



(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 I524991 B

(45) 公告日：中華民國 105 (2016) 年 03 月 11 日

(21) 申請案號：103103257

(22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 28 日

(51) Int. Cl. : **B32B17/10 (2006.01)****B32B7/04 (2006.01)**

(30) 優先權：2013/02/04 日本

2013-019565

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

日本

(72) 發明人：奧山哲雄 OKUYAMA, TETSUO (JP) ; 土屋俊之 TSUCHIYA, TOSHIYUKI (JP) ;

中瀨勝貴 NAKASE, KATSUKI (JP) ; 前田鄉司 MAEDA, SATOSHI (JP)

(74) 代理人：周良謀；周良吉

(56) 參考文獻：

TW 201127620A

TW 201238762A

TW 201244937A

審查人員：陳建安

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 44 頁

(54) 名稱

疊層體、疊層體之製造方法、及可撓性電子元件之製造方法

(57) 摘要

本發明之課題係提供一種外觀品質良好的疊層體及此等之製法，該疊層體係用於在將聚醯亞胺薄膜、聚酯薄膜等高分子薄膜疊層於無機基板而形成元件後進行藉由剝離以形成可撓性電子元件。本發明之解決方法係藉由在玻璃板等無機基板隔著氣相形成矽烷偶合劑層，接著與經活性化處理之高分子薄膜重疊，藉由加壓加熱而得到在無機基板間異物少的疊層體。所得之疊層體能以良好產率形成電子元件，並且可藉由從無機基板剝離而有效率地製作可撓性電子元件。

## 發明摘要

※ 申請案號：103103257

※ 申請日：103.1.28

※IPC 分類：B32B 17/10 (2006.01)  
B32B 7/04 (2006.01)

## 【發明名稱】(中文/英文)

疊層體、疊層體之製造方法、及可撓性電子元件之製造方法

## 【中文】

本發明之課題係提供一種外觀品質良好的疊層體及此等之製法，該疊層體係用於在將聚醯亞胺薄膜、聚酯薄膜等高分子薄膜疊層於無機基板而形成元件後進行藉由剝離以形成可撓性電子元件。

本發明之解決方法係藉由在玻璃板等無機基板隔著氣相形成矽烷偶合劑層，接著與經活性化處理之高分子薄膜重疊，藉由加壓加熱而得到在高分子薄膜/無機基板間異物少的疊層體。所得之疊層體能以良好產率形成電子元件，並且可藉由從無機基板剝離而有效率地製作可撓性電子元件。

## 【英文】

無。

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：無。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：無。

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

無。

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

疊層體、疊層體之製造方法、及可撓性電子元件之製造方法

## 【技術領域】

### 【0001】

本發明係關於在剛性的暫時支撐用無機基板上暫時固定可撓性的高分子薄膜而作成疊層體，其次在高分子薄膜上形成各種電子元件後，將高分子薄膜連同電子元件部剝離，得到可撓性電子元件之製造技術及該疊層體。

## 【先前技術】

### 【0002】

作為資訊通訊器材(播放設備、行動無線、行動通訊設備等)、雷達、高速資訊處理裝置等之電子零件，使用半導體元件、MEMS 元件、顯示器元件等功能元件(元件)，此等以往一般係形成或搭載於玻璃、矽晶圓、陶瓷基材等無機基板上。然而，近年來要求電子零件的輕量化、小型、薄型化、可撓化，已有人嘗試在高分子薄膜上形成各種功能元件。

### 【0003】

在高分子薄膜表面形成各種功能元件，係以利用高分子薄膜特性之可撓性的所謂捲繞式製程(roll to roll process)加工為理想。然而，在半導體產業、MEMS 產業、顯示器產業等業界中，至今係以將晶圓基底或玻璃基板基底等剛性的平面基板作為對象之製程技術為主流。因此，為了利用既有的基本架構以在分子薄膜表面形成各種功能元件，設計了將高分子薄膜貼合於由無機物(玻璃板、陶瓷板、矽晶圓、金屬板等)所構成之剛性的支撐體，在形成所欲的元件後自支撐體剝離之製程。

### 【0004】

一般在形成功能元件之步驟中，大多採用較高的溫度。例如，形成多晶矽或氧化物半導體等功能元件係採用 200~500°C 左右的溫度範圍。為了去氫化，製作低溫多晶矽薄膜電晶體有需要 450°C 左右的加熱之情形。製作

氫化非晶矽薄膜亦需要 200~300°C 左右的溫度範圍。在此所例示之溫度範圍，雖然對於無機材料而言並非太高的溫度，然而對於高分子薄膜、或一般高分子薄膜之貼合所利用之接著劑而言可說是相當高的溫度。在將先前所述之高分子薄膜貼合於無機基板，並且於形成功能元件後進行剝離之手法中，其為所用之高分子薄膜或貼合所用之接著劑、黏著劑亦要求充分耐熱性之原因，然而以現實問題而言，目前在該高溫區域可供實用的高分子薄膜有限，又，以往的貼合用接著劑、黏著劑則無具有充分的耐熱性者。

#### 【0005】

由於無法得到在無機基板暫時貼附高分子薄膜之耐熱接著方法，在該用途中，已知在無機基板上塗佈高分子薄膜之溶液或前驅物溶液，並且使其在無機基板上乾燥・硬化而進行薄膜化以使用於該用途之技術。然而，藉由該方法所得之高分子膜脆弱而易裂，因此多有在從無機基板剝離時破壞功能元件之情形。尤其剝離大面積之元件的難度極高，幾乎不可能得到滿足工業需求的產率。

本發明者等鑑於如此事態，提案一種將耐熱性優異、強韌且可薄膜化之聚醯亞胺薄膜，隔著偶合劑貼合於由無機物所構成之支撐體(無機層)而成的疊層體，作為用於形成功能元件之高分子薄膜與支撐體的疊層體(專利文獻 1~3)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

#### 【0006】

[專利文獻 1]日本特開 2010-283262 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2011-011455 號公報

[專利文獻 3]日本特開 2011-245675 號公報

#### 【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

#### 【0007】

根據上述專利文獻 1~3 所記載之疊層體，可不使用所謂接著劑、黏著劑之類的要素而貼合高分子薄膜與無機基板，並且即使將該疊層體暴露於

製作薄膜元件所必要的高溫，亦不會發生高分子薄膜之剝離。因此藉由將該疊層體供予以往的在玻璃板或矽晶圓等無機物的基板上直接形成電子元件之製程，可以在高分子薄膜上製作電子元件，並且可藉由將高分子薄膜從無機基板剝離來實現可撓性的電子元件。

#### 【0008】

然而，該技術尚餘如下所示之工業生產上的課題。

尤其當進行高精細電子元件之製作時，產率成爲課題。當高分子薄膜與無機基板間混入異物時，在異物上及其周邊，會產生將異物比擬爲支柱的帳篷狀結構。這會在高分子薄膜與無機基板之間產生空隙，產生部分未接著處。被關在該空隙之氣體，由於在加熱環境下或減壓環境下會膨脹，因此成爲膨脹缺陷(亦稱爲起泡)之原因。又，由於空隙部分未接著，當巨觀上掌握接著強度時，接著強度之變動變大。

存在異物的附近，高分子薄膜本身成爲隆起之狀態，尤其當實施光蝕刻法之圖案形成、或如微接觸印刷(microcontact printing)之高精細圖案時，會成爲阻礙要素，而發生無法進行良好的電子元件形成之情形。

#### 【0009】

該異物可藉由無機基板表面與高分子薄膜表面之清淨化、以及作業環境之純淨化而減少。然而，以該技術之本質上的問題點而言，有時起因於矽烷偶合劑本身而產生異物。在所例示之先前技術中，記載有在無機基板以液狀直接塗佈矽烷偶合劑之溶劑溶液的例子。本案發明者等發現矽烷偶合劑會受到操作環境所存在的水分等之影響，容易生成凝集體，在所例示之直接塗佈方法中，亦會在無機基板塗佈於溶液中等非故意生成之矽烷偶合劑的凝集體，結果成爲該凝集體作爲異物、與矽烷偶合劑一同散布於無機基板上之狀態。該異物所致之負面影響如先前所述。

#### 【0010】

本發明係著眼於如上所述之情形所完成者，其係藉由根本性地改變矽烷偶合劑之塗佈方法，而防止矽烷偶合劑的凝集體附著於無機基板，並供給外觀品質優異、高分子薄膜/無機基板間之接著力經均質化之疊層體，解決工業生產上之課題者。

再者，根據本發明，高分子薄膜剝離後之無機基板表面的粗糙度小，

可在簡單的洗淨操作後再塗佈矽烷偶合劑而作為基板活用，顯著地提升無機基板的再生性。

[解決課題之方法]

【0011】

本發明者等為了解決前述課題而專心檢討，結果發現藉由以氣相進行對無機基板之矽烷偶合劑塗佈，可提供高分子薄膜與無機基板之間未插入異物之良好的疊層體，以結果而言可製作產率良好之高精細可撓性電子元件，並且改善無機基板之再生性，而完成本發明。

【0012】

換言之，本發明包含以下構成。

1.一種疊層體，其係高分子薄膜與無機基板隔著矽烷偶合劑層接合之疊層體，其中存在於該高分子薄膜與該無機基板之間的長徑  $10\mu\text{m}$  以上之異物個數為  $3$  個/ $\text{cm}^2$  以下，且該高分子薄膜與該無機基板之接著強度為高分子薄膜之破裂強度的  $1/2$  以下。

2.如 1.所記載之疊層體，其中前述異物為包含矽原子之異物。

3.如 1.或 2.所記載之疊層體，其中前述高分子薄膜為厚度  $3\mu\text{m}$  以上之聚醯亞胺薄膜。

4.如 1.至 3.中任一項所記載之疊層體，其中前述無機基板為面積  $1000\text{cm}^2$  以上之玻璃板。

5.如 1.至 4.中任一項所記載之疊層體，其中前述矽烷偶合劑為每一分子具有 1 個矽原子之化學結構。

6.如 1.至 5.中任一項所記載之疊層體，其係高分子薄膜與無機基板隔著矽烷偶合劑層接合之疊層體，其中具有該高分子薄膜與該無機基板之間的接著強度相異的良好接著部分與易剝離部分，且該良好接著部分與該易剝離部分形成規定的圖案。

【0013】

7.一種疊層體之製造方法，其特徵為具有下述(1)~(3)之步驟：

(1)藉由使無機基板暴露於汽化之矽烷偶合劑，在無機基板上形成矽烷偶合劑層之步驟；

(2)在該矽烷偶合劑層重疊表面經活性化處理之高分子薄膜之步驟；

(3)藉由加熱加壓而接著兩者之步驟。

8.一種疊層體之製造方法，其特徵為具有下述(1)~(3)之步驟：

(1)藉由使無機基板暴露於汽化之矽烷偶合劑，在無機基板上形成矽烷偶合劑層之步驟；

(2)在該矽烷偶合劑層上塗佈高分子之溶液或高分子前驅物溶液之步驟；

(3)乾燥·加熱該高分子溶液或該高分子前驅物溶液以作成高分子薄膜而得到疊層體之步驟。

9.如 7.或 8.所記載之疊層體之製造方法，其中前述(1)之步驟係在約略大氣壓下進行。

10.如 7.或 8.所記載之疊層體之製造方法，其中前述(1)之步驟係在減壓下進行。

11.如 7.至 10.中任一項所記載之疊層體之製造方法，其中前述疊層體具有前述高分子薄膜與前述無機基板之間的接著強度相異的良好接著部分與易剝離部分，且該良好接著部分與該易剝離部分形成規定的圖案。

12.如 11.所記載之疊層體之製造方法，其中藉由在形成前述矽烷偶合劑層時，遮蔽前述無機基板的一部分，前述良好接著部分與前述易剝離部分形成規定的圖案。

13.如 11.所記載之疊層體之製造方法，其中藉由在形成前述矽烷偶合劑層後，在矽烷偶合劑層的一部分照射活性能量射線，前述良好接著部分與前述易剝離部分形成規定的圖案。

