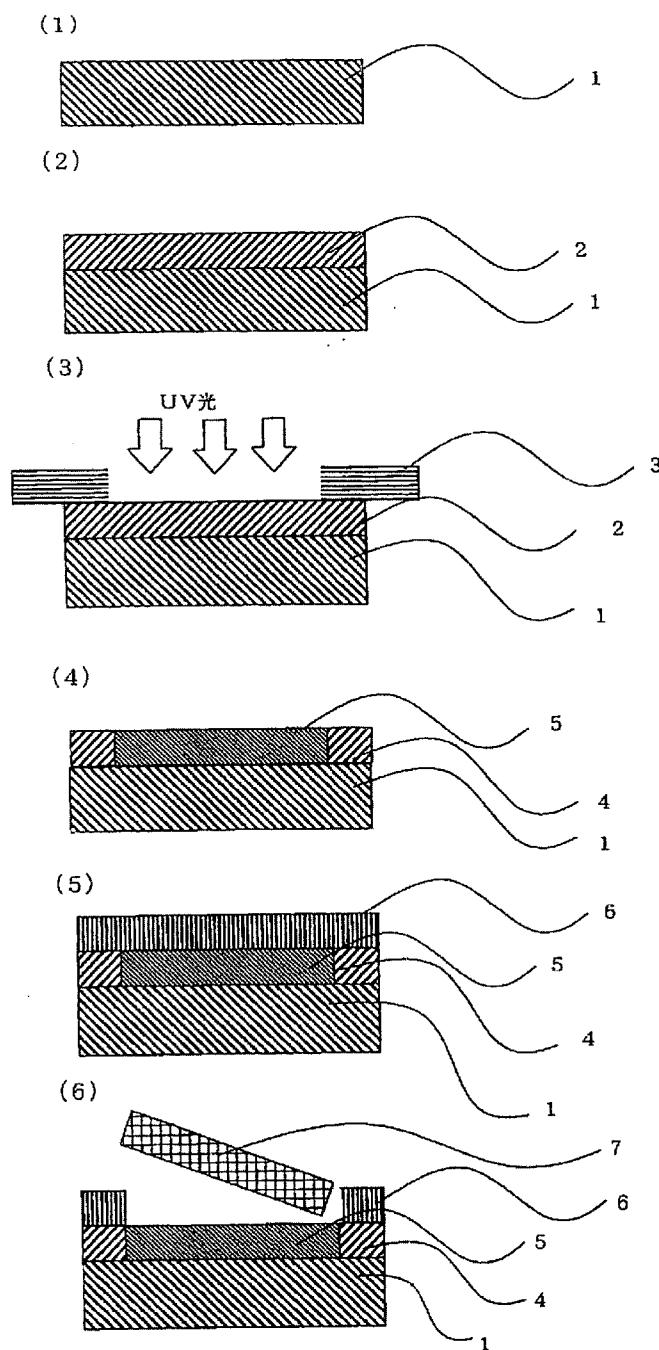
The object of the present invention is to provide a laminate, which is the laminate of a polyimide film and a support and as a substrate for laminating various devices. The laminate does not separate even in the high temperature process for manufacturing devices. Furthermore, after manufacturing devices on the polyimide film, the polyimide film can be easily separated from the support.

The method for manufacturing the laminate of the present invention is the method for manufacturing the laminate composed of at least a support 1 and a polyimide film 6, which is using the film performed the plasma processing at least on the side facing the support 1 as the polyimide film 6; forming a coupling processing layer 2 performed a processing of a coupling agent at least on one side of the surfaces where the support 1 and the polyimide film 6 face each other; and after forming the regulating pattern by performing

the inert processing on part of the coupling processing layer 2, overlapping the support 1 and the polyimide film 6 and performing the processing of pressuring and heating.

指定代表圖：

第 1 圖



符號簡單說明：

- 1 · · · 玻璃基板
- 2 · · · 偶合處理層
- 3 · · · UV 光遮斷光罩
- 4 · · · 偶合處理層
- UV 未照射部
- 5 · · · 偶合處理層
- UV 照射部
- 6 · · · 聚醯亞胺薄膜
- 7 · · · 偶合處理層
- UV 照射部上之聚醯亞胺薄膜

發明專利說明書

PD1128799(9)

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫) 006.01

※申請案號：101113185

B32B 23/40 006.01

3760 006.01

※申請日：

※IPC分類：

38/00 006.01

38/10 006.01

一、發明名稱：(中文/英文)
101.4.13

C08G 73/10 006.01

積層體及其製造方法以及使用該積層體的裝置結構體的
製造方法LAMINATE AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME
AND METHOD FOR MANUFACTURING DEVICE STRUCTURE
USING THE SAME

二、中文發明摘要：

本發明之課題係提供一種積層體，其係為了作為用以積層各種裝置之基材之聚醯亞胺薄膜及支撐體的積層體，即使在裝置製作時之高溫製程亦無剝離，而且在聚醯亞胺薄膜上製作裝置後，可容易地自支撐體剝離聚醯亞胺薄膜。

本發明之積層體之製造方法，係至少包含支撐體1及聚醯亞胺薄膜6而成的積層體之製造方法，該聚醯亞胺薄膜6係使用在至少相向於該支撐體1的面上，實施電漿處理之薄膜，在該支撐體1與該聚醯亞胺薄膜6為相向之面之至少一面，實施偶合劑處理，形成偶合處理層2，接著，在偶合處理層2之一部分實施惰性化處理，形成預定之圖形後，將該支撐體1及該聚醯亞胺薄膜6疊合，予以加壓加熱處理。

三、英文發明摘要：

The object of the present invention is to provide a laminate, which is the laminate of a polyimide film and a support and as a substrate for laminating various devices. The laminate does not separate even in the high temperature process for manufacturing devices. Furthermore, after manufacturing devices on the polyimide film, the polyimide film can be easily separated from the support.

The method for manufacturing the laminate of the present invention is the method for manufacturing the laminate composed of at least a support 1 and a polyimide film 6, which is using the film performed the plasma processing at least on the side facing the support 1 as the polyimide film 6; forming a coupling processing layer 2 performed a processing of a coupling agent at least on one side of the surfaces where the support 1 and the polyimide film 6 face each other; and after forming the regulating pattern by performing the inert processing on part of the coupling processing layer 2, overlapping the support 1 and the polyimide film 6 and performing the processing of pressuring and heating.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 1 圖(1)~(6)。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 1 玻璃基板
- 2 偶合處理層
- 3 UV 光遮斷光罩
- 4 偶合處理層 UV 未照射部
- 5 偶合處理層 UV 照射部
- 6 聚醯亞胺薄膜
- 7 偶合處理層 UV 照射部上之聚醯亞胺薄膜

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於由包含聚醯亞胺薄膜及無機物的支撐體(以下亦簡稱「支撐體」)所構成之積層體之製造方法。詳言之，本發明係關於在將聚醯亞胺薄膜作成支撐體之無機基板上暫時乃至半永久性貼合的積層體之製造方法，這種積層體，在將半導體元件、MEMS 元件、顯示器元件等之包含薄膜且微細加工為必要的裝置，形成於聚醯亞胺薄膜表面時極為有用。進一步詳言之，本發明之此等積層體，係抗熱性及絕緣性優異的薄的聚醯亞胺薄膜；與包含具有與該聚醯亞胺大致相同程度之線膨脹係數之無機物(例如選自玻璃板、陶瓷板、矽晶圓、金屬板之一種)之支撐體之積層物，其係可裝配精緻的電路之尺寸穩定性、抗熱性、及絕緣性優異的積層體。因而，本發明係關於此種積層體、其製造方法、及利用該積層體的裝置結構體之製造方法。

【先前技術】

近年來，目的在於半導體元件、MEMS 元件、顯示器元件等功能元件之輕量化、小型・薄型化、可撓性化，而在高分子薄膜上形成該等元件之技術開發正活躍地進行。例如，以資訊通信機器(播送機器、移動體無線、攜帶通信機器等)雷達或高速資訊處理裝置等等的電子零件之基材之材料而言，先前雖有使用具有抗熱性，且亦可對應於資訊通信機器之信號頻帶(band)之高頻率化(達到 GHz 帶)的陶瓷，不過陶瓷並非可撓的，薄型化亦有困難，故有可適用的領域受到限制的缺點。



在將半導體元件、MEMS 元件、顯示器元件等之功能元件形成於高分子薄膜薄膜表面時，利用為高分子薄膜之特性的可撓性，即以所謂輥對輥(roll-to-roll)製程進行加工被認為較理想。但是，在半導體產業、MEMS 產業、顯示器產業界，目前為止，以晶圓基底乃至玻璃基板基底等之剛硬的平面基板作為對象的製程技術開始被建構。因此，以現實的選擇而言，吾人考慮將高分子薄膜貼合於包含例如玻璃板、陶瓷板、矽晶圓、金屬板等之無機物的剛硬的支撐體，在形成所期望之元件後，自支撐體予以剝離，藉此得以利用既有基本架構(infrastructure)，而可獲得形成於高分子薄膜上的功能元件。

先前，高分子薄膜之貼合於包含無機物之支撐體，係使用黏著劑或黏結劑而廣泛的風行起來(專利文獻 1)。但是，在貼合包含高分子薄膜及無機物的支撐體之積層體上，形成所期望之功能元件之情形，對於功能元件之形成上，則在該積層體謀求無障礙等級之表面平滑性、尺寸穩定性、清潔性、對製程溫度之耐性、對使用於微細加工的藥液之耐性等。尤其是在聚矽或氧化物半導體等之功能元件之形成，在 200 至 500°C 左右之溫度區域之製程成為必要。例如在低溫聚矽薄膜電晶體之製作，為了脫氫化，會有必須進行 450°C、2 小時左右加熱處理之情形，在氫化非晶形矽薄膜之製作，會有施加 200 °C 至 300°C 左右之溫度至薄膜的可能性。在此種功能元件之形成溫度為高之情形，當然在高分子薄膜抗熱性為

必要，而高分子薄膜與支撑體之接合面(亦即黏合用之黏結劑或黏著劑)必須可耐受其加工溫度。但是，先前之黏合用黏結劑或黏著劑，因不具有充分的抗熱性，故現狀為在功能元件之形成溫度高之情形則無法適用。

又，即使在半導體薄膜之中，在將線膨脹係數為 $3\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 左右之非常小的矽之薄膜形成於高分子薄膜上之情形，若薄膜及薄膜之間之線膨脹係數之差大時，則亦有招致薄膜中應力積存，性能劣化或翹曲乃至剝離的原因的問題。尤其是若在薄膜形成製程中施加高溫，則在溫度變化之間起因於薄膜及薄膜間之線膨脹係數之差的應力變大。

以黏合於包含無機物之支撑體的高分子薄膜而言，由抗熱性之觀點，熔點低的薄膜不適合，例如係使用包含聚萘二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚醯亞胺、聚四氟乙烯之高分子薄膜、玻璃纖維強化環氧化合物等。尤其是包含聚醯亞胺之薄膜抗熱性優異，而且強韌，故具備可進行薄膜化的長處。但是，聚醯亞胺薄膜因一般是線膨脹係數變大、溫度變化所致尺寸變化顯著，故有難以適用於具有微細的配線之電路製造等之問題，可使用之領域受到限定。如此，尚未能獲得使用作為具備抗熱性、高機械物性、可撓性的基材用的充分物性之聚醯亞胺薄膜之裝置。

作為提高拉伸彈性率之聚醯亞胺薄膜，有提案一種包含主鏈上具有苯并噁唑環之聚醯亞胺的聚醯亞胺苯并噁唑薄膜(專利文獻2)。又，亦有提案一種印刷配線板，

其係將此聚醯亞胺苯并𫫇唑薄膜作為介電層(專利文獻 3, 專利文獻 4)。但是，包含主鏈具有該等苯并𫫇唑環的聚醯亞胺之聚醯亞胺苯并𫫇唑薄膜，雖改良了拉伸斷裂強度(tensile break strength)、拉伸彈性率，成為在線膨脹係數可得滿足之範圍之物，不過其優異機械物性之另一面，越薄則處理越困難，具有機械、力學特性不充分等之課題。

又，吾人亦嘗試在該等聚醯亞胺薄膜上，設置熱塑性樹脂等之黏結劑層，並設置其它結構增強物。但是，根據此，雖在剛性改良之點可獲得滿足，然而作為黏結劑層之熱塑性樹脂等之抗熱性之低，則有浪費聚醯亞胺薄膜難得之抗熱性的傾向。而且熱塑性樹脂，一般線膨脹係數大，且將該層變薄有其界限，故對實施加熱時之尺寸穩定性亦傾向於造成不良影響。

另一方面，作為具有使用樹脂基板的柔軟性之顯示裝置，係進行：在固定基板上，經由成為剝離層之非晶質矽膜形成樹脂基板之步驟；在該樹脂基板上至少形成 TFT 元件之步驟；藉由照射雷射光於該非晶質矽膜，而在該非晶質矽膜中，自該固定基板剝離該樹脂基板之步驟，製作具有使用該樹脂基板的柔軟性之顯示裝置(專利文獻 5)。但是，在剝離時，有必要將黏結劑層使用雷射照射或蝕刻方法，其步驟繁雜且造成高成本。

此外，有揭示藉由 UV 照射而使高分子薄膜彼此間黏結為周知，此時，使用偶合劑較為有效(專利文獻 6)。但是，此技術，到底是高分子薄膜彼此間之黏結，並

非以 UV 光照射來進行偶合劑本身之黏結剝離力之控制者。

先行技術文獻

專利文獻

專利文獻 1 日本特開 2008-159935 號公報

專利文獻 2 日本特開平 06-056992 號公報

專利文獻 3 日本特表平 11-504369 號公報

專利文獻 4 日本特表平 11-505184 號公報

專利文獻 5 日本特開 2009-260387 號公報

專利文獻 6 日本特開 2008-19348 號公報

【發明內容】

發明欲解決之課題

本發明係著眼於上述情事而完成者，其目的係提供一種積層體，為了作為用以積層各種裝置之基材的聚醯亞胺薄膜及支撐體之積層體，即使在裝置製作時之高溫製程亦無剝離，而且在聚醯亞胺薄膜上製作裝置後，可容易自支撐體剝離聚醯亞胺薄膜。

解決課題之方法

本發明人等為了解決前述課題，經戮力研討，結果發現藉由在支撐體與聚醯亞胺薄膜為相向之面之至少一面，實施偶合劑處理，並形成偶合處理層，而可進行兩者之黏結，同時，其後藉由將偶合處理層之一部分予以惰性化，形成預定之圖形，而設法使剝離強度不同的良好黏結部分與易剝離部分存在，則在良好黏結部分，顯現即使在裝置製作時之高溫製程亦無剝離的充分剝離強



度，且藉由在裝置製作後於易剝離部分開出切口，而附裝置之聚醯亞胺薄膜可自支撑體容易地剝離，因而完成本發明。

亦即本發明，包含以下之構成。

1)一種積層體之製造方法，其係至少包含支撑體及聚醯亞胺薄膜的積層體之製造方法，其特徵為

該聚醯亞胺薄膜係使用在至少相向於該支撑體之面上實施電漿處理的薄膜，在該支撑體與該聚醯亞胺薄膜為相向之面之至少一面實施偶合劑處理，形成偶合處理層，接著，在偶合處理層之一部分實施惰性化處理，形成預定之圖形後，將該支撑體及該聚醯亞胺薄膜疊合，進行加壓加熱處理。

2)如該 1)項之積層體之製造方法，其中該惰性化處理係進行選自包含鼓風處理、真空電漿處理、大氣壓電漿處理、電暈處理、活性輻射線照射處理、活性氣體處理及藥液處理之群組中至少一種。

3)如該 2)項之積層體之製造方法，其中該惰性化處理係至少進行 UV 照射處理。

4)如該 1)至 3)項中任一項之積層體之製造方法，其中該加壓加熱處理係使用輶進行。

5)如該 1)至 4)項中任一項之積層體之製造方法，其中該加壓加熱處理係在真空下進行。

6)如該 1)至 5)項中任一項之積層體之製造方法，其中該加壓加熱處理係分離成為加壓製程及加熱製程進行，在小於 120°C 之溫度加壓後，在低壓或者常壓，於 120°C 以上之溫度加熱。

7)如該 1)至 6)項中任一項之積層體之製造方法，其中該聚醯亞胺薄膜係使用在該電漿處理之後實施酸處理的薄膜。

8)如該 1)至 7)項中任一項之積層體之製造方法，其中該聚醯亞胺薄膜係使用藉由含有具有苯并𫫇唑結構的芳香族二胺之二胺類、及四羧酸類之反應所得薄膜。

9)一種積層體，其係經由偶合處理層，積層支撐體及聚醯亞胺薄膜而成之積層體，其特徵為，

具有良好黏結部分及易剝離部分，該等部分之該支撐體及該聚醯亞胺薄膜間之剝離強度為不同，該良好黏結部分及該易剝離部分形成預定之圖形。

10)如該 9)項之積層體，其中該易剝離部分中支撐體及聚醯亞胺薄膜間之 180 度剝離強度，係在該良好黏結部分中支撐體及聚醯亞胺薄膜間之 180 度剝離強度的 1/2 以下。

11)如該 9)或 10)項之積層體，其中該聚醯亞胺薄膜，係藉由含有具有苯并𫫇唑結構之芳香族二胺之二胺類與四羧酸類之反應所得薄膜。

12)一種裝置結構體之製造方法，其係在聚醯亞胺薄膜上形成裝置而成的結構體之製造方法，其特徵為，

設定使用具有支撐體及聚醯亞胺薄膜之該 9)至 11)項中任一項之積層體，在該積層體之聚醯亞胺薄膜上形成裝置後，在該積層體之易剝離部分之聚醯亞胺薄膜開出切口，自該支撐體剝離該聚醯亞胺薄膜。



發明效果

本發明之製造方法所得積層體，係支撐體(玻璃板、陶瓷板、矽晶圓、金屬等)之一面、與聚醯亞胺薄膜之一面，不經由黏結劑層，即可貼合之積層體，因藉由預先決定的圖形，而分成支撐體及聚醯亞胺薄膜之黏結剝離強度不同的良好黏結部分與易剝離部分，故在聚醯亞胺薄膜之上製作裝置後，藉由在易剝離部分之聚醯亞胺薄膜開出切口，予以剝離，而可容易地獲得附裝置之聚醯亞胺薄膜。

根據本發明，可在絕緣性且可撓性、抗熱性兼具的薄的聚醯亞胺薄膜上形成電路等。進一步搭載電子零件，製作電子裝置時，即使為薄的聚醯亞胺薄膜，藉由積層於尺寸穩定性優異的支撐體並予固定，則可進行精密的定位，並可進行多層的薄膜製作、電路形成等。而且本發明之積層體，即使在製程中加熱亦不剝離，在裝置製作後，依照需要自該支撐體剝離時，可順暢地實施聚醯亞胺薄膜與支撐體之剝離。進一步本發明之積層體，因在製程通過過程中具有無剝離之剝離強度的積層體，故可照樣使用先前之電子裝置製作製程。尤其是，在聚醯亞胺薄膜上製作裝置時，因由聚醯亞胺薄膜之表面特性而密接性優異、平滑性亦優異，故可實施穩定地精度良好的裝置製作。如此，本發明之積層體，在絕緣性且可撓性、抗熱性兼具的薄的聚醯亞胺薄膜形成電路等的電子裝置製作等非常有價值。

