



(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 I709998 B

(45) 公告日：中華民國 109 (2020) 年 11 月 11 日

(21) 申請案號：105114863 (22) 申請日：中華民國 105 (2016) 年 05 月 13 日

(51) Int. Cl. : H01L21/02 (2006.01) H01L27/12 (2006.01)

(30) 優先權：2015/05/22 日本 2015-104692

(71) 申請人：日商思可林集團股份有限公司 (日本) SCREEN HOLDINGS CO., LTD. (JP)

日本

日商尤尼吉可股份有限公司 (日本) UNITIKA LTD. (JP)

日本

(72) 發明人：木村貴弘 KIMURA, TAKAHIRO (JP)； 鋏田豐 KUWATA, YUTAKA (JP)； 繁田

朗 SHIGETA, AKIRA (JP)； 吉田猛 YOSHIDA, TAKESHI (JP)

(74) 代理人：賴經臣； 宿希成

(56) 參考文獻：

JP 2003-177229A

JP 2013-145808A

審查人員：黃淑萍

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 24 頁

(54) 名稱

耐熱性有機高分子層之剝離方法及可撓性佈線板之製造方法

(57) 摘要

本發明之課題係提供一種不使用雷射，而容易且充分地將耐熱性有機高分子層自玻璃基板等基板剝離之方法。

本發明之剝離方法係藉由對在基板上形成有至少 1 層之耐熱性有機高分子層之積層體，照射連續之廣波長區域之光線，而於上述基板與上述耐熱性有機高分子層之界面進行剝離之耐熱性有機高分子層之剝離方法，且於上述積層體中，與上述基板接觸而形成含有具有光熱轉換能力之填料之耐熱性有機高分子層 A。

The objective of the present invention is to provide a method for peeling off a heat-resistant organic polymer layer from a substrate such as a glass substrate easily and sufficiently without using a laser. The present invention relates to a peeling method of a heat-resistant organic polymer layer, comprising irradiating a laminate having at least a heat-resistant organic polymer layer formed on a substrate with a light beam having a continuous and broad wavelength range to cause peeling off at an interface between the substrate and the heat-resistant organic polymer layer, wherein a heat-resistant organic polymer layer-A comprising a filler with a light-heat converting ability is formed in contact with the substrate in the laminate.

I709998

發明摘要

※ 申請案號：105114863

※ 申請日：105/05/13

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

耐熱性有機高分子層之剝離方法及可撓性佈線板之製造方法
Peeling Method of Heat-resistant Organic Polymer Layer and
Production Method of Flexible Wiring Board

【中文】

本發明之課題係提供一種不使用雷射，而容易且充分地將耐熱性有機高分子層自玻璃基板等基板剝離之方法。

本發明之剝離方法係藉由對在基板上形成有至少 1 層之耐熱性有機高分子層之積層體，照射連續之廣波長區域之光線，而於上述基板與上述耐熱性有機高分子層之界面進行剝離之耐熱性有機高分子層之剝離方法，且於上述積層體中，與上述基板接觸而形成含有具有光熱轉換能力之填料之耐熱性有機高分子層 A。

【英文】

The objective of the present invention is to provide a method for peeling off a heat-resistant organic polymer layer from a substrate such as a glass substrate easily and sufficiently without using a laser. The present invention relates to a peeling method of a heat-resistant organic polymer layer, comprising irradiating a laminate having at least a heat-resistant organic polymer layer formed on a substrate with a light beam having a continuous and broad wavelength range to cause peeling off at an interface between the substrate and the heat-resistant organic polymer layer, wherein a heat-resistant organic polymer layer-A comprising a filler with a light-heat converting ability is formed in contact with the substrate in the laminate.

【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)

耐熱性有機高分子層之剝離方法及可撓性佈線板之製造方法
Peeling Method of Heat-resistant Organic Polymer Layer and
Production Method of Flexible Wiring Board

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種將耐熱性有機高分子層自基板剝離之方法，例如於製造於耐熱性有機高分子層(例如聚醯亞胺薄膜)之表面形成有電子元件之可撓性裝置或可撓性佈線板時較為有用。

【先前技術】

【0002】習知，於液晶顯示器(LCD，Liquid Crystal Display)、電漿顯示面板(PDP，Plasma Display Panel)、有機EL(Electroluminescence，電致發光)顯示器(OLED，Organic Light Emitting Diode(有機發光二極體))等平板顯示器(FPD，Flat Panel Display)及電子紙等電子裝置之領域中，主要使用於玻璃基板上形成有電子元件者。然而，由於玻璃基板剛直，缺乏柔軟度，故而有難以實現可撓性之問題。

【0003】因此，已知有使用具有可撓性、且具有耐熱性之聚醯亞胺等耐熱性有機高分子材料作為基板之方法。例如，提出有將具有可撓性之耐熱性聚醯亞胺等塗膜形成於透光性優異之載體用玻璃基板上，將該塗膜用作用以形成電子元件之基板或佈線用基板之方法。