#### 【0014】

14.一種可撓性電子元件之製造方法，其特徵為使用以如 7.至 10.中任一項所記載之製造方法所得之疊層體，在該疊層體之高分子薄膜上形成電子元件，其次，將該高分子薄膜連同該電子元件從無機基板剝離。

15.一種可撓性電子元件之製造方法，其特徵為使用以如 11.至 13.中任一項所記載之製造方法所得之疊層體，

在該疊層體之高分子薄膜中相當於前述易剝離部分的部分之上形成電子元件，

其次，沿著該疊層體之該易剝離部分的外圍，在該高分子薄膜作出切



口，將該高分子薄膜連同電子元件從無機基板剝離。

**[發明效果]**

**【0015】**

根據本發明，可得到在聚合物薄膜與無機基板之間未插入異物之良好的疊層體，以結果而言均質化了聚合物薄膜與無機基板之接著強度。

再者，根據本發明，對於矽烷偶合劑層，可在形成該矽烷偶合劑時以規定的圖案遮蔽無機基板的一部分，或者在形成矽烷偶合劑層後，對於矽烷偶合劑層的一部分沿著規定的圖案照射活性能量射線照射，有意地得到接著力的有/無、或強/弱，而可在形成電子元件時，利用所欲的圖案區分作成具有在元件形成製程時不發生聚合物薄膜的剝離的程度的充分接著力的良好接著部分、以及可較容易地剝離聚合物薄膜之易剝離部分，沿著該易剝離部分周邊作出切口，能剝離該區域所形成之功能元件部分。

此外，本發明之聚合物薄膜剝離後的無機基板表面具有高度的平滑性，亦具有可藉由較簡單的洗淨操作，再度形成矽烷偶合劑層，而作為疊層體之材料使用之效果。

更佳為在本發明中，若使用具有高耐熱性之聚合物薄膜，則可不使用耐熱性差的接著劑或黏著劑而貼合，在形成功能元件時使用 180°C 以上、較佳為 230°C 以上、進一步更佳為 260°C 以上的高溫來形成元件。一般而言，由於半導體、介電體等係在高溫形成時較能得到薄膜品質良好的薄膜，因此可期待形成更高性能的功能元件。根據本發明，可有利於製造在薄膜基材上形成介電體元件、半導體元件、MEMS 元件、顯示器元件、發光元件、光電轉換元件、壓電轉換元件、熱電轉換元件等元件之可撓性電子元件。

**【圖式簡單說明】**

無。

**【實施方式】**

**【0016】**

(疊層體及製造方法)

本發明之疊層體係至少使用無機基板、矽烷偶合劑及聚合物薄膜，而

由此等所構成之疊層體。

【0017】

<無機基板>

在本發明中，使用無機基板作為高分子薄膜之支撐體。無機基板只要是可作為由無機物所構成之基板使用的板狀物即可，例如可列舉以玻璃板、陶瓷板、半導體晶圓、金屬等為主體者，以及積層成為此等玻璃板、陶瓷板、矽晶圓、金屬之複合體、分散有此等者、含有此等之纖維者等。

【0018】

作為前述玻璃板，包含石英玻璃、高矽酸玻璃(96%二氧化矽)、鈉鈣玻璃、鉛玻璃、鋁硼矽酸玻璃、硼矽酸玻璃(PYREX(註冊商標))、硼矽酸玻璃(無鹼)、硼矽酸玻璃(微薄板(microsheet))、鋁矽酸鹽玻璃等。此等之中又以線膨脹係數為 5ppm/K 以下者為較佳，市售物則以液晶用玻璃之 Corning 公司製的「Corning(註冊商標)7059」或「Corning(註冊商標)1737」、「EAGLE」、旭硝子公司製的「AN100」、日本電氣硝子公司製的「OA10」、SCHOTT 公司製的「AF32」等較理想。

【0019】

作為前述陶瓷板，包含  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、莫來石、 $\text{AlN}$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{BN}$ 、結晶化玻璃、堇青石、鋰輝石、 $\text{Pb-BSG}+\text{CaZrO}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$ 、結晶化玻璃 +  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、結晶化  $\text{Ca-BSG}$ 、 $\text{BSG}+\text{石英}$ 、 $\text{BSG}+\text{石英}$ 、 $\text{BSG}+\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}+\text{BSG}+\text{Al}_2\text{O}_3$ 、玻璃陶瓷、微晶玻璃(zerodur)材料等基板用陶瓷、 $\text{TiO}_2$ 、鈦酸鋇、鈦酸鈣、鈦酸鎂、氧化鋁、 $\text{MgO}$ 、凍石(steatite)、 $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{BaTi}_4+\text{CaZrO}_3$ 、 $\text{BaSrCaZrTiO}_3$ 、 $\text{Ba}(\text{TiZr})\text{O}_3$ 、PMN-PT 或 PFN-PFW 等電容材料、 $\text{PbNb}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Pb}_{0.5}\text{Be}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 、 $\text{PbTiO}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、PZT、0.855PZT-95PT-0.5BT、0.873PZT-0.97PT-0.3BT、PLZT 等壓電材料。

【0020】

作為前述半導體晶圓，可使用矽晶圓、半導體晶圓、化合物半導體晶圓等，以矽晶圓而言包含將單結晶或多結晶之矽加工於薄板上者、摻雜為 n 型或 p 型之矽晶圓、本質矽晶圓(intrinsic silicon wafer)等全部，又，亦包含在矽晶圓的表面沉積有氧化矽層或各種薄膜之矽晶圓，矽晶圓以外亦可使用鍺、矽-鍺、鎵-砷、鋁-鎵-銦、氮-磷-砷-銻、 $\text{SiC}$ 、 $\text{InP}$ (銻磷)、 $\text{InGaAs}$ 、

GaNAs、LT、LN、ZnO(氧化鋅)或 CdTe(碲化鎘)、ZnSe(硒化鋅)等半導體晶圓、化合物半導體晶圓等。

#### 【0021】

作為前述金屬，包含 W、Mo、Pt、Fe、Ni、Au 等單一元素金屬、英高鎳(Inconel)、蒙鎳(Monel)、鎳鉻立克(Nimonic)、碳銅、Fe-Ni 系恆範鋼(invar steel)合金、超恆範鋼(super invar steel)合金之類的合金等。又，亦包含在此等金屬附加其它金屬層、陶瓷層而成之多層金屬板。此時，若與附加層之全體之 CTE 為低，則亦可將 Cu、Al 等用於主金屬層。以作為附加金屬層所使用之金屬而言，若為使與聚醯亞胺薄膜之密合性牢固者、或具有不擴散、耐藥品性或耐熱性良好等特性者則未限定，而可列舉鉻、鎳、TiN、含有 Mo 之 Cu 作為較佳例。

#### 【0022】

前述無機基板之平面部分係以充分平坦為較佳。具體而言係表面粗糙度之 P-V 值為 50nm 以下、更佳為 20nm 以下、進一步更佳為 5nm 以下。若較其粗糙，則有高分子薄膜與無機基板之接著強度不充分之情形。

前述無機基板之厚度並未特別限制，而由操作性之觀點來看係以 10mm 以下之厚度為較佳、3mm 以下為更佳、1.3mm 以下為進一步更佳。關於厚度之恰當值並未特別限制，而以 0.07mm 以上、較佳為 0.15mm 以上、更佳為 0.3mm 以上為適合使用。

#### 【0023】

前述無機基板之面積，由疊層體或可撓性電子元件之生產效率、成本的觀點來看，係以大面積為較佳。1000cm<sup>2</sup> 以上為較佳、1500cm<sup>2</sup> 為更佳、2000cm<sup>2</sup> 為進一步更佳。

#### 【0024】

##### <矽烷偶合劑>

本發明之矽烷偶合劑係指物理或化學性介於暫時支撐體與高分子薄膜之間，具有提高兩者間的接著力之作用的化合物。

作為矽烷偶合劑之較佳具體例，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、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、對苯乙炔基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(乙烯基苄基)-2-胺基乙基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷鹽酸鹽、3-脲基丙基三乙氧基矽烷、3-氯丙基三甲氧基矽烷、3-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)異三聚氰酸酯、氯甲基苄基三甲氧基矽烷、氯甲基三甲氧基矽烷、胺苯基三甲氧基矽烷、胺苯乙基三甲氧基矽烷、胺苯基胺基甲基苄基三甲氧基矽烷、六甲基二矽氮烷等。

#### 【0025】

作為本發明可使用之矽烷偶合劑，除了上述以外亦可使用正丙基三甲氧基矽烷、丁基三氯矽烷、2-氯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-氯基乙基矽烷、二乙氧基(3-環氧丙基氧丙基)甲基矽烷、3-環氧丙基氧丙基(二甲氧基)甲基矽烷、3-環氧丙基氧丙基

三甲氧基矽烷等。

【0026】

在該矽烷偶合劑之中，本發明所適合使用之矽烷偶合劑係以偶合劑的每一分子具有 1 個矽原子之化學結構的矽烷偶合劑為較佳。

作為本發明中特佳之矽烷偶合劑，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、胺苯基三甲氧基矽烷、胺苯乙基三甲氧基矽烷、胺苯基胺基甲基苯乙基三甲氧基矽烷等。當製程尤其要求高耐熱性時，係以 Si 與胺基之間以芳香族基連結者為較佳。

此外，本發明因應需要，亦可併用磷系偶合劑、鈦酸酯系偶合劑等。

【0027】

<矽烷偶合劑之塗佈方法>

在以往的技術中，矽烷偶合劑之塗佈係在將矽烷偶合劑以醇等溶媒稀釋之溶液狀態下進行。然而，本發明具有隔著氣相進行該矽烷偶合劑塗佈步驟之特徵。亦即，本發明係藉由使無機基板暴露於矽烷偶合劑的蒸氣、即實質上為氣體狀態的矽烷偶合劑來進行塗佈。矽烷偶合劑的蒸氣可藉由將液體狀態的矽烷偶合劑加溫至 40°C ~ 矽烷偶合劑之沸點為止的溫度來得到。矽烷偶合劑之沸點因化學結構而異，大約為 100~250°C 之範圍。惟 200°C 以上的加熱有引起矽烷偶合劑之有機基側的副反應之虞而不佳。

加溫矽烷偶合劑之環境可在加壓下、約略常壓下、減壓下之任一者，而當促進矽烷偶合劑之汽化時係以約略常壓下或減壓下為較佳。由於大多數的矽烷偶合劑係可燃性液體，因此在密閉容器內、較佳為容器內以非活性氣體取代後進行汽化作業為較佳。

使無機基板暴露於矽烷偶合劑之時間並未特別限制，而為 20 小時以內、較佳為 60 分鐘以內、進一步更佳為 15 分鐘以內、再進一步更佳為 1 分鐘以內。

使無機基板暴露於矽烷偶合劑期間的無機基板溫度，依據矽烷偶合劑

的種類、與所求之矽烷偶合劑層的厚度而控制於-50°C至 200°C之間的適當溫度為較佳。

經暴露於矽烷偶合劑之無機基板，較佳為在暴露後加熱至 70°C~200°C、進一步更佳為加熱至 75°C~150°C。藉由該加熱，無機基板表面的羥基等、與矽烷偶合劑的烷氧基或矽氮烷基反應，而完成矽烷偶合劑處理。加熱所需時間係 10 秒以上 10 分鐘左右以內。當溫度過高或時間過長時，有發生偶合劑之劣化的情形。又，若過短則無法得到處理效果。此外，當暴露於矽烷偶合劑中的基板溫度已為 80°C 以上時，可省略事後的加熱。

#### 【0028】

本發明係以無機基板的矽烷偶合劑塗佈面以朝下固持而暴露於矽烷偶合劑蒸氣為較佳。塗佈矽烷偶合劑之溶液的以往方法，由於在塗佈中及塗佈前後，無機基板的塗佈面必為朝上，因此無法否定作業環境下的飄浮異物等沉降於無機基板表面之可能性。然而本發明由於可使無機基板朝下固持，因此可大幅減少環境中的異物附著。