根據本發明，亦可在聚醯亞胺薄膜加工前增加電漿處理與酸處理。該部分之步驟可進行輥對輥之步驟化，可有效率地進行處理。尤其是進行至電漿處理為止的聚醯亞胺薄膜輥因為是潤滑材料，故作為輥之處理性與電漿處理前同等。就酸處理後之輥搬運，藉由在進行酸處理之面與相反側之面塗上附黏著劑之保護薄膜，則輥搬運變得容易。與進行酸處理之面為相反側之面，因為為進行裝置製作等之面，因亦可為防止損傷等而設置保護薄膜，故無關於步驟之增加，藉由在該保護薄膜具有潤滑材料，而輥搬運亦可毫無問題的進行。又，在作為與此不同的步驟構成，以輥進行電漿處理後，因製成切片之後亦可進行酸處理，故亦可簡便的實施。為生產性優異的處理者，在實施上極有價值。

本發明之積層體，因係被包含抗熱性之無機物之支撐體所支撐，故在電路配線製作及半導體形成時，進行精密的定位，可進行多層地薄膜製作、電路形成等，在半導體製作時即使在高溫之製程亦無剝離，可進行薄膜堆積等。又該積層體，在半導體加成後，在僅圖形之易剝離部分剝離之情形因可容易剝離，故不會破壞製作的半導體。而且，藉由剝離聚醯亞胺薄膜積層體，其係使用於形成了該電路加成積層體及半導體元件的半導體加成積層體，而可提供一種已加成電路的附裝置聚醯亞胺薄膜及半導體元件所形成之已加成半導體的附裝置聚醯亞胺薄膜。



在電路配線製作時，進行精密定位，進行多層地薄膜製作、電路形成等時，在將尺寸穩定性不良，形狀變化大的聚醯亞胺薄膜單獨製成基板時，用以製作裝置之定位變得困難。相對於此，固定於尺寸穩定性優異的堅固支撑體，在裝置製作後，將聚醯亞胺薄膜自堅固支撑體剝離之本發明之方法，用以製作裝置之定位為容易，可照樣使用先前之電子裝置製作製程，可穩定地且精度良好的實施聚醯亞胺薄膜上之裝置製作。尤其，本發明之積層體，係在電路形成等於高溫進行之情形或精緻的電路形成為有意義的積層體。

又，單結晶及多結晶矽所致太陽電池等，在進行薄型化當中，會有易於破裂、製程中之處理、還有完成後之耐久性問題，不過將製成基板之聚醯亞胺薄膜如本發明般製成與支撑體之積層體，亦可消除該等問題。又在此時因具有容易剝離之部分，故可製作可抽出電極的增強基板。

又，例如使用晶圓作為支撑體，在該晶圓上塗布聚醯亞胺清漆，其後予以剝離，予以聚醯亞胺薄膜化之情形，在晶圓中可進行同心圓狀之膜厚分布，或由在聚醯亞胺薄膜之表面與內面之結構之差異，在剝離時，成為出現翹曲之聚醯亞胺薄膜，或聚醯亞胺薄膜與晶圓之黏結強度過強，且因聚醯亞胺薄膜變脆，故來自支撑體之剝離本身伴隨困難，且剝離時多有損傷薄膜等的問題。相對於此，如本發明，在貼合其他途徑製作的薄膜之情形，相對於晶圓或玻璃等之支撑體，在狹窄面積之膜厚

相同性極高，即使預先製作電路後黏貼，或在黏貼後再製作電路亦為可行，故適於電路製作。

【實施方式】

(積層體之製造方法)

本發明之積層體之製造方法，係至少使用支撐體與聚醯亞胺薄膜，由該等所構成之積層體之製造方法。

<支撐體>

本發明中支撐體，只要是可使用作為包含無機物之基板的板狀之物則佳，可例舉例如將玻璃板、陶瓷板、矽晶圓、金屬等作為主體之物，及作為該等玻璃板、陶瓷板、矽晶圓、金屬之複合體，將該等積層之物、使該等分散之物、含有該等纖維之物等。

以該玻璃板而言，可含有石英玻璃、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(微片(microsheet))、鋁矽酸鹽玻璃等。

該等中，線膨脹係數為 $5\text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下之物為理想，市售品中，則以屬液晶用玻璃之Corning公司製「Corning 7059」或「Corning 1737」、「EAGLE」、旭玻璃公司製「AN100」、日本電氣玻璃公司製「OA10」、SCHOTT公司製「AF32」等為理想。

以該陶瓷板而言，可含有： Al_2O_3 、富鋁紅柱石(Mullite)、AIN、SiC、 Si_3N_4 、BN、結晶化玻璃、堇青石(Cordierite)、鋰輝石(Spodumene)、 $\text{Pb}-\text{BSG}+\text{CaZrO}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$ 、結晶玻璃+ Al_2O_3 、結晶鈣-BSG、BSG+石英、BSG+

、石英、 $BSG + Al_2O_3$ 、 $Pb + BSG + Al_2O_3$ 、玻璃-陶瓷、微晶玻璃(Zerodur)材料等之基板用陶瓷； TiO_2 、鈦酸鋨、鈦酸鈣、鈦酸鎂、氧化鋁、 MgO 、快滑石(steatite)、 $BaTi_4O_9$ 、 $BaTiO_3$ 、 $BaTi_4 + CaZrO_3$ 、 $BaSrCaZrTiO_3$ 、 $Ba(TiZr)O_3$ 、PMN-PT或PFN-PFW等之電容器材料； $PbNb_2O_6$ 、 $Pb_{0.5}Be_{0.5}Nb_2O_6$ 、 $PbTiO_3$ 、 $BaTiO_3$ 、PZT、0.855PZT-95PT-0.5BT、0.873PZT-0.97PT-0.3BT、PLZT等之壓電(piezoelectric)材料。

以該矽晶圓而言，可包含摻雜n型或p型的矽晶圓、本質矽晶圓等之全部，又，亦可包含在矽晶圓表面堆積有氧化矽層或各種薄膜的矽晶圓，除了矽晶圓之外，可善加使用鍺、矽-鍺、鎵-砷、鋁-鎵-銦、氮-磷-砷-鎢。進一步亦可含有InP(銦磷)、InGaAs、GaInNAs、LT、LN、ZnO(氧化鋅)或CdTe(鎘碲)、ZnSe(硒化鋅)等之通用的半導體晶圓。

以該金屬而言，可含有諸如鎢、鉬、鉑、鐵、鎳、金等的單一元素金屬；諸如英高鎳(Inconel)、莫涅爾合金(monel)、鎳鉻鈸合金(nimonic)、碳銅、鐵-鎳系因鋼(invar)合金、超因鋼合金的合金等。又，在該等金屬中亦可含有加成其他金屬層、陶瓷層而成的多層金屬板。在此情形，與加成層之全體CTE低時，在主金屬層中亦可使用銅、鋁等。以使用作為加成金屬層之金屬而言，只要是使與聚醯亞胺薄膜之密接性堅固之物、無擴散、具有抗藥品性或抗熱性良好等之特性之物，則並無限定，不過可例舉鎔、鎳、TiN、含鉬的銅作為適當之例。

該支撑體之平面部分，以充分地平坦者為理想。具體言之，表面粗度之 P-V 值為 50nm 以下、更佳為 20nm 以下、進一步較佳為 5nm 以下。較此更粗時，會有聚醯亞胺薄膜與支撑體之剝離強度成為不充分之虞。

<聚醯亞胺薄膜>

一般聚醯亞胺薄膜，係在溶劑中至少將二胺類及四羧酸類反應所得聚醯胺酸溶液(亦稱為「聚醯亞胺先質溶液」)塗布、乾燥於聚醯亞胺薄膜製作用支撑體，成為生坯薄膜(亦稱為「先質薄膜」或「聚醯胺酸薄膜」)，進一步在聚醯亞胺薄膜製作用支撑體上，或者自該支撑體剝離之狀態，將生坯薄膜予以高溫熱處理，進行脫水閉環反應而得。此外，在此所謂聚醯亞胺薄膜製作用支撑體，與作為本發明之積層體之構成構件之上述的「支撑體」不同。

以構成聚醯胺酸之二胺類而言，並無特別限制，可使用聚醯亞胺合成所通常使用之芳香族二胺類、脂肪族二胺類、脂環式二胺類等。由抗熱性之觀點觀之，較佳為芳香族二胺類，進一步更佳為具有苯并𫫇唑結構之芳香族二胺。在使用具有苯并𫫇唑結構之芳香族二胺時，可為高抗熱性，同時顯現高彈性率、低熱收縮性、低線膨脹係數。二胺類可單獨使用，亦可併用二種以上。

具有苯并𫫇唑結構之芳香族二胺並無特別限定，可例舉例如 5-胺基-2-(對胺基苯基)苯并𫫇唑、6-胺基-2-(對胺基苯基)苯并𫫇唑、5-胺基-2-(間胺基苯基)苯并𫫇唑、6-胺基-2-(間胺基苯基)苯并𫫇唑、2,2'-對伸苯雙(5-胺

基苯并𫫇唑)、2,2'-對伸苯雙(6-胺基苯并𫫇唑)、1-(5-胺基苯并𫫇唑并)-4-(6-胺基苯并𫫇唑并)苯、2,6-(4,4'-二胺基二苯基)苯并[1,2-d : 5,4-d']雙𫫇唑、2,6-(4,4'-二胺基二苯基)苯并[1,2-d : 4,5-d']雙𫫇唑、2,6-(3,4'-二胺基二苯基)苯并[1,2-d : 5,4-d']雙𫫇唑、2,6-(3,4'-二胺基二苯基)苯并[1,2-d : 4,5-d']雙𫫇唑、2,6-(3,3'-二胺基二苯基)苯并[1,2-d : 5,4-d']雙𫫇唑、2,6-(3,3'-二胺基二苯基)苯并[1,2-d : 4,5-d']雙𫫇唑等。

該等中，由合成容易性之觀點觀之，較佳為胺基(胺基苯基)苯并𫫇唑之各異構物，更佳為5-胺基-2-(對胺基苯基)苯并𫫇唑。在此「各異構物」係指胺基(胺基苯基)苯并𫫇唑具有之2個胺基之鍵結位置為不同之物。例如上述5-胺基-2-(對胺基苯基)苯并𫫇唑、6-胺基-2-(對胺基苯基)苯并𫫇唑、5-胺基-2-(間胺基苯基)苯并𫫇唑、6-胺基-2-(間胺基苯基)苯并𫫇唑係相當於異構物。

在二胺類含有具有苯并𫫇唑結構之芳香族二胺之情形，其使用量較佳為全二胺類之70莫耳%以上，更佳為75莫耳%以上。

以二胺類而言，除了上述具有苯并𫫇唑結構之二胺之外，亦可使用下述所例示的其他二胺。以其他二胺而言，可例舉例如2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、雙苯胺、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]硫化物、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]砜、2,2-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、間伸苯二胺、鄰伸苯二胺、對伸苯二胺、間氨基苄胺、對氨基苄胺、3,3'-二胺基二苯醚、3,4'-二胺基二苯醚、4,4'-二胺基二苯醚、3,3'-二胺基二苯硫化物、3,3'-二胺基二苯亞砜、3,4'-二胺基二苯亞砜、4,4'-二胺基二苯亞砜、3,3'-二胺基二苯砜、3,4'-二胺基二苯砜、4,4'-二胺基二苯砜、3,3'-二胺基二苯酮、3,4'-二胺基二苯酮、4,4'-二胺基二苯酮、3,3'-二胺基二苯甲烷、3,4'-二胺基二苯甲烷、4,4'-二胺基二苯甲烷、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)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]硫化物、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]亞砜、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]砜、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)苄基]苯、1,3-雙[4-(3-胺基苯氧基)苄基]苯、1,4-雙[4-(3-胺基苯氧基)苄基]苯、4,4'-雙[(3-胺基苯氧基)苄基]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'-二胺基二苯基硫化物、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]亞砜、4,4'-雙[3-(4-胺基苯氧基)苄基]二苯醚、4,4'-雙[3-(3-胺基苯氧基)苄基]二苯醚、4,4'-雙[4-(4-胺基- α , α -二甲基苄基)苯氧基]二苯酮、4,4'-雙[4-(4-胺基- α , α -二甲基苄基)苯氧基]二苯砜、雙[4-{4-(4-胺基苯氧基)苯氧基}苯基]砜、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-氟苯氧基)- α , α -二甲基苄基]苯、3,3'-二胺基-4,4'-二苯氧基二苯酮、4,4'-二胺基-5,5'-二苯

氧基二苯酮、3,4'-二胺基-4,5'-二苯氧基二苯酮、3,3'-二胺基-4-苯氧基二苯酮、4,4'-二胺基-5-苯氧基二苯酮、3,4'-二胺基-4-苯氧基二苯酮、3,4'-二胺基-5'-苯氧基二苯酮、3,3'-二胺基-4,4'-二聯苯氧基二苯酮、4,4'-二胺基-5,5'-二聯苯氧基二苯酮、3,4'-二胺基-4,5'-二聯苯氧基二苯酮、3,3'-二胺基-4-聯苯氧基二苯酮、4,4'-二胺基-5-聯苯氧基二苯酮、3,4'-二胺基-4-聯苯氧基二苯酮、3,4'-二胺基-5'-聯苯氧基二苯酮、1,3-雙(3-胺基-4-苯氧基苄基)苯、1,4-雙(3-胺基-4-苯氧基苄基)苯、1,3-雙(4-胺基-5-苯氧基苄基)苯、1,3-雙(3-胺基-4-聯苯氧基苄基)苯、1,4-雙(3-胺基-4-聯苯氧基苄基)苯、1,3-雙(4-胺基-5-聯苯氧基苄基)苯、1,4-雙(4-胺基-5-聯苯氧基苄基)苯、2,6-雙[4-(4-胺基- α , α -二甲基苄基)苯氧基]苯甲腈、及上述芳香族二胺之芳香環上的氫原子一部分或者全部係以鹵素原子、碳數1至3之烷基或烷氧基、氟基、或碳數1至3之鹵化烷基或烷氧基所取代的芳香族二胺，其中在碳數1至3之鹵化烷基或烷氧基中烷基或烷氧基之氫原子之一部分或者全部被鹵素原子所取代。又，亦可使用4,4'-亞甲雙(2,6-二甲基環己基胺)等之脂環式二胺。

在使用其他二胺之情形，其使用量較佳為全二胺類之30莫耳%以下，更佳為25莫耳%以下。

以構成聚醯胺酸之四羧酸類而言，並無特別限制，可使用通常使用於聚醯亞胺合成之芳香族四羧酸類、脂

肪族四羧酸類、脂環族四羧酸類、或該等之酸酐等。其中較佳為芳香族四羧酸酐類、脂環族四羧酸酐類，更佳為芳香族四羧酸酐類。該等為酸酐之情形，分子內之酐結構可為1個，亦可為2個，較佳為具有2個酐結構之物(二酐)。四羧酸類可單獨使用，亦可併用二種以上。

以脂環族四羧酸酐而言，可例舉例如環丁烷四羧酸二酐、1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐、3,3',4,4'-雙環己基四羧酸二酐等。

以芳香族四羧酸酐類而言，並無特別限定，較佳為苯均四酸殘基，亦即具有來自苯均四酸之結構之物。以此種芳香族四羧酸而言，可例舉例如苯均四酸二酐、3,3',4,4'-聯苯基四羧酸二酐、4,4'-氧雙鄰苯二甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯碩四羧酸二酐、2,2-雙[4-(3,4-二羧苯氧基)苯基]丙烷酸二酐等。

聚醯胺酸特佳為包含下述組合之二胺類與四羧酸類。

A. 具有苯均四酸殘基之芳香族四羧酸、與具有苯并𫫇唑結構之芳香族二胺之組合。

B. 具有伸苯二胺骨架之芳香族二胺、與具有聯苯四羧酸骨架之芳香族四羧酸之組合。

又，聚醯胺酸，除了上述二胺類及四羧酸類之外，亦可含有例如環己烷-1,2,4-三羧酸酐等之三羧酸類而構成。

在將二胺類與四羧酸類反應(聚合)而得聚醯胺酸時使用之溶劑，只要是成為原料之單體及產生之聚醯胺酸

之任一種均可溶解之物，則並無特別限定，不過較佳為極性有機溶劑，可例舉例如 N-甲基-2-吡咯啶酮、N-乙醯基-2-吡咯啶酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、二甲亞砜、六甲基磷酸醯胺、乙基溶纖劑乙酸酯、二乙二醇二甲醚、環丁砜（sulfolane）、齒化酚類等。該等溶劑，可單獨使用，亦可併用二種以上。該等溶劑之使用量只要是為溶解成為原料之單體所用之充分的量即可，以具體的使用量而言，可例舉反應液（溶解單體之溶液）佔有之全單體之量，通常為 5 至 40 質量%，較佳為 10 至 30 質量% 之量。

用以獲得聚醯胺酸之聚合反應（以下亦簡稱「聚合反應」）之條件，若可適用先前周知之條件則佳，可例舉例如在有機溶劑中，於 0 至 80°C 之溫度範圍，連續進行 10 分鐘至 30 小時之攪拌及/或混合。依需要分割聚合反應進行，或使反應溫度上下變動亦無妨。單體之添加順序並無特別限制，較佳為在二胺類之溶液中，添加四羧酸類。

又，在聚合反應中進行真空脫泡，有效於製造良質的聚醯胺酸溶液。進一步在聚合反應前添加少量末端封閉劑於二胺類，來控制聚合亦可。以末端封閉劑而言，可例舉二羧酸酐、三羧酸酐、苯胺衍生物等。該等中具體言之，較佳為酞酸酐、順丁烯二酸酐、4-乙炔基酞酸酐、4-苯基乙炔基酞酸酐、乙炔基苯胺，特佳為順丁烯二酸酐。使用末端封閉劑之情形之使用量，相對於 1 莫耳二胺類，較佳為 0.001 至 1.0 莫耳。

藉由聚合反應所得聚醯胺酸溶液中所佔聚醯胺酸之質量，較佳為 5 至 40 質量%，更佳為 10 至 30 質量%。

該聚醯胺酸溶液之黏度，由輸送液之穩定性之點，在布魯克菲爾德(Brookfield)黏度計之測定(25°C)中，較佳為 10 至 2000Pa·s 為佳，更佳為 100 至 1000Pa·s。

在藉由聚合反應所得聚醯胺酸溶液中，以進一步提高聚醯亞胺薄膜之性能為目的，亦可添加消泡劑、均平劑、難燃劑等之各種添加物。該等添加方法、添加時期並無特別限定。

欲自以聚合反應所得聚醯胺酸溶液形成聚醯亞胺薄膜，則可採用藉由將聚醯胺酸溶液塗布於聚醯亞胺薄膜製作用支撐體上予以乾燥，而得生坯薄膜(自身支撐性之先質薄膜)，接著，藉由將生坯薄膜供予熱處理，而進行醯亞胺化反應之方法。聚醯胺酸溶液於支撐體之塗布，例如除了旋轉塗布、刮刀 (doctor blade)、塗布機(applicator)、切角塗布機(comma coater)、網版印刷法、縫隙塗布、逆塗布、浸漬塗布等之外，包含自附縫隙卡口之流延、擠壓機所致擠壓等，不過並非限定於該等，可適宜使用先前周知之溶液塗布方法。聚醯胺酸溶液之塗布量，可因應所期望聚醯亞胺薄膜之膜厚而適宜設定。將經塗布的聚醯胺酸溶液乾燥時之加熱溫度較佳為 50 °C 至 120 °C，更佳為 80 °C 至 100 °C。乾燥時間較佳為 5 分鐘至 3 小時，更佳為 15 分鐘至 2 小時。乾燥後生坯薄膜中溶劑殘量較佳為 25 至 50 質量%，更佳為 35 至 45 質量%。在進行生坯薄膜之熱處理時之溫度，較佳為例