【0004】於此種形成有聚醯亞胺塗膜之玻璃基板中，將玻璃基板用作載體用基板。因此，揭示有藉由在聚醯亞胺塗膜之表面形成

電子元件後，對相接於玻璃基板之聚醯亞胺界面照射雷射，而將聚醯亞胺薄膜自玻璃基板剝離之方法(專利文獻 1、2)。然而，該方法具有難以應對設備之大型化或雷射處理需要較長時間之問題。

【0005】 此處，提出有不使用雷射之剝離方法。例如，於專利文獻 3、4 中，提出有利用來自氬閃光燈等之光線之方法。該方法係製作於玻璃基板之表面設置鉬薄膜或矽薄膜等光熱轉換膜，且於該表面上設置有有機高分子層之積層體，於其上形成電子元件後，自玻璃基板側照射來自氬閃光燈等之光線，而欲將光熱轉換層上之有機高分子層剝離者。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻 1]日本專利特開 2006-203219 號公報

[專利文獻 2]日本專利特表 2007-512568 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2013-235196 號公報

[專利文獻 4]日本專利特開 2013-145808 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0007】 然而，於如專利文獻 3、4 中記載之方法中，剝離性未必充分。又，難以將形成有光熱轉換層之玻璃基板多次重複使用。

【0008】 因此，本發明係解決上述課題者，目的在於提供一種不使用雷射，而容易且充分地將耐熱性有機高分子層自玻璃基板等基板剝離之方法。

(解決問題之技術手段)

【0009】本發明者等人為了解決上述課題而努力研究，結果發現：藉由將包含基板與耐熱性有機高分子層之積層體之構成設為特定者，並且照射特定之光線而使上述課題得到解決，從而完成本發明。

【0010】即，本發明係將下述設為主旨者。

一種剝離方法，其係藉由對在基板上形成有至少 1 層之耐熱性有機高分子層之積層體照射連續之廣波長區域之光線，而於上述基板與上述耐熱性有機高分子層之界面進行剝離之耐熱性有機高分子層之剝離方法，且於上述積層體中，與上述基板接觸而形成含有具有光熱轉換能力之填料之耐熱性有機高分子層 A。

【0011】又，本發明亦係關於一種可撓性佈線板之製造方法，其特徵在於：對在基板上依序形成含有具有光熱轉換能力之填料之耐熱性有機高分子層 A、不含上述填料之耐熱性有機高分子層 B 及電子元件而成之積層體，應用上述剝離方法。

(對照先前技術之功效)

【0012】根據本發明之剝離方法，可不使用雷射，而容易且充分地將耐熱性有機高分子層自基板剝離。因此，本發明之剝離方法係於可撓性裝置及可撓性佈線板之製造中較為有用。耐熱性有機高分子層已被剝離之基板可重複使用。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0013】以下，詳細地說明本發明。

【0014】本發明係關於一種將積層於基板上之耐熱性有機高

分子層剝離之方法。詳細而言，於基板與耐熱性有機高分子層之界面處進行剝離。

【0015】作為基板，可使用：玻璃基板、單晶基板或多晶基板。作為玻璃基板，例如可使用：包含鈉鈣玻璃、硼矽酸玻璃、無鹼玻璃等之基板等，該等之中，較佳為無鹼玻璃基板，亦可使用石英玻璃。該等玻璃基板亦可進行矽烷偶合劑處理等公知之表面處理。作為單晶基板，例如可使用包含石英、藍寶石等之基板等，作為多晶基板，可使用將該等製成多晶之基板等。通常，基板只要使所照射之波長區域之光線中之至少一部分之波長區域之光線穿透即可，較佳為對近紅外區域之波長具有穿透性。

【0016】關於基板之厚度，就基板之處理性及生產性之觀點而言，較佳為 0.3～5.0 mm，特佳為 0.3～3.0 mm。

【0017】積層於基板之耐熱性有機高分子層係包含至少 1 層之耐熱性有機高分子層者，作為與基板接觸之耐熱性有機高分子層，包含含有具有光熱轉換能力之填料之耐熱性有機高分子層(本說明書中，稱作「耐熱性有機高分子層 A」)。亦可於積層於基板之耐熱性有機高分子層 A 之表面，形成所有之耐熱性有機高分子層。

【0018】就將本發明之剝離方法應用於可撓性佈線板之製造方法之觀點而言，積層於基板之耐熱性有機高分子層較佳為自基板側依序至少包含耐熱性有機高分子層 A 及不含具有光熱轉換能力之填料之耐熱性有機高分子層(本說明書中，稱作「耐熱性有機高分子層 B」)，更佳為進而於耐熱性有機高分子層 B 之表面形成佈線等電子元件。