此外，藉由短波長 UV/臭氧照射等方法清淨化矽烷偶合劑處理前之無機基板表面，或者以液體洗淨劑清淨化等，為較佳的操作。

#### 【0029】

關於偶合劑之塗佈量、厚度，理論上只要有 1 分子層即足夠，而在機械設計上為可忽略之程度的厚度即已足夠。一般而言係小於 400nm(小於 0.4 $\mu\text{m}$ )、200nm 以下(0.2 $\mu\text{m}$  以下)為較佳、進一步實用上係以 100nm 以下(0.1 $\mu\text{m}$  以下)為較佳、更佳為 50nm 以下、進一步更佳為 10nm 以下。惟推測若計算上落在 5nm 以下之區域則偶合劑無法作成均勻的塗膜，而會以團簇狀存在之情況，而較不佳。

偶合劑層之膜厚，可由橢圓偏振法或塗佈時之偶合劑溶液的濃度與塗佈量來計算求得。

#### 【0030】

<無機基板側之圖案化處理>

在本發明中，可在無機基板側進行圖案化處理。在此，圖案化係指有意地製作操作偶合劑之塗佈量或活性度等之區域。藉此，疊層體中具有無機基板與高分子薄膜之間的接著強度相異的良好接著部分與易剝離部分，

且該良好接著部分與該易剝離部分可形成規定的圖案。作為圖案化處理，可例示在進行矽烷偶合劑塗佈時，使用事先以規定的圖案準備之光罩，而操作矽烷偶合劑之塗佈量的方法。又，亦可在矽烷偶合劑之塗佈面照射活性能量射線，而在此時藉由併用遮蔽或掃描操作等手法來圖案化。在此，照射活性能量射線係包含照射紫外線、電子束、X 射線等能量射線之操作，進一步包含兼具如極短波長之紫外線照射處理般的紫外線照射光效果、與同時在照射面附近發生之臭氧氣體暴露效果者。再者，此等以外，亦可藉由電暈處理、真空電漿處理、常壓電漿處理、噴砂處理等來進行圖案化處理。

### 【0031】

#### <高分子薄膜>

作為本發明之高分子薄膜，可使用聚乙烯、聚丙烯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸乙二酯、全芳香族聚酯、其它共聚合聚酯、聚甲基丙烯酸甲酯、其它共聚合丙烯酸酯、聚碳酸酯、聚醯胺、聚砜、聚醚砜、聚醚酮、聚醯胺醯亞胺、聚醚醯亞胺、芳香族聚醯亞胺、脂環族聚醯亞胺、氟化聚醯亞胺、乙酸纖維素、硝酸纖維素、芳香族聚醯胺、聚氯乙烯、聚酚、聚芳香酯、聚苯硫醚、聚苯醚、聚苯乙烯等薄膜。本發明中效果尤其顯著，有用者為耐熱性為 100°C 以上之高分子，即所謂工程塑膠之薄膜。在此，耐熱性係指玻璃轉移溫度或熱變形溫度。

### 【0032】

本發明之高分子薄膜在前述高分子材料之中，關於熱塑性之高分子材料，可藉由熔融延伸法來得到薄膜。又，關於非熱塑性之高分子主要採用溶液製膜法。又，作為本發明之特殊例，可採用在無機基板上塗佈乾燥高分子材料其本身、或者塗佈乾燥前驅物之溶液而進行薄膜化之手法。

### 【0033】

本發明之高分子薄膜之厚度係以 3 $\mu\text{m}$  以上為較佳、11 $\mu\text{m}$  以上為更佳、進一步以 24 $\mu\text{m}$  以上為較佳、更進一步以 45 $\mu\text{m}$  以上為較佳。高分子薄膜之厚度的上限並未特別限制，而由作為可撓性電子元件之要求而言以 250 $\mu\text{m}$  以下為較佳、進一步為 150 $\mu\text{m}$  以下、更進一步以 90 $\mu\text{m}$  以下為較佳。

### 【0034】

本發明特別適合使用的高分子薄膜係聚醯亞胺薄膜，可使用芳香族聚醯亞胺、脂環族聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚醚醯亞胺等。當將本發明特別使用於製造可撓性顯示器元件時，係以使用具有無色透明性之聚醯亞胺系樹脂薄膜為較佳，而當形成反射型、或自發光型的顯示器之背面元件時，則未特別限於此。

#### 【0035】

一般而言，聚醯亞胺薄膜係將在溶媒中使二胺類與四羧酸類反應所得之聚醯胺酸(聚醯亞胺前驅物)溶液，塗佈於聚醯亞胺薄膜製作用支撐體，乾燥而作成生坯薄膜(亦稱為「前驅物薄膜」或「聚醯胺酸薄膜」)，進一步在聚醯亞胺薄膜製作用支撐體上、或者在自該支撐體剝離之狀態下高溫熱處理生坯薄膜而使其進行脫水閉環反應，藉此得到。

#### 【0036】

作為構成聚醯胺酸之二胺類，並無特別限制，可使用通常用於聚醯亞胺合成之芳香族二胺類、脂肪族二胺類、脂環式二胺類等。從耐熱性之觀點，以芳香族二胺類為較佳，在芳香族二胺類之中，以具有苯并喹啉結構之芳香族二胺類為更佳。若使用具有苯并喹啉結構之芳香族二胺類，則在顯現高耐熱性的同時，可顯現高彈性係數、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。

#### 【0037】

作為具有苯并喹啉結構之芳香族二胺類，並無特別限定，例如可列舉5-胺基-2-(對胺苯基)苯并喹啉、6-胺基-2-(對胺苯基)苯并喹啉、5-胺基-2-(間胺苯基)苯并喹啉、6-胺基-2-(間胺苯基)苯并喹啉、2,2'-對伸苯基雙(5-胺基苯并喹啉)、2,2'-對伸苯基雙(6-胺基苯并喹啉)、1-(5-胺基苯并喹啉)-4-(6-胺基苯并喹啉)苯、2,6-(4,4'-二胺基二苯基)苯并[1,2-d:5,4-d']雙喹啉、2,6-(4,4'-二胺基二苯基)苯并[1,2-d:4,5-d']雙喹啉、2,6-(3,4'-二胺基二苯基)苯并[1,2-d:5,4-d']雙喹啉、2,6-(3,4'-二胺基二苯基)苯并[1,2-d:4,5-d']雙喹啉、2,6-(3,3'-二胺基二苯基)苯并[1,2-d:5,4-d']雙喹啉、2,6-(3,3'-二胺基二苯基)苯并[1,2-d:4,5-d']雙喹啉等。

#### 【0038】

作為上述之具有苯并喹啉結構之芳香族二胺類以外的芳香族二胺類，



例如可列舉 2,2'-二甲基-4,4'-二胺基聯苯、1,4-雙[2-(4-胺基)-2-丙基]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]硫醚、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]  
 砒、2,2-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯  
 基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、間苯二胺、鄰苯二胺、對苯二胺、間胺基苄基胺、  
 對胺基苄基胺、3,3'-二胺基二苯基醚、3,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二  
 苯基醚、3,3'-二胺基二苯基硫醚、3,3'-二胺基二苯基亞砒、3,4'-二胺基二苯  
 基亞砒、4,4'-二胺基二苯基亞砒、3,3'-二胺基二苯基砒、3,4'-二胺基二苯基  
 砒、4,4'-二胺基二苯基砒、3,3'-二胺基二苯甲酮、3,4'-二胺基二苯甲酮、4,4'-  
 二胺基二苯甲酮、3,3'-二胺基二苯基甲烷、3,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-  
 二胺基二苯基甲烷、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]甲烷、1,1-雙[4-(4-胺基苯氧  
 基)苯基]乙烷、1,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]乙烷、1,1-雙[4-(4-胺基苯氧基)  
 苯基]丙烷、1,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、1,3-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯  
 基]丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、1,1-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]  
 丁烷、1,3-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丁烷、1,4-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丁  
 烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丁烷、2,3-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丁烷、  
 2-[4-(4-胺基苯氧基)苯基]-2-[4-(4-胺基苯氧基)-3-甲基苯基]丙烷、2,2-雙  
 [4-(4-胺基苯氧基)-3-甲基苯基]丙烷、2-[4-(4-胺基苯氧基)苯基]-2-[4-(4-胺基  
 苯氧基)-3,5-二甲基苯基]丙烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)-3,5-二甲基苯基]丙  
 烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、1,4-雙(3-胺基苯氧  
 基)苯、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、1,4-雙(4-胺基苯氧基)苯、4,4'-雙(4-胺基苯  
 氧基)聯苯、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]酮、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]硫醚、  
 雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]亞砒、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]砒、雙[4-(3-胺基  
 苯氧基)苯基]醚、雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]醚、1,3-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯  
 甲醯基]苯、1,3-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯甲醯基]苯、1,4-雙[4-(3-胺基苯氧基)  
 苯甲醯基]苯、4,4'-雙[(3-胺基苯氧基)苯甲醯基]苯、1,1-雙[4-(3-胺基苯氧基)  
 苯基]丙烷、1,3-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]丙烷、3,4'-二胺基二苯基硫醚、2,2-  
 雙[3-(3-胺基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]  
 甲烷、1,1-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]乙烷、1,2-雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]乙

烷、雙[4-(3-胺基苯氧基)苯基]亞砒、4,4'-雙[3-(4-胺基苯氧基)苯甲醯基]二苯基醚、4,4'-雙[3-(3-胺基苯氧基)苯甲醯基]二苯基醚、4,4'-雙[4-(4-胺基- $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基)苯氧基]二苯甲酮、4,4'-雙[4-(4-胺基- $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基)苯氧基]二苯基砒、雙[4-{4-(4-胺基苯氧基)苯氧基}苯基]砒、1,4-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯氧基- $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基]苯、1,3-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯氧基- $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基]苯、1,3-雙[4-(4-胺基-6-三氟甲基苯氧基)- $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基]苯、1,3-雙[4-(4-胺基-6-氟苯氧基)- $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基]苯、1,3-雙[4-(4-胺基-6-甲基苯氧基)- $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基]苯、1,3-雙[4-(4-胺基-6-氰基苯氧基)- $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基]苯、3,3'-二胺基-4,4'-二苯氧基二苯甲酮、4,4'-二胺基-5,5'-二苯氧基二苯甲酮、3,4'-二胺基-4,5'-二苯氧基二苯甲酮、3,3'-二胺基-4-苯氧基二苯甲酮、4,4'-二胺基-5-苯氧基二苯甲酮、3,4'-二胺基-4-苯氧基二苯甲酮、3,4'-二胺基-5'-苯氧基二苯甲酮、3,3'-二胺基-4,4'-二聯苯氧基二苯甲酮、4,4'-二胺基-5,5'-二聯苯氧基二苯甲酮、3,4'-二胺基-4,5'-二聯苯氧基二苯甲酮、3,3'-二胺基-4-聯苯氧基二苯甲酮、4,4'-二胺基-5-聯苯氧基二苯甲酮、3,4'-二胺基-4-聯苯氧基二苯甲酮、3,4'-二胺基-5'-聯苯氧基二苯甲酮、1,3-雙(3-胺基-4-苯氧基苯甲醯基)苯、1,4-雙(3-胺基-4-苯氧基苯甲醯基)苯、1,3-雙(4-胺基-5-苯氧基苯甲醯基)苯、1,4-雙(4-胺基-5-苯氧基苯甲醯基)苯、1,3-雙(3-胺基-4-聯苯氧基苯甲醯基)苯、1,4-雙(3-胺基-4-聯苯氧基苯甲醯基)苯、1,3-雙(4-胺基-5-聯苯氧基苯甲醯基)苯、1,4-雙(4-胺基-5-聯苯氧基苯甲醯基)苯、2,6-雙[4-(4-胺基- $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基)苯氧基]苯并脞、及上述芳香族二胺之芳香環上的氫原子之一部分或全部取代為鹵素原子、碳數 1~3 之烷基或烷氧基、氰基、或者烷基或烷氧基的氫原子之一部分或全部取代為鹵素原子之碳數 1~3 的鹵化烷基或烷氧基之芳香族二胺等。