如 150 至 550°C，更佳為 280 至 520°C。熱處理時間以 0.05 至 10 小時為理想。

聚醯亞胺薄膜，玻璃轉移溫度為 250°C 以上、較佳為 300°C 以上，進一步較佳為 350°C 以上，或者在 500°C 以下之區域，無法觀測玻璃轉移點較佳。本發明中玻璃轉移溫度係根據微差熱分析(DSC)而求得者。

聚醯亞胺薄膜之 30°C 至 300°C 之間之平均線膨脹係數，較佳為 -5 ppm/°C 至 +20 ppm/°C，更佳為 -5 ppm/°C 至 +15 ppm/°C，進一步較佳為 1 ppm/°C 至 +10 ppm/°C。若超出該範圍，則因與支撑體之線膨脹係數之差變大，故在施加熱之製程中會有包含聚醯亞胺薄膜與無機物之支撑體易於剝離之虞。此外，在金屬或陶瓷，該線膨脹係數在溫度範圍多為無變化之情況，不過在聚醯亞胺薄膜，於溫度範圍會有 CTE 變化之情況。因此，亦可替換如測定下限為 0°C、30°C、50°C 等者，亦可將測定上限替換為 200°C、300°C、400°C。例如在本發明，係使用聚醯亞胺薄膜之線膨脹係數自 30°C 至 300°C 間之平均之值，因用途而受到注目之溫度範圍改變，吾人考慮在高溫之製程，於調查 30°C 至 400°C 範圍之情形，亦有 100°C 至 400°C 之範圍之情形，將回流焊接製程牢記在心，調查 50°C 至 280°C 之範圍之情形，應該亦有重視作為使用溫度範圍之 -50°C 至 150°C 之範圍之情形。

本發明中，聚醯亞胺薄膜之厚度並無特別限定，不過較佳為 1 μm 至 200 μm，進一步較佳為 3 μm 至 60 μm。該等聚醯亞胺薄膜之厚度不勻較佳為 20% 以下。聚醯亞



胺薄膜之厚度小於 $1\mu m$ 時，則厚度之控制有困難，又會有自支撑體難以剝離之虞，超過 $200\mu m$ 時，在自支撑體剝離時，會有聚醯亞胺薄膜之折彎等產生之虞。藉由使用具有該範圍厚度的聚醯亞胺薄膜，則對感測器等元件之高性能化或電子零件之輕薄短小化大有貢獻。

聚醯亞胺薄膜，在其製造時，以作為寬 $300mm$ 以上、長 $10m$ 以上之長形聚醯亞胺薄膜纏繞的形態所得之物較佳，更佳為纏繞於捲芯(winding cores)之輥狀聚醯亞胺薄膜之形態。

在聚醯亞胺薄膜，為了確保處理性及生產性，在構成薄膜之聚醯亞胺中添加並含有潤滑材料(微粒)，賦予微細的凹凸於聚醯亞胺薄膜表面，確保潤滑性為佳。

該潤滑材料(微粒)係包含無機物之微粒，可使用包含金屬、金屬氧化物、金屬氮化物、金屬碳化物、金屬酸鹽、磷酸鹽、碳酸鹽、滑石、雲母、陶土、其他黏土礦物等的微粒。較佳可使用氧化矽、磷酸鈣、磷酸氫鈣、磷酸二氫鈣、焦磷酸鈣、羟磷灰石(apatite)、碳酸鈣、玻璃充填劑等之金屬氧化物，磷酸鹽、碳酸鹽。潤滑材料可為僅一種，亦可為二種以上。

該潤滑材料(微粒)之體積平均粒徑，通常為 0.001 至 $10\mu m$ ，較佳為 0.03 至 $2.5\mu m$ ，更佳為 0.05 至 $0.7\mu m$ ，再佳為 0.05 至 $0.3\mu m$ 。此等體積平均粒徑係以光散射法所得測定值作為基準。粒徑較下限更小時，則聚醯亞胺薄膜之工業生產造成困難，又超過上限時，則表

面之凹凸變得過大，黏貼強度變弱，會有實用上產生障礙之虞。

該潤滑材料之添加量，作為相對於聚醯胺酸溶液中之聚合物固體成分之添加量，為 0.05 至 50 質量%，較佳為 0.1 至 3 質量%、更佳為 0.20 至 1.0 質量%。潤滑材料之添加量過少時，則難以期待潤滑材料添加之效果，潤滑性之確保並非那麼良好，在聚醯亞胺薄膜製造有招致障礙之情形，過多時，則薄膜表面凹凸變得過大，即使可見到潤滑性之確保，也會有招致平滑性之降低、招致聚醯亞胺薄膜之斷裂強度(breaking strength)或斷裂彈性之降低、或招致 CTE 上升等之課題之虞。

在聚醯亞胺薄膜中添加並含有潤滑材料(微粒)之情形，潤滑材料亦可製成均勻地分散的單層聚醯亞胺薄膜，不過例如亦可一面係由含有潤滑材料的聚醯亞胺薄膜所構成，另一面不含有或含有潤滑材料，均可製成以潤滑材料含量為少量之聚醯亞胺薄膜所構成的多層之聚醯亞胺薄膜。在此種多層聚醯亞胺之薄膜中，可在一層(薄膜)表面提供微細的凹凸，以該層(薄膜)確保潤滑性，並可確保良好的處理性或生產性。茲就此等多層聚醯亞胺薄膜之製造加以說明如下。

多層之聚醯亞胺薄膜，例如作為聚醯胺酸溶液(聚醯亞胺之先質溶液)，相對於聚醯胺酸溶液中之聚合物固體成分，使潤滑材料(較佳為平均粒徑 0.05 至 $2.5 \mu\text{m}$ 左右)含有 0.05 質量%至 50 質量%(較佳為 0.1 至 3 質量%、更佳為 0.20 至 1.0 質量%)，使用不含潤滑材料，或其含量

為少量(較佳為相對於聚醯胺酸溶液中之聚合物固體成分為 0.3 質量%以下，更佳為 0.01 質量%以下)的二種聚醯胺酸溶液來製造為佳。

多層聚醯亞胺薄膜之多層化(積層)方法，若對兩層之密接並無問題產生，則並無特別限定，且只要不經由黏結劑層等即可密接者即可。可例舉例如：i)在製作一聚醯亞胺薄膜後，在此聚醯亞胺薄膜上連續地塗布另一聚醯胺酸溶液，予以醯亞胺化之方法；ii)使一聚醯胺酸溶液流延，並製作聚醯胺酸薄膜後，在該聚醯胺酸薄膜上，連續地塗布另一聚醯胺酸溶液後，予以醯亞胺化之方法；iii)共擠壓所致方法、iv)在不含潤滑材料，或以其含量為少量之聚醯胺酸溶液形成的薄膜之上，噴灑塗布多量含有潤滑材料的聚醯胺酸溶液，以 T 模塗膜等塗布，予以醯亞胺化之方法等。較佳為上述 i)或上述 ii)之方法。

在多層聚醯亞胺薄膜中各層厚度之比率，並無特別限定，不過將以多量含有潤滑材料之聚醯胺酸溶液所形成之薄膜(層)作為(a)層；將不含有潤滑材料，或以其含量為少量之聚醯胺酸溶液所形成之薄膜(層)作為(b)層時，則(a)層 / (b)層較佳為 0.05 至 0.95。(a)層 / (b)層超過 0.95 時，造成(b)層之平滑性容易喪失，一方面小於 0.05 之情形，會有表面特性之改良效果不足，易滑性喪失之情形。

在該聚醯亞胺薄膜，重要的是在至少相向於該支撐體之面，預先實施電漿處理。藉由實施電漿處理，使聚

醯亞胺薄膜表面改質成為存在官能基之狀態(所謂活性化狀態)，並可對支撐體良好的黏結。

電漿處理，雖無特別限定，不過則有真空中之 RF 電漿處理、微波電漿處理、微波 ECR 電漿處理、大氣壓電漿處理、電暈處理等，亦包含含氟之氣體處理、使用離子源的離子佈植(implantation)處理、使用 PBII 法的處理、火焰(flame)處理、Itro(提高密接性表面處理)處理等。該等中較佳為在真空中之 RF 電漿處理、微波電漿處理、大氣壓電漿處理。

以電漿處理之適當的條件而言，以氧電漿、 CF_4 、 C_2F_6 等含氟之電漿等化學性蝕刻效果高者為周知的電漿；或者如 Ar 電漿般，以將物理性能量賦予聚醯亞胺表面，予以物理性蝕刻之效果高的電漿所致處理為理想。又， CO_2 、 H_2 、 N_2 等電漿、及該等混合氣體，或進一步附加水蒸氣亦較佳。在意圖於短時間處理之情形，電漿之能量密度高，電漿中離子具有之動能高者，活性品類(active species)之數量密度(number density)高的電漿為理想，由此觀點，以微波電漿處理、微波 ECR 電漿處理、易於進行佈植高能量之離子的離子源所致電漿照射、PBII 法等為理想。

以電漿處理具有之效果而言，除了上述表面官能基之加成、及伴隨此加成之接觸角變化、黏結性之提高、表面污染之除去等之外，尚有稱為膠渣(desmear)，伴隨加工之不規則形狀物之除去等之表面蝕刻效果。尤其是在高分子與陶瓷，因被蝕刻容易性完全不同，故相較於

陶瓷，結果僅結合能量低的高分子被選擇性蝕刻。因此，在具有蝕刻作用之氣體種類或放電條件，亦產生僅選擇性高分子被蝕刻，使潤滑材料(亦稱為微粒、充填劑)外露的作用。

此外，除了該電漿處理以外，獲得薄膜表面之蝕刻作用的方法，可例舉：亦包含併用藥液的情形在內的墊所致研磨、刷洗研磨、滲入了藥液的海綿所致研磨、研磨墊中裝入研磨微粒所致研磨、噴砂(sand blast)、濕鼓風(wet blast)等，該等方法亦可與電漿處理一起採用。

該電漿處理可僅實施於聚醯亞胺薄膜之單面，亦可實施於兩面。在單面進行電漿處理之情形，可藉由在並行平板型電極之電漿處理，預先於單側電極上與聚醯亞胺薄膜接觸，而僅在不與聚醯亞胺薄膜之電極接觸側之面，實施電漿處理。又設法在二片電極間之空間以電性浮起之狀態，設置聚醯亞胺薄膜時，則在兩面進行電漿處理。又，藉由在聚醯亞胺薄膜之單面貼上保護薄膜之狀態，進行電漿處理，而可行單面處理。此外，以保護薄膜而言，可使用附黏著劑之PET薄膜或烯烴薄膜等。

在實施該電漿處理之聚醯亞胺薄膜，較佳為在電漿處理之後實施酸處理。在含有潤滑材料(微粒)的聚醯亞胺薄膜表面，即使潤滑材料在表面附近形成凸形狀，在其表面仍存在極薄的聚醯亞胺層。因聚醯亞胺對酸之耐性強，故即使為極薄的層，使聚醯亞胺在潤滑材料表面時，於實施酸處理時，酸不必與潤滑材料表面直接接觸，而不被酸腐蝕，不過根據電漿處理所致蝕刻效果，僅

選擇性高分子(聚醯亞胺)被蝕刻之後，因酸與潤滑材料表面直接接觸，故選擇適切的酸之種類進行酸處理時，可在極短時間，進行僅潤滑材料之溶解除去，而形成陷坑。

吾人認為該陷坑，係因電漿處理而自聚醯亞胺薄膜表面外露的潤滑材料因酸而溶離的殘留部分，並非只是凹處，而是其緣部為隆起狀態之凹處。作為參考，第4圖說明表示陷坑部之AFM圖；第5圖說明第4圖所示陷坑部之直線部分之剖面圖；第6圖表示包含陷坑部之AFM圖($10\mu m$ 四方)。陷坑之緣部分，相較於中間內包有潤滑材料微粒的狀態之突起，較柔軟，在將聚醯亞胺薄膜及支撐體加壓密接時，以比較弱的力變形。內包了潤滑材料的突起難以變形，雖阻礙聚醯亞胺薄膜與支撐體之密接，不過藉由將潤滑材料部分製成此種陷坑樣之形狀，而增強聚醯亞胺薄膜與支撐體之密接性，可更加提高聚醯亞胺薄膜與支撐體之剝離強度。

該酸處理係在含酸之藥液中將實施電漿處理的聚醯亞胺薄膜加以浸漬，或者藉由在實施電漿處理的聚醯亞胺薄膜塗布或噴灑該藥液來進行，此時亦可併用超音波洗淨等。又，藉由在聚醯亞胺薄膜之單面貼上保護薄膜之狀態，進行酸處理，而亦可進行僅單面之酸處理。以保護薄膜而言，可使用附黏著劑之PET薄膜或烯烴薄膜等。



以使用於該酸處理之酸而言，只要可僅蝕刻潤滑材料之物則佳，可例舉例如 HF、BHF 等為佳，該等通常作為水溶液使用。此係因為 HF 水溶液或 BHF 水溶液，具有溶解 SiO_2 或玻璃之作用為一般周知，在半導體業界被頻繁地使用。例如 HF 之 SiO_2 溶解效率經常被研究，10 質量 % HF 水溶液之 SiO_2 蝕刻率在常溫為 12 埃 / 秒左右為周知，80nm 左右之 SiO_2 潤滑材料係與藥液接觸 1 分左右而可充分處理。由此種真知灼見、使用實際成績，在進行 HF 水溶液或 BHF 水溶液所致酸處理之情形，較佳是將 SiO_2 作為潤滑材料，當然，潤滑材料種類並非限定於 SiO_2 。

藥液中之酸濃度較佳為 20 質量 % 以下，更佳為 3 至 10 質量 %。藥液中酸濃度過於稀薄時，則耗費蝕刻時間，生產性降低，過濃時，則蝕刻時間過快，造成必要以上之於藥液之曝曬。

在聚醯亞胺薄膜(加工前)增加電漿處理與酸處理之步驟，由處理之效率化觀點觀之，較佳為以輥對輥進行。由於在即使進行電漿處理之聚醯亞胺薄膜輥也存在潤滑材料，故作為輥之處理性係與電漿處理前同等。又，在以輥進行電漿處理後，在製成切片之後進行酸處理，在可簡便的實施之點較有用。

如上述，實施電漿處理及酸處理的聚醯亞胺薄膜之表面形態，在將其一面以後述之 AFM 法觀察時，每 $100 \mu\text{m}^2$ 具有直徑 10 至 500nm 之陷坑 2 至 100 個為佳，另一面之 Ra 較佳為 0.3nm 至 0.95nm，藉此，就具有提高

黏結性、且藉由與支撑體之無黏結劑之接合，積層而賦予合適的平滑程度的面。

在單面每 $100 \mu m^2$ 具有直徑 10 至 500nm 之陷坑 2 至 100 個的聚醯亞胺薄膜，在與支撑體之無黏結劑之接合積層中，就具有更適當的剝離強度。較佳為陷坑之數每 $100 \mu m^2$ 為 5 至 30 個，陷坑之直徑為 30 至 100nm。陷坑之直徑小於 10nm 之情形，黏結性提高效果變小，在超過 500nm 之情形，則結果進行過度的蝕刻，對聚醯亞胺薄膜強度帶來不良影響，或對黏結性提高亦難以顯現效果。陷坑之數小於 2 個之情形，則黏結性提高效果變小，在超過 100 個之情形，對聚醯亞胺薄膜強度帶來不良影響，且對黏結性提高亦難以顯現效果。

在聚醯亞胺薄膜之另一面之 Ra 為 0.3nm 至 0.95nm 之平滑面者，對於製作精緻的電氣電路或半導體裝置上特佳，例如 Ra 超過 2.0nm 之情形，成為不具有必要的平滑程度者，在其上所形成之金屬箔膜等，由黏結性、平滑性等之點會帶來不良影響。此種表面為平滑的聚醯亞胺薄膜，作為聚醯亞胺形成用聚醯胺酸溶液(聚醯亞胺先質溶液)，藉由併用添加了潤滑材料之物、及不添加或僅極少量添加之物來使用則可製造，亦可提供聚醯亞胺薄膜製作時之輥纏繞性或適宜之滑動性，而使聚醯亞胺薄膜製造亦容易。

<偶合劑處理>

在本發明之積層體之製造方法，在該支撑體與該聚醯亞胺薄膜為相向之面之至少一方，實施偶合劑處理，



形成偶合處理層。在本發明中偶合劑係指支撐體與聚醯亞胺薄膜之間以物理至化學方式介在其中，具有提高兩者間之黏結力的作用之化合物之意，一般而言含有周知作為矽烷系偶合劑、磷系偶合劑、鈦酸鹽(titanate)系偶合劑等之化合物。

偶合劑雖無特別限定，不過尤其是具有胺基或者環氧化基的矽烷偶合劑較佳。以矽烷偶合劑之較佳具體例而言，可例舉 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、3-三乙氧基矽烷基-N-(1,3-二甲基-亞丁基)丙基胺、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧丙基甲基二乙氧基矽烷、3-環氧丙氧丙基三乙氧基矽烷、乙烯三氯矽烷、乙烯三甲氧基矽烷、乙烯三乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧丙基三甲氧基矽烷、對苯乙烯三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧丙基甲基二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧丙基甲基二乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧丙基三乙氧基矽烷、3-丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(乙烯苄基)-2-胺基乙基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷鹽酸鹽、3-脲基丙基三乙氧基矽烷、3-氯丙基三甲氧基矽烷、3-氫硫丙基甲基二甲氧基矽烷、3-氫硫丙

基三甲氧基矽烷、雙(三乙氧基矽烷丙基)四硫化物、3-異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷、參-(3-三甲氧基矽烷丙基)異三聚氰酸酯、氯甲基苯乙基三甲氧基矽烷、氯甲基三甲氧基矽烷等。

以本發明所使用之偶合劑而言，除了上述之外，亦可例舉例如-1-氫硫-2-丙醇、3-氫硫丙酸甲酯、3-氫硫-2-丁醇、3-氫硫丙酸丁酯、3-(二甲氧基甲基矽烷)-1-丙烷硫醇、4-(6-氫硫己醯基(mercaptopentanoyl))苄基醇、11-胺基-1-十一烯硫醇、11-氫硫十一基膦酸、11-氫硫十一基三氟乙酸、2,2'-(乙烯二氧)二乙烷硫醇、11-氫硫十一基三(乙二醇)、(1-氫硫十一-11-基)四(乙二醇)、1-(甲基羧)十一-11-基)六(乙二醇)、羥十一基二硫化物、羧十一基二硫化物、羥基六-十二基二硫化物、羧十六基二硫化物、肆(2-乙基己基氧)鈦、二辛氧雙(辛烯乙二醇酯)鈦、三丁氧基單乙醯基丙酮酸鋯、單丁氧基乙醯基丙酮酸鹽雙(乙基乙醯乙酸酯)鋯、三丁氧基單硬脂酸鋯、乙醯烷氧基鋁二異丙醇鹽等。