【0019】於本發明中，於基板以直接接觸之方式形成之耐熱性

有機高分子層 A 含有耐熱性有機高分子及具有光熱轉換能力之填料。

【0020】所謂本發明之方法中所使用之耐熱性有機高分子，係指利用 DSC(Differential Scanning Calorimetry，示差掃描熱析法)所測得之玻璃轉移溫度(Tg)為 250°C 以上之有機高分子。作為耐熱性有機高分子，具體而言，可列舉：聚醯亞胺、聚醯亞胺改質體(聚醯胺醯亞胺、聚酯醯亞胺等)、聚苯并咪唑、聚苯并噁唑、芳族聚醯胺等。該等之中，較佳為聚醯亞胺。

【0021】作為上述聚醯亞胺，較佳為使用將作為其前驅物之聚醯胺酸(以下，有時簡稱為「PAA」)熱硬化所獲得之聚醯亞胺。PAA 係使大致等莫耳之成為原料之四羧酸二酐與二胺於溶劑中反應而獲得。

【0022】作為上述四羧酸二酐，例如可列舉：均苯四甲酸、3,3',4,4'-聯苯四羧酸、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸、3,3',4,4'-二苯基砒四羧酸、3,3',4,4'-二苯基醚四羧酸、2,3,3',4'-二苯甲酮四羧酸、2,3,6,7-萘四羧酸、1,4,5,7-萘四羧酸、1,2,5,6-萘四羧酸、3,3',4,4'-二苯基甲烷四羧酸、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷、3,4,9,10-四羧基芘、2,2-雙[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]六氟丙烷、1,2,3,4-環丁烷四羧酸、1,2,4,5-環戊烷四羧酸、1,2,4,5-環己烷四羧酸、雙環[2,2,2]-7-辛烯-2,3,5,6-四羧酸之二酐。該等之中，較佳為均苯四甲酸二酐(PMDA)及 3,3',4,4'-聯苯四羧酸二酐(BPDA)。該等四羧酸二酐可單獨使用或以兩種以上之混合物之形式使用。

【0023】作為上述二胺，例如可列舉：對苯二胺(PDA)、間苯

二胺、3,4'-二胺基二苯醚、4,4'-二胺基二苯醚(DADE)、4,4'-二胺基二苯甲烷、3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二苯甲烷、2,2-雙[4-(4-胺基苯氧基)苯基]丙烷、1,2-雙(苯胺基)乙烷、二胺基二苯基砜、二胺基苯甲醯苯胺、二胺基苯甲酸酯、二胺基二苯硫醚、2,2-雙(對胺基苯基)丙烷、2,2-雙(對胺基苯基)六氟丙烷、1,5-二胺基萘、二胺基甲苯、二胺基三氟甲苯、1,4-雙(對胺基苯氧基)苯、4,4'-雙(對胺基苯氧基)聯苯、二胺基蒽醌、4,4'-雙(3-胺基苯氧基苯基)二苯基砜等，較佳為 PDA 及 DADE。該等二胺可單獨使用或以兩種以上之混合物之形式使用。

【0024】所謂耐熱性有機高分子層 A 中所含有之具有光熱轉換能力之填料，係指吸收包含近紅外區域之波長之光線，而使其本身發熱之填料。該填料之種類並無特別限制，具體而言，可列舉：碳粒子(石墨、碳黑、碳奈米管、碳奈米片、石墨烯、類鑽碳等)、金屬氧化物粒子(氧化鐵、氧化鎳、氧化銅等)、金屬(鈦、鋁、鉬等)、矽粒子、有機顏料(苯胺黑系、酞菁系等)等。該等之中，較佳為碳粒子、及矽粒子。具有光熱轉換能力之填料可單獨使用或以兩種以上之混合物之形式使用。

【0025】所使用之填料是否具有光熱轉換能力亦可藉由以下之方法進行判定。

光熱轉換能力之判定方法：

首先，於基板上形成相對於被膜質量含有 30 質量%之填料之厚度 30 μm 左右之耐熱性有機高分子被膜。對其自基板側照射來自氬閃光燈之光線，將照射前後之含有填料之耐熱性有機高分子被膜與基板之接著強度進行比較，藉此進行判定。若照射後之接著強度與

照射前之接著強度相比降低 50%以上，則判定該填料具有光熱轉換能力。反之，若照射後之接著強度之降低率未滿 50%，則判定該填料不具有光熱轉換能力。此處，作為光線之照射條件，設為與本案實施例 1 中所採用之照射條件相同之條件。接著強度係使用藉由基於 JIS K6854-2 進行 180°剝離試驗而測得之值。

【0026】具有光熱轉換能力之填料之平均粒徑範圍較佳為設為 0.01~2 μm 左右，更佳為設為 0.02~1 μm ，進而較佳為設為 0.02~0.5 μm 。此處，平均粒徑係指利用雷射繞射法所測得之體積基準之測定值。粒子形狀為不定形狀、球狀、角狀、線狀等，並無限制，較佳為不定形狀。此種填料之調配量較佳為相對於耐熱性有機高分子層 A 之總質量，設為 5~50 質量%，更佳為設為 10~40 質量%。