### 【0039】

作為前述脂肪族二胺類，例如可列舉 1,2-二胺基乙烷、1,4-二胺基丁烷、1,5-二胺基戊烷、1,6-二胺基己烷、1,8-二胺基辛烷等。

作為前述脂環式二胺類，例如可列舉 1,4-二胺基環己烷、4,4'-亞甲基雙(2,6-二甲基環己基胺)等。

芳香族二胺類以外之二胺(脂肪族二胺類及脂環式二胺類)的合計量係以全部二胺類之 20 質量%以下為較佳、更佳為 10 質量%以下、進一步更佳

為 5 質量%以下。換言之，芳香族二胺類係以全部二胺類之 80 質量%以上為較佳、更佳為 90 質量%以上、進一步更佳為 95 質量%以上。

#### 【0040】

作為構成聚醯胺酸之四羧酸類，可使用通常用於聚醯亞胺合成之芳香族四羧酸類(包含其酸酐)、脂肪族四羧酸類(包含其酸酐)、脂環族四羧酸類(包含其酸酐)。其中又以芳香族四羧酸酐類、脂環族四羧酸酐類為較佳，從耐熱性之觀點來看以芳香族四羧酸酐類為更佳，從透光性之觀點來看以脂環族四羧酸類為更佳。當此等為酸酐時，分子內可具有 1 個或 2 個酐結構，而較佳為具有 2 個酐結構者(二酐)。四羧酸類可單獨使用，亦可併用二種以上。

#### 【0041】

作為脂環族四羧酸類，例如可列舉環丁烷四羧酸、1,2,4,5-環己烷四羧酸、3,3',4,4'-雙環己基四羧酸等脂環族四羧酸、及此等之酸酐。此等之中又以具有 2 個酐結構之二酐(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)為較佳。此外，脂環族四羧酸類可單獨使用，亦可併用二種以上。

當重視透明性時，脂環式四羧酸類係例如以全部四羧酸類之 80 質量%以上為較佳、更佳為 90 質量%以上、進一步更佳為 95 質量%以上。

#### 【0042】

作為芳香族四羧酸類，並未特別限定，而以苯均四酸殘基(即具有來自苯均四酸之結構者)為較佳、其酸酐為更佳。作為這種芳香族四羧酸類，例如可列舉苯均四酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐、4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸二酐、2,2-雙[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷酸酐等。

當重視耐熱性時，芳香族四羧酸類係例如以全四羧酸類之 80 質量%以上為較佳、更佳為 90 質量%以上、進一步更佳為 95 質量%以上。

#### 【0043】

本發明之聚醯亞胺薄膜係以玻璃轉移溫度為 250°C 以上、較佳為 300°C 以上、進一步更佳為 350°C 以上，或者在 500°C 以下之區域中未觀測到玻璃轉移點為較佳。本發明之玻璃轉移溫度係藉由微差熱分析(DSC)所求得者。

## 【0044】

本發明之高分子薄膜的線膨脹係數(CTE)較佳為  $-5\text{ppm/K} \sim +20\text{ppm/K}$ 、更佳為  $-5\text{ppm/K} \sim +15\text{ppm/K}$ 、進一步更佳為  $1\text{ppm/K} \sim +10\text{ppm/K}$ 。若 CTE 為前述範圍，則可將與一般支撐體之線膨脹係數的差保持在較小數值，即使供予加熱之製程亦可避免聚醯亞胺薄膜與由無機物所構成之支撐體剝離。

## 【0045】

本發明之高分子薄膜的破裂強度係  $60\text{MPa}$  以上、較佳為  $120\text{MPa}$  以上、進一步更佳為  $240\text{MPa}$  以上。破裂強度的上限並未限制，而事實上為小於  $1000\text{MPa}$  左右。此外，在此，前述高分子薄膜的破裂強度係指高分子薄膜之縱向與橫向的平均值。

本發明之高分子薄膜與無機基板的接著強度必須為前述高分子薄膜的破裂強度之  $1/2$  以下。

假定在使用厚度  $10\mu\text{m}$  之薄膜的本發明之疊層體中，薄膜的接著強度為  $0.5\text{N/cm}$ 。

施加於寬度  $10\text{mm}$  之薄膜的破裂力，係  $0.5\text{N}/(10\mu\text{m} \times 10\text{mm}) = 0.5\text{N}/0.1\text{mm}^2 = 5\text{MPa}$ 。此時，若薄膜上有其 10 倍左右、即  $50\text{MPa}$  以上之破裂強度，則可在剝離薄膜時無阻礙地進行剝離操作。

該接著強度較佳為前述高分子薄膜的破裂強度之  $1/3$  以下、更佳為  $1/4$  以下。

## 【0046】

本發明之良好接著部分係指無機基板與聚醯亞胺薄膜之接著強度較強的部分，而本發明之易剝離部分係指無機基板與聚醯亞胺薄膜之接著強度較弱的部分。前述易剝離部分之接著強度係以良好接著部分之接著強度的  $1/2$  以下為較佳、更佳為  $1/3$  以下、進一步更佳為  $1/4$  以下。接著強度的下限值並未特別限制，而以前述良好接著部分為  $0.5\text{N/cm}$  以上、前述易剝離部分為  $0.01\text{N/cm}$  以上為較佳。

## 【0047】

本發明之高分子薄膜之厚度不均係以  $20\%$  以下為較佳、更佳為  $12\%$  以下、進一步更佳為  $7\%$  以下、特佳為  $4\%$  以下。若厚度不均大於  $20\%$ ，則有

難以適用於狹小部之傾向。此外，薄膜之厚度不均可例如以接觸式膜厚計自被測定薄膜隨意抽出 10 點左右的位置來測定薄膜厚度，並且基於下式求得。

薄膜之厚度不均(%)

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

**【0048】**

本發明之高分子薄膜係以在其製造時捲繞成寬度 300mm 以上、長度 10m 以上之長形聚醯亞胺薄膜之形態下獲得者為較佳，而以在捲繞在捲繞芯成為輓狀聚醯亞胺薄膜之形態者為更佳。

**【0049】**

在分子薄膜中，為了確保處理性及生產性，係以在薄膜中添加含有潤滑材料(粒子)，而於高分子薄膜表面賦予細微的凹凸以確保滑動性為較佳。前述潤滑材料(粒子)較佳為由無機物所構成之微粒，可使用由金屬、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、黏土、其它黏土礦物等所構成之粒子。較佳為氧化矽、磷酸鈣、磷酸氫鈣、磷酸二氫鈣、焦磷酸鈣、羥磷灰石(hydroxyapatite)、碳酸鈣、玻璃填料等金屬氧化物、磷酸鹽、碳酸鹽。潤滑材料可僅為 1 種，亦可為 2 種以上。

**【0050】**

前述潤滑材料(粒子)之體積平均粒徑通常為 0.001~10 $\mu\text{m}$ 、較佳為 0.03~2.5 $\mu\text{m}$ 、更佳為 0.05~0.7 $\mu\text{m}$ 、進一步更佳為 0.05~0.3 $\mu\text{m}$ 。該體積平均粒徑係以光散射法所得之測定值為基準。若粒徑小於下限則高分子薄膜之工業性生產變得困難，又，若大於上限則表面的凹凸變得過大而貼附強度變弱，而有造成實用上之阻礙之虞。

**【0051】**

前述潤滑材料之添加量，係以相對於高分子薄膜中之高分子成分的添加量而言為 0.02~50 質量%、較佳為 0.04~3 質量%、更佳為 0.08~1.2 質量%。若潤滑材料之添加量過少則難以期待潤滑材料的添加效果，有無法充分確保滑動性而造成高分子薄膜製造之阻礙之情形，若過多則薄膜的表面凹凸變得過大，而有導致即使確保滑動性亦會引起平滑性降低、引起高分

子薄膜之破裂強度或破裂伸長度降低、引起 CTE 上升等課題之情形。

#### 【0052】

當在高分子薄膜添加含有潤滑材料(粒子)時，可作成潤滑材料均勻分散之單層高分子薄膜，而亦可作成例如其中一面由含有潤滑材料之高分子薄膜所構成，另一面由不含潤滑材料、或即使含有亦為少量的潤滑材料含量之高分子薄膜所構成之多層高分子薄膜。在這種多層高分子薄膜中，可在其中一層(薄膜)表面賦予細微的凹凸而利用該層(薄膜)確保滑動性，以確保良好的處理性和生產性。

#### 【0053】

當多層高分子薄膜係以熔融延伸製膜法所製造之薄膜時，例如可藉由首先使用不含潤滑材料之高分子薄膜原料來進行薄膜化，在該步驟途中至少於薄膜的一面塗佈含有潤滑材料之樹脂層而得到。當然亦可相反地，使用含有潤滑材料之高分子薄膜原料來進行薄膜化，在該步驟途中、或完成薄膜化之後，塗佈不含潤滑材料之高分子薄膜原料而得到薄膜。

如聚醯亞胺薄膜般採用溶液製膜法所得之高分子薄膜的情形也一樣，例如作為聚醯胺酸溶液(聚醯亞胺的前驅物溶液)，可使用相對於聚醯胺酸溶液中之高分子固體成分，含有潤滑材料(較佳為平均粒徑 0.05~2.5 $\mu\text{m}$  左右)0.02 質量%~50 質量%(較佳為 0.04~3 質量%、更佳為 0.08~1.2 質量%)之聚醯胺酸溶液，與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高分子固體成分為小於 0.02 質量%、更佳為小於 0.01 質量%)之 2 種聚醯胺酸溶液來製造。

#### 【0054】

多層高分子薄膜之多層化(積層)方法只要兩層的密合不產生問題，則無特別限定，並且只要是未隔著接著劑層等而密合者即可。

聚醯亞胺薄膜之情形，例如可例示 i)在製作其中一種聚醯亞胺薄膜後，在該聚醯亞胺薄膜上連續地塗佈另一種聚醯胺酸溶液而醯亞胺化之方法；ii)在流延其中一種聚醯胺酸溶液以製作聚醯胺酸薄膜後，在該聚醯胺酸薄膜上連續地塗佈另一種聚醯胺酸溶液後，進行醯亞胺化之方法；iii)藉由共擠製之方法；iv)在以不含潤滑材料或其含量為少量之聚醯胺酸溶液所形成之薄膜上，利用噴塗、T 模塗佈等來塗佈含有大量潤滑材料之聚醯胺酸溶液而

醯亞胺化之方法等。本發明係以採用上述 i)或上述 ii)之方法為較佳。

#### 【0055】

多層高分子薄膜中各層之厚度的比率並未特別限定，而若將大量含有潤滑材料之高分子層設為(a)層、將不含潤滑材料或其含量為少量之高分子層設為(b)層，則(a)層/(b)層係以 0.05~0.95 為較佳。若(a)層/(b)層大於 0.95 則極易失去(b)層之平滑性，另一方面，當小於 0.05 時，則有表面特性的改良效果不足而失去易滑性之情形。

#### 【0056】

<高分子薄膜之表面活性化處理>

對於本發明所用之高分子薄膜宜進行表面活性化處理為較佳。藉由該表面活性化處理，高分子薄膜表面改質為存在官能基之狀態(即活性化之狀態)，對無機基板之接著性提升。

本發明之表面活性化處理係指乾式或濕式的表面處理。作為本發明之乾式處理，可採用在表面照射紫外線、電子束、X 射線等活性能量射線之處理、電暈處理、真空電漿處理、常壓電漿處理、火燄處理、ITRO 處理等。以濕式處理而言，可例示使薄膜表面接觸酸或鹼溶液之處理。本發明中適合使用的表面活性化處理係電漿處理，且為電漿處理與濕式之酸處理之組合。

#### 【0057】

電漿處理並未特別限定，有在真空中之 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，亦包含含氟氣體處理、使用離子源之離子注入處理、使用 PBI 法之處理、暴露於熱電漿之火燄處理、ITRO 處理等。此等之中又以在真空中之 RF 電漿處理、微波電漿處理、大氣壓電漿處理為較佳。

#### 【0058】

作為電漿處理之適當條件，係以氧氣電漿、CF<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>等含氟電漿等已知化學蝕刻效果高的電漿、或如 Ar 電漿將物理能量賦予高分子表面而物理蝕刻之效果高的電漿所進行之處理為較佳。又，附加 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>等電漿及此等之混合氣體，或進一步附加水蒸氣者亦較佳。當以短時間之處理為目標時，以電漿的能量密度高、電漿中的離子所具有之運動能量高者，活