以特佳的偶合劑而言，可例舉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、3-三乙氧基矽烷基-N-(1,3-二甲基-亞丁基)丙基胺、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧丙基甲基二乙氧基矽烷、3-環氧丙氧丙基三乙氧基矽烷、胺基苯基三甲氧基矽烷、



氨基苯乙基三甲氧基矽烷、氨基苯基氨基甲基苯乙基三甲氧基矽烷等。在製程特別要求高的抗熱性之情形，矽與氨基之間以芳香族連接為理想。

以實施偶合劑處理，而形成偶合處理層之方法而言，可採用：將偶合劑直接或者以溶劑等稀釋，在支撐體及/或聚醯亞胺薄膜予以塗布乾燥並熱處理之方法；以偶合劑本身或者以溶劑等稀釋的溶液中，浸漬支撐體及/或聚醯亞胺薄膜後，予以乾燥並熱處理之方法；在聚醯亞胺薄膜製作時添加，並在與聚醯亞胺薄膜製作之同時，進行偶合劑處理之方法等。較佳是適宜設定偶合劑之塗布量(附著量或含量)，以使所形成之偶合處理層之膜厚成為後述之厚度。熱處理時之條件，較佳為 50 至 250°C，更佳為 75 至 165°C，進一步較佳為 95 至 155°C 左右之溫度，較佳為加熱 30 秒以上、更佳為 2 分鐘以上、進一步較佳為 5 分鐘以上。加熱溫度過高時，會有偶合劑之分解乃至產生惰性化之情形，過低時，則固定為不充分。又即使加熱時間過長，亦會有同樣問題產生之情形，加熱時間之上限較佳為 5 小時，進一步較佳為 2 小時左右。此外，在進行偶合劑處理時，因處理中之 pH 會對性能大幅影響為周知，故適宜調整 pH 為理想。

<圖形形成>

本發明之積層體之製造方法，在該偶合劑處理之後，係藉由蝕刻，將偶合處理層之一部分予以惰性化處理並形成預定圖形。藉此，可意圖製出支撐體與聚醯亞胺薄膜間之剝離強度強的部分與弱的部分。此外，將偶合

處理層予以惰性化處理，係包含物理性地部分除去偶合處理層(所謂蝕刻)、物理性地微觀地遮蔽偶合處理層、將偶合處理層予以化學變性。

將偶合處理層一部分選擇性地惰性化處理，形成預定圖形之方法而言，在將因應預定圖形的部分以光罩暫時的被覆乃至屏蔽之後，全面實施蝕刻等，其後亦可設法除去光罩，可能的話，亦可設法以直接描繪(direct drawing)方式因應預定圖形進行蝕刻等。以光罩而言，一般而言，將使用作為光阻、光罩、金屬光罩等之物因應蝕刻方法適宜選擇使用亦可。

圖形形狀可因應積層之裝置種類等而適宜設定，並無特別限定。試舉一例如第3圖所示，如第3圖之(1)所示，僅積層體之外周部配置良好黏結部分10，在積層體內部配置易剝離部分20之圖形，或如第3圖之(2)所示，可例舉與積層體之外周部一起，在內部亦配置有線狀良好黏結部分10之圖形。

以該惰性化處理而言，較佳是進行選自包含鼓風處理、真空電漿處理、大氣壓電漿處理、電暈處理、活性輻射照射處理、活性氣體處理及藥液處理之群組中至少一種。

該鼓風處理係指將平均粒徑為 0.1 至 $1000\mu m$ 之微粒，與氣體乃至液體一起吹至標的物之處理之意。在本發明，較佳為於可能之範圍內使用平均粒徑小的微粒之鼓風處理。



該真空電漿處理係指，在因經減壓的氣體中放電所產生之電漿中，曝曬標的物，或者將因同放電而產生的離子衝撞標的物之處理之意。以氣體而言，可使用氖、氬、氮、氧、氟化碳、二氧化碳、氫等之單獨乃至混合氣體。

該大氣壓電漿處理係指藉由在大致大氣壓環境下之氣體中產生的放電而產生的電漿中使標的物曝曬，或者，將因同放電而產生的離子衝撞標的物之處理之意。以氣體而言可使用氖、氬、氮、氧、二氧化碳、氫等之單獨乃至混合氣體。

該電暈處理係指在大致大氣壓環境下之氣體中產生之電暈放電環境中，將標的物曝曬，或者因同放電而產生的離子衝撞標的物之處理之意。

該活性輻射照射處理係指照射電子束、 α 射線、X射線、 β 射線、紅外線、可見光、紫外線、雷射光照射處理等之輻射處理之意。此外，在進行雷射光照射處理之情形，尤其是以直接描繪方式進行處理較容易。此外在此情形，即使は可見光雷射，相較於一般可見光因具有遠遠大於的能量，故在本發明可作為活性輻射線之一種使用。

該活性氣體處理係指具有在偶合處理層中使之產生化學乃至物理性變化的活性的氣體，例如將標的物曝曬於鹵素氣體、鹵素化氫氣體、臭氧、高濃度之氧氣、氨水、有機鹼、有機酸等之氣體之處理之意。

該藥液處理係指具有在偶合處理層中使之產生化學乃至物理性變化之活性的液體，例如將標的物曝曬於鹼溶液、酸溶液、還原劑溶液、氧化劑溶液等之液體乃至溶液之處理之意。

尤其是，由生產性之觀點觀之，以該惰性化處理而言，較佳為使用組合活性輻射與光罩之方法、或組合大氣壓電漿處理與光罩之方法。以活性輻射處理而言，由經濟性、安全性之觀點，較佳為紫外線照射處理，亦即UV照射處理。又，只要是UV照射處理，藉由選擇具有UV透過性作為支撐體，而在支撐體進行偶合劑處理後，自與進行該處理之面為相反之面，經由直接繪圖乃至光罩進行UV照射。由以上可知，在本發明，根據UV照射進行惰性化處理為佳，茲詳細說明如下。

本發明中UV照射處理，係指在發生400nm以下波長之紫外線(UV光)之裝置中，裝入實施了偶合劑處理的聚醯亞胺薄膜及/或支撐體進行UV照射之處理，UV光波長較佳為260nm以下，進一步較佳為200nm以下之短波長。在氧存在之環境下照射此等短波長之UV光時，在試料(偶合處理層)施加UV光之能量，同時造成在試料附近處於激發狀態之活性的氧或臭氧發生，可更有效地進行本發明之惰性化處理。但是在170nm以下之波長，有必要考慮因氧所致UV光之吸收顯著之原因，與使UV光到達偶合處理層之原因。在完全無氧之環境之照射，因活性氧或臭氧所致表面改質(惰性化)之效果無法顯現，故UV光通過之同時，也需要下功夫於活性氧或臭氧

之到達。例如，除了藉由下功夫於在氮氣環境中放置 UV 光源，透過石英玻璃照射 UV 光等的裝置上，而將自石英玻璃至偶合處理層為止之距離縮短，抑制 UV 光之吸收等的工夫之外，使環境並非通常之大氣，而是作成控制氧量者，來控制 UV 光之氧吸收之方法；控制 UV 光源、偶合處理層間氣體之流動等，亦為控制 UV 光之透過與臭氧之發生量之有效方法。

UV 光之照射強度，在至少 150nm 至 400nm 之波長範圍使用具有感度之波峰的紫外線輻射強度計進行測定時，較佳為 5mW/cm^2 以上 200mW/cm^2 以下，用以防止支撐體之變質為理想。UV 光之照射時間較佳為 0.1 分鐘以上 30 分鐘以下，更佳為 0.5 鐘分以上，進一步較佳為 1 分鐘以上，特佳為 2 分鐘以上；更佳為 10 分鐘以下，進一步較佳為 5 分鐘以下，特佳為 4 分鐘以下。換算成累計輻射強度，較佳為 30mJ/cm^2 至 360000mJ/cm^2 ，更佳為 300mJ/cm^2 至 120000mJ/cm^2 ，進一步較佳為 600mJ/cm^2 至 60000mJ/cm^2 。

UV 照射處理時之圖形形成，係藉由意圖製作照射光之部分與不照射之部分來進行。以形成圖形之方法而言，可例舉製作屏蔽 UV 光之部分與不屏蔽之部分，或掃描 UV 光之方法等。為了使圖形之端點明確化，在遮斷 UV 光之同時以光罩覆蓋支撐體較有效。又，藉由 UV 雷射之平行光線來掃描亦為有效。

以可使用於 UV 照射處理之光源而言，並無特別限制，可例舉例如準分子燈、低壓汞燈、高壓汞燈、氬準

分子雷射、ArF 準分子雷射、KrF 準分子雷射、氳燈、XeCl 準分子雷射、XeF 準分子雷射、氳雷射、D₂ 燈等。其中較佳為準分子燈、低壓汞燈、氳準分子雷射、ArF 準分子雷射、KrF 準分子雷射等。

如上述，在經惰性化處理之偶合處理層，因被惰性化(蝕刻)與否，而形成圖形，該圖形包含：良好黏結部分，其係支撑體與聚醯亞胺薄膜之剝離強度較強之部分；與易剝離部分，其係支撑體與聚醯亞胺薄膜之剝離強度較弱之部分。例如如後述實施例 1 至 4、實施例 6 至 15 之例示，在將 γ -氨基丙基三甲氧基矽烷塗布於玻璃之情形，UV 未照射部成為剝離強度強的良好黏結部分，藉由因 UV 照射而破壞了氨基，而使剝離強度弱化，UV 照射部成為易剝離部分。由此可推測如後述之測定例 1 至 5 所示，係教示因 UV 照射而使氮(N)元素之原子百分比降低，接著，因碳(C)亦減少，故氨基、丙基被破壞。另一方面，例如如正丙基三甲氧基矽烷般，藉由無官能基之偶合劑，而在支撑體上形成偶合處理層之情形，相反地，藉由無進行 UV 照射之部分成為易剝離部分，而照射 UV 光破壞了丙基部分，而形成良好黏結部分。以支撑體而言，將玻璃作為基板在工業上較有利，在此情形，吾人亦考慮藉由 UV 照射而降低剝離強度者更為實用，不過因用途、使用基板、視為必要之剝離強度，而使 UV 光照射部分成為良好黏結部分。

<加壓加熱處理>

在本發明之積層體之製造方法，於該蝕刻之後，將該支撐體與該聚醯亞胺薄膜疊合予以加壓加熱處理。藉此，可將支撐體與聚醯亞胺薄膜黏結。

又，一般以獲得支撐體與聚醯亞胺薄膜之積層體之方法而言，吾人亦考慮在支撐體之上直接塗布聚醯亞胺清漆(上述聚醯胺酸溶液)，予以醯亞胺化而製膜之方法，不過在本發明，係將聚醯亞胺薄膜化後，積層於支撐體。此係，將聚醯胺酸溶液在支撐體上加熱，予以醯亞胺化時，例如雖然亦視支撐體而定，不過由於同心圓狀之膜厚分布易於發生，或聚醯亞胺薄膜之表面與內面之狀態(熱之傳導方式等)不同，故翹曲或來自支撐體之凸紋易於產生於一薄膜上，相對於此，若預先予以薄膜化，則因而可迴避該等問題。進一步，藉由設法將薄膜疊合於支撐體，而在可進行後述加壓加熱處理之範圍，於疊合前，預先在薄膜上形成裝置(電路等)亦為可行。

以加壓加熱處理之方法而言，例如將壓製、層合、輥層合等，一面增加溫度一面進行亦可。又，亦可應用在裝入可撓性袋之狀態下，予以加壓加熱之方法。尤其是使用輥進行之方法(輥層合等)較佳。

以加壓加熱處理時之壓力而言，較佳為 1 MPa 至 20 MPa，進一步較佳為 3 MPa 至 10 MPa。壓力過高時，會有損壞支撐體之虞，壓力過低時，則產生無密接之部分，會有黏結不充分之情形。以加壓加熱處理時之溫度而言為 150 °C 至 400 °C，進一步較佳為 250 °C 至 350 °C。溫

度過高時，會有在聚醯亞胺薄膜中造成損害之虞，溫度過低時，則密接力傾向於弱化。

又，加壓加熱處理雖可在大氣中進行，不過為了獲得全面穩定的剝離強度，較佳為在真空下進行。此時真空度，以通常油旋轉泵所致真空中度為充分，只要在 10 托以下左右即充分。

以可使用於加壓加熱處理之裝置而言，要進行真空中之壓製，則可使用例如井元製作所製之「11FD」等，而要在真空中之輥式之薄膜層合機或者成為真空後以薄的橡膠膜，進行對玻璃全面一次施加壓力的薄膜層合機等之真空層合，則可使用例如名機製作所製之「MVLP」等。

該加壓加熱處理可分離成為加壓製程與加熱製程來進行。在此情形，首先在比較低溫(例如小於 120°C 、更佳為 95°C 以下之溫度)下，將聚醯亞胺薄膜及支撐體加壓(較佳為 0.2 至 50MPa 左右)，確保兩者之密接，其後藉由在低壓(較佳為小於 0.2MPa、更佳為 0.1MPa 以下)或者常壓，於比較高溫(例如 120°C 以上，更佳為 120 至 250°C ，進一步較佳為 150 至 230°C)予以加熱，而可促進密接界面之化學反應，可積層聚醯亞胺薄膜與支撐體。

<應用>

在本發明之積層體之製造方法，作為應用例，可依照需要，藉由在積層體中之聚醯亞胺薄膜或積層體全體之膜厚方向設置貫通之孔部分，而亦可設置非聚醯亞胺部分。以該部分而言，雖無特別限定，不過較佳為以將



銅、鋁、銀、金等金屬作為主要成分之金屬所填充之物，以機械式之鑽頭或雷射穿孔所形成之空孔，及在空孔之壁面，使金屬膜藉由濺鍍或非電解電鍍晶種層 (electroless plating seed layer) 形成等而形成之物等。

(積層體)

本發明之積層體，係支撐體與聚醯亞胺薄膜經由偶合處理層而積層而成之積層體，具有良好黏結部分及易剝離部分，該等在該支撐體及該聚醯亞胺薄膜之間之剝離強度為不同，該良好黏結部分及該易剝離部分形成預定之圖形。藉此，成為即使在裝置製作時之高溫製程亦無剝離，而且在聚醯亞胺薄膜上製作裝置後，可容易自支撐體剝離聚醯亞胺薄膜之積層體。本發明之積層體，可根據本發明之積層體之製造方法而獲得，而就支撐體、聚醯亞胺薄膜、偶合處理層等之詳細內容係如上述。

本發明中良好黏結部分，係指藉由因有無照射 UV 光而改變表面之性質，而為支撐體與聚醯亞胺薄膜之剝離強度較強的部分之意。本發明中易剝離部分係指藉由因有無照射 UV 光而改變表面之性質，而包含無機物之基板與聚醯亞胺薄膜之剝離強度為弱的部分之意。

在本發明中，支撐體與聚醯亞胺薄膜之間之 180 度剝離強度，可因應在其上積層之裝置之種類或製程而適宜設定，並無特別限定，至少該易剝離部分之 180 度剝離強度，較佳為良好黏結部分之 180 度剝離強度之 1/2 以下，更佳為 1/5 以下。一般而論，良好黏結部分之 180 度剝離強度較佳為 0.5N/cm 以上 5N/cm 以下，更佳為

0.8N/cm 以上 2N/cm 以下。該易剝離部分之 180 度剝離強度較佳為 0.01N/°C m 以上 0.40N/cm 以下，更佳為 0.01N/cm 以上 0.2N/cm 以下。在此，易剝離部分之 180 度剝離強度之下限，係亦加進聚醯亞胺薄膜之彎曲能量等之值。本發明中 180 度剝離強度，可在實施例以後述方法測定。又，就在實施例之後述之抗熱剝離強度、抗酸剝離強度及抗鹼剝離強度而言，各為 0.5N/cm 以上 5N/cm 以下為理想，不過會因製程而使該要求之數字改變。

在本發明之積層體，在支撐體與聚醯亞胺薄膜之間，如先前技術，黏結劑層等並無介在其中，介在其中之物，係例如僅來自偶合劑之含有矽多至 10 質量 % 以上之物。而且因為支撐體與聚醯亞胺薄膜之中間層的偶合處理層可為非常地薄，故加熱中脫氣成分少，即使在濕製程也難以溶離，即使產生溶離也可得到僅限於微量的效果。又，偶合處理層，通常很多具有抗熱性之氧化矽成分，可獲得在 400°C 左右之溫度的抗熱性。

本發明之積層體中偶合處理層之膜厚，在本發明中，相較於支撐體、聚醯亞胺薄膜或者一般的黏結劑或黏著劑亦極薄，由機械設計的觀點觀之，係可忽略程度之厚度，原理上只要有最低限度、單分子層等級之厚度即為充分。一般係小於 400nm(小於 0.4 μ m)，較佳為 200nm 以下(0.2 μ m 以下)，進一步實用上較佳為 100nm 以下(0.1 μ m 以下)，更佳為 50nm 以下，進一步較佳為 10nm 以下。在期望盡可能減少偶合劑之製程，可為 5nm 以下。



但是，在小於 1nm 時，因有降低剝離強度、或產生部分不附著的部分之虞，故較佳為 1nm 以上。此外，偶合處理層之膜厚，可自橢偏儀 (Ellipsometry) 法或塗布時偶合劑溶液之濃度及塗布量來計算而求得。

(裝置結構體之製造方法)

本發明之裝置結構體之製造方法，係使用具有支撐體及聚醯亞胺薄膜之本發明之積層體，在為基材之聚醯亞胺薄膜上，形成裝置而成之結構體的製造方法。

在本發明之裝置結構體之製造方法，係在本發明之積層體之聚醯亞胺薄膜上形成裝置後，在該積層體之易剝離部分之聚醯亞胺薄膜上開出切口，將該聚醯亞胺薄膜自該支撐體剝離。

以在該積層體之易剝離部分之聚醯亞胺薄膜開出切口之方法而言，則有：以刀刃切斷聚醯亞胺薄膜之方法；藉由將雷射與該積層體相對地掃描而切斷聚醯亞胺薄膜之方法；藉由將水刀 (water jet) 及該積層體相對地掃描，而切斷聚醯亞胺薄膜之方法；藉由半導體晶片之切割 (dicing) 裝置，切割至若干玻璃層為止同時切斷聚醯亞胺薄膜之方法等，不過並無特別限定方法。

在該積層體之易剝離部分之聚醯亞胺薄膜開出切口時，在開出切口之位置，只要至少含有易剝離部分之一部分即可，基本上，通常依照圖形切斷。但是，欲正確地依照圖形在良好黏結部分與易剝離部分之境界切斷，因會產生誤差，故以提高生產性之點而言，在離圖形若干易剝離部分側者切割較佳。又，為避免在剝離前自行

剝離，亦有自該圖形切割出若干良好黏結部分之生產方式。再者，若設定良好黏結部分之寬度較狹窄，則可減少在剝離時殘存於良好黏結部分之聚醯亞胺薄膜，提高薄膜之利用效率，使相對於該積層體面積之裝置面積變多，提高生產性。再者，若預先在積層體之外周部之一部分設置易剝離部分，將該外周部作為切斷位置，實際上不開出切口而是剝離之方式，亦為本發明之極端的一種形式。