【0027】作為耐熱性有機高分子層 A 之厚度，較佳為設為 0.1~5 μm ，更佳為設為 0.2~4 μm ，進而較佳為設為 0.5~4 μm 。

【0028】耐熱性有機高分子層 B 較佳為形成於耐熱性有機高分子層 A 之表面。雖然耐熱性有機高分子層 B 含有耐熱性有機高分子，但不含如上所述之具有光熱轉換能力之填料。所謂耐熱性有機高分子層 B 不含具有光熱轉換能力之填料，係指具有該光熱轉換能力之填料之含量相對於耐熱性有機高分子層 B 之總質量為未滿 5 質量%之狀態。於耐熱性有機高分子層 B 中，通常於聚醯亞胺薄膜製造時所使用之作為公知之添加劑(例如滑劑等)之不具有光熱轉換能力之填料亦可含有任意量。

【0029】耐熱性有機高分子層 B 中所含之耐熱性有機高分子亦可於與耐熱性有機高分子層 A 中所含之耐熱性有機高分子相同之範圍內，自該耐熱性有機高分子層 A 獨立地選擇，較佳為聚醯亞

胺。於耐熱性有機高分子層 B 中聚醯亞胺可為耐熱性有機高分子層 A 之說明中所例示之聚醯亞胺，較佳為與耐熱性有機高分子層 A 之說明中所例示之較佳之聚醯亞胺相同之聚醯亞胺。

【0030】作為耐熱性有機高分子層 B 之厚度，較佳為設為 5~100 μm 左右。

【0031】本發明中所使用之積層體係於基板上至少形成耐熱性有機高分子層 A 而成者，較佳為於基板上依序至少形成耐熱性有機高分子層 A 及耐熱性有機高分子層 B 而成者。此種較佳之積層體例如係藉由於基板上塗佈將具有上述光熱轉換能力之填料均勻調配而成之耐熱性有機高分子層 A 形成用 PAA 溶液(以下，有時簡稱為「PAA-1」)並使之乾燥後，於該塗膜表面塗佈不含上述填料之耐熱性有機高分子層 B 形成用 PAA 溶液(以下，有時簡稱為「PAA-2」)並使之乾燥，其後將 PAA 熱硬化而獲得。再者，於該等 PAA 溶液中，亦可視需要將如各種界面活性劑或有機矽烷偶合劑之公知之添加物於不損害本發明之效果之範圍內添加。

【0032】PAA 溶液例如可藉由使大致等莫耳之四羧酸二酐與芳香族二胺於溶劑中發生聚合反應而獲得。只要為將 PAA 溶解之溶劑，則所使用溶劑並無限制，例如可使用：醯胺系溶劑、尿素系溶劑、醚系溶劑等。

【0033】作為醯胺系溶劑之具體例，可列舉：N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)、N,N-二甲基甲醯胺(DMF)、N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)等。又，作為尿素系溶劑之具體例，可列舉：四甲基尿素、四乙基尿素、二甲基乙烯尿素、二甲基丙烯尿素等。又，作為醚系溶劑之具體例，可列舉：2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、2-(甲氧基甲氧基)

乙氧基乙醇、2-異丙氧基乙醇、2-丁氧基乙醇、四氫呋喃甲醇、二乙二醇、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丁醚、三乙二醇、三乙二醇單乙醚、四乙二醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、二丙二醇、二丙二醇單甲醚、二丙二醇單乙醚、三丙二醇單甲醚、聚乙二醇、聚丙二醇、四氫呋喃、二噁烷、1,2-二甲氧基乙烷、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚等。該等溶劑可單獨使用或混合兩種以上使用。該等之中，較佳為 NMP 及 DMAc。

【0034】作為製造 PAA 溶液時之反應溫度，較佳為 $-30\sim 70^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $-15\sim 50^{\circ}\text{C}$ 。又，於該反應中，單體及溶劑之添加順序並無特別限制，可為任意順序。作為 PAA 溶液之固形份濃度，較佳為 $1\sim 50$ 質量%，更佳為 $5\sim 30$ 質量%。該 PAA 亦可部分地醯亞胺化。又，於本發明中，PAA 溶液於 25°C 下之黏度較佳為 $0.05\sim 150\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ，更佳為 $0.1\sim 100\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。黏度只要根據塗敷方法，藉由適當稀釋等已知之手段而調整即可。再者，該等 PAA 溶液亦可使用市售品。