性物質之數量密度高之電漿為較佳。從該觀點來看，微波電漿處理、微波 ECR 電漿處理、易於注入高能量離子之離子源所致之電漿照射、PBII 法等亦為較佳。

#### 【0059】

該表面活性化處理係清淨化高分子表面，進一步生成活性的官能基。生成之官能基係與偶合劑層藉由氫鍵或化學反應結合，而可使高分子薄膜層與偶合劑層牢固地接著。

電漿處理亦可得到蝕刻高分子薄膜表面之效果。尤其在包含較多潤滑材料粒子之高分子薄膜中，潤滑材料所致的突起有時會阻礙薄膜與無機基板之接著。此時，若藉由電漿處理而薄薄地蝕刻高分子薄膜表面，使潤滑材料粒子的一部分露出而進一步以氟酸進行處理，則可去除薄膜表面附近的潤滑材料粒子。

#### 【0060】

表面活性化處理可僅施加於高分子薄膜的單面，而亦可施加於兩面。在單面進行電漿處理之情形，可藉由以利用平行平板型電極之電漿處理將高分子薄膜接觸並設置在單側的電極上，而僅對於高分子薄膜之未與電極連接之側的一面施加電漿處理。又，若在 2 片電極間之空間以電性浮起的狀態設置高分子薄膜，則可在兩面進行電漿處理。又，可藉由在高分子薄膜的單面貼有保護薄膜之狀態下進行電漿處理而完成單面處理。此外，作為保護薄膜，可使用附有黏著劑之 PET 薄膜或烯烴薄膜等。

#### 【0061】

##### < 薄膜側之圖案化處理 >

在本發明中，可在高分子薄膜側進行圖案化處理。在此，圖案化係指有意地製作操作表面活性化處理之活性度等之區域。藉此，疊層體具有無機基板與高分子薄膜之間的接著強度相異之良好接著部分與易剝離部分，且該良好接著部分與該易剝離部分可形成規定的圖案。作為圖案化處理，可例示在進行表面活性化處理時，使用事先以規定的圖案準備之光罩，而操作表面活性化處理量之方法。又，在進行表面活性化處理時，亦可藉由併用遮蔽或掃描操作等手法來進行圖案化。亦可在表面活性化後之高分子薄膜表面，進一步進行併用遮蔽或掃描其它活性能量射線處理，而實現活



性度的強弱。在此，活性能量射線照射係指照射紫外線、電子束、X 射線等能量射線之操作，進一步包含兼具如極短波長之紫外線照射處理般的紫外線照射光效果、與同時在照射面附近所發生之臭氧氣體暴露效果者。再者，此等以外，亦可藉由電暈處理、真空電漿處理、常壓電漿處理、噴砂處理等來進行圖案化處理。

#### 【0062】

##### <薄膜疊層方法>

本發明係採用以規定的圖案形成矽烷偶合劑層薄膜之無機基板作為暫時支撐體，藉由隔著矽烷偶合劑層貼合或乾燥製膜高分子薄膜而得到疊層體。在貼合高分子薄膜之情形，藉由在形成矽烷偶合劑層之暫時支撐用無機基板重疊高分子薄膜並加熱・加壓活性化面而得到疊層體。

加壓・加熱處理係例如在大氣壓環境下或真空中，一邊加熱一邊進行加壓、層合、輥層合等即可。又，亦可應用在放入可撓性的袋子之狀態下進行加壓加熱之方法。從提高生產性、或高生產性所帶來的低加工成本化之觀點來看，係以在大氣環境下之加壓或輥層合為較佳，尤其以使用輥來進行之方法(輥層合等)為較佳。

#### 【0063】

作為加壓加熱處理時之壓力，係以 1MPa~20MPa 為較佳、進一步更佳為 3MPa~10MPa。若壓力過高，則有支撐體破損之虞；若壓力過低，則有產生未密合之部分，接著變得不充分之情形。作為加壓加熱處理時之溫度，係在未超過所用之高分子薄膜的耐熱溫度之範圍進行。非熱塑性之聚醯亞胺薄膜的情形係以在 150°C~400°C、進一步更佳為在 250°C~350°C 處理為較佳。

又，加壓加熱處理亦可如上述般在大氣壓環境中進行，而為了得到全面的安定接著強度，係以在真空下進行為較佳。此時，真空度係以一般的油旋轉式幫浦所產生的真空度即充分，只要為 10Torr 以下左右即充分。

作為可使用於加壓加熱處理之裝置，進行在真空中之加壓例如可使用井元製作所製的「11FD」等；進行在真空中藉由輥式薄膜層合機或在作成真空後藉由薄橡膠膜在玻璃全面一口氣施加壓力之薄膜層合機等真空層合，例如可使用名機製作所製的「MVLP」等。

## 【0064】

前述加壓加熱處理可分離為加壓製程與加熱製程來進行。此時，首先以較低溫(例如小於 120°C、更佳為 95°C 以下之溫度)加壓高分子薄膜與無機基板(較佳為 0.2~50MPa 左右)以確保兩者的密合，此後，在低壓(較佳為小於 0.2MPa、更佳為 0.1MPa 以下)或常壓下以較高溫(例如 120°C 以上、更佳為 120~250°C、進一步更佳為 150~230°C)加熱，藉此可促進密合界面的化學反應而將高分子薄膜與暫時支撐用無機基板疊層。

## 【0065】

<利用溶液塗佈・乾燥形成高分子薄膜層>

作為本發明之疊層體之製造方法，可在形成矽烷偶合劑層之無機基板上，藉由塗佈高分子之溶液或高分子前驅物溶液並乾燥・製膜而形成高分子薄膜層。作為溶液的塗佈方法，可採用浸塗、旋塗、簾塗、狹縫鑄模塗佈等周知的手法。

在聚醯亞胺系之樹脂中，將聚醯亞胺樹脂之原料的二胺類與四羧酸或其酸酐於溶液中聚縮合所得之聚醯胺酸溶液，以成為規定的厚度之方式塗佈於本發明之暫時支撐用無機基板，並且進行乾燥、熱處理或化學醯亞胺化處理，而在暫時支撐用無機基板上形成聚醯亞胺膜。此時，較佳的膜厚為 7~100 $\mu\text{m}$ 、更佳為 15~80 $\mu\text{m}$ 、進一步更佳為 23~45 $\mu\text{m}$  之範圍。

通常，以這種手法所得之聚醯亞胺樹脂層較脆弱，在剝離途中發生撕裂的情形並不少，而多有難以從無機基板剝離之情形，然而在本發明中，由於存在於矽烷偶合劑層之異物或凝集物少，因此不易發生基於該缺點的薄膜撕裂，結果大幅改善剝離時之產率。

## 【0066】

<可撓性電子元件之製造方法>

若使用本發明之疊層體，則可利用既有的電子元件製造用設備、製程而在疊層體的高分子薄膜上形成電子元件，並且藉由自疊層體連同高分子薄膜剝離，可以製作可撓性的電子元件。

本發明之電子元件係指包含載持電氣線路之配線基板、電晶體、二極體等主動元件、電阻、電容、電感等被動元件之電子電路，另外還有感測壓力、溫度、光、濕度等之感測元件、發光元件、液晶顯示、電泳顯示、

自發光顯示等影像顯示元件、無線、有線之通訊元件、運算元件、記憶元件、MEMS 元件、太陽能電池、薄膜電晶體等。

作為從疊層體剝離高分子薄膜之方法，可例示從無機基板側照射強光，使無機基板與高分子薄膜間之接著部位熱分解或光分解而剝離之方法；事先減弱接著強度，以小於高分子薄膜之彈性強度極限值的力量剝除高分子薄膜之方法；暴露於加熱水、加熱蒸氣等，減弱無機基板與高分子薄膜界面之結合強度而使其剝離之方法等。

#### 【0067】

在本發明中，當在無機基板側或高分子薄膜側、甚至在兩側進行圖案化處理時，在藉由圖案化處理而降低高分子薄膜與無機基板之接著力的區域(稱為易剝離部)形成電子元件，其次，在該區域的外圍部作出切口，將形成有高分子薄膜之電子元件的區域從無機基板剝離，藉此可得到可撓性電子元件。藉由該方法，高分子薄膜與無機基板的剝離變得更容易。

#### 【0068】

以沿著疊層體之易剝離部的外圍在高分子薄膜作出切口的方法，可採用藉由刀具等切削工具而切斷高分子薄膜之方法；藉由使雷射與疊層體相對向地掃描而切斷高分子薄膜之方法；藉由使水刀與疊層體相對向地掃描而切斷高分子薄膜之方法；藉由半導體晶片之切割裝置切入至部分玻璃層而切斷高分子薄膜之方法等。又，亦可適宜地採用此等方法之組合；或於切削工具重疊超音波，增加來回動作或上下動作等而提升切削性能等之手法。

#### 【0069】

當在疊層體之易剝離部外圍的高分子薄膜作出切口時，只要切入切口的位置至少包含易剝離部的一部分即可，基本上根據規定的圖案來切斷即可，而依據誤差的吸收、生產性的觀點等作適宜判斷即可。

#### 【0070】

作為將高分子薄膜從支撐體剝離之方法，並無特別限制，可採用利用鑷子等自邊緣捲起之方法；在附有元件之高分子薄膜的切口部分之 1 邊貼合黏著膠帶後，從該膠帶部分捲起之方法；真空吸附附有元件之高分子薄膜的切口部分之 1 邊後，自該部分捲起之方法等。此外，在剝離時，若在

附有元件之高分子薄膜的切口部分產生曲率小的彎曲，則有對該部分之元件施加應力而破壞元件之虞，因此係以在曲率儘可能大的狀態下剝除為較佳。例如一邊捲繞在大曲率的輥一邊捲起，或者使用如曲率大的輥會位於剝離部分之構成的機械來捲起為較佳。

又，剝離之部分事先貼附於其它補強基材，連同補強基材剝離之方法亦為有用。當剝離之可撓性電子元件為顯示元件之底板時，亦可事先貼附顯示元件之前板，在無機基板上一體化後同時剝除兩者，得到可撓性的顯示元件。

#### 【0071】

##### <無機基板之再生>

在本發明中，藉由自剝離目標的電子元件後之支撐基板完全去除殘存的高分子薄膜，並且進行簡易的洗淨處理等，而可再利用無機基板。以往藉由液狀塗佈而形成矽烷偶合劑層之情形，由於矽烷偶合劑之凝集物或其它異物之附著，在無機基板表面，存在有凹凸或矽烷偶合劑層之厚度不均等，為了再利用而必須研磨無機基板表面層以確保平面。根據本發明之塗佈法，高分子薄膜剝離後的無機基板表面之外觀品質良好而不需要再研磨。

#### [實施例]

#### 【0072】

以下顯示實施例及比較例以更具體地說明本發明，惟本發明並不限於以下的實施例。此外，以下的實施例之物性評價方法如下述。

#### 【0073】

##### <聚醯胺酸溶液之還原黏度>

針對以高分子濃度成爲 0.2g/dl 的方式溶解於 N,N-二甲基乙醯胺之溶液，使用烏別洛特型的黏度管於 30°C 測定。

#### 【0074】

##### <高分子薄膜之厚度>

高分子薄膜之厚度係採用測微計(Feinpruf 公司製「Millitron 1245D」)來測定。

#### 【0075】

### < 高分子薄膜之厚度不均 >

高分子薄膜之厚度不均係採用測微計(Feinpruf 公司製「Millitron 1245D」)，從被測定薄膜隨機抽出 10 點來測定薄膜厚度，由所得之 10 個值的最大值(最大薄膜厚度)、最小值(最小薄膜厚度)、及平均值(平均薄膜厚度)，基於下式算出。

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

#### 【0076】

### < 高分子薄膜之拉伸彈性係數、拉伸強度及拉伸破裂伸長度 >

自測定對象之高分子薄膜切出流動方向(MD 方向)及寬度方向(TD 方向)分別為 100mm×10mm 之長條形的試驗片，採用拉伸試驗機(島津製作所公司製「Autograph(註冊商標)；機種名 AG-5000A」)，在拉伸速度 50mm/分、夾具間距離 40mm 之條件下，分別針對 MD 方向、TD 方向測定拉伸彈性係數、拉伸強度及拉伸破裂伸長度。