以自支撐體剝離聚醯亞胺薄膜之方法而言，並無特別限定，可採用以鑷子等自端捲開之方法；在附裝置之聚醯亞胺薄膜之切口部分之一邊黏貼黏著膠帶後，自其膠帶部分捲開之方法；將附裝置之聚醯亞胺薄膜之切口部分之一邊進行真空吸附後，自其部分捲開之方法等。此外，在剝離時，若在附裝置之聚醯亞胺薄膜之切口部分產生曲率小的彎曲，將會在該部分之裝置施加應力而有破壞裝置之虞，故以盡可能曲率大的狀態下剝離為理想。例如，可一邊捲繞一邊捲開曲率大的輶，或者使用使曲率大的輶位於剝離部分之位置的構成之機械，予以捲開為理想。

此外，本發明之裝置結構體(附裝置之聚醯亞胺薄膜)，可在製成最終製品之前預先固定增強構件。在此情形，可在自支撐體剝離後固定增強構件，較佳亦可在固定增強構件後，在聚醯亞胺薄膜開出切口並自支撐體剝離，或者在聚醯亞胺薄膜開出切口後，在該切口部分固定增強構件，其後予以剝離。在剝離之前固定增強構件之

情形，藉由考慮聚醯亞胺薄膜及增強構件之彈性率或膜厚，而可成為盡可能使應力難以施加於裝置部分之構成。

在剝離前固定增強構件之情形，以增強構件而言，較佳可使用高分子薄膜、極薄玻璃、SUS 等。高分子薄膜有保持裝置輕量性之優點，透明性、各種加工性、難以破裂性亦可例舉為進一步的優點。極薄玻璃有氣體障壁性、對藥品穩定性、透明性的優點。SUS 則有可電性地遮蔽之點、難以破裂等的優點。此外，以高分子薄膜而言，因為係已經通過必要之高溫之製程之後，故抗熱性之限制少，可選擇各式各樣的高分子薄膜。該等增強構件之固定，可藉由黏結或者黏著來進行。

本發明中，在為基材之聚醯亞胺薄膜上形成裝置之方法，依照先前周知之方法適宜進行即可。

本發明中以裝置而言，並無特別限制，例如光是電子電路用配線，除了電阻之外，還有線圈、冷凝器等的被動裝置、含有半導體元件等的主動裝置，及組合該等而成的電子電路系統。以半導體元件而言，可例舉太陽電池、薄膜電晶體、MEMS 元件、感測器、邏輯電路等。

例如使用了本發明之積層體的薄膜狀太陽電池，係將本發明之積層體之聚醯亞胺薄膜作為基材，在該基材上形成包含半導體的光電變換層的積層體 X。該積層體 X 具有將太陽光之能量變換成電能的光電變換層作為必須之構成，通常進一步具有用以擷取所得電能之電極層等。

以下說明將光電變換層以一對電極層夾持而成之積層結構，作為欲構成薄膜狀太陽電池而形成之上述積層體X之典型例。其中，即使光電變換層係無數層堆疊的構成等，只要是以 PVD 或 CVD 之製作，即可稱為本發明之太陽電池。當然，積層體X之積層結構，並非限定於以下所記載之態樣，亦可適宜參照先前技術之具有太陽電池的積層體之構成，亦可加成保護層或周知輔助方法。

在該一對電極層中之一層電極層(以下亦記載為內面電極層)，較佳為形成於聚醯亞胺薄膜基材之一主面上。內面電極層可藉由先前周知之方法，例如藉由CVD(化學蒸氣沉積)法或濺鍍法積層導電性無機材料來獲得。以導電性無機材料而言，可例舉鋁、金、銀、銅、鎳、不鏽鋼等之金屬薄膜或 In_2O_3 、 SnO_2 、 ZnO 、 Cd_2SnO_4 、ITO(添加錫於 In_2O_3 之物)等之氧化物半導體系之導電材料等。較佳為內面電極層為金屬薄膜。內面電極層之厚度並無特別限定，通常為30至1000nm左右。又亦可採用抽出一部分之電極，銀糊等不利用真空之膜形成法。

將太陽光之能量變換成電能之光電變換層，係包含半導體之層，其係包含由I族元素、III族元素及VI族元素所構成的化合物半導體薄膜(黃銅礦結構半導體薄膜)之 $CuInSe_2$ (CIS)膜，或於其中固體溶解鎵的 $Cu(In,Ga)Se_2$ (CIGS)膜(以下亦將兩者合稱為CIS系膜)、包含矽系半導體之層。矽系半導體可例舉薄膜矽層、非



晶矽層、多結晶矽層等。光電變換層亦可為具有包含不同半導體的複數層之積層體。又，亦可為使用了色素的光電變換層。進一步亦可為使用導電性聚合物或富勒烯(fullerence)等之有機化合物構成之有機薄膜半導體之物。

薄膜矽層係藉由電漿 CVD 法、熱 CVD 法、濺鍍法、簇離子束(ionized-cluster beam)法、蒸鍍法等而得之矽層。

非晶矽層係包含實質上不具結晶性之矽之層。實質上不具有結晶性者，可藉由即使照射 X 射線也不能供予繞射波峰而確定。獲得非晶矽層之方法屬周知，此種方法中例如包含電漿 CVD 法或熱 CVD 法等。

多結晶矽層係由包含矽之微小結晶之集合體所構成之層。與上述非晶矽層可藉由以 X 射線之照射而供予繞射波峰來區別。獲得多結晶矽層之方法屬周知，此種方法中包含使非晶矽進行熱處理之方法等。

光電變換層並不限於矽系半導體層，例如亦可為厚膜半導體層。厚膜半導體層係指由氧化鈦、氧化鋅、碘化銅等之糊所形成之半導體層。

以構成半導體材料作為光電變換層之方法而言，適宜採用周知之方法即可。例如在 200 至 500°C 之溫度下，可藉由在添加膦(PH_3)於 SiH_4 的氣體中，進行高頻電漿放電，而形成約 20nm 之 a-Si(n 層)，接著，以僅 SiH_4 氣體形成約 500nm 之 a-Si(i 層)，接著添加二硼烷(B_2H_6)於 SiH_4 而形成約 10nm 之 p-Si(p 層)。

在夾持光電變換層之一對電極層中，設置於與聚醯亞胺薄膜基材為相反側之電極層(以下亦稱為集電電極層)，可為將含有導電充填劑與黏著劑樹脂之導電性糊固定而成的電極層，亦可為透明電極層。以透明電極層而言，可適當使用 In_2O_3 、 SnO_2 、 ZnO 、 Cd_2SnO_4 、ITO(添加錫於 In_2O_3 之物)等之氧化物半導體系之材料。

如此可獲得為本發明適當態樣例之以透明電極/p型 a-Si/i 型 a-Si/n 型 a-Si/金屬電極/聚醯亞胺薄膜之順序積層而成之薄膜狀太陽電池。又，將 p 層作為 a-Si、n 層作為多結晶矽，製成在兩者間插入薄的無摻雜之 a-Si 層的結構亦可。尤其是製成 a-Si/多結晶矽系之混合型時，可改善對於太陽光光譜之感度。在太陽電池之製作，除了上述構成亦可再附加抗反射層、表面保護層等。

該薄膜電晶體(TFT)係指構成電晶體之半導體層及構成元件之絕緣膜、電極、保護絕緣膜等，堆積為薄膜而製作之物。與通常使用矽晶圓之矽作為半導體層之物有所區別。藉由將通常薄膜真空蒸鍍等之 PVD(物理蒸鍍)、電漿 CVD 等之 CVD(化學蒸鍍)等的利用真空之方法來製作。因此，含有並非如矽晶圓之單結晶之物。即使使用矽，亦為微結晶矽 TFT、高溫聚矽 TFT、低溫聚矽 TFT，並且包含氧化物半導體 TFT、有機半導體 TFT 等。

該 MEMS 元件係指利用 MEMS 技術而製作之物之意，包含噴墨印刷頭、掃描型探針顯微鏡用探針、LSI 探針儀(prober)用接觸器、無光罩曝光用光空間調制器、光

積體化元件、紅外線感測器、流量感測器、加速度感測器、MEMS 陀螺感測器(gyrosensor)、RF MEMS 開關、體內體外血壓感測器，而且包含使用柵光閥(grating light valve)、數位微型鏡裝置(digital micromirror device)等的視訊投影機(video projector)等。

以該感測器而言，係包含應變測量計(strain gauge)(應變規)、荷重元(load cell)、半導體壓力感測器、光感測器、光電元件、光電二極體、磁性感測器、接觸式溫度感測器、熱電阻體(thermistors)溫度感測器、電阻測溫體溫度感測器、熱電偶(thermocouple)溫度感測器、非接觸式溫度感測器、輻射溫度計、麥克風、離子濃度感測器、氣體濃度感測器、位移感測器(displacement sensor)、電位計、微差變壓位移感測器、旋轉角感測器、線性編碼器(linear encoder)、測速發電機(tacho generator)、旋轉編碼器、光位置感測器(PSD)、超音波距離計、靜電容量變位計、雷射都卜勒振動速度計、雷射都卜勒流速計、陀螺感測器、加速度感測器、地震感測器、一維影像・線性影像感測器、二維影像・CCD 影像感測器、CMOS 影像感測器、液・漏液感測器(leak sensor)、液探測感測器(水平感測器)、硬度感測器、電場感測器、電流感測器、電壓感測器、電力感測器、紅外線感測器、輻射線感測器、濕度感測器、臭味感測器、流量感測器、傾斜感測器、振動感測器、時間感測器、及複合該等感測器之複合感測器、或自以該等感測器檢測之值根據某些計算式，輸出其他物理量或感測值等的感測器等。

以該邏輯電路而言，亦含有以 NAND、OR 為基本之邏輯電路及藉時脈取得同步之物。

就以上詳述的本發明積層體之製造方法及本發明之裝置結構體之製造方法，使用圖示說明各自的一實施態樣時，則如第 1 圖、第 2 圖所示。

第 1 圖係表示本發明積層體之製造方法之一實施態樣之示意圖，(1)表示玻璃基板 1；(2)表示在玻璃基板 1 上塗布乾燥偶合劑，形成偶合處理層 2 之階段；(3)表示在設置 UV 遮光光罩 3 後，照射 UV 光之階段；(4)表示在照射 UV 光後，除去 UV 遮光光罩 3 之階段。在此，在偶合處理層 2 中 UV 曝光部成為 UV 照射部 5，其餘部分成為 UV 未照射部 4。(5)表示黏貼聚醯亞胺薄膜 6 的階段；(6)表示在 UV 照射部上之聚醯亞胺薄膜 7 開出切口，自玻璃基板 1 剝離的階段。

第 2 圖係表示本發明之裝置結構體之製造方法之一實施態樣之示意圖；(1)表示玻璃基板 1；(2)表示在玻璃基板 1 上塗布乾燥偶合劑，形成偶合處理層 2 之階段；(3)表示在設置 UV 遮光光罩 3 後，照射 UV 光的階段；(4)表示在 UV 光照射後，除去 UV 遮光光罩 3 的階段。在此偶合處理層 2 中 UV 曝光部成為 UV 照射部 5，其餘部分成為 UV 未照射部 4。(5)表示黏貼聚醯亞胺薄膜 6，其後製作裝置 8 於 UV 照射部上之聚醯亞胺薄膜 7 表面的階段；(6)表示在 UV 照射部上之聚醯亞胺薄膜 7 開出切口，自玻璃基板 1 剝離的階段。

本案係根據在 2011 年 4 月 15 日提出申請的日本國專利申請第 2011-091040 號，主張優先權及根據在 2011 年 10 月 31 日提出申請的日本國專利申請第 2011-239766 號，主張優先權之利益者。在 2011 年 4 月 15 日提出申請的日本國專利申請第 2011-091040 號之說明書之全部內容及在 2011 年 10 月 31 日提出申請的日本國專利申請第 2011-239766 號之說明書之全部內容，在本案為了參考而予以引用。

● 實施例

茲揭示實施例及比較例以更具體地說明本發明如下，不過本發明並非受以下之實施例所限定。此外，在以下實施例中，物性之評價方法係如下述。

<聚醯亞胺薄膜等之厚度>

聚醯亞胺薄膜及構成聚醯亞胺薄膜之各層(a 層、b 層)之厚度，係使用測微器(Feinpruf 公司製「Millitron 1245D」)測定。

<聚醯亞胺薄膜之拉伸彈性率、拉伸強度及拉伸斷裂彈性>

自作為測定對象之聚醯亞胺薄膜，切出流動方向(MD 方向)及寬度方向(TD 方向)各自 100mm×10mm 之長方形狀之試驗片，使用拉伸試驗機(島津製作所製「Autograph(R)；機種名 AG-5000A」)，在拉伸速度 50mm/分、夾盤間距離 40mm 之條件下，就 MD 方向、TD 方向之各方向，測定拉伸彈性率、拉伸強度及拉伸斷裂彈性。

<聚醯亞胺薄膜之線膨脹係數(CTE)>

就作為測定對象之聚醯亞胺薄膜之流動方向(MD 方向)及寬度方向(TD 方向)，以下述條件測定伸縮率，測定於 15°C 之間隔(30°C 至 45°C、45°C 至 60°C、……)之伸縮率/溫度，並進行該測定至 300°C 為止，將全測定值之平均值作為線膨脹係數(CTE)計算。

機器名：MAC 科學公司製「TMA4000S」

試料長度：20mm

試料寬度：2mm

升溫開始溫度：25°C

升溫結束溫度：400°C

升溫速度：5°C /分

氣體環境：氮

初負荷：34.5 g/mm²

<聚醯亞胺薄膜之評價：潤滑性>

將聚醯亞胺薄膜二片，以不同之面彼此間疊合(亦即，並非相同面彼此疊合，而是在作為薄膜輥纏繞時之纏繞的外面與纏繞的內面予以疊合)，將重疊的聚醯亞胺薄膜以拇指與食指夾持，輕輕地互相摩擦時，將聚醯亞胺薄膜與聚醯亞胺薄膜滑動之情形評價為「○」、不滑動之情形評價為「X」。此外在纏繞的外面彼此間或者纏繞的內面彼此間，雖然亦有不滑動之情形，不過此等並非評價項目。又，評價潤滑性時，乃除去聚醯亞胺薄膜單面之保護薄膜。



<聚醯亞胺薄膜之評價：輥纏繞性>

在將長形狀之聚醯亞胺薄膜以 2m/分之速度捲繞於纏繞輶(芯軸外徑：15cm)時，不產生皺褶而可圓滑地纏繞之情形評價為「○」；發生部分皺褶之情形評價為「△」；發生皺褶、或捲繞於輶，而無法圓滑地纏繞之情形評價為「X」。

<聚醯亞胺薄膜之評價：翹曲度>

自所得聚醯亞胺薄膜，切出 50mm×50mm 之正方形，作為薄膜試驗片。在切出薄膜試驗片時，設法使正方形各邊與薄膜長度方向及寬度方向一致，且以使正方形之中心在薄膜之寬度方向的(a)中央、(b)左端起相當於全寬長之 1/3 之點、(c)右端起相當於全寬長之 1/3 之點的位置，自 3 處切出。

靜置上述薄膜試驗片(a)至(c)，使其各自在平面上成為凹狀，測定四角落距離平面之距離(h_1 、 h_2 、 h_3 、 h_4 ：單位 mm)，將其平均值作為翹曲量(mm)。將該翹曲量除以試驗片各頂點至中心之距離(35.36mm)並以百分比(%)表示者($100 \times (\text{翹曲量 (mm)}) / 35.36$)作為翹曲度(%)，將薄膜試驗片(a)至(c)之翹曲度加以平均並求得。

<聚醯亞胺薄膜之評價：捲曲度>

將與使用於聚醯亞胺薄膜之翹曲度測定相同之薄膜試驗片(a)至(c)，於 250°C 之乾烘箱實施 30 分鐘熱處理，其後，就熱處理後之薄膜，與上述相同地測定翹曲度，將熱處理後薄膜之翹曲度(%)作為捲曲度。

<聚醯亞胺薄膜表面之陷坑數及陷坑直徑>

根據下述 AFM 法測定。亦即，聚醯亞胺薄膜表面陷坑數之計測係使用附有表面物性評價功能之掃描型探針顯微鏡(SII 奈米科技股份有限公司製「SPA300/nanonavi」)進行。計測係以 DFM 模式進行，懸臂係使用 SII 奈米科技股份有限公司製「DF3」或「DF20」，掃瞄器係使用 SII 奈米科技股份有限公司製「FS-20A」，掃描範圍為 $10 \mu\text{m}$ 四方、測定解析度為 1024×512 像素。就計測圖以附屬於裝置之軟體進行二次傾斜修正後，觀測陷坑部。如第 7 圖所示，陷坑係自平坦部隆起的凸狀部之中心成為凹陷形狀。因而，將隆起之最大高度之位置的剖面直徑(最大高度間之距離)設為陷坑部之直徑(在第 7 圖中，(1)係以顏色之濃淡表示聚醯亞胺薄膜凹凸之高度之圖(白色為高的位置、黑色為低的位置)；(2)係(1)之白線部之聚醯亞胺薄膜凹凸之剖面表示例；(3)係表示陷坑部之直徑)。接著，就任意 3 個陷坑部進行計測，求得陷坑部之直徑，並採用該等之平均值。

陷坑數係藉由將所得 $10 \mu\text{m}$ 四方之計測圖(AFM 圖)，用影像處理軟體「ImageJ」，進行微粒解析來測定。此外「ImageJ」係美國國立衛生研究所(NIH)所開發的開放原始碼之公有的影像處理軟體。詳言之，首先進行藉由某一臨界值區分較該臨界值之位置高的部分與低的部分之二種的 2 值化操作(參照第 8 圖之(2)、(3))。以此時之臨界值而言，係就 AFM 圖之高度方向之資訊，以分布之最大點為基準，自此處使用的潤滑材料粒徑之高 12% 之



位置(潤滑材料直徑為 80nm 之情形係高 10nm 之位置)作為臨界值。根據該 2 值化獲得僅黑白之影像(參照第 8 圖之(3))，將其中圓環形狀部分之數以影像處理求得。亦即，圓環形狀之識別，係藉由進行塗滿所環繞圓環內之操作，求得塗滿圓環內的影像(參照第 8 圖之(4))與將不塗滿的影像反轉者(參照第 8 圖之(5))之影像邏輯積(logical product)(參照第 8 圖之(6))，而可僅抽出圓環內(第 8 圖中(1)為以顏色之濃淡表示聚醯亞胺薄膜凹凸之高度的圖(白為高的位置、黑為低的位置)；(2)為(1)之白線部分之聚醯亞胺薄膜凹凸之剖面表示例(直線為臨界值)；(3)係以臨界值予以 2 值化之例；(4)係塗滿圓環部之例；(5)係將(3)反轉之例；(6)係(4)及(5)之邏輯積)。自該操作所得影像邏輯積之影像，計數直徑為 10 至 500nm 之陷坑，並計算陷坑數。接著，就任意的 3 處進行計測，求得陷坑數，並採用該等之平均值。