【0035】於製造本發明中較佳之積層體時，具體而言，首先，將 PAA-1 塗佈於基板上，進行乾燥。繼而，於該塗膜上塗佈 PAA-2 並乾燥後，一併進行熱硬化。作為塗佈後之乾燥溫度，較佳為將 PAA-1、PAA-2 一同設為 $80\sim 200^{\circ}\text{C}$ ，更佳為設為 $80\sim 150^{\circ}\text{C}$ 。又，作為熱硬化溫度，較佳為設為 $350\sim 520^{\circ}\text{C}$ ，更佳為設為 $350\sim 450^{\circ}\text{C}$ ，進而較佳為設為 $380\sim 450^{\circ}\text{C}$ ，更進一步較佳為設為 $380\sim 420^{\circ}\text{C}$ 。再者，較佳為如上所述般 PAA-1 之塗佈、乾燥後，不進行熱硬化而塗佈 PAA-2。藉由以如此之方式進行，耐熱性有機高分子層 A 與耐熱性有機高分子層 B 之界面處之接著強度提高，可獲得經牢固

地一體化之耐熱性有機高分子被膜。

【0036】作為向基板塗佈 PAA-1 之塗佈方法及向 PAA-1 塗膜之塗佈 PAA-2 之塗佈方法，可使用浸漬塗佈機、棒式塗佈機、旋轉塗佈機、模嘴塗佈機、噴塗機等公知之方法，以連續式或批次式進行塗佈。

【0037】於本發明中，藉由對以如上所述之方式獲得之積層體之耐熱性有機高分子層 A，自光源照射連續之廣波長區域之光線，可容易且充分地將耐熱性有機高分子層 A 自基板剝離。作為基板，較佳為使用對至少近紅外區域、更理想為填料所吸收之波長區域之光具有穿透性之基板。光線較佳為自基板側照射。照射後，藉由公知之方法、例如使用驅動輥、機器臂等機械裝置之方法或藉由手動之方法，而將基板自積層體完全分離。此處，剝離係僅於耐熱性有機高分子層 A 與基板之界面處產生。由於耐熱性有機高分子層 A 中所含有之具有光熱轉換能力之填料吸收光線而迅速發熱，故而構成耐熱性有機高分子層 A 之耐熱性有機高分子之溫度迅速上升而膨脹。因此，考慮耐熱性有機高分子層 A 與基板之界面之接著強度大幅降低，導致耐熱性有機高分子層之剝離較為容易。於本發明中，不僅對由如矽薄膜等之光熱轉換物質本身所構成之膜進行光照射，亦對含有具有光熱轉換能力之填料之耐熱性有機高分子層 A 進行光照射。因此，認為由於可引起相對大之膨脹，故而可容易且充分地將耐熱性有機高分子層 A 剝離。

【0038】所謂照射連續之廣波長區域之光線，係指與單一波長之雷射不同，於波長為相對寬廣之範圍照射連續之光線。所照射之光線之波長區域只要至少包含上述具有光熱轉換能力之填料所可

吸收之波長區域即可，通常包含近紅外區域之波長區域。較佳之波長區域包含自紫外至紅外之連續之波長光譜範圍。

【0039】作為照射此種光線之光源，較佳為使用閃光燈。作為閃光燈之具體例，可列舉：氙燈或鹵素燈。其中，較佳為具有自紫外至紅外之連續之光譜，可瞬間獲得大光量，並且能夠高速重複發光之氙閃光燈。

【0040】照射條件只要為可達成基板與耐熱性有機高分子層 A 之剝離，則無特別限定。例如，使用照射時間(脈衝寬度)為 0.05 毫秒以上且 100 毫秒以下左右，照射能量為 1 J/cm^2 以上且 20 J/cm^2 以下左右之極短且較強之閃光即可。又，只要達成基板與耐熱性有機高分子層 A 之剝離，則閃光燈之照射次數可僅為 1 次，亦可照射數次。作為較佳之照射能量具有下限之原因，可列舉：無法使耐熱性有機高分子層 A 之與基板之界面充分升溫之方面。因此，只要於基板與耐熱性有機高分子層 A 之界面，充足使界面之接著力充分降低，則作為照射能量，亦可採用低於 1 J/cm^2 之照射條件。作為較佳之照射能量具有上限之原因，可列舉如下方面：只要賦予該上限程度之照射能量，則在可達成基板與耐熱性有機高分子層 A 之剝離之程度之前，於基板與耐熱性有機高分子層 A 之界面，充足使界面之接著力降低，無需賦予該上限以上之照射能量；又，藉由不輸出超額之照射能量而抑制氙閃光燈之消耗電力增加，亦有助於燈長壽命化；並且藉由不對耐熱性有機高分子層 A 賦予超額之照射能量而抑制對安裝於耐熱性有機高分子層 A 之裝置等之損害等。因此，根據耐熱性有機高分子層 A 之膜厚或組成、用作基板之材料之特性等各種條件，而於滿足上述方面之照射能量高於 20 J/cm^2 之情形時，