#### 【0077】

### < 高分子薄膜之線膨脹係數(CTE) >

針對測定對象之高分子薄膜的流動方向(MD 方向)及寬度方向(TD 方向)，在下述條件下測定伸縮率，測定 15°C 間隔(30°C ~ 45°C、45°C ~ 60°C、...) 之伸縮率/溫度，進行該測定直到 300°C，算出 MD 方向及 TD 方向所測定之全部測定值的平均值作為線膨脹係數(CTE)。

機器名           : MAC Science 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         : 氬氣  
 初始荷重         : 34.5g/mm<sup>2</sup>

#### 【0078】

### < 玻璃轉移溫度 >

使用 DSC 微差熱分析裝置，從自室溫至 500°C 為止之範圍的起因於結

構變化之吸放熱的有無，求出高分子薄膜之玻璃轉移溫度。

【0079】

< 高分子薄膜之評價：滑動性 >

將 2 片高分子薄膜以不同的面彼此重合(即，非相同的面，而是捲成薄膜捲時的捲繞外側面與捲繞內側面重合)，以拇指與食指夾起重合之聚醯亞胺薄膜並且輕輕折合時，將高分子薄膜與高分子薄膜滑動的情形評價為「○」或「良好」，將不會滑動的情形評價為「×」或「不良」。此外，雖然亦有捲繞外側面與捲繞外側面、或捲繞內側面與捲繞內側面不會滑動之情形，其並不作為評價項目。

【0080】

< 偶合劑層之厚度 >

偶合劑層(SC 層)之厚度(nm)係在另外洗淨的 Si 晶圓上以與各實施例、比較例同樣的方法製作塗佈乾燥偶合劑所得之樣品，關於形成在該 Si 晶圓上之偶合劑層的膜厚，係以橢圓偏振法，利用分光橢圓偏光計(Photal 公司製「FE-5000」)在下述條件下測定。

反射角度範圍	: 45°~80°
波長範圍	: 250nm~800nm
波長分解能量	: 1.25nm
圓點直徑	: 1mm
tanΨ	: 測定精度±0.01
cosΔ	: 測定精度±0.01
測定方式	: 旋轉檢偏鏡法
偏光鏡角度	: 45°
入射角度	: 70°固定
檢偏鏡	: 每隔 11.25°，檢測 0~360°
波長	: 250nm~800nm

利用非線性最小平方法之擬合(fitting)算出膜厚。此時係以 Air/薄膜/Si 之模型作為模型，以下式求出波長關連性 C1~C6。

$$n = C3/\lambda^4 + C2/\lambda^2 + C1$$

$$k = C6/\lambda^4 + C5/\lambda^2 + C4$$

## 【0081】

## &lt;接著強度&gt;

以規定的方法將矽烷偶合劑塗佈於暫時支撐用無機基板，其次經過規定的製程來層合高分子薄膜，根據 JIS C6471 所記載之 180 度剝離法，在下述條件下測定暫時支撐用無機基板與高分子薄膜之接著強度。此外，供予該測定之樣品係對於 120mm×120mm 之正方形的基板遮蔽一半的 60mm×120mm，而在所剩之一半的區域進行薄膜加工，作成評價用的暫時支撐用無機基板。此外，在高分子薄膜層合時將薄膜的尺寸設為 110mm×200mm，於單側設置聚醯亞胺薄膜之未接著部分，將該部分用於「裸端(exposed core)」，在測定樣品之薄膜部分以刀具作出切口，以寬度成爲 10mm 的方式進行測定。

裝置名：島津製作所公司製「Autograph(註冊商標)AG-IS」

測定溫度：室溫

剝離速度：50mm/分

氣體環境：大氣

測定樣品寬度：10mm

## &lt;外觀&gt;

關於外觀品質，係以目視檢查疊層體全體之結果。

## &lt;異物密度&gt;

取樣 30mm×30mm 之區域，利用 100 倍放大的附有測定長度功能之顯微鏡觀察取樣區域，針對以 100 倍觀察所確認到的異物，進一步將放大倍率設為 400 倍，測定長徑長度，將 10 $\mu$ m 以上者的個數作為係數，除以觀察面積作為異物密度。

## 【0082】

## &lt;聚醯亞胺薄膜之製造&gt;

## [製造例 1]

## (聚醯胺酸溶液之製備)

將具備氮氣導入管、溫度計、攪拌棒之反應容器內以氮氣取代後，將 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐(BPDA)398 質量份、與對苯二胺(PDA)147 質量份溶解於 4600 質量份的 N,N-二甲基乙醯胺後添加，將作為潤滑材料之膠體二

氧化矽分散於二甲基乙醯胺而成之分散體(日產化學工業製「Snowtex(註冊商標)DMAC-ST30」)以二氧化矽(潤滑材料)相對於聚醯胺酸溶液中之高分子固體成分總量成爲 0.15 質量%的方式添加，在 25°C 之反應溫度攪拌 24 小時，得到具有表 1 所示之還原黏度的褐色黏稠聚醯胺酸溶液 V1。

#### 【0083】

(聚醯亞胺薄膜之製作)

將上述所得之聚醯胺酸溶液 V1，利用狹縫鑄模而以最終膜厚(醯亞胺化後之膜厚)成爲 25 $\mu$ m 的方式塗佈於寬度 1050mm 之長的聚酯薄膜(東洋紡績股份有限公司製「A-4100」)之平滑面(無潤滑材料面)上，於 105°C 乾燥 20 分鐘後，從聚酯薄膜剝離，得到寬度 920mm 的自支撐性之聚醯胺酸薄膜。

其次，藉由針梳拉幅機，使所得之自支撐性聚醯胺酸薄膜在 150°C ~ 420°C 之溫度範圍階段性地升溫(第 1 段 180°C $\times$ 5 分、第 2 段 270°C $\times$ 10 分、第 3 段 420°C $\times$ 5 分鐘)並實施熱處理而使其醯亞胺化，以狹縫去除兩端的針梳握持部分，得到寬度 850mm 之長形聚醯亞胺薄膜 F1(1000m 捲)。將所得之薄膜 F1 的特性示於表 1。

#### 【0084】

[製造例 2]

(聚醯胺酸溶液之製備)

將具備氮氣導入管、溫度計、攪拌棒之反應容器內以氮氣取代後，添加 5-胺基-2-(對胺苯基)苯并呋啶(DAMBO)223 質量份、與 N,N-二甲基乙醯胺 4416 質量份並且使其完全溶解，其次，將作為潤滑材料之膠體二氧化矽分散於二甲基乙醯胺而成之分散體(日產化學工業製「Snowtex(註冊商標)DMAC-ST30」)以二氧化矽(潤滑材料)成爲以聚醯胺酸溶液中之高分子固體成分總量而言爲 0.12 質量%的方式，與苯均四酸二酐(PMDA)217 質量份一同添加，於 25°C 之反應溫度攪拌 24 小時，得到具有表 1 所示之還原黏度的褐色黏稠聚醯胺酸溶液 V2。

#### 【0085】

(聚醯亞胺薄膜之製作)

取代聚醯胺酸溶液 V1，使用上述所得之聚醯胺酸溶液 V2，藉由針梳拉幅機(第 1 段 150°C $\times$ 5 分、第 2 段 220°C $\times$ 5 分、第 3 段 485°C $\times$ 10 分鐘)實



施熱處理使其醯亞胺化，以狹縫去除兩端的針梳握持部分，得到寬度 850mm 之長的聚醯亞胺薄膜 F2(1000m 捲)。將所得之薄膜 F2 的特性示於表 1。

[製造例 3]

(聚醯胺酸溶液之製備)

在製造例 2 中，除了未添加膠體二氧化矽分散於二甲基乙醯胺而成之分散體(日產化學工業製「Snowtex(註冊商標)DMAC-ST30」)以外，同樣地進行操作，得到聚醯胺酸溶液 V3。

【0086】

(聚醯亞胺薄膜之製作)

將上述所得之聚醯胺酸溶液 V3，利用缺角輪塗佈機(comma coater)而以最終膜厚(醯亞胺化後之膜厚)成爲相當於 5 $\mu$ m 的方式塗佈於寬度 1050mm 之長的聚酯薄膜(東洋紡績股份有限公司製「A-4100」)之平滑面(無潤滑材料面)上，其次使用狹縫鑄模以最終膜厚包含 V3 係成爲 38 $\mu$ m 的方式塗佈聚醯胺酸溶液 V2，於 105 $^{\circ}$ C 乾燥 25 分鐘後，自聚酯薄膜剝離，得到寬度 920mm 的自支撐性之聚醯胺酸薄膜。其次，藉由針梳拉幅機(第 1 段 180 $^{\circ}$ C $\times$ 5 分、第 2 段 220 $^{\circ}$ C $\times$ 5 分、第 3 段 495 $^{\circ}$ C $\times$ 10 分鐘)使所得之自支撐性聚醯胺酸薄膜施加熱處理並使其醯亞胺化，以狹縫去除兩端的針梳握持部分，得到寬度 850mm 之長的聚醯亞胺薄膜 F3(1000m 捲)。將所得之薄膜 F3 的特性示於表 1。

【0087】

【表 1】

			製造例 1	製造例 2	製造例 3
聚醯胺酸溶液			V1	V2	V2/V3
四羧酸酐類	PMDA	質量份	—	217	217
	BPDA		398	—	—
二胺類	PDA		147	—	—
	DAMBO		—	223	223
二氧化矽		[%]	0.15	0.12	0.12/0.00
還原黏度	$\eta_{sp}/c$		3.8	3.5	3.5
薄膜			F1	F2	F3
薄膜厚度	$\mu$ m		25	25	38
薄膜厚度不均	%		1.7	1.0	1.1
CTE	ppm/ $^{\circ}$ C		9	1	2
拉伸彈性係數(MD/TD)	GPa		9.8/9.4	8.4/8.6	8.2/8.5
拉伸破裂強度(MD/TD)	MPa		340/320	380/390	370/370
拉伸破裂伸長度(MD/TD)	%		47/52	42/40	34/33
滑動性	—		○	○	○

## 【0088】

## &lt;電漿處理薄膜之製造&gt;

在製造例 1 所得之聚醯亞胺薄膜 F1 的單面施加真空電漿處理，得到電漿處理聚醯亞胺薄膜 P1。將所得之薄膜 P1 的特性示於表 2。

作為真空電漿處理，採用使用平行平板型之電極的 RIE 模式、藉由 RF 電漿之處理，將氮氣導入真空腔室內，導入 13.54MHz 的高頻電力，處理時間設為 3 分鐘。

## 【0089】

除了替換聚醯亞胺薄膜 F1，使用製造例 2 所得之聚醯亞胺薄膜 F2 以外，同樣地進行操作，得到電漿處理聚醯亞胺薄膜 P2。進一步在薄膜 F3 不含潤滑材料之層側的單面同樣地進行電漿處理，作成薄膜 P3。

替換聚醯亞胺薄膜 F1 而使用 100 $\mu$ m 厚的聚對苯二甲酸乙二酯薄膜 A4100(東洋紡股份有限公司製)，得到電漿處理薄膜 P4。

同樣地替換聚醯亞胺薄膜 F1 而使用 100 $\mu$ m 厚的聚萘二甲酸乙二酯薄膜「Teonex」(帝人股份有限公司製)，得到電漿處理薄膜 P5。

在使用聚醯亞胺薄膜 F2 所得之電漿處理聚醯亞胺薄膜 P2，重疊 1mm 厚的不鏽鋼板製之規定的遮罩，利用 LAN TECHNICAL SERVICE 公司製的 UV/臭氧照射裝置，進行 120 秒的 UV/臭氧照射，得到圖案化電漿處理薄膜 PP2。