<聚醯亞胺薄膜表面之 Ra 值>

聚醯亞胺薄膜表面之 Ra 值(表面形態)之計測，係使用附有表面物性評價功能之掃描型探針顯微鏡(SII 奈米科技股份有限公司製「SPA300/ nanonavi」)進行。計測係以 DFM 模式進行，懸臂係使用 SII 奈米科技股份有限公司製「DF3」或「DF20」，掃瞄器係使用 SII 奈米科技股份有限公司製「FS-20A」，掃描範圍為 $10 \mu m$ 四方，測定解析度為 512×512 像素。就計測圖以附屬於裝置之軟體進行二次傾斜修正後，在含有伴隨於測定之雜訊之情形，適宜使用其他平坦化處理(例如平板(flat)處理)，

以附屬於裝置之軟體計算 Ra 值。就任意 3 處進行計測，求得 Ra 值，並採用該等之平均值。

<玻璃轉移溫度>

使用 DSC 微差熱分析裝置，自起因於室溫至 500°C 為止範圍之結構變化的吸熱放熱之有無，求得聚醯亞胺薄膜之玻璃轉移溫度。任一聚醯亞胺薄膜均無法觀察到玻璃轉移溫度。

<偶合處理層之厚度>

偶合處理層 (SC 層) 之厚度 (nm)，係就形成於已洗淨的矽晶圓上之偶合處理層之膜厚，用橢偏儀法，使用分光橢圓對稱計 (Photal 公司製「FE-5000」)，以下述條件測定。此外，在使用玻璃作為支撐體之情形，係使用在其他途徑洗淨的矽晶圓上，以與各實施例、比較例相同之方法，塗布乾燥偶合劑而得的試樣。

反射角度範圍：45° 至 80°

波長範圍：250 nm 至 800 nm

波長解析度：1.25 nm

點直徑 (spot diameter)：1 mm

$\tan \Psi$ ：測定精度 ± 0.01

$\cos \Delta$ ：測定精度 ± 0.01

測定方式：旋轉檢偏鏡法 (rotating analyzer method)

偏轉體角度 (deflector angle)：45°

入射角度：70° 固定

檢偏鏡：每 11.25° 為 0 至 360°

波長：250 nm 至 800 nm



以非線形最小平方法 (nonlinear least square) 所致擬合(fitting)計算膜厚。此時，以模型而言係 Air/薄膜/矽之模型，以

$$n = C_3 / \lambda^4 + C_2 / \lambda^2 + C_1$$

$$k = C_6 / \lambda^4 + C_5 / \lambda^2 + C_4$$

之式求得波長關係(wavelength dependence)C1至C6

<剝離強度>

剝離強度(180度剝離強度)係依照 JIS C6471 記載之180度剝離法，以下述條件測定。此外，供予該測定之試樣係相對於 100mm×1000mm 之支撑體(玻璃)，將聚醯亞胺薄膜之尺寸設計為 110mm×2000mm，藉此在單側設置聚醯亞胺薄膜之未黏結部分，將該部分作為「抓握處」。

裝置名稱：島津製作所公司製「Autograph AG-IS」

測定溫度：室溫

剝離速度：50mm/分

環境：大氣

測定試樣寬：1cm

(1)UV 未照射部之剝離強度

UV 未照射部之剝離強度之測定，除了不進行 UV 照射以外，與各實施例・比較例同樣地使用其他途徑製作的積層體。

(2) UV 照射部之剝離強度

UV 照射部之剝離強度之測定，係就進行 UV 照射的積層體之 UV 照射部進行。

(3) 抗熱剝離強度

抗熱剝離強度之測定，係使用將積層體(已進行 UV 照射的積層體)裝入氮氣環境的蒙孚爐，使其以升溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 加熱至 400°C ，就此在 400°C 保持 1 小時後，藉由打開蒙孚爐之爐門、在大氣中自然冷卻而得的試樣來進行。

(4) 抗酸性剝離強度

抗酸性剝離強度之測定係使用將積層體(已進行 UV 照射之積層體)在 18 質量 % 之鹽酸溶液中於室溫(23°C)浸漬 30 分鐘，水洗 3 次後予以風乾而得的試樣來進行。

(5) 抗鹼性剝離強度

抗鹼性剝離強度之測定，係使用將積層體(已進行 UV 照射之積層體)在 2.38 質量 % 之氫氧化四甲銨(TMAH)水溶液(室溫(23°C))中浸漬 30 分鐘，經 3 次水洗後予以風乾而得之試樣來進行。

<剝離後之薄膜翹曲度>

在積層體之 UV 照射部分開出切口，自支撑體剝離聚醯亞胺薄膜，自己剝離的聚醯亞胺薄膜中央部分切出 $50\text{mm} \times 50\text{mm}$ 之正方形，作為薄膜試驗片，將該試驗片之翹曲度(%)與上述聚醯亞胺薄膜之翹曲度同樣地測定，並作為剝離後之薄膜翹曲度。

<潤滑材料粒徑>

就製造例使用的潤滑材料(無機微粒)，以分散於溶劑(二甲基乙醯胺)之分散體之狀態，使用堀場製作所公司製雷射散射式粒度分布計「LB-500」，求得粒徑分布，計算體積平均粒徑。

<表面組成比>

表面組成比係以X射線光電子光譜分析(ESCA)測定。測定係使用Ulvac Phi公司製「ESCA5801MC」，以下述條件進行。在測定時，首先進行全元素掃描，在確認有無其他元素後，進行存在元素之區段掃描(narrow scan)，測定存在比率。此外，供作測定之試料，在充分進行預備排氣後予以投入測定室，根據離子照射等，在測定前並無進行刮去試樣表面等的操作。

激發X射線：鎂、 $K\alpha$ 射線

光電子脫離角度： 45°

分析直徑 = $\phi 800 \mu m$

通過能量：29.35eV(區段掃描)、187.75eV(全元素掃描)

步幅：0.125eV(區段掃描)、1.6eV(全元素掃描)

分析元素：碳、氧、氮、矽、全元素

真空度： 1×10^{-8} 托以下

[製造例1至2]

(聚醯胺酸溶液A1至A2之調製)

將具備氮導入管、溫度計、攪拌棒的反應容器內經氮取代後，添加223質量份之5-氨基-2-(對氨基苯基)苯

并 呃 咤 與 4416 質量份 N,N-二甲基乙醯胺，予以完全溶解，接著，與 217 質量份苯均四酸二酐一起，添加將作為潤滑材料之膠態二氧化矽分散於二甲基乙醯胺而形成之分散體（日產化學工業製「Snowtex（註冊商標）DMAC-ST30」），以使二氧化矽（潤滑材料）成為表 1 記載之添加量（相對於聚醯胺酸溶液中之聚合物固體成分總量之質量%），在 25°C 之反應溫度下攪拌 24 小時，獲得褐色且黏滯的聚醯胺酸溶液 A1 至 A2。

表 1

	單位	製造例 1	製造例 2
聚醯胺酸溶液		A1	A2
潤滑材料種類		二氧化矽	-
潤滑材料粒徑	μm	0.08	-
潤滑材料添加量	質量%	0.4	0

[製造例 3 至 4]

(聚醯胺酸溶液 B1 至 B2 之調製)

將具備氮導入管、溫度計、攪拌棒的反應容器內經氮取代後，添加使 545 質量份苯均四酸酐、及 500 質量份 4,4'-二胺基二苯醚溶解於 8000 質量份之 N,N-二甲基乙醯胺，並添加將作為潤滑材料之膠態二氧化矽分散於二甲基乙醯胺而形成之分散體（日產化學工業製「Snowtex（註冊商標）DMAC-ST30」），以使二氧化矽（潤滑材料）成為表 2 記載之添加量（聚醯胺酸溶液中相對於聚合物固體成分總量之質量%），保持溫度於 20°C 以下，同時攪拌 24 小時，獲得聚醯胺酸溶液 B1 至 B2。

表 2

	單位	製造例 3	製造例 4
聚醯胺酸溶液		B1	B2
潤滑材料種類		二氧化矽	-
潤滑材料粒徑	μm	0.08	-
潤滑材料添加量	質量%	0.4	0

[製造例 5 至 6]

(聚醯胺酸溶液 C1 至 C2 之調製)

將具備氮導入管、溫度計、攪拌棒的反應容器內經氮取代後，添加使 398 質量份 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、及 147 質量份對伸苯二胺溶解於 4600 質量份之 N,N-二甲基乙醯胺，並添加將作為潤滑材料之膠態二氧化矽分散於二甲基乙醯胺而形成之分散體(日產化學工業公司製「Snowtex(註冊商標)DMAC-ST30」)，以使二氧化矽成為表 3 記載之添加量(相對於聚醯胺酸溶液中聚合物固體成分總量之質量%)，在 25°C 之反應溫度攪拌 24 小時，獲得褐色且黏滯的聚醯胺酸溶液 C1 至 C2。

表 3

	單位	製造例 5	製造例 6
聚醯胺酸溶液		C1	C2
潤滑材料種類		二氧化矽	-
潤滑材料粒徑	μm	0.08	-
潤滑材料添加量	質量%	0.4	0

[製造例 7]

(聚醯胺酸溶液 D 之調製)

將具備氮導入管、溫度計、攪拌棒的反應容器內經氮取代後，裝入 16.1g(0.05mol)之 2,2'-雙(三氟甲基)聯

苯胺與 109g 之 N-甲基-2-吡咯啶酮，予以溶解，接著，將 11.2g(0.05mol)之 1,2,4,5-環己烷四羧酸二酐，在室溫以固體原樣分割添加，在室溫下攪拌 12 小時。其後，添加作為共沸溶劑之 40.0g 二甲苯，升溫至 180°C 進行 3 小時反應，並分離共沸的生成水。在確認水之分餾結束後，藉由經 1 小時升溫至 190°C 而除去二甲苯，獲得反應溶液。在該反應溶液添加將作為潤滑材料之膠態二氧化矽分散於二甲基乙醯胺而形成的分散體(日產化學工業公司製「Snowtex(註冊商標)DMAC-ST30」)，以使二氧化矽之添加量相對於聚醯胺酸溶液中之聚合物固體成分總量，成為 0.2 質量%，獲得聚醯胺酸溶液 D。

《薄膜製作例 1》

在作為製膜支撐體之聚對苯二甲酸乙二酯(PET)製薄膜(東洋紡織股份有限公司製「A-4100」)之無潤滑材料面上，使用切角塗布機塗布聚醯胺酸溶液 A1，以成為作為表 4 中「(b 層)厚度」表示之乾燥膜厚，在 110°C 乾燥 5 分鐘後，與 PET 製薄膜一起(未自 PET 製薄膜剝離)纏繞單層聚醯胺酸薄膜。

將與製膜支撐體之 PET 製薄膜一起纏繞的單層聚醯胺酸薄膜，安裝於製膜機之開捲部，使用切角塗布機塗布聚醯胺酸溶液 A2 於單層聚醯胺酸薄膜面，以成為作為表 4 中「(a 層)厚度」表示之乾燥膜厚，在 110°C 乾燥 20 分鐘，在製膜支撐體之 PET 製薄膜上獲得 2 層構成之多層聚醯胺酸薄膜。



其後，將所得 2 層構成之多層聚醯胺酸薄膜自製膜支撑體之 PET 製薄膜剝離，通過具有 3 個熱處理區域之針梳拉幅機，進行第一段 $150^{\circ}\text{C} \times 2$ 分鐘、第 2 段 $220^{\circ}\text{C} \times 2$ 分鐘、第 3 段 $475^{\circ}\text{C} \times 4$ 分鐘之熱處理，通過 500 mm 寬狹縫，獲得多層結構之聚醯亞胺薄膜 1。此外，熱處理後，作為可剝離的非聚醯亞胺保護薄膜係將單面具備微黏著層的 PET 薄膜(保護薄膜 A)層合於 a 層側(在本實施例係聚醯胺酸溶液 A2 側)之後予以纏繞。所得聚醯亞胺薄膜之特性如表 4 所示。

此外，該保護薄膜 A 系基於防止對薄膜表面之異物附著或損傷等之目的予以黏貼之物，在比較低溫下以輶對輶搬運時，或進行人工之處理時，保護薄膜 A 系在黏貼的狀態下進行操作。但是，例如在超過 130°C 之條件下進行壓製或層合等時，或在黏貼保護薄膜 A 之面實施各處理時，則是將此等保護薄膜 A 剝離後再進行各操作。

《薄膜製作例 2》

除了將聚醯胺酸溶液 A1、A2 之塗布量各自變更以成為表 4 所示乾燥膜厚以外，其他與薄膜製作例 1 同樣地獲得聚醯亞胺薄膜 2。所得聚醯亞胺薄膜之特性如表 4 所示。

《薄膜製作例 3》

除了替換聚醯胺酸溶液 A1 與 A2 之塗布順序(亦即，將 b 層以聚醯胺酸溶液 A2 形成、而 a 層以聚醯胺酸溶液 A1 形成)，同時變更聚醯胺酸溶液 A1、A2 之塗布量

以各自成為表 4 所示乾燥膜厚以外，其他與薄膜製作例 1 同樣地獲得聚醯亞胺薄膜 3。所得聚醯亞胺薄膜之特性如表 4 所示。

《薄膜製作例 4》

除了將聚醯胺酸溶液 A1、A2 之塗布量變更以各自成為表 4 所示乾燥膜厚以外，其他與薄膜製作例 1 同樣地獲得聚醯亞胺薄膜 4。所得之聚醯亞胺薄膜之特性如表 4 所示。

《薄膜製作例 5》

除了不塗布聚醯胺酸溶液 A2(亦即不形成 a 層)，並變更聚醯胺酸溶液 A1 之塗布量以成為如表 5 所示乾燥膜厚以外，其他與薄膜製作例 1 同樣地獲得聚醯亞胺薄膜 5。所得之聚醯亞胺薄膜之特性如表 5 所示。

《薄膜製作例 6》

除了將聚醯胺酸溶液 A1 變更為 B1，並變更聚醯胺酸溶液 A2 為 B2，同時變更聚醯胺酸溶液 B1、B2 之塗布量以各自成為表 5 所示乾燥膜厚以外，其他與薄膜製作例 1 同樣地獲得聚醯亞胺薄膜 6。所得聚醯亞胺薄膜之特性如表 5 所示。

《薄膜製作例 7》

除了變更聚醯胺酸溶液 A1 為 C1、變更聚醯胺酸溶液 A2 為 C2，同時變更聚醯胺酸溶液 C1、C2 之塗布量以各自成為表 5 所示乾燥膜厚以外，其他與薄膜製作例 1 同樣地獲得聚醯亞胺薄膜 7。所得之聚醯亞胺薄膜之特性如表 5 所示。

《薄膜製作例 8》

除了變更聚醯胺酸溶液 A1 為 C1，同時不塗布聚醯胺酸溶液 A2(亦即不形成 a 層)，並變更聚醯胺酸溶液 C1 之塗布量以成為表 5 所示乾燥膜厚以外，其他與薄膜製作例 1 同樣地獲得聚醯亞胺薄膜 8。所得聚醯亞胺薄膜之特性如表 5 所示。

《薄膜製作例 9》

除了將聚醯胺酸溶液 A1 變更為 D，同時不塗布聚醯胺酸溶液 A2(亦即，不形成 a 層)，並變更聚醯胺酸溶液 D 之塗布量以成為表 5 所示乾燥膜厚，進一步在第三段之熱處理中將溫度設為 280°C 以外，其他與薄膜製作例 1 同樣地獲得聚醯亞胺薄膜 9。所得聚醯亞胺薄膜之特性如表 5 所示。

《薄膜 10、11》

將市售之東麗杜邦公司製「Kapton(註冊商標)100H」作為薄膜 10，並將市售之宇部興產製「Upilex(註冊商標)25S」作為薄膜 11。

表 4

	製作例 1	製作例 2	製作例 3	製作例 4
(a 層用)聚醯胺酸溶液	A2	A2	A1	A2
(b 層用)聚醯胺酸溶液	A1	A1	A2	A1
(a 層)厚度(μm)	28	5	28	5
(b 層)厚度(μm)	7	25	7	5
(a)/(b)	4	0.2	4	1
薄膜 NO.	1	2	3	4
聚醯亞胺薄膜 厚度(μm)	35	30	35	10
聚醯亞胺薄膜 CTE(ppm/°C)*	3	3	3	2
聚醯亞胺薄膜 拉伸彈性率(Gpa)*	7.5	7.3	7.7	7.5
聚醯亞胺薄膜 拉伸強度(Mpa)*	440	430	450	430
聚醯亞胺薄膜 拉伸斷裂彈性(%)*	32	35	33	36
評價：潤滑性	○	○	○	○
評價：輶纏繞性	○	○	○	○
評價：翹曲度(%)	0.0	0.0	0.1	0.0
評價：捲曲度(%)	0.0	0.0	0.1	0.1

*表示流動方向(MD 方向)之值與寬度方向(TD 方向)之值的平均值。

表 5

	製作例 5	製作例 6	製作例 7	製作例 8	製作例 9
(a 層用)聚醯胺酸溶液	-	B2	C2	-	-
(b 層用)聚醯胺酸溶液	A1	B1	C1	C1	D
(a 層)厚度(μm)	0	7	7	0	0
(b 層)厚度(μm)	38	28	28	38	38
(a)/(b)	0	0.25	0.25	0	0
薄膜 NO.	5	6	7	8	9
聚醯亞胺薄膜 厚度(μm)	38	35	35	38	51
聚醯亞胺薄膜 CTE(ppm/°C)*	3	15	13	15	55
聚醯亞胺薄膜 拉伸彈性率(Gpa)*	7.5	4.1	8.2	8.1	3.6
聚醯亞胺薄膜 拉伸強度(Mpa)*	490	360	520	500	280
聚醯亞胺薄膜 拉伸斷裂彈性(%)*	35	65	52	49	54
評價：潤滑性	○	○	○	○	○
評價：輶纏繞性	○	○	○	○	○
評價：翹曲度(%)	0.0	0.8	0.3	0.3	0.2
評價：捲曲度(%)	0.0	1.4	0.5	0.4	0.5

*表示流動方向(MD 方向)之值與寬度方向(TD 方向)之值之平均值。



《薄膜處理例 1 至 4》

對於薄膜 1 至 4，在不含有各聚醯亞胺薄膜之潤滑材料的聚醯亞胺側(以聚醯胺酸溶液 A2 所形成之層側)之面實施真空電漿處理。以真空電漿處理而言，係採用使用平行平板型之電極的 RIE 模式、RF 電漿所致處理，設法在真空腔室內導入 O_2 氣體，並予以導入 13.56MHz 之高頻電力，處理時間為 3 分鐘。所得處理後之各聚醯亞胺薄膜之特性如表 6 所示。此外，在此所得處理後之各聚醯亞胺薄膜，因不實施酸處理(HF 處理)，故沒有觀察到陷坑。

《薄膜處理例 5 至 7》

對於薄膜 3 至 5，在含有各聚醯亞胺薄膜之潤滑材料的聚醯亞胺側(以聚醯胺酸溶液 A1 所形成之層側)之面，實施真空電漿處理，接著將同面進行酸處理後，藉由風乾並在 110°C 之加熱板上載置 1 小時，而進行脫水處理。以真空電漿處理而言，係採用使用了平行平板型之電極的 RIE 模式、RF 電漿所致處理，設法在真空腔室內導入 O_2 氣體，並導入 13.54MHz 之高頻電力，處理時間為 3 分鐘。接著，酸處理係藉由在 10 質量 % 之 HF 水溶液中浸漬 1 分鐘後予以洗淨、乾燥來進行。所得處理後之各聚醯亞胺薄膜之特性如表 7 所示。