20 J/cm² 以上之照射能量亦被用作較佳之條件。

【0041】如上所述，根據本發明之剝離方法，可不使用雷射，而容易且充分地將耐熱性有機高分子層自基板剝離。

【0042】本發明之耐熱性有機高分子層之剝離方法於可撓性佈線板之製造中較為有用。詳細而言，於在基板上依序形成有耐熱性有機高分子層 A 及耐熱性有機高分子層 B 之上述積層體中，於耐熱性有機高分子層 B 之表面預先形成所需之佈線等電子元件。電子元件、尤其是有機 EL 容易因水分而受到劣化，故而視需要可於電氣元件形成前於耐熱性有機高分子層 B 上使阻氣膜成膜。藉由對該積層體應用上述剝離方法，可於基板與耐熱性有機高分子層 A 之界面引起剝離，而容易地製造可撓性佈線板。

[實施例]

【0043】以下，基於實施例具體地說明本發明，但本發明並不受該等實施例限定。

【0044】

<聚醯亞胺前驅物溶液之製備>

以如下方式製備實施例及比較例中所使用之 PAA(聚醯亞胺前驅物)溶液。

【0045】

<不含填料之聚醯亞胺前驅物溶液 PAA-2 之製備>

向玻璃製反應容器中，於氮氣環境下，投入 PDA(0.6 莫耳)與經脫水之 DMAc(聚合溶劑)並攪拌，使 PDA 溶解。一面利用套管將該溶液冷卻至 30℃ 以下，一面緩緩添加 BPDA(0.6 莫耳)後，於 50℃ 下使其聚合反應 100 分鐘，藉此獲得聚醯亞胺前驅物溶液

PAA-2。PAA-2 之固形份濃度為 15 質量%，藉由凝膠滲透層析法 (GPC)之聚苯乙烯之重量平均分子量(Mw)為 62000。

【0046】

<含有填料之聚醯亞胺前驅物溶液 PAA-1 之製備>

(PAA-1-1)

向 PAA-2 中添加碳黑(平均粒徑：0.03 μm ，CTE：3.0 ppm/ $^{\circ}\text{C}$)與經脫水之 DMAc(稀釋溶劑)，使用行星式混合機進行 60 分鐘混合處理，獲得固形份為 16 質量%且碳黑含量相對於總固形份為 30 質量%的含有填料之聚醯亞胺前驅物溶液 PAA-1-1。

【0047】

(PAA-1-2)

將碳黑含量相對於總固形份設為 50 質量%，除此以外，藉由與 PAA-1-1 之製造方法相同之方法，獲得 PAA-1-2。

【0048】

(PAA-1-3)

將碳黑含量相對於總固形份設為 10 質量%，除此以外，藉由與 PAA-1-1 之製造方法相同之方法，獲得 PAA-1-3。

【0049】

(PAA-1-4)

使用石墨粒子(平均粒徑：0.3 μm ，CTE：3.2 ppm/ $^{\circ}\text{C}$)作為填料，除此以外，藉由與 PAA-1-1 之製造方法相同之方法，獲得 PAA-1-4。

【0050】

(PAA-1-5)

將石墨粒子含量相對於總固形份設為 10 質量%，除此以外，藉

由與 PAA-1-4 之製造方法相同之方法，獲得 PAA-1-5。

【0051】

(PAA-1-6)

使用矽粒子(平均粒徑：0.5 μm ，CTE：4.7 ppm/ $^{\circ}\text{C}$)作為填料，除此以外，藉由與 PAA-1-1 之製造方法相同之方法，獲得 PAA-1-6。

【0052】

(PAA-1-7)

使用二氧化矽粒子(平均粒徑：0.5 μm ，CTE：0.5 ppm/ $^{\circ}\text{C}$)作為填料，除此以外，藉由與 PAA-1-1 之製造方法相同之方法，獲得 PAA-1-7。

【0053】

(PAA-1-8)

使用玻璃粒子(平均粒徑：1 μm ，CTE：4.0 ppm/ $^{\circ}\text{C}$)作為填料，除此以外，藉由與 PAA-1-1 之製造方法相同之方法，獲得 PAA-1-8。

【0054】

[實施例 1]

於厚度 0.7 mm 之無鹼玻璃基板(Corning 公司製造之 Eagle 2000)上，藉由檯式塗佈機塗佈 PAA-1-1，於 130 $^{\circ}\text{C}$ 下乾燥 10 分鐘而形成 PAA 被膜。繼而，恢復至室溫(25 $^{\circ}\text{C}$)，於該 PAA 被膜上，藉由檯式塗佈機塗佈 PAA-2，於 130 下乾燥 10 分鐘而形成第 2 層之 PAA 被膜。繼而，於氮氣氣流下，歷時 2 小時自 100 $^{\circ}\text{C}$ 升溫至 400 $^{\circ}\text{C}$ 後，於 400 $^{\circ}\text{C}$ 下熱處理 2 小時，使 PAA 熱硬化而醯亞胺化。藉此，獲得於該玻璃基板上依序形成有層-1(含有填料之聚醯亞胺層：厚度 3 μm)、層-2(不含填料之聚醯亞胺層：厚度 20 μm)之積層