將所得之電漿處理薄膜以及圖案化電漿處理薄膜的特性示於表 2。

## 【0090】

## 【表 2】

電漿處理薄膜		P1	P2	P3	P4	P5	PP2
薄膜		F1	F2	F3	PET	PEN	F2
圖案化處理		無	無	無	無	無	有
薄膜厚度	$\mu$ m	25	25	38	100	100	25
薄膜厚度不均	%	1.7	1.0	1.1	1.5	1.4	1.0
CTE	ppm/ $^{\circ}$ C	9	1	2	28	21	1
拉伸彈性係數(MD/TD)	GPa	9.8/9.4	8.4/8.6	8.2/8.5	9.8/9.6	12.3/12.0	8.4/8.6
拉伸破裂強度(MD/TD)	MPa	340/320	380/390	370/370	188/230	265/280	380/390
拉伸破裂伸長度(MD/TD)	%	47/52	42/40	34/33	130/98	95/84	42/40
滑動性	—	○	○	○	○	○	○

## 【0091】

## &lt;形成對無機基板之偶合劑層&gt;

## &lt;塗佈例 1&gt;

利用具有加熱板的真空腔室，在以下條件進行對無機基板之矽烷偶合劑塗佈。

將矽烷偶合劑(信越化學工業股份有限公司製「KBM-903」: 3-胺基丙基三甲氧基矽烷)100 質量份填滿於培養皿，靜置於加熱板上。此時加熱板溫度為 25°C。其次在距離矽烷偶合劑液面垂直方向 300mm 處，水平地保持 300mm×350mm×0.7mmt 之 PYREX 玻璃板，關閉真空腔室，於大氣壓導入氮氣直到氧氣濃度成為 0.1%以下，其次停止氮氣，使腔室內減壓至  $3 \times 10^{-4}$  Pa，使加熱板溫度升溫至 120°C，保持 10 分鐘以進行對矽烷偶合劑蒸氣之暴露，此後，降低加熱板溫度，同時靜靜地在真空腔室內導入純淨的氮氣直到回到大氣壓，取出玻璃板，於純淨環境下以矽烷偶合劑塗佈面朝上的方式載置於 100°C 的加熱板，進行約 3 分鐘的熱處理，得到形成矽烷偶合劑層之無機基板 S1。

## &lt;塗佈例 2&gt;

在以下條件下進行對無機基板之矽烷偶合劑塗佈。將矽烷偶合劑(信越化學工業股份有限公司製「KBM-903」: 3-胺基丙基三甲氧基矽烷)100 質量份填滿於培養皿，在加蓋的狀態下靜置於設置在換氣實驗台內的加熱板上，加熱板加溫至 160°C。其次在距離矽烷偶合劑液面垂直方向 100mm 處，水平地保持 100mm×100mm×1.0mmt 之鈉鈣玻璃板，打開培養皿的蓋子，保持 15 分鐘以進行對矽烷偶合劑蒸氣之暴露，此後，將玻璃板以矽烷偶合劑塗佈面朝上的方式載於 100°C 的加熱板，進行約 3 分鐘的熱處理，得到形成了矽烷偶合劑層之無機基板 S2。

## &lt;塗佈例 3&gt;

將矽烷偶合劑(信越化學工業股份有限公司製「KBM-903」: 3-胺基丙基三甲氧基矽烷)0.5 質量份、異丙醇 99.5 質量份於清淨的玻璃容器內攪拌混合而作成矽烷偶合劑溶液。另一方面，將 300mm×350mm×0.7mmt 之 PYREX 玻璃板設置於 Japan Create 公司製旋塗機，首先將異丙醇 50ml 滴至玻璃中央，藉由以 500rpm 甩去而進行洗淨，其次，將事先準備之矽烷偶合劑溶液

約 30ml 滴至玻璃板中央，以 500rpm 旋轉 10 秒，其次將轉速提升至 1500rpm 旋轉 20 秒，甩去矽烷偶合劑溶液。其次從停止之旋塗機取出玻璃板，於純淨環境下以矽烷偶合劑塗佈面朝上的方式載置於 100°C 的加熱板，進行約 3 分鐘的熱處理，得到形成矽烷偶合劑層之無機基板 S3。

#### <塗佈例 4>

與塗佈例 3 同樣地，利用旋塗機在 100mm×100mm×1.0mm 之鈉鈣玻璃板形成矽烷偶合劑層，得到無機基板 S4。

#### <塗佈例 5> 圖案化

在塗佈例 1 所得之無機基板 S1 重疊 1mm 厚之不鏽鋼板製的規定之遮罩，利用 LAN TECHNICAL SERVICE 公司製的 UV/臭氧照射裝置，進行 120 秒的 UV/臭氧照射，得到圖案化無機基板 SP1。

將所得之無機基板示於表 3。

### 【0092】

【表 3】

無機基板	S1	S2	S3	S4	SP1
材質	PYREX 玻璃	鈉鈣玻璃	PYREX 玻璃	鈉鈣玻璃	PYREX 玻璃
尺寸	300mm×350mm	100mm×100mm	300mm×350mm	100mm×100mm	300mm×350mm
厚度	0.7mm	1.0mm	0.7mm	1.0mm	0.7mm
矽烷偶合劑塗佈方法	減壓蒸鍍	大氣壓蒸鍍	旋塗	旋塗	減壓蒸鍍
矽烷偶合劑層之厚度 (nm)	10	30	80	120	10
圖案化	無	無	無	無	有

### 【0093】

#### <實施例 1>

將修整為 280mm×330mm 的長方形之電漿處理薄膜 P1 的電漿處理面，以無機基板面露出 10mm 的方式重疊在所得之無機基板 S1 的矽烷偶合劑層側，利用 Climb Products 公司製的層合機，以無機基板側溫度 100°C、層合時之輥壓力 5kg/cm<sup>2</sup>、輥速度 5mm/秒進行暫時層合。暫時層合後的高分子薄膜係不會因薄膜本身的重量剝離，但若輕刮薄膜邊緣則會輕易剝離之程度的接著性。此後，將所得之暫時層合基板放入潔淨烘箱，於 200°C 加熱 30 分鐘後，放置冷卻至室溫，得到本發明之疊層體 L1。將所得之疊層體的

特性示於表 4。

<實施例 2~5>

以下，使用無機基板 S1 與表中所示之電漿處理薄膜來製作疊層體。此外，電漿處理薄膜 P4 之情形係將潔淨烘箱的加熱溫度設為 140°C，電漿處理薄膜 P5 之情形係設為 175°C。將所得之疊層體的特性示於表 4。

<實施例 6>

使用所得之無機基板 S1 與圖案化電漿處理薄膜 PP2，同樣地進行操作，得到疊層體 L6。關於疊層體 L6，係將圖案化電漿處理薄膜未進行 UV/臭氧照射之部分作為通常部、照射之部分作為易剝離部來評價。

(比較例 1)

將切齊為 280mm×330mm 的長方形之電漿處理薄膜 P1 的電漿處理面，以無機基板面露出 10mm 露出的方式重疊在所得之無機基板 S1C 的矽烷偶合劑層，利用 Climb Products 公司製的層合機，以無機基板側溫度 100°C、疊層時的輥壓力 5kg/cm<sup>2</sup>、輥速度 5mm/秒進行暫時層合。暫時層合後的高分子薄膜係不會因薄膜本身的重量剝離，但若輕刮薄膜邊緣則會輕易剝離之程度的接著性。此後，將所得之暫時層合基板放入潔淨烘箱，於 200°C 加熱 30 分鐘後，放置冷卻至室溫，得到本發明之疊層體 C1。將所得之疊層體的特性示於表 4。

【0094】

<實施例 7~11>

將切齊為 90mm×90mm 的長方形之電漿處理薄膜 P1 的電漿處理面，以無機基板面的邊緣露出 5mm 的方式重疊在無機基板 S2 的矽烷偶合劑層側，在井元製作所製真空加壓機中，於上下以由碳片所構成的緩衝材夾住，在真空下將熱板溫度設為 300°C 加壓 20 分鐘，冷卻至室溫，得到疊層體 L7。又，同樣地使用電漿處理薄膜 P2~P5，同樣地得到疊層體。此外，電漿處理薄膜 P4 之情形係將真空加壓溫度設為 140°C，電漿處理薄膜 P5 之情形係設為 175°C。將所得之疊層體的特性示於表 4。

<比較例 2>

除了使用無機基板 S4 以外，與實施例 7 同樣地操作而得到疊層體 C2。將所得之疊層體的特性示於表 4。

### <實施例 12>

使用圖案化無機基板 SP1 與電漿處理薄膜 P2，以下與實施例 1 同樣地操作而得到疊層體 L12。關於疊層體 L6，係將圖案化無機板未進行 UV/臭氧照射之部分作為通常部、照射之部分作為易剝離部來評價。

### <實施例 13>

使用圖案化無機基板 SP1 與圖案化電漿處理薄膜 PP2，以下與實施例 1 同樣地操作而得到疊層體 L13。此外，用於無機板側之圖案化處理的遮罩、與用於電漿處理薄膜側之圖案化處理的遮罩之形狀相同，而以一起進行處理之部分彼此重疊的方式配置。關於疊層體 L13，係將未進行 UV/臭氧照射之部分作為通常部、照射之部分作為易剝離部來評價。將結果示於表 4。

### <實施例 14>

在圖案化無機基板 SP1，利用鑄模塗佈機，以最終膜厚成為 25 $\mu\text{m}$  的方式塗佈製造例 2 所得之聚醯胺酸溶液，放入防爆型烘箱而於 80 $^{\circ}\text{C}$  乾燥 100 分鐘後，以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$  升溫至 200 $^{\circ}\text{C}$ ，於 200 $^{\circ}\text{C}$  保持 60 分鐘，其次以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$  升溫至 480 $^{\circ}\text{C}$  而在 480 $^{\circ}\text{C}$  保持 5 分後，以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$  冷卻至 100 $^{\circ}\text{C}$ ，打開烘箱門冷卻至室溫附近而得到高分子薄膜層直接形成於無機基板面上之疊層體 L14。將結果示於表 4。

【0095】

【表 4】

積層體	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	比較例 1	比較例 2
	L1	L2	L3	L4	L5	L6	C1	C2
電漿處理薄膜	P1	P2	P3	P4	P5	PP2	P1	P1
矽烷偶合劑	KBM-903	KBM-903	KBM-903	KBM-903	KBM-903	KBM-903	KBM-903	KBM-903
矽烷偶合劑塗佈法	減壓蒸鍍	減壓蒸鍍	減壓蒸鍍	減壓蒸鍍	減壓蒸鍍	減壓蒸鍍	旋塗	旋塗
無機基板	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S3	S4
	10	10	10	10	10	10	80	120
矽烷偶合劑厚度	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm
接著	通常部	通常部	通常部	通常部	通常部	通常部	通常部	通常部
強度	易剝離部	易剝離部	易剝離部	易剝離部	易剝離部	易剝離部	易剝離部	易剝離部
外觀品質	外觀(目視)	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	異物密度	個/cm <sup>2</sup>	0.6	0.5	0.3	0.5	0.4	0.8
積層體	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14
	L7	L8	L9	L10	L11	L12	L13	L14
電漿處理薄膜	P1	P2	P3	P4	P5	P2	PP2	聚酞胺酸 溶液
矽烷偶合劑	KBM-903	KBM-903	KBM-903	KBM-903	KBM-903	KBM-903	KBM-903	KBM-903
矽烷偶合劑塗佈法	大氣壓蒸鍍	大氣壓蒸鍍	大氣壓蒸鍍	大氣壓蒸鍍	大氣壓蒸鍍	減壓蒸鍍	減壓蒸鍍	減壓蒸鍍
無機基板	S2	S2	S2	S2	S2	SP1	SP1	SP1
	30	30	30	30	30	10	10	10
矽烷偶合劑厚度	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm
接著	通常部	通常部	通常部	通常部	通常部	通常部	通常部	通常部
強度	易剝離部	易剝離部	易剝離部	易剝離部	易剝離部	易剝離部	易剝離部	易剝離部
外觀品質	外觀(目視)	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	異物密度	個/cm <sup>2</sup>	2.1	1.3	2.6	1.8	2.7	0.8