《薄膜處理例 8、9》

對於薄膜 6、7，與上述薄膜處理例 1 同樣地實施真空電漿處理。所得處理後之各聚醯亞胺薄膜之特性如表 7 所示。此外在此所得處理後各聚醯亞胺薄膜，因無實施酸處理(HF 處理)，故沒有觀察到陷坑。

《薄膜處理例 10~14》

對於薄膜 7 至 11，與上述薄膜處理例 5 同樣地實施真空電漿處理、酸處理、風乾及脫水處理。所得處理後之各聚醯亞胺薄膜之特性如表 8 所示。

表 6

	薄膜處理例 1	薄膜處理例 2	薄膜處理例 3	薄膜處理例 4
薄膜 NO.	1	2	3	4
CTE(流動方向)(ppm/°C)	2.8	3.1	2.9	2.2
CTE(寬度方向)(ppm/°C)	3.0	3.0	3.1	2.0
拉伸彈性率(流動方向)(Gpa)	7.1	7.5	7.7	7.1
拉伸彈性率(寬度方向)(Gpa)	7.3	7.0	7.8	6.9

表 7

	薄膜處理例 5	薄膜處理例 6	薄膜處理例 7	薄膜處理例 8	薄膜處理例 9
薄膜 NO.	3	4	5	6	7
CTE(流動方向)(ppm/°C)	3.7	1.4	2.3	15.7	12.5
CTE(寬度方向)(ppm/°C)	2.9	2.0	3.1	15.2	13.2
拉伸彈性率(流動方向)(Gpa)	7.9	6.8	7.5	3.8	8.0
拉伸彈性率(寬度方向)(Gpa)	7.5	7.7	7.2	3.3	7.7
表面的陷坑數*	34	36	37	0	0
表面的陷坑直徑(nm)*	82	95	95	-	-
表面的 Ra 值(nm)	0.6	0.7	0.5	-	-

*陷坑數係每 $100 \mu m^2$ 之直徑 10nm 至 500nm 之陷坑之平均數值，陷坑直徑係其平均值。

表 8

	薄膜處理例 10	薄膜處理例 11	薄膜處理例 12	薄膜處理例 13	薄膜處理例 14
薄膜 NO.	7	8	9	10	11
CTE(流動方向)(ppm/°C)	12.9	15.4	3.9	16.3	13.5
CTE(寬度方向)(ppm/°C)	13.3	14.8	2.7	17.2	13.8
拉伸彈性率(流動方向)(Gpa)	4.3	8.7	3.6	4.1	8.9
拉伸彈性率(寬度方向)(Gpa)	3.7	8.5	3.5	3.9	8.7
表面的陷坑數*	30	14	35	12	24
表面的陷坑直徑(nm)*	109	112	115	470	104
表面的 Ra 值(nm)	0.5	0.6	0.6	0.7	0.6

*陷坑數係每 $100 \mu m^2$ 之直徑 10nm 至 500nm 之陷坑之平均數值，陷坑直徑係其平均值



(實施例 1 至 4)

在經氮取代的手套箱內使氮氣流經，同時將為矽烷偶合劑(SC 劑)之 3-胺基丙基三甲氧基矽烷以異丙基醇稀釋成為 0.5 質量%後，包含無機物之支撑體(基板)係預先在其他途徑洗淨、將乾燥的玻璃(Corning 公司製「Corning EAGLE XG」； $100\text{mm} \times 100\text{mm} \times 0.7\text{mm}$ 厚)設置於旋轉塗布機，將矽烷偶合劑(SC 劑)滴下於旋轉中央部，以 500rpm 予以旋轉，接著，藉由以 2000rpm 旋轉，而塗布使支撑體全面成為濕潤狀態後，成為乾燥狀態。將其在載置於清洗台(clean bench)內並加熱至 110°C 的加熱板上，加熱 1 分鐘，獲得具備厚度 11nm 之偶合處理層的偶合劑處理完畢之支撑體。

其後，在具備上述所得偶合處理層的支撑體之偶合處理層面，將切下 $70\text{mm} \times 70\text{mm}$ ($\square 70\text{mm}$)之圖形的聚醯亞胺薄膜作為掩罩載置，保留積層體之周邊各 15mm，在 $70\text{mm} \times 70\text{mm}$ ($\square 70\text{mm}$)之範圍內進行 UV 照射處理。

此外，UV 照射係使用 Lantechnical Service 股份有限公司製之 UV/O₃ 洗淨改質裝置(「SKB1102N-01」)與 UV 燈(「SE-1103GO5」)，自離該 UV 燈 3cm 左右之距離進行 4 分鐘。在照射時，於 UV/O₃ 洗淨改質裝置內並無裝入特別的氣體，UV 照射係在大氣環境、室溫下進行。此外，UV 燈係發出 185nm(可發生促進惰性化處理之臭氧的短波長)與 254nm 之波長之明線(bright line)，此時照度為 20mW/cm^2 左右(用照度計(「ORC UV-M03AUV」)於 254nm 之波長測定)。

其後予以疊合，以使 UV 照射處理後之支撐體之偶合劑處理。UV 照射處理面，與在薄膜處理例 1 至 4 所得處理後之聚醯亞胺薄膜之各處理面(在本實施例 1 至 4 係以聚醯胺酸溶液 A2 所形成之層側之面)為相向，藉由以迴轉泵成為 10^{-2} Pa 以下之真空度，在 300°C 以 10 MPa 之壓力進行 10 分鐘真空壓製，而進行加壓加熱處理，獲得本發明之積層體。

所得積層體之評價結果如表 9 所示。

此外，其他途徑係予以疊合，以使具備上述所得偶合處理層的支撐體之偶合劑處理面，與薄膜處理例 1 至 4 所得處理後之聚醯亞胺薄膜之各處理面(在本實施例 1 至 4 係以聚醯胺酸溶液 A2 所形成之層側之面)為相向，藉由與上述相同之真空壓製，進行加壓加熱處理，製作 UV 未照射部之剝離強度測定用試樣。

(實施例 5)

除了作為包含無機物之支撐體(基板)係使用厚度 $0.725\mu\text{m}$ 之矽晶圓(Si 晶圓)以外，其他與實施例 2 同樣地獲得本發明之積層體。

所得積層體之評價結果如表 9 所示。

此外，就該實施例 2 以外之各實施例，除了作為包含無機物之支撐體係使用矽晶圓以替代玻璃以外，其他同樣地進行以獲得積層體，不過所得積層體之評價結果均與將各玻璃製成支撐體時大致相同。



(實施例 6 至 15)

除了作為與支撐體疊合之薄膜處理後之聚醯亞胺薄膜係使用處理例 5 至 14 所得之處理後之聚醯亞胺薄膜，予以疊合以使偶合劑處理完畢玻璃之偶合劑處理面與各處理後聚醯亞胺薄膜之各處理面為相向以外，其他與實施例 1 同樣地獲得本發明之積層體。

所得積層體之評價結果如表 10、表 11 所示。

(實施例 16 至 17)

除了在 150°C 進行輥層合後，藉由將加壓加熱處理在大氣中、於 300°C 且 8 MPa 之壓力，壓製 20 分鐘來進行以外，其他與實施例 2 或實施例 10 同樣地獲得本發明之積層體。

所得積層體之評價結果如表 12 所示。

(實施例 18 至 20)

除了在 100°C 以輥壓(線壓) 20 N/cm (作為加壓有效寬度 5 mm 之有效推定壓 0.4 MPa 左右)，以輥層合予以加壓後，藉由將加壓加熱處理在 200°C 之乾烘箱中，於常壓加熱 1 小時來進行以外，其他與實施例 2、實施例 9 或實施例 10 同樣地獲得本發明之積層體。

所得積層體之評價結果如表 12 所示。

表 9

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5
聚醯亞胺薄膜 NO.	1	2	3	4	2
薄膜處理	1	2	3	4	2
無機物支撐體材質	玻璃	玻璃	玻璃	玻璃	矽晶圓
SC 處理層厚度(nm)	11	11	11	11	11
UV 未照射部分剝離強度(N/cm)	2.0	2.4	2.5	2.1	2.4
UV 照射部分剝離強度(N/cm)	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2
抗熱剝離強度(N/cm)	2.1	2.0	2.6	2.1	2.2
抗酸性剝離強度(N/cm)	1.8	2.0	2.0	2.4	1.6
抗鹼性剝離強度(N/cm)	1.9	1.8	2.3	1.5	2.1
剝離後的薄膜翹曲度(%)	0.2	0.3	0.2	0.1	0.0

表 10

	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10
聚醯亞胺薄膜 NO.	3	4	5	6	7
薄膜處理	5	6	7	8	9
無機物支撐體材質	玻璃	玻璃	玻璃	玻璃	玻璃
SC 處理層厚度(nm)	11	11	11	11	11
UV 未照射部分剝離強度(N/cm)	2.4	1.5	1.8	3.0	1.9
UV 照射部分剝離強度(N/cm)	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2
抗熱剝離強度(N/cm)	1.6	1.5	1.4	2.4	1.4
抗酸性剝離強度(N/cm)	1.5	1.2	1.6	3.0	1.9
抗鹼性剝離強度(N/cm)	1.8	1.8	1.9	3.1	2.1
剝離後的薄膜翹曲度(%)	0.2	0.3	0.2	1.2	0.7

表 11

	實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14	實施例 15
聚醯亞胺薄膜 NO.	7	8	9	10	11
薄膜處理	10	11	12	13	14
無機物支撐體材質	玻璃	玻璃	玻璃	玻璃	玻璃
SC 處理層厚度(nm)	11	11	11	11	11
UV 未照射部分剝離強度(N/cm)	2.1	1.9	2.6	2.2	1.7
UV 照射部分剝離強度(N/cm)	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1
抗熱剝離強度(N/cm)	2.2	1.5	1.7	1.9	1.9
抗酸性剝離強度(N/cm)	1.9	2.2	1.2	2.2	2.3
抗鹼性剝離強度(N/cm)	1.6	1.7	1.6	1.9	1.6
剝離後的薄膜翹曲度(%)	0.6	1.0	0.5	5.4	3.2



表 12

	實施例 16	實施例 17	實施例 18	實施例 19	實施例 20
聚醯亞胺薄膜 NO.	2	7	2	6	7
薄膜處理	2	9	2	8	9
無機物支撐體材質	玻璃	玻璃	玻璃	玻璃	玻璃
SC 處理層厚度(nm)	11	11	11	11	11
UV 未照射部分剝離強度 (N/cm)	2.4	2.9	2.8	3.5	2.2
UV 照射部分剝離強度 (N/cm)	0.2	0.3	0.3	0.3	0.2
抗熱剝離強度(N/cm)	2.1	2.2	2.7	3.2	1.8
抗酸性剝離強度(N/cm)	2.1	3.1	2.5	3.0	1.6
抗鹼性剝離強度(N/cm)	1.9	3.0	2.6	3.0	1.6
剝離後的薄膜翹曲度(%)	0.3	4.5	0.1	5.4	2.4

(實施例 21)

● 使用日本 Creates 公司製自動塗布式旋轉塗布機「MSC800-C-AD 型」，在玻璃板(Corning 公司製「Corning EAGLE XG」：370×470mm×0.7mm 厚)上，塗布正丙基三乙氧基矽烷之 0.5 質量 % 異丙醇溶液，以 2000 次旋轉震離(shake off)溶液後停止旋轉，將取出的玻璃板放入經乾燥氮氣取代的 120°C 之乾烘箱中 15 分鐘，而進行矽烷偶合劑處理，並形成厚度 40nm 之矽烷偶合處理層。

● 在具有所得偶合處理層的處理完畢玻璃板上，重疊不鏽鋼製之金屬遮罩(具有經由 5mm 寬之屏蔽部使 68mm ×110mm 之長方形之開口部，配置成陣列狀之圖形之物，在表面實施絕緣塗布之物)，並確認金屬遮罩與玻璃板之間無間隙，與實施例 1 相同之方法進行 UV 照射。

其後，將以薄膜處理例 9 所得之處理薄膜切成 350mm×450mm，使其薄膜處理面與玻璃板之處理面為相向，與玻璃板一起，設置於 MCK 公司製之輥層合機，在將玻璃板加熱至 80°C 之狀態下，進行線壓 50N/cm(有效推定壓 1MPa 左右)層合，獲得薄膜/玻璃之暫時積層體。

將該薄膜/玻璃暫時積層體在 125°C 之乾烘箱中進行 10 分鐘預備加熱後，在 180°C 之烘箱中加熱 30 分鐘，獲得本發明之積層體。

所得積層體之評價結果如表 13 所示。

(實施例 22)

除了將惰性化處理變更成為下述大氣壓電漿處理以外，其他與實施例 21 同樣地獲得本發明之積層板。

大氣壓電漿處理係使用大氣壓電漿處理裝置，其具有為直接型且在縫隙狀之水平方向，使長頭以自動式在工件 (work) 上移動之型式之機構，將流量比為氮/氧 = 95/5(常壓體積比)之混合氣體作為處理氣體，放電輸出以 2kW 進行。玻璃板曝曬於電漿之時間為大致 60 秒左右。

所得積層體之評價結果如表 13 所示。

(實施例 23)

除了將惰性化處理變更為下述之電暈處理以外，其他與實施例 21 同樣地獲得本發明之積層板。

電暈處理係使用春日電機公司製之傳送帶 (conveyor) 式處理裝置，在大氣中於 40w/m^2 進行 3 分鐘。

所得積層體之評價結果如表 13 所示。

(實施例 24)

除了在實施例 22，變更使用的聚醯亞胺薄膜成為以薄膜處理例 14 所得之薄膜以外，其他與實施例 22 同樣地獲得本發明之積層板。

所得之積層體之評價結果如表 13 所示。



(實施例 25)

除了在實施例 23，將使用的聚醯亞胺薄膜變更為薄膜處理例 14 所得之薄膜以外，其他與實施例 23 同樣地獲得本發明之積層板。

所得積層體之評價結果如表 13 所示。

表 13

	實施例 21	實施例 22	實施例 23	實施例 24	實施例 25
聚醯亞胺薄膜 NO.	7	7	7	11	11
薄膜處理	9	9	9	14	14
無機物支撑體材質	玻璃	玻璃	玻璃	玻璃	玻璃
SC 處理層厚度(nm)	40	40	40	40	40
惰性化處理	UV 臭氧處理	大氣壓電漿處理	電暈處理	大氣壓電漿處理	電暈處理
惰性化未處理部分的剝離強度(N/cm)	3.2	3.0	2.7	2.8	3.1
惰性化處理部分的剝離強度(N/cm)	0.6	0.6	0.4	0.5	0.5
抗熱剝離強度(N/cm)	2.9	2.8	2.7	2.7	3.0
抗酸性剝離強度(N/cm)	3.0	2.9	2.5	2.6	2.8
抗鹼性剝離強度(N/cm)	2.9	3.0	2.4	2.6	2.9

(實施例 26)

使用實施例 1 所得之積層板，模擬進行在積層板之薄膜上使用了低溫聚矽的薄膜電晶體陣列製作。使用預定之測試圖形，將作為平坦化層兼氣體屏蔽層之以反應性濺鍍法形成的氧化矽層；作為源電極、汲電極層之以濺鍍法形成的鉭層、障壁金屬 (barrier metal) 層；作為半導體層之以 CVD 法形成的非晶形矽層，予以積層。接著，藉由在 400°C 進行 75 分鐘退火處理，而使矽層微多結晶化後，重疊作為閘絕緣層之 SiN 層、作為閘電極層之鋁。此外，各自之層係因應預定之測試圖形，以掩罩 (masking) 乃至光微影法予以圖形化，製成模擬的裝置：薄膜電晶體陣列。裝置部分係形成於惰性化處理時之 UV

照射部(光罩之開口部分)。在以上之製程中，積層體係在真空環境、高溫下，曝曬於使用於光微影法之光阻液、顯影液、蝕刻液、剝離液，不過聚醯亞胺層不必自玻璃層剝離即有良好的製程適性。

接著，因應使用於惰性化處理時之光罩之圖形，在UV未照射部(光罩之屏蔽部)與UV照射部(光罩之開口部)之境界線，在聚醯亞胺薄膜開出切口，剝離形成有裝置之部分。在剝離時，藉由以薄的刀刃將端點稍微掀起，將薄膜與玻璃之界面，以使刀刃之刀面抄入(plowing-in)般推進，而可快速地剝離。剝離時玻璃與薄膜之角度大致為15至20度左右。此外，就所屏蔽的5mm寬之部分亦同樣地嘗試剝離，不過要不使聚醯亞胺薄膜破裂而剝離則有困難。

(比較例1至3)

除了使用薄膜製作例1、2、7所得之薄膜NO.1、2、7之各薄膜(不實施電漿處理之聚醯亞胺薄膜)，並予以疊合以使各自不含有潤滑材料之側相向於玻璃以外，其他與實施例1同樣地獲得比較用之積層體。

所得積層體之評價結果如表14所示。

(比較例4至5)

除了在支撐體中不實施偶合劑處理以外，其他與實施例2或10同樣地，獲得比較用之積層體。

所得積層體之評價結果如表14所示。此外，表中「無法測定」係表示在處理乃至測定中途，使聚醯亞胺薄膜剝離了之情形。



表 14

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
聚醯亞胺薄膜 NO.	1	2	7	2	7
薄膜處理	無	無	無	2	9
無機物支撐體材質	玻璃	玻璃	玻璃	玻璃	玻璃
SC 處理層厚度(nm)	11	11	11	無	無
UV 未照射部分剝離強度(N/cm)	0.2	0.2	0.3	0.1	0.1
UV 照射部分剝離強度(N/cm)	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1
抗熱剝離強度(N/cm)	無法測定	無法測定	無法測定	無法測定	無法測定
抗酸性剝離強度(N/cm)	0.1	0.1	0.1	無法測定	無法測定
抗鹼性剝離強度(N/cm)	0.1	0.1	0.1	無法測定	無法測定

(比較例 6 至 7)

除了不進行 UV 照射處理以外，其他與實施例 2 或 10 同樣地獲得比較用之積層體。

所得積層體之評價結果如表 15 所示。此外，表中「無法測定」係表示在處理乃至測定中途，使聚醯亞胺薄膜剝離了之情形。

就該積層體，雖欲在聚醯亞胺薄膜開出切口，自支撐體剝離該薄膜，不過無法順利地剝離，要是強行剝離，則薄膜破裂。

表 15

	比較例 6	比較例 7
聚醯亞胺薄膜 NO.	2	7
薄膜處理	2	9
無機物支撐體材質	玻璃	玻璃
SC 處理層厚度(nm)	11	11
UV 未照射部分剝離強度(N/cm)	2.5	2.3
UV 照射部分剝離強度(N/cm)	無 UV 照射部分	無 UV 照射部分
抗熱剝離強度(N/cm)	2.8	1.2
抗酸性剝離強度(N/cm)	1.7	2.2
抗鹼性剝離強度(N/cm)	1.9	2.0

(比較例 8)

在玻璃(Corning 公司製「Corning EAGLE XG」； $100\text{mm} \times 100\text{mm} \times 0.7\text{mm}$ 厚)之中央部，黏貼直徑 80mm 之圓形 PET 薄膜製保護薄膜之狀態下，設置於旋轉塗布機，與實施例 1 同樣，將矽烷偶合劑滴下於旋轉中央部在 500rpm 旋轉，接著藉由在 2000rpm 予以旋轉，而予以塗布使支撐體全面成為濕潤狀態後，成為乾燥狀態。將其在載置於清洗台內並加熱至 110°C 的熱板上經 1 分鐘加熱後，剝離保護薄膜，獲得僅在周圍塗布矽烷偶合劑的玻璃基板。