體 L-1(聚醯亞胺被膜之厚度：23 μm)。

【0055】於積層體 L-1 中，以如下之方式評價聚醯亞胺被膜與玻璃基板之界面於氙閃光燈照射前後之剝離特性。即，分別基於 JIS K6854 並藉由 180°剝離試驗，對未照射之積層體 L-1、及照射過氙閃光燈之積層體 L-1 之聚醯亞胺被膜與玻璃基板之界面之接著強度進行測定。於所照射之積層體之接著強度為未照射之積層體之接著強度之 50%以下之情形時，將剝離特性判定為「良好」，於超過 50% 之情形時，將剝離特性判定為「不良」。將其結果示於表 1。再者，氙閃光燈照射係於照射時間(脈衝寬度)為 0.5 毫秒以上且 1 毫秒以下，且照射能量為 3 J/cm^2 以上且 7 J/cm^2 以下之條件下，自玻璃基板側進行照射。

【0056】

[實施例 2]

使用 PAA-1-2 作為層-1 形成用溶液，除此以外，藉由與實施例 1 相同之方法，獲得於玻璃基板上依序形成有層-1(含有填料之聚醯亞胺層：厚度 3 μm)及層-2(不含填料之聚醯亞胺層：厚度 20 μm)之積層體 L-2(聚醯亞胺被膜之厚度：23 μm)。將積層體 L-2 之剝離特性之評價與實施例 1 同樣地進行。

【0057】

[實施例 3]

使用 PAA-1-3 作為層-1 形成用溶液，除此以外，藉由與實施例 1 相同之方法，獲得於玻璃基板上依序形成有層-1(含有填料之聚醯亞胺層：厚度 2 μm)及層-2(不含填料之聚醯亞胺層：厚度 20 μm)之積層體 L-3(聚醯亞胺被膜之厚度：22 μm)。將積層體 L-3 之剝離

特性之評價與實施例 1 同樣地進行。

【0058】

[實施例 4]

使用 PAA-1-4 作為層-1 形成用溶液，除此以外，藉由與實施例 1 相同之方法，獲得於玻璃基板上依序形成有層-1(含有填料之聚醯亞胺層：厚度 3 μm)及層-2(不含填料之聚醯亞胺層：厚度 20 μm)之積層體 L-4(聚醯亞胺被膜之厚度：23 μm)。將積層體 L-4 之剝離特性之評價與實施例 1 同樣地進行。

【0059】

[實施例 5]

使用 PAA-1-5 作為層-1 形成用溶液，除此以外，藉由與實施例 1 相同之方法，獲得於玻璃基板上依序形成有層-1(含有填料之聚醯亞胺層：厚度 2 μm)及層-2(不含填料之聚醯亞胺層：厚度 20 μm)之積層體 L-5(聚醯亞胺被膜之厚度：22 μm)。將積層體 L-5 之剝離特性之評價與實施例 1 同樣地進行。

【0060】

[實施例 6]

使用 PAA-1-6 作為層-1 形成用溶液，除此以外，藉由與實施例 1 相同之方法，獲得於玻璃基板上依序形成有層-1(含有填料之聚醯亞胺層：厚度 3 μm)及層-2(不含填料之聚醯亞胺層：厚度 20 μm)之積層體 L-6(聚醯亞胺被膜之厚度：23 μm)。將積層體 L-6 之剝離特性之評價與實施例 1 同樣地進行。

【0061】

[比較例 1]

使用不含填料之 PAA-2 作為層-1 形成用溶液，除此以外，以與實施例 1 相同之方式，獲得於玻璃基板上依序形成有層-1(不含填料之聚醯亞胺層：厚度 3 μm)及層-2(不含填料之聚醯亞胺層：厚度 20 μm)之積層體 L-7(聚醯亞胺被膜之厚度：23 μm)。將積層體 L-7 之剝離特性之評價與實施例 1 同樣地進行。

【0062】

[比較例 2]

使用 PAA-1-7 作為層-1 形成用溶液，除此以外，藉由與實施例 1 相同之方法，獲得於玻璃基板上依序形成有層-1(含有填料之聚醯亞胺層：厚度 3 μm)及層-2(不含填料之聚醯亞胺層：厚度 20 μm)之積層體 L-8(聚醯亞胺被膜之厚度：23 μm)。將積層體 L-8 之剝離特性之評價與實施例 1 同樣地進行。

【0063】

[比較例 3]