## 【0096】

## (應用例 1)

使用根據實施例 1~6、實施例 12、實施例 13、實施例 14、比較例 1 所得之疊層體，根據以下步驟，試作底閘(bottom gate)型的薄膜電晶體陣列。

## 阻氣層之形成

利用反應性噴鍍法在聚合物薄膜側全面形成由 SiON 所構成之 100nm 的阻氣膜。其次，以噴鍍法形成厚度 80nm 的鋁層，藉由光蝕刻法形成閘極配線與閘極電極。其次，利用狹縫鑄模塗佈機形成環氧樹脂系之閘極絕緣膜(厚度 80nm)。進一步以噴鍍法形成 5nm 的鉻層、40nm 的金層，以光蝕刻法形成源極電極與汲極電極。其次利用狹縫鑄模塗佈機，塗佈絕緣層兼壩(dam)層之環氧樹脂，利用藉由 UV-YAG 雷射之燒蝕(ablation)以成爲直徑 100 $\mu$ m 的圓形的方式形成包含源極電極與汲極電極之半導體層用之厚度 250nm 的壩層，此外亦同時進行與上部電極之連接點的通孔之形成。其次，藉由噴墨印刷法將有機半導體之聚噻吩吐出至壩內，於通孔部埋入銀糊，進一步形成鋁配線作爲上部電極而形成具有 640 $\times$ 480 像素之薄膜電晶體陣列。

將所得之薄膜電晶體陣列作爲底板，藉由在前板重疊電泳顯示媒體，作成顯示器元件，將電晶體的產率與顯示性能以各像素之 ON/OFF 來判定。結果，在實施例所得之薄膜電晶體陣列，其顯示性能均爲良好。另一方面，在比較例之疊層體 C1 中，縱向 12 條、橫向 5 條線的顯示成爲缺陷。

此外，在比較例 C1 中成爲缺陷之像素，均爲發生閘極配線之斷線、或上部電極之斷線。在相當於斷線部分之高分子薄膜的底面，即與玻璃板之接著面觀察到長徑 10 $\mu$ m 以上的異物，暗示斷線係由於異物而阻礙光蝕刻步驟之曝光。進行斷線原因之異物的組成分析，結果爲 Si 元素佔異物的 25% 以上，判斷爲矽烷偶合劑凝集物。

關於進行圖案化之 L6、L12、L13、L14，在重疊前板後，沿著圖案化處理部的外圍以 UV-YAG 雷射燒斷高分子薄膜部，以利用很薄的剃刀上之刀刃撈起的方式自斷開處的邊緣進行剝離時，均可輕易地剝離，而可得到可撓性電泳顯示器元件。

關於未進行圖案化處理的其它疊層體，一邊自玻璃基板側掃描 YAG 雷



射一邊照射全面，在聚合物薄膜與玻璃板之接著性弱化之狀態下，同樣以利用薄刀撈起的方式進行剝離操作，同樣地得到可撓性電泳顯示器元件。

所得之可撓性電泳顯示器元件，除了自 L14 所得者以外，即使捲繞於直徑 3mm 的圓柱，顯示性能亦不會劣化，確認具有充分實用的可撓性。關於自 L14 所得之可撓性電泳顯示器元件，雖然捲繞於直徑 5mm 圓柱時沒有問題，然而當捲繞於直徑 3mm 的圓柱時，聚合物薄膜的邊緣產生裂痕。這是因為聚合物薄膜本身相當脆弱。

### 【0097】

#### <應用例 2>

在實施例 1 所得之疊層體 L1 中，於應用例 1 剝離可撓性電泳顯示器元件後，將原基板之 PYREX 玻璃板在室溫下浸漬於 10% 的氫氧化鈉水溶液 20 小時，其次在水洗之後，以液晶基板用玻璃洗淨裝置進行清潔洗淨。使用洗淨後之玻璃板，再與實施例 1 同樣地進行，在與實施例 1 所用之側同一面形成矽烷偶合劑層，以下同樣地操作而得到疊層體。所得之疊層體的外觀品質良好，異物密度為 0.5 個/cm<sup>2</sup>，充分地顯示可再生使用。

#### <比較應用例>

在比較例所得之疊層體 C1 中，在與應用例 2 同樣地剝離可撓性電泳顯示器元件後，同樣地進行洗淨操作，再以同樣的操作形成疊層體，惟異物密度增加至 46 個/cm<sup>2</sup>，確認外觀品質顯著降低。

#### (應用例 3)

將實施例 7~11、比較例 2 所得之疊層體覆蓋具有開口部的不鏽鋼製邊框而固定於噴鍍裝置內的基板架。以基板架與疊層體之支撐體密合的方式固定，藉由在基板架內流動冷媒，而可設定疊層體之溫度，並將疊層體之溫度設定為 2°C。首先，在疊層體之聚合物薄膜表面施加電漿處理。電漿處理條件係在氬氣中，設為頻率 13.56MHz、輸出 200W、氣壓 1×10<sup>-3</sup>Torr 之條件，處理時之溫度設為 2°C，處理時間設為 2 分鐘。其次，在頻率 13.56MHz、輸出 450W、氣壓 3×10<sup>-3</sup>Torr 之條件下，使用鎳-鉻(鉻 10 質量%)合金的靶材，在氬氣環境下藉由 DC 磁控噴鍍法，以 1nm/秒之速率形成厚度 11nm 的鎳-鉻合金被膜(基底層)。其次，將疊層體的溫度設定為 2°C，進行噴鍍。然後，以 10nm/秒之速率蒸鍍銅，形成厚度 0.22μm 的銅薄膜。

如此，從各疊層體得到附有形成基底金屬薄膜之薄膜的積層板。此外，銅及 NiCr 層之厚度係藉由螢光 X 射線法來確認。

#### 【0098】

其次，將來自各薄膜之附有形成基底金屬薄膜之薄膜的積層板固定於 Cu 製的邊框，利用硫酸銅電鍍浴，浸漬於電解電鍍液(硫酸銅 80g/l、硫酸 210g/l、HCl、光澤劑少量)、藉由流過電氣  $1.5\text{A}/\text{dm}^2$ ，形成厚度  $4\mu\text{m}$  的加厚銅鍍敷層(加厚鍍敷層)。接著於  $120^\circ\text{C}$  進行 10 分鐘的熱處理並乾燥，在疊層體的高分子薄膜面形成銅箔層。

#### 【0099】

對於所得之各金屬化聚醯亞胺薄膜·支撐體疊層體，塗佈乾燥光阻(Shibley 公司製「FR-200」)後，以玻璃光罩進行非接觸曝光，進一步以 1.2 質量%KOH 水溶液顯影。其次，在包含 HCl 及過氧化氫之氯化銅(II)的蝕刻線，以  $40^\circ\text{C}$ 、 $2\text{kgf}/\text{cm}^2$  之噴灑壓力進行蝕刻，形成線/空間= $20\mu\text{m}/20\mu\text{m}$  之線列作為測試圖案。其次，在施加  $0.5\mu\text{m}$  厚的無電解錫鍍敷後，於  $125^\circ\text{C}$  進行 1 小時的退火處理，得到配線圖案。

將所得之配線圖案以光學顯微鏡觀察，並且利用測試圖案來確認有無斷線/短路。結果由實施例 7~11 之疊層體所得之配線圖案沒有斷線、短路，圖案形狀亦為良好。另一方面，由比較例 2 之疊層體所得之配線圖案在一部分觀察到斷線。斷線部的配線形狀變成配線變瘦且斷斷續續的形狀，推論係在光阻步驟之曝光受到阻礙之結果。又，斷線部位之高分子薄膜部分變成凸出狀態，判明高分子薄膜與玻璃基板間存在異物。異物係組成分析的結果為 Si 元素佔 25%以上，推論是矽烷偶合劑之凝集物。

其次，以與應用例 1 同樣的手法自玻璃板剝離高分子薄膜，作成可撓性配線基板。所得之可撓性配線板的彎曲性為良好。

根據以上結果，本發明之疊層體適用於製造可撓性電子元件，並且在基板的再生性方面亦顯示優異特性。

[產業上之可利用性]

#### 【0100】

本發明之疊層體不僅可在作成電子元件後，輕易地從無機基板剝離附有電子元件之高分子薄膜，同時為可提供防止用於接著疊層體之矽烷偶合

劑之凝集體附著於無機基板、外觀品質優異、使高分子薄膜/無機基板間之接著力均質化的疊層體者，對產業界的貢獻極大。

再者，根據本發明，可減少高分子薄膜剝離後之無機基板表面粗糙度，可在簡單的洗淨操作後再塗佈矽烷偶合劑而作為基板活用，顯著地提高無機基板的再生性。

**【符號說明】**

無。

## 申請專利範圍

1. 一種疊層體，其係高分子薄膜與無機基板隔著矽烷偶合劑層接合而獲得，其中存在於該高分子薄膜與該無機基板之間的長徑  $10\mu\text{m}$  以上之異物個數為  $3$  個/ $\text{cm}^2$  以下，且該高分子薄膜與該無機基板之接著強度為高分子薄膜之破裂強度的  $1/2$  以下。
2. 如申請專利範圍第 1 項之疊層體，其中該異物為包含矽原子之異物。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之疊層體，其中該高分子薄膜為厚度  $3\mu\text{m}$  以上之聚醯亞胺薄膜。
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項中任一項之疊層體，其中該無機基板為面積  $1000\text{cm}^2$  以上之玻璃板。
5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項中任一項之疊層體，其中該矽烷偶合劑為每一分子具有 1 個矽原子之化學結構。
6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項中任一項之疊層體，其係高分子薄膜與無機基板隔著矽烷偶合劑層接合而獲得，具有該高分子薄膜與該無機基板之間的接著強度相異的良好接著部分與易剝離部分，且該良好接著部分與該易剝離部分形成規定的圖案。
7. 一種疊層體之製造方法，其特徵為具有下述(1)~(3)之步驟：
  - (1)藉由使無機基板暴露於汽化之矽烷偶合劑，在無機基板上形成矽烷偶合劑層；
  - (2)在該矽烷偶合劑層重疊表面經活性化處理之高分子薄膜；
  - (3)藉由加熱加壓而接著兩者。
8. 一種疊層體之製造方法，其特徵為具有下述(1)~(3)之步驟：
  - (1)藉由使無機基板暴露於汽化之矽烷偶合劑，在無機基板上形成矽烷偶合劑層；
  - (2)在該矽烷偶合劑層上塗佈高分子之溶液或高分子前驅物溶液；
  - (3)乾燥·加熱該高分子溶液或該高分子前驅物溶液以作成高分子薄膜而得到疊層體。
9. 如申請專利範圍第 7 或 8 項中任一項之疊層體之製造方法，其中該(1)之步驟係在約略大氣壓下進行。

- 10.如申請專利範圍第 7 或 8 項中任一項之疊層體之製造方法，其中該(1)之步驟係在減壓下進行。
- 11.如申請專利範圍第 7 或 8 項中任一項之疊層體之製造方法，其中該疊層體具有該高分子薄膜與該無機基板之間的接著強度相異的良好接著部分與易剝離部分，且該良好接著部分與該易剝離部分形成規定的圖案。
- 12.如申請專利範圍第 11 項之疊層體之製造方法，其中藉由在形成該矽烷偶合劑層時，遮蔽該無機基板的一部分，以使該良好接著部分與該易剝離部分形成規定的圖案。
- 13.如申請專利範圍第 11 項之疊層體之製造方法，其中藉由在該矽烷偶合劑層形成後，對於矽烷偶合劑層的一部分照射活性能量射線，使該良好接著部分與該易剝離部分形成規定的圖案。
- 14.一種可撓性電子元件之製造方法，其特徵為：  
使用以如申請專利範圍第 7 至 10 項中任一項之疊層體之製造方法所得之疊層體，  
在該疊層體之高分子薄膜上形成電子元件，  
其次，將該高分子薄膜連同該電子元件從無機基板剝離。
- 15.一種可撓性電子元件之製造方法，其特徵為：  
使用如申請專利範圍第 11 至 13 項中任一項之疊層體之製造方法所得之疊層體，  
在該疊層體之高分子薄膜中相當於該易剝離部分的部分之上形成電子元件，  
其次，沿著該疊層體之該易剝離部分的外圍，在該高分子薄膜作出切口，  
將該高分子薄膜連同電子元件從無機基板剝離。