接著，在矽烷偶合劑塗布面，重疊薄膜處理例 1 所得處理後聚醯亞胺薄膜之處理面，以迴轉泵設定 10^{+2}Pa 以下之真空度，在 300°C 且 10MPa 之壓力，進行 10 分鐘真空壓製，而進行加壓加熱處理，獲得比較用之積層體。在此不進行 UV 照射。

所得積層體之矽烷偶合劑處理部分之黏結強度係與實施例 1 之 UV 未照射部分同等之 2.1N/cm 。就玻璃基板中央部之矽烷偶合劑未塗布部分，則完全無黏結。又，在進行該積層體之抗熱剝離強度試驗時，就有積層體中央部分之薄膜/玻璃間大幅膨脹。又，就抗酸性剝離強度試驗、抗鹼性剝離強度試驗，亦同樣地在薄膜/玻璃間產生氣泡(blister)。

(測定例 1 至 5)

將作為支撐體(基板)之矽晶圓切斷成 $50\text{mm} \times 50\text{mm}$ ($\square 50\text{mm}$)之物準備 5 片，將其充分地洗淨後，與實施例 1



同樣地，塗布矽烷偶合劑後，以 110°C 之加熱板加熱，形成厚度 11nm 之偶合處理層。接著，除了在該偶合處理層之面，變更 UV 照射時間以外，其他與實施例 1 相同條件進行 UV 照射，測定所得各試樣之表面組成比。結果如表 16 所示。此外，氮表面組成比率係將 UV 照射前(測定例 1)之氮原子百分比設為 100，UV 照射後之氮原子百分比(%)之值以百分比表示者。

表 16

	測定例 1	測定例 2	測定例 3	測定例 4	測定例 5
無機物支撐體材質	矽晶圓	矽晶圓	矽晶圓	矽晶圓	矽晶圓
SC 處理層厚度(nm)	11	11	11	11	11
UV 照射時間(秒)	0	10	30	120	1800
原子百分比 C(%)	47	44	38	17	4
原子百分比 N(%)	10	7	6	2	0.1
原子百分比 O(%)	24	32	37	53	59
原子百分比 Si(%)	19	18	19	28	37
氮表面組成比率(%)	100	67	58	22	0.1

(應用例)

將實施例 1 至 15 及各比較例所得之各積層體，被覆具有開口部的不鏽鋼製之框，並固定於濺鍍裝置內之基板保持架。

藉由固定基板保持架及積層體之支撐體成為密接，在基板保持架內使冷媒流動，而能設定積層體之薄膜溫度，並設定積層體之薄膜之溫度為 2°C 。首先在薄膜表面實施電漿處理。電漿處理條件係在氮氣中，設定頻率 13.56MHz ，輸出 200W 、氣體壓 1×10^{-3} 托之條件，使處理時溫度為 2°C 、處理時間為 2 分鐘。接著，在頻率 13.56MHz ，輸出 450W 、氣體壓 3×10^{-3} 托之條件下，使用鎳-鉻(鉻 10 質量 %)合金之靶，在氮環境下，根據 DC

磁控管濺鍍法，以 $1\text{nm}/\text{秒}$ 之速率，形成厚度 11nm 之鎳鉻合金被膜(接 地層 (ground surface layer))。接著，冷媒在基板保持架中流動，使基板濺鍍面之內面，控制於 3°C ，並藉由與基板保持架之 SUS 板接觸之狀態，而設定積層體之薄膜之溫度於 2°C ，並進行濺鍍。接著，以 $10\text{nm}/\text{秒}$ 之速率蒸鍍銅，形成厚度 $0.22\mu\text{m}$ 之銅薄膜。如此自各薄膜獲得附基底金屬薄膜形成薄膜之積層板。此外，銅及 NiCr 層之厚度可藉由螢光 X 線法來確認。

其後，藉由將自各薄膜之附基底金屬薄膜形成薄膜之積層板固定於銅製之框，使用硫酸銅鍍敷浴，浸漬於電解鍍敷液(硫酸銅 80g/l 、硫酸 210g/l 、HCl、光澤劑少量)，使電流動 $1.5\text{A}\text{dm}^2$ ，而形成厚度 $4\mu\text{m}$ 之塗厚(thick coat)銅鍍敷層(塗厚層)。接著在 120°C 進行 10 分鐘熱處理，予以乾燥，獲得金屬化聚醯亞胺薄膜・支撐體積層體。

對於所得各金屬化聚醯亞胺薄膜・支撐體積層體，在塗布乾燥光阻(Shipley 公司製「FR-200」)後，以玻璃光罩予以密接曝光，進一步以 1.2 質量 %KOH 水溶液顯影。其後，以含有 HCl 及過氧化氫之氯化銅之蝕刻線，以 40°C 、 2kgf/cm^2 之噴灑壓進行蝕刻，形成線/空間 = $20\mu\text{m}/20\mu\text{m}$ 之線列作為測試圖形。接著，實施無電鍍鍍錫至 $0.5\mu\text{m}$ 厚後，在 125°C 進行 1 小時退火處理。接著，將已形成的圖形以光學顯微鏡觀察，評價有無塌陷、圖形殘留、圖形剝離等。

在使用實施例 1 至 15 之聚醯亞胺薄膜積層體之情形，可獲得無塌陷、無圖形殘留、無圖形剝離等的良好圖形。又，其後，進一步在以氮取代的蒙孚爐內，以升溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 升溫至 400°C 後，在 400°C 保持 1 小時，其後即使予以自然降溫，亦無膨脹、剝離等發生。

相對於此，在使用各比較例之聚醯亞胺薄膜積層體之情形，則均產生薄膜剝離，無法獲得良好的圖形。

由以上應用例之結果可確認，依照本發明之製造方法，支撐體與聚醯亞胺薄膜之剝離強度經適當調整的積層體，可耐受金屬化等之各步驟，在其後之圖形製作亦可形成良好的圖形。

產業上可利用性

本發明之製造方法所得積層體，在積層裝置時，藉由切下易剝離部分之聚醯亞胺薄膜，而可容易自支撐體剝離。而且，該等積層體亦可耐受金屬化等之步驟，即使在其後之圖形製作，亦可獲得良好的圖形。因此，本發明之積層體，可有效地使用在極小極薄的聚醯亞胺薄膜上之裝置結構體等之製造過程，在極薄的絕緣性、抗熱性、尺寸穩定性優異的高分子薄膜上，可形成精度良好的電路或裝置。因此，在感測器、顯示裝置、探針、積體電路、及該等複合裝置、非晶形矽薄膜太陽電池、硒或 CIGS 系化合物半導體薄膜太陽電池基板及使用該等的太陽電池等裝置結構體之製造上極為有用，對產業界之貢獻極大。

【圖式簡單說明】

第 1 圖(1)~(6)係表示本發明積層體之製造方法之一實施態樣之示意圖。

第 2 圖(1)~(6)係表示本發明之裝置結構體之製造方法之一實施態樣之示意圖。

第 3 圖(1)~(2)係表示圖形例之示意圖。

第 4 圖係表示陷坑部之 AFM 圖。

第 5 圖係第 4 圖所示陷坑部之直線部分中的剖面 AFM 圖。

第 6 圖係含有陷坑部之 AFM 圖($10 \mu m$ 四方)。

第 7 圖(1)~(2)係用以說明陷坑部直徑之測定方法之說明圖。

第 8 圖(1)~(6)係用以說明陷坑數之測定方法之說明圖。

【主要元件符號說明】

- 1 玻璃基板
- 2 偶合處理層
- 3 UV 光遮斷光罩
- 4 偶合處理層 UV 未照射部
- 5 偶合處理層 UV 照射部
- 6 聚醯亞胺薄膜
- 7 偶合處理層 UV 照射部上之聚醯亞胺薄膜
- 8 裝置
- 10 良好黏結部分
- 20 易剝離部分



七、申請專利範圍：

1. 一種積層體之製造方法，其係至少由支撑體與聚醯亞胺薄膜所構成的積層體之製造方法，其特徵為

作為該聚醯亞胺薄膜，係使用在至少相向於該支撑體之面上實施電漿處理的薄膜，在該支撑體與該聚醯亞胺薄膜為相向之面之至少一面實施偶合劑處理，形成偶合處理層，接著，在偶合處理層之一部分實施惰性化處理，形成預定之圖形後，將該支撑體與該聚醯亞胺薄膜疊合，進行加壓加熱處理。

2. 如申請專利範圍第 1 項之積層體之製造方法，其中作為該惰性化處理，係進行選自包含鼓風處理、真空電漿處理、大氣壓電漿處理、電暈處理、活性輻射線照射處理、活性氣體處理及藥液處理之群組中至少一種。

3. 如申請專利範圍第 2 項之積層體之製造方法，其中該惰性化處理係至少進行 UV 照射處理。

4. 如申請專利範圍第 1 項之積層體之製造方法，其中該加壓加熱處理係使用輶進行。

5. 如申請專利範圍第 1 項之積層體之製造方法，其中該加壓加熱處理係在真空下進行。

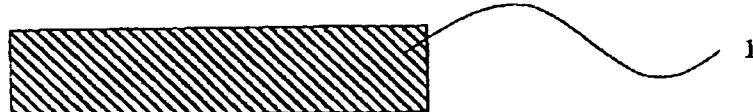
6. 如申請專利範圍第 1 項之積層體之製造方法，其中該加壓加熱處理係分離成為加壓製程與加熱製程進行，在小於 120 °C 之溫度加壓後，在低壓或者常壓，於 120 °C 以上之溫度加熱。

- 7.如申請專利範圍第1項之積層體之製造方法，其中該聚醯亞胺薄膜係使用在該電漿處理之後實施酸處理的薄膜。
- 8.如申請專利範圍第1項之積層體之製造方法，其中作為該聚醯亞胺薄膜，係使用藉由含有具有苯并噁唑結構的芳香族二胺之二胺類，與四羧酸類之反應所得之薄膜。
- 9.一種積層體，其係經由偶合處理層，積層支撑體與聚醯亞胺薄膜而成之積層體，其特徵為具有該支撑體與該聚醯亞胺薄膜間之剝離強度為不同的良好黏結部分及易剝離部分，該良好黏結部分與該易剝離部分形成預定之圖形，該易剝離部分中支撑體與聚醯亞胺薄膜間之180度剝離強度，係在該良好黏結部分中支撑體與聚醯亞胺薄膜間之180度剝離強度的1/2以下。
- 10.如申請專利範圍第9項之積層體，其中該聚醯亞胺薄膜，係藉由含有具有苯并噁唑結構之芳香族二胺之二胺類與四羧酸類之反應所得之薄膜。
- 11.一種裝置結構體之製造方法，其係製造在聚醯亞胺薄膜上形成裝置而成之結構體的方法，其特徵為設定使用具有支撑體與聚醯亞胺薄膜之如申請專利範圍第9或10項之積層體，在該積層體之聚醯亞胺薄膜上形成裝置後，在該積層體之易剝離部分之聚醯亞胺薄膜開出切口，自該支撑體剝離該聚醯亞胺薄膜。

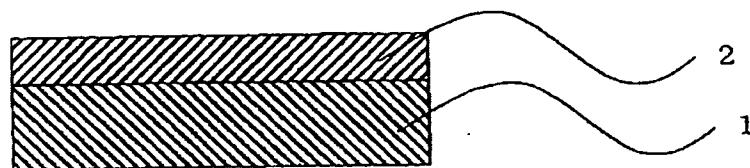
八、圖式：

· 第1圖

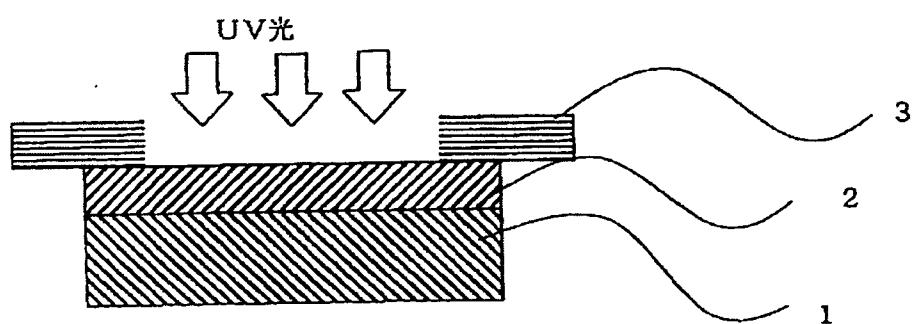
(1)



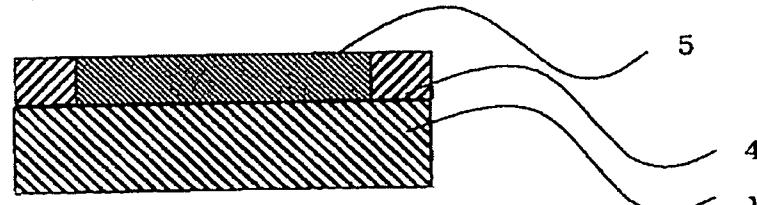
(2)



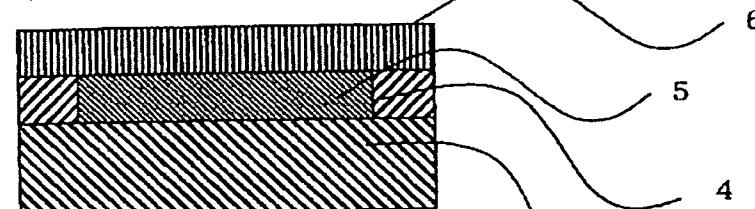
(3)



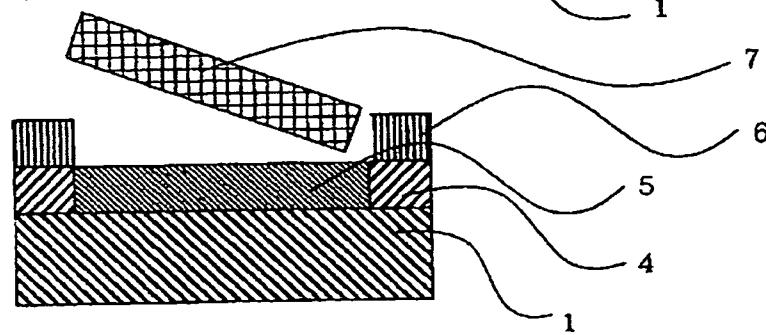
(4)



(5)

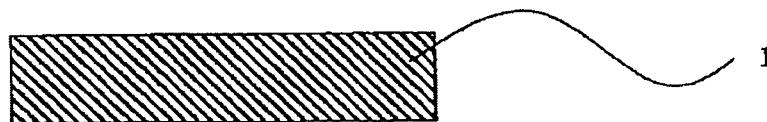


(6)

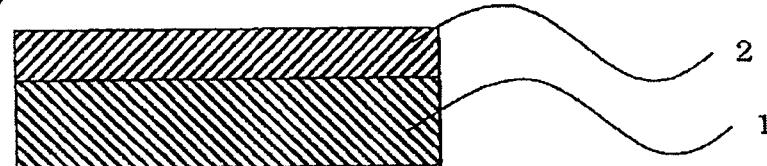


第2圖

(1)

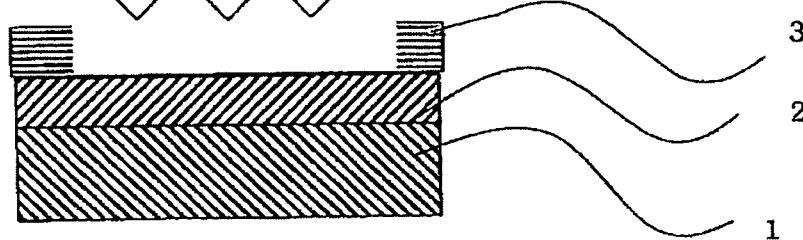


(2)

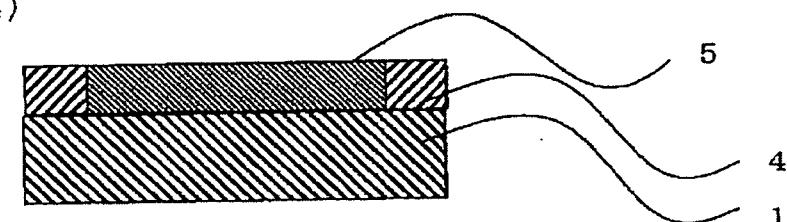


(3)

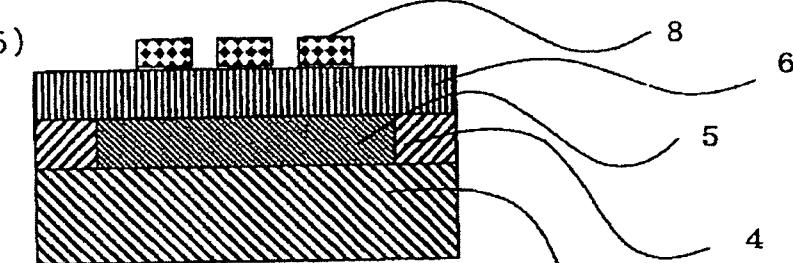
UV光



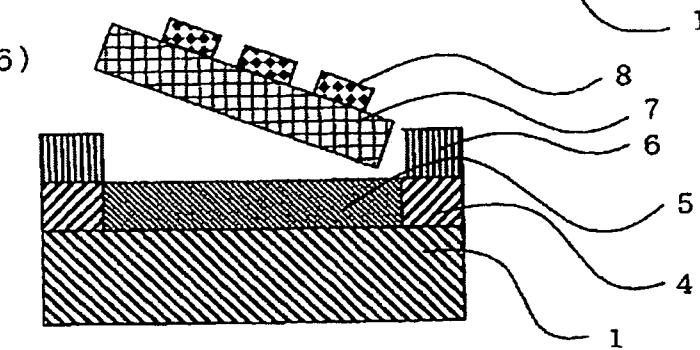
(4)



(5)

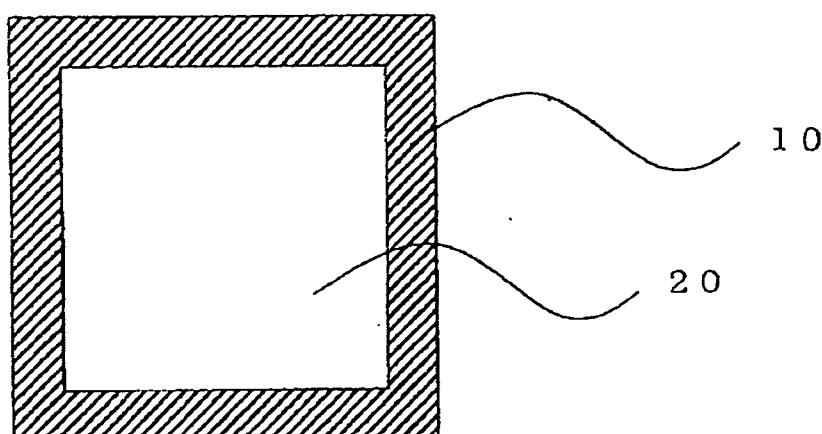


(6)



第3圖

(1)



(2)