於上述無鹼玻璃基板之表面上藉由檯式塗佈機以熱硬化後之被膜之厚度成為 23 μm 之方式塗佈 PAA-2，於 130 $^{\circ}\text{C}$ 下乾燥 10 分鐘而形成 PAA 被膜。繼而，於氮氣氣流下歷時 2 小時自 100 $^{\circ}\text{C}$ 升溫至 400 $^{\circ}\text{C}$ 後，於 400 $^{\circ}\text{C}$ 下熱處理 2 小時，使 PAA 熱硬化而醯亞胺化。藉此，獲得於該玻璃基板上以單層形成有不含填料之聚醯亞胺之積層體 L-9(聚醯亞胺被膜之厚度：23 μm)。將積層體 L-9 之剝離特性之評價與實施例 1 同樣地進行。

【0064】

[比較例 4]

使用 PAA-1-8 作為層-1 形成用溶液，除此以外，藉由與實施例

1 相同之方法，獲得於玻璃基板上依序形成有層-1(含有填料之聚醯亞胺層：厚度 3 μm)及層-2(不含填料之聚醯亞胺層：厚度 20 μm)之積層體 L-10(聚醯亞胺被膜之厚度：23 μm)。將積層體 L-10 之剝離特性之評價與實施例 1 同樣地進行。

【0065】

[光熱轉換能力之判定]

於各實施例/比較例中，將層-1 之形成中所使用之填料之光熱轉換能力依據上述「光熱轉換能力之判定方法」進行判定。於「光熱轉換能力之判定方法」中，耐熱性有機高分子被膜之形成只要並無特別說明，則依據各實施例/比較例之層-1 之形成方法進行。

【0066】

[表 1]

	聚醯亞胺前驅物溶液(層-1)	積層體	剝離特性	層-1(耐熱性有機高分子層A)	
				填料	光熱轉換能力判定結果
實施例 1	PAA-1-1	L-1	良好	碳黑	有
實施例 2	PAA-1-2	L-2	良好	碳黑	有
實施例 3	PAA-1-3	L-3	良好	碳黑	有
實施例 4	PAA-1-4	L-4	良好	石墨粒子	有
實施例 5	PAA-1-5	L-5	良好	石墨粒子	有
實施例 6	PAA-1-6	L-6	良好	矽粒子	有
比較例 1	PAA-2	L-7	不良	-	-
比較例 2	PAA-1-7	L-8	不良	二氧化矽粒子	無
比較例 3	-	L-9	不良	-	-
比較例 4	PAA-1-8	L-10	不良	玻璃粒子	無

【0067】如表 1 所示般，本發明之積層體 L-1~L-6 由於在與玻璃基板接觸之層-1 中含有具有光熱轉換能力之填料，故而判定剝離特性良好。相對於此，在比較例 2 中所示之積層體 L-8 之層-1 中，由於含有不具有光熱轉換能力之填料，故而判定剝離特性不良。又，於不含填料之聚醯亞胺被膜中，即便如比較例 3 之積層體 L-9

般為單層，抑或如比較例 1 之積層體 L-7 般為兩層，亦判定剝離特性不良。

(產業上之可利用性)

【0068】本發明之耐熱性有機高分子層之剝離方法係於可撓性裝置、可撓性佈線板及可撓性基板之製造中較為有用。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種剝離方法，其係藉由對在基板上形成有至少 1 層之耐熱性有機高分子層之積層體照射連續之廣波長區域之光線，而於上述基板與上述耐熱性有機高分子層之界面進行剝離之耐熱性有機高分子層之剝離方法，且

於上述積層體中與上述基板接觸而形成含有具有光熱轉換能力之填料之耐熱性有機高分子層 A；

上述基板由玻璃基板、多晶基板或單晶基板所構成。

2. 如請求項 1 之剝離方法，其中，於上述積層體中，於上述基板上依序至少形成有上述耐熱性有機高分子層 A，及不含上述填料之耐熱性有機高分子層 B。

3. 如請求項 1 或 2 之剝離方法，其中，上述耐熱性有機高分子為聚醯亞胺。

4. 如請求項 1 或 2 之剝離方法，其中，照射上述光線之光源為閃光燈。

5. 如請求項 1 或 2 之剝離方法，其中，自基板側對上述積層體照射上述光線，且

上述基板係使上述所照射之波長區域之光線中之至少一部分之波長區域之光線穿透。

6. 如請求項 1 或 2 之剝離方法，其中，上述具有光熱轉換能力之填料為選自由石墨、碳黑、碳奈米管、碳奈米片、石墨烯、類鑽碳、氧化鐵、氧化鎳、氧化銅、鈦、鋁、鉬、矽粒子、苯胺黑系顏料、酞菁系顏料所組成之群中之 1 種以上之填料。

7. 如請求項 1 或 2 之剝離方法，其中，上述耐熱性有機高分子層

A 係相對於其總質量以 5~50 質量%之量含有上述填料。

8. 一種可撓性裝置或可撓性佈線板之製造方法，其係對在基板上依序形成含有具有光熱轉換能力之填料之耐熱性有機高分子層 A、不含上述填料之耐熱性有機高分子層 B 及電子元件而成之積層體，應用如請求項 1 至 7 中任一項之剝離方法